

**ANÁLISIS DE TERMOGRAMAS DEL SISTEMA DE REACCIÓN ACEITE DE  
HIGUERILLA MODIFICADO- ISOFORONA**

**YULIANA PAOLA CASTAÑEDA PARDO  
ERIKA MILENA MANTILLA URIBE**

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

**2007**

**ANÁLISIS DE TERMOGRAMAS DEL SISTEMA DE REACCIÓN ACEITE DE  
HIGUERILLA MODIFICADO- ISOFORONA**

**YULIANA PAOLA CASTAÑEDA PARDO  
ERIKA MILENA MANTILLA URIBE**

Trabajo presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico

Director

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA**

Ingeniero Químico PhD

Codirector

**JORGE ENRIQUE PULIDO**

Ingeniero Químico M.Sc.

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

**2007**

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	4
1.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	4
1.1.1 Reactivos de Síntesis	4
1.1.2 Reactivos de Análisis	5
1.1.3 Equipos	5
1.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	6
1.2.1 Diagrama Metodología Experimental	6
1.2.2 Preparación del Glucósido	7
1.2.3 Preparación del Polirol Glucósido	7
1.2.4 Medición del índice de Hidroxilo	7
1.2.5 Obtención de termogramas en el DSC	7
1.2.5.1 Montaje de la reacción en el DSC	7
1.3 DISEÑO EXPERIMENTAL	8
1.3.1 Diseño de experimentos Inicial	8
1.3.2 Diseño de experimentos complementarios	9
2. RESULTADOS	11
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	18

4. CONCLUSIONES	22
5. BIBLIOGRAFÍA	23
ANEXOS	26

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.1</b> Condiciones de reacción del diseño experimental inicial	8
<b>Tabla 1.2</b> Nomenclatura y condiciones de reacción de los experimentos	8

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>	
<b>Figura I.1</b>	Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico	1
<b>Figura I.2</b>	Reacción general de transesterificación	1
<b>Figura I.3</b>	Estructura molecular de la isoforona diisocianato(IPDI)	2
<b>Figura I.4</b>	Reacción de formación de poliuretano	2
<b>Figura 1.1</b>	Equipo DSC; Marca TA Instruments Modelo Q10	5
<b>Figura 1.2</b>	Diagrama de la metodología experimental Derivados de la reacción de glucoxilación	6
<b>Figura 1.3</b>	Cápsulas herméticas para el montaje de la reacción	8
<b>Figura 2.1</b>	Experimento 1	11
<b>Figura 2.2</b>	Experimento 2	11
<b>Figura 2.3</b>	Experimento 3	11
<b>Figura 2.4</b>	Experimento 4	12
<b>Figura 2.5</b>	Experimento 5	12
<b>Figura 2.6</b>	Experimento 6	12
<b>Figura 2.7</b>	Experimento 7	13
<b>Figura 2.8</b>	Experimento 8	13
<b>Figura 2.9</b>	Experimento 9	13
<b>Figura 2.10</b>	Experimento 10	14
<b>Figura 2.11</b>	Experimento 11	14
<b>Figura 2.12</b>	Experimento 12	14
<b>Figura 2.13</b>	Experimento 13	15
<b>Figura 2.14</b>	Experimento 14	15
<b>Figura 2.15</b>	Experimento 15	15
<b>Figura 2.16</b>	Experimento 16	16
<b>Figura 2.17</b>	Experimento 17	16

<b>Figura 2.18</b>	Experimento 18	16
<b>Figura 2.19</b>	Experimento 19	17
<b>Figura 2.20</b>	Experimento 20	17
<b>Figura 2.21</b>	Experimento 21	17
<b>Figura 3.1</b>	Comparación entre la reacción Poli-ol-Isoforona y la reacción Aceite-Isoforona	19
<b>Figura 3.2</b>	Análisis del efecto del catalizador	21
<b>Figura A.1</b>	Montaje para la preparación del glucósido	27
<b>Figura B.1</b>	Montaje para la reacción de Transesterificación	29
<b>Figura C.1</b>	Montaje para la medición del Índice de Hidroxilo	30
<b>Figura E.1</b>	Experimento 1B	33
<b>Figura E.2</b>	Experimento 2B	33
<b>Figura E.3</b>	Experimento 3B	33
<b>Figura E.4</b>	Experimento 4B	34
<b>Figura E.5</b>	Experimento 5B	34
<b>Figura E.6</b>	Experimento 6B	34
<b>Figura E.7</b>	Experimento 7B	35
<b>Figura E.8</b>	Experimento 8B	35
<b>Figura E.9</b>	Experimento 9B	35
<b>Figura E.10</b>	Experimento 10B	36
<b>Figura E.11</b>	Experimento 11B	36
<b>Figura E.12</b>	Experimento 12B	36

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO A.</b> PREPARACIÓN DE GLUCOSIDO	27
<b>ANEXO B.</b> PREPARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON ALMIDON DE YUCA GLUCOXILADO	29
<b>ANEXO C.</b> ÍNDICE DE HIDROXILO: SEGÚN NORMA ASTM D 1957-86	30
<b>ANEXO D.</b> FÓRMULAS PARA CALCULAR LA CANTIDAD DE ISOCIANATO A REACCIONAR CON EL POLIOL PARA FORMAR EL POLIURETANO	32
<b>ANEXO E.</b> TERMOGRAMAS OBTENIDOS EN EL LABORATORIO, SERIE DE REPETICIONES	33

## RESUMEN

### TITULO

ANÁLISIS DE TERMOGRAMAS DEL SISTEMA DE REACCIÓN ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO- ISOFORONA.\*

### AUTORES

YULIANA PAOLA CASTAÑEDA PARDO  
ERIKA MILENA MANTILLA URIBE\*\*

### PALABRAS CLAVES

Aceite de Higuierilla, Almidón de Yuca, Glucoxilación, Transesterificación, Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Poliuretano

### CONTENIDO

La reacción de formación de Poliuretano entre el Aceite de Higuierilla modificado con Almidón de Yuca Glucoxilado e Isoforona Diisocianato (IPDI) con Dibutil Dilaureato como catalizador (DBTDL) fue seguida mediante la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) usando métodos isotérmicos, a diferentes temperaturas, y no isotérmicos, a una velocidad de calentamiento constante (5° C/min.), concentración de catalizador (0.00, 0.01, 0.035, 0.06) y relación de reactivos NCO/OH (0.70, 0.85, 1.00).

Mediante el software del DSC se logro extraer información de los termogramas y hacer comparaciones entre los diferentes experimentos.

La existencia de varios picos en los termogramas obtenidos dio argumentos a la conclusión de que ocurriera más de una reacción, es decir, que en el sistema reaccionante además de Poliol y de Isoforona existiera otra sustancia. Se concluyo que el segundo compuesto presente es Aceite de Higuierilla no modificado, que no reacciona con el Almidón de Yuca glucoxilado en la reacción de transesterificación.

En general se determino que en el sistema reaccionante no se modifica todo el Aceite de Higuierilla, de manera que el producto resultante de la reacción de transesterificación contiene una mezcla de Aceite modificado y Aceite no modificado.

Se concluyo también que la reacción de formación de Poliuretanos sin presencia de catalizador ocurre secuencialmente, primero la reacción del Aceite de Higuierilla modificado y luego la reacción del no modificado, y finalmente que, uno de los efectos del catalizador en el sistema de reacción es el solapamiento de los picos correspondientes a las dos reacciones, lo que podría indicar mayor grado de simultaneidad en la ocurrencia de estas

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-químicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: RAMÍREZ, Álvaro.  
Ingeniero Químico Ph.D.

## ABSTRACT

### TITLE

ANALYSIS OF THERMOGRAPHS OF THE REACTION SYSTEM: MODIFIED CASTOR OIL – ISOPHORONE\*

### AUTHORS

YULIANA PAOLA CASTAÑEDA PARDO  
ERIKA MILENA MANTILLA URIBE\*\*

### KEYWORDS

Castor oil, Glycosylation, Transesterification, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Polyurethane.

### CONTENTS

The formation reaction of polyurethane between the modified castor oil, starch of yucca glycosylated and Isophorone Diisocyanate (IPDI) using Dibutyltin Dilaureate (DBTDL) as catalyst was followed by the Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique, using isothermic methods and non-isothermic methods, with a constant heating velocity (5°C/min); catalyst concentration (0.00, 0.01, 0.035, 0.06) and reactive ratio NCO/OH (0.70, 0.85, 1.00).

The DSC software permits the comparison of the thermographs of different tests.

The existence of several peaks on the thermographs obtained gave enough information to conclude that in the system occurs more than 1 reaction, meaning that exist another compound beside polyol and Isophorone. Analyzing that information the present work concludes that the other compound was unmodified castor oil which didn't react with the starch of yucca glycosylated in the transesterification reaction.

In general was determinate that in the reacting system all the castor oil was not converted, leading the product into a mix of unmodified and modified castor oil.

It was concluded that the polyurethane reaction without catalyst occurs sequentially, first the modified castor oil, and then the unmodified finally one of the catalyst effects is the overlapping of the peaks corresponding to the two reactions, which could mean a higher grade of simultaneity of the occurrence of these.

---

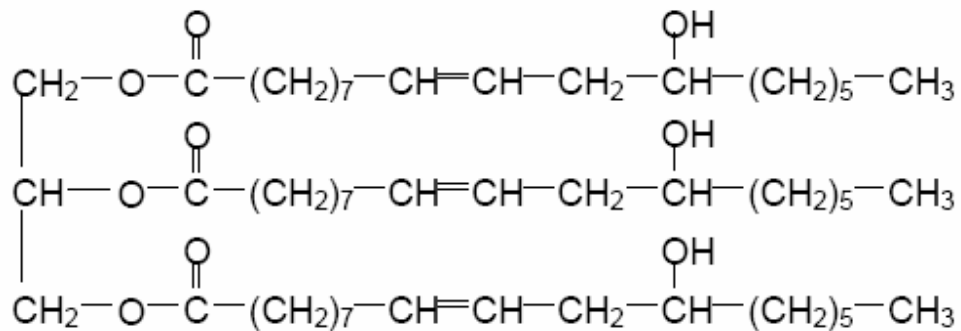
\* Degree Project

\*\* Faculty of Physical-Chemistry Engineerings, Chemical engineering, Director: RAMIREZ, Alvaro. PhD.

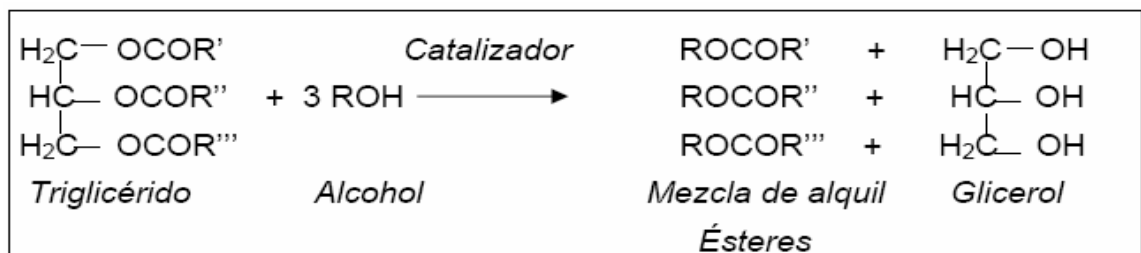
## INTRODUCCIÓN

El Aceite de Higuera (1,2) es un poliál (3) que tiene la siguiente estructura:

**Figura I.1** Molécula del triglicérido del ácido ricinolico



Con el fin de aumentar el índice de hidroxilo, es decir, de aumentar la proporción de grupos OH por molécula, el aceite se modifica con almidón de yuca glucosilado(4,5) mediante una reacción de transesterificación(6,7,8), según trabajos anteriores (ANEXO B).

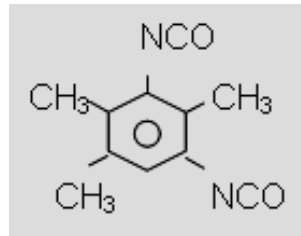


**Figura I.2** Reacción general de Transesterificación

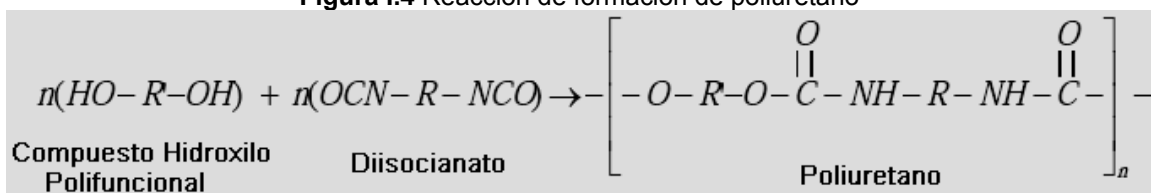
El Aceite de Higuera modificado se llama en este trabajo Poliál.

Con el fin de formar un Poliuretano entrecruzado, el poliál se hace reaccionar con Isoforona Diisocianato, en presencia de dibutil dilaureato como catalizador (DBTDL)(9,10).

**Figura I.3** Estructura molecular de la isoforona diisocianato (IPDI)



**Figura I.4** Reacción de formación de poliuretano



Para estudiar la cinética de la reacción de formación del Poliuretano<sup>(11,12)</sup> se hicieron termogramas, mediante la técnica termoanalítica de calorimetría de barrido diferencial (DSC)<sup>(15,18)</sup>, en los que se esperaba encontrar un pico correspondiente a la reacción anterior.

Pero, los termogramas encontrados fueron mas complejos, en cuanto que no presentaron uno, sino dos o mas picos.

Por esta razón este trabajo se enfoca en la interpretación de los termogramas en función de las siguientes variables: concentración de catalizador (0.00, 0.01, 0.035 y 0.06 % p/p) y relación inicial de reactivos (NCO/OH = 0.70, 0.85 y 1.0) a una velocidad de calentamiento de 5°C /min.

La existencia de varios picos dio argumentos a la suposición de que ocurriera más de una reacción, es decir, que en el sistema reaccionante además de Polioliol y de Isoforona existiera otra sustancia. La primera opción es que el segundo compuesto fuera Aceite de Higuierilla no modificado, que hubiese quedado de la reacción de transesterificación. El presente trabajo tiene por objetivo plantear

hipótesis que apunten a dilucidar las reacciones que ocurren, la secuencia de las mismas y la importancia cuantitativa de cada reacción.

## 1. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Durante el proceso de análisis de la reacción de formación de poliuretano, se planteó y se siguió una serie de etapas de acuerdo a los objetivos propuestos en este trabajo:

- Modificación del aceite de higuera mediante reacción de transesterificación, con glucósido.
- Medición del índice de hidroxilo del polioliol finalmente obtenido.
- Obtención de termogramas en el equipo DSC para la reacción de formación de poliuretano entre el polioliol y el diisocianato.

### 1.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

En este proceso se utilizaron reactivos y equipos que se nombran a continuación.

#### 1.1.1 Reactivos de síntesis.

- Aceite de Higuera grado USP: Distribuidos por Laboratorios León, Bucaramanga.
- Oxido de plomo: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Nitrógeno Inerte. Cryogas.
- Almidón de Yuca comercial, Yucarina, Maizena. Fabricado por DISA Ltda. Calí.
- Glicerina grado USP: Pureza del 98%. Distribuida por Laboratorios León, Bucaramanga.
- Isoforona diisocianato. Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.

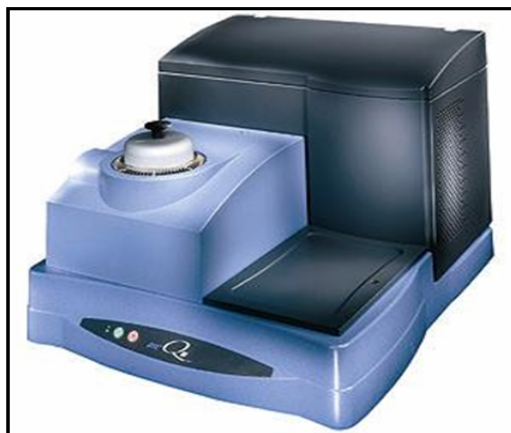
### 1.1.2 Reactivos de análisis.

- Piridina: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Anhídrido acético: Marca Merck. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Hidróxido de Potasio: Marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Alcohol etílico absoluto. Distribuido por Wacol, Bogotá.
- Agua destilada. Laboratorio de Operaciones Unitarias. Ingeniería Química. UIS.
- Alcohol n-butílico: Marca J. T. Baker.
- Fenolftaleína.
- Ácido sulfúrico concentrado.
- Hidróxido de bario.

### 1.1.3 Equipos.

- Calorímetro (DSC): Marca TA Instruments Modelo Q10.
- Rotoevaporador. Marca Büchi. R-200.
- Balanza digital. Marca OHAUS.
- Mufla. Marca Memmert.
- Bomba de vacío: Marca Büchi. Vac V-500.

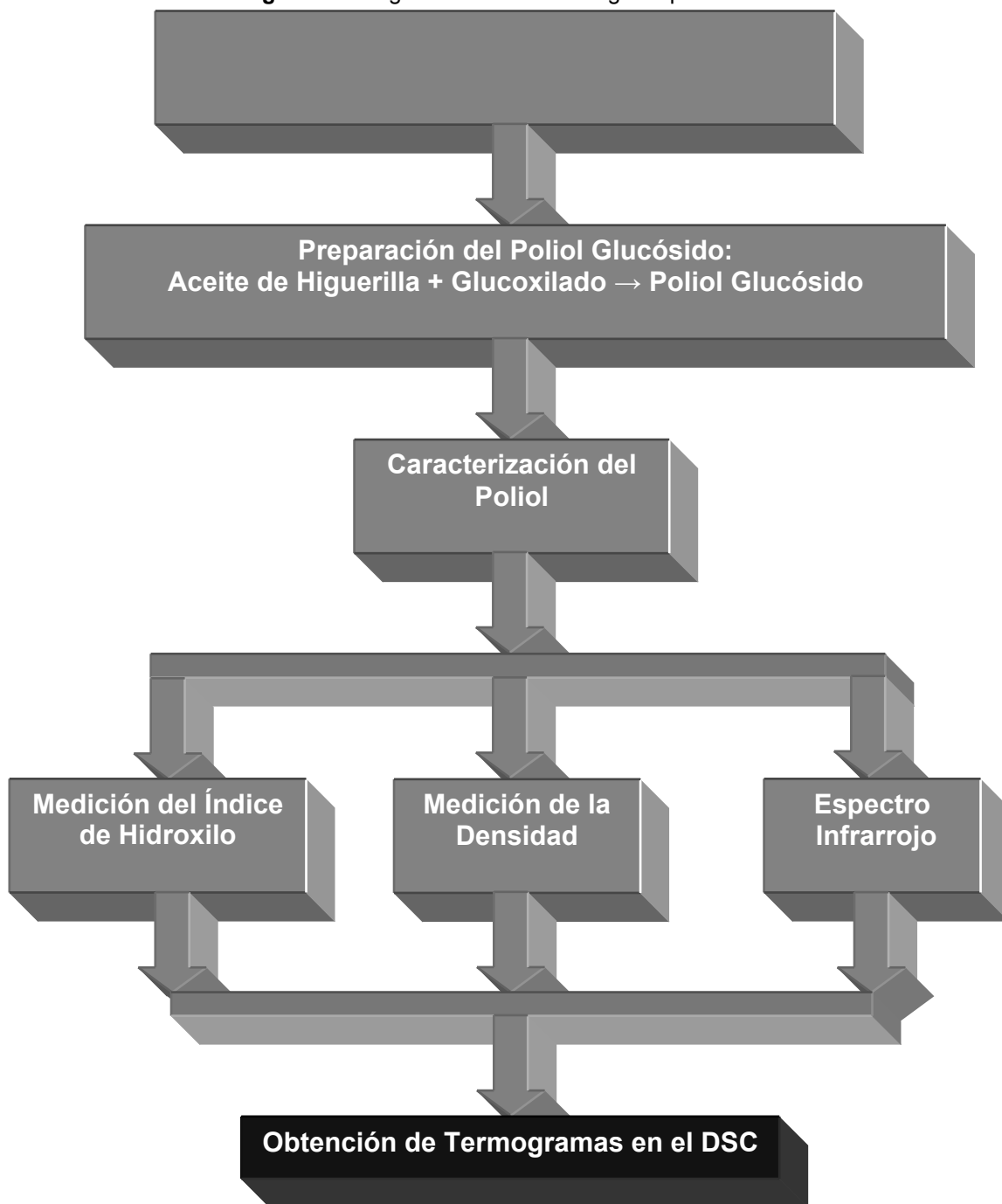
**Figura 1.1** Equipo DSC; Marca TA Instruments Modelo Q10



## 1.2 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 1.2.1 Diagrama de la Metodología Experimental.

Figura 1.2 Diagrama de la metodología experimental



**1.2.2 Preparación de glucósido.** La preparación del glucósido de glicerina (Glucox/Glicerina) se hizo con almidón de yuca y glicerina según la síntesis basada en el trabajo titulado “Síntesis y Caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de almidón de yuca y aceite de higuera modificados” <sup>(17)</sup> realizado en el grupo de investigación en polímeros de la UIS.

**1.2.3 Preparación de poliol glucósido.** El poliol glucósido se obtuvo mediante una modificación del Aceite de higuera con glucósido de glicerina. La síntesis se basó en el trabajo mencionado anteriormente. El poliol glucósido es el producto de la reacción Aceite + 10% Glucox/Glicerina. Al producto de esta reacción se le llamó poliol. No se hizo separación de posibles reactivos que no hayan reaccionado.

**1.2.4 Medición del índice de hidroxilo.** La medición del índice de hidroxilo se realizó según la norma ASTM D1957-86 (ANEXO C) <sup>(18)</sup> con el fin de medir el cambio en el número de grupos OH en la modificación del aceite de higuera.

**1.2.5 Obtención de termogramas en el DSC.**

**1.2.5.1 Montaje de la reacción en el DSC.**

Se pesó el poliol en un tubo de ensayo, se adicionó la isoforona y se agitó hasta obtener una mezcla homogénea e inmediatamente se introdujo en un vaso de precipitado con hielo para evitar que comencará la reacción. En pruebas preliminares se determinó que la reacción empieza alrededor de 30°C. Luego se preparó cada cápsula como se indica en el procedimiento del manual del equipo<sup>(19)</sup>; posteriormente se colocó la cápsula dentro del equipo para obtener los termogramas correspondientes a cada experimento. Antes de empezar cada

corrida se especifican las condiciones con la ayuda del software del equipo: velocidad de calentamiento, temperatura inicial y final de cada corrida.

1.2.6 **Figura 1.3** Cápsulas herméticas para el montaje de la reacción.



### 1.3 DISEÑO EXPERIMENTAL

#### 1.3.1 Diseño de experimentos inicial

Se realizaron 12 experimentos a diferentes condiciones de reacción como se muestra en la tabla 1.1.

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	5.0 °C/min
CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR	0.00 % p/p
	0.02 % p/p
	0.035 % p/p
	0.06 % p/p
RELACIÓN NCO/OH	0.70
	0.85
	1.00

**Tabla 1.1** Condiciones de reacción

En la tabla 1.2 se muestra la nomenclatura y las condiciones de reacción para los experimentos realizados y sus correspondientes repeticiones:

<b>DISEÑO EXPERIMENTAL</b>	<b>CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR [P/P]</b>											
	0.00			0.01			0.035			0.06		
<b>NCO/OH</b>	0.7	0.85	1	0.7	0.85	1	0.7	0.85	1	0.7	0.85	1
<b>VELOCIDAD 5°C / min</b>	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5	Exp 6	Exp 7	Exp 8	Exp 9	Exp 10	Exp 11	Exp 12
	Exp 1B	Exp 2B	Exp 3B	Exp 4B	Exp 5B	Exp 6B	Exp 7B	Exp 8B	Exp 9B	Exp 10B	Exp 11B	Exp 12B

**Tabla 1.2** Nomenclatura y condiciones de reacción de los experimentos

Las reacciones anteriores fueron llevadas a cabo mediante calentamiento desde una temperatura inicial de 25°C hasta una temperatura final de 250°C.

### 1.3.2 Diseño de experimentos complementario

Debido a que el diseño experimental inicial no fue suficiente para lograr una interpretación adecuada de los termogramas obtenidos, fue necesario plantear otra serie de experimentos:

Experimento 13: Reacción Aceite - Isoforona. (22-250°C). Concentración de catalizador: 0.00, NCO/OH: 1.0. 5°C/min.

Experimento 14: Reacción Polioliol – Isoforona. Concentración de catalizador: 0.00, NCO/OH: 1.0.

Proceso Isotérmico a 22°C durante una hora.

Calentamiento de 22 a 25°C a razón de 10°C/min.

Proceso Isotérmico a 25°C durante una hora.

Calentamiento de 25 a 30°C a razón de 10°C/min.

Proceso Isotérmico a 30°C durante una hora.

Calentamiento de 30 a 50°C a razón de 10°C/min.

Proceso Isotérmico a 50°C durante una hora.

Calentamiento de 50 a 80°C a razón de 10°C/min.

Proceso Isotérmico a 80°C durante una hora.

Calentamiento de 80 a 120°C a razón de 10°C/min.

Proceso Isotérmico a 120°C durante una hora.

Experimento 15: Reacción Isotérmica Polioliol – Isoforona. (25°C). Concentración de catalizador: 0.00, NCO/OH: 1.0.

Experimento 16: Reacción Isotérmica Polioliol – Isoforona. (30°C). Concentración de catalizador: 0.00, NCO/OH: 1.0.

Experimento 17: Reacción Isotérmica Polioliol – Isoforona. (50°C). Concentración de catalizador: 0.00, NCO/OH: 1.0.

Experimento 18: Reacción Isotérmica Polioliol – Isoforona. (80°C). Concentración de catalizador: 0.00, NCO/OH: 1.0.

Experimento 19: Reacción Isotérmica Polioliol – Isoforona. (120°C). Concentración de catalizador: 0.00, NCO/OH: 1.0.

Experimento 20: Reacción Isotérmica Aceite – Isoforona. (120°C). Concentración de catalizador: 0.00, NCO/OH: 1.0.

Experimento 21: Reacción Polioliol – Isoforona. (22-250°C). Concentración de catalizador: 0.00, NCO/OH: 1.0, Rata de calentamiento: 2°C/min.

## 2. RESULTADOS

En esta sección se presentan los termogramas obtenidos de acuerdo con el diseño experimental. La tabla 1.2 indica las condiciones de concentración de las diferentes especies.

Figura 2.1. Experimento 1

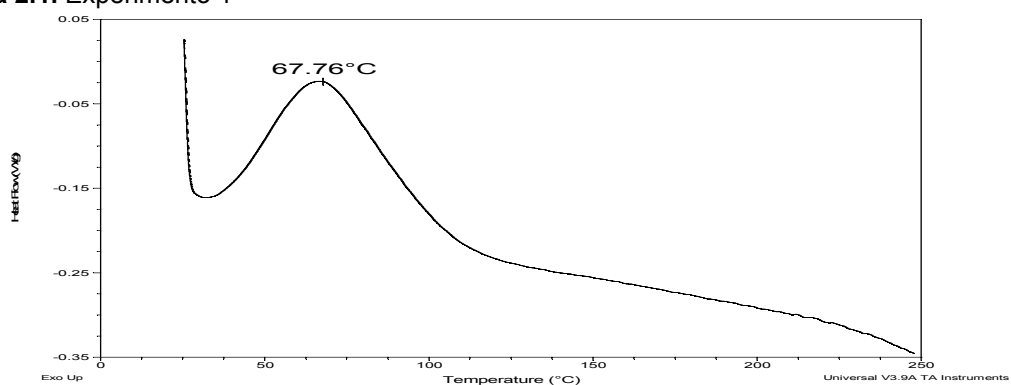


Figura 2.2. Experimento 2

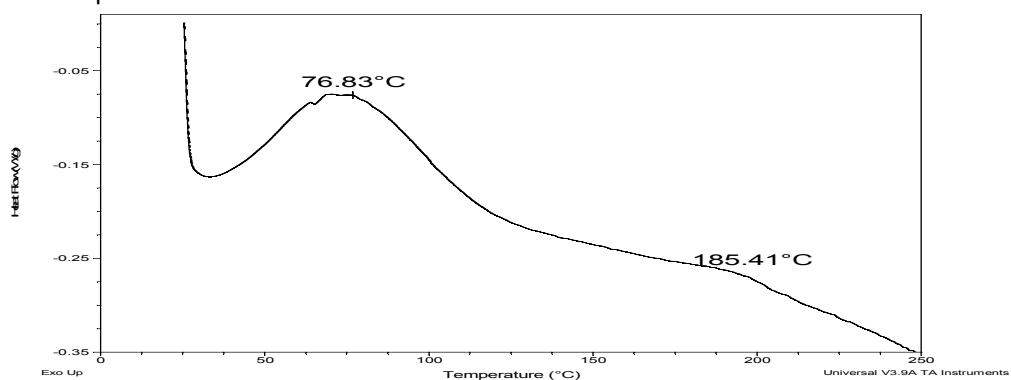
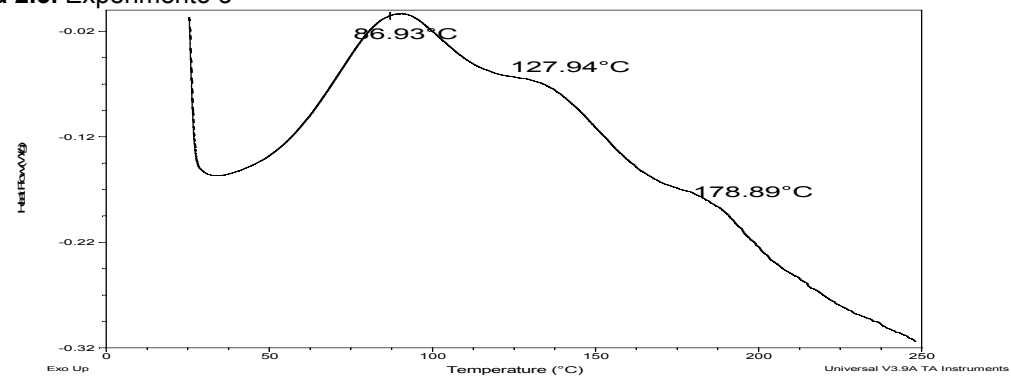
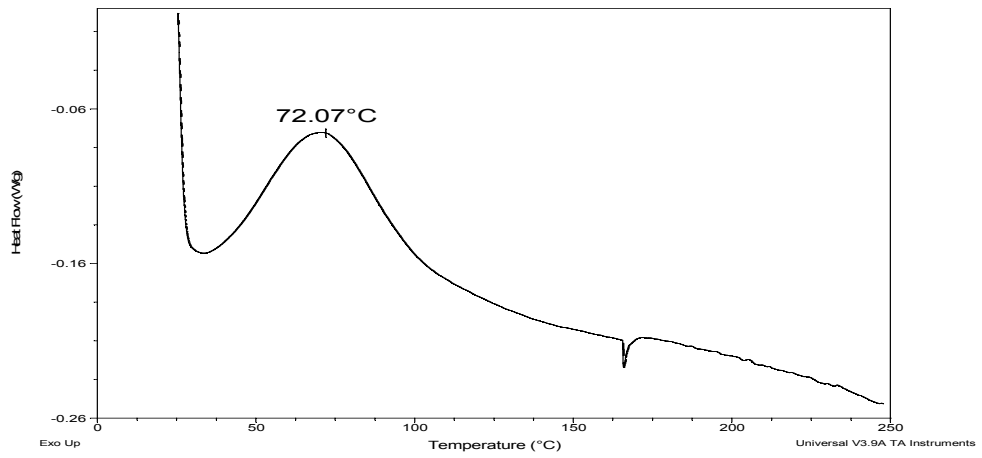


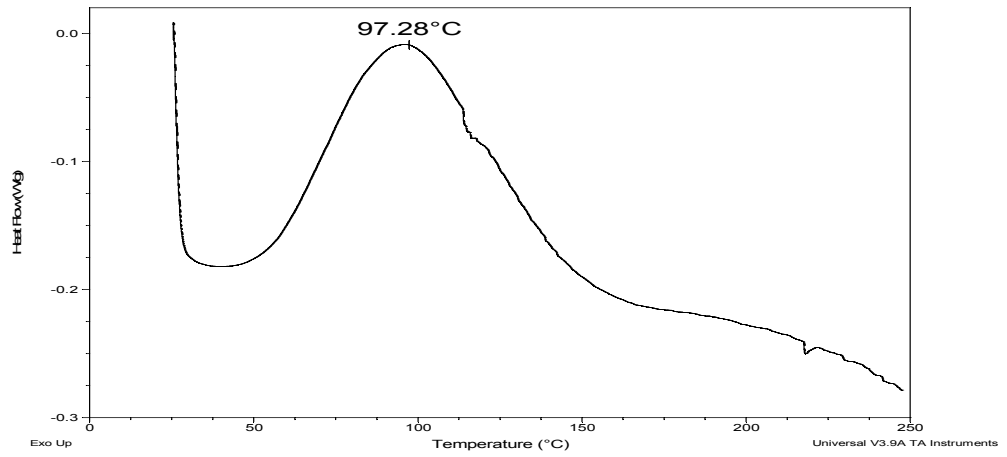
Figura 2.3. Experimento 3



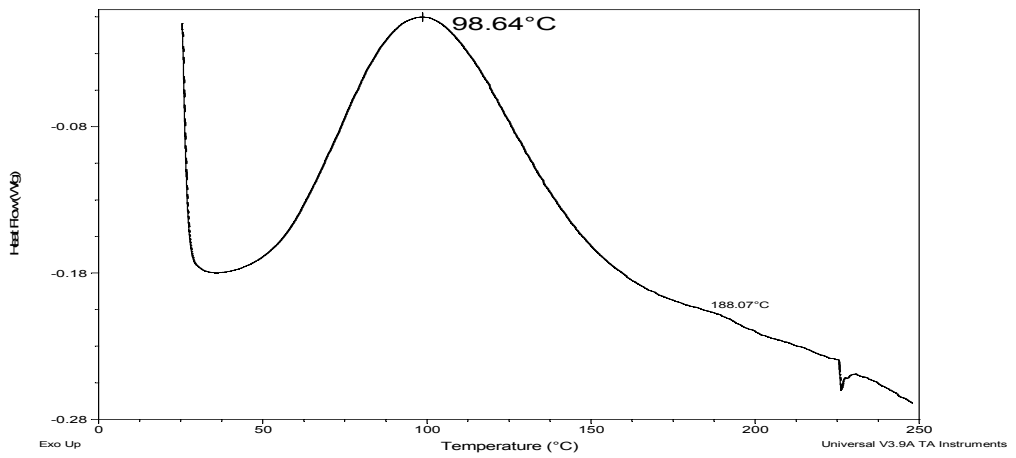
**Figura 2.4. Experimento 4**



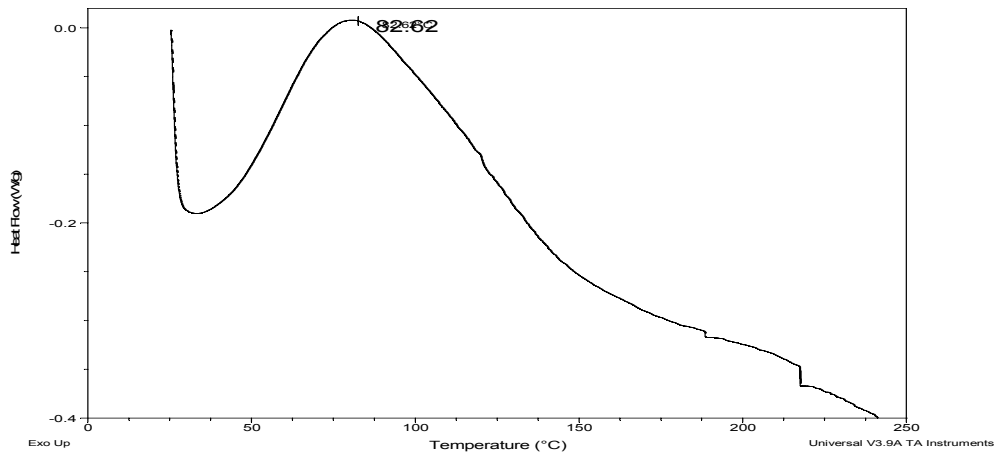
**Figura 2.5. Experimento 5**



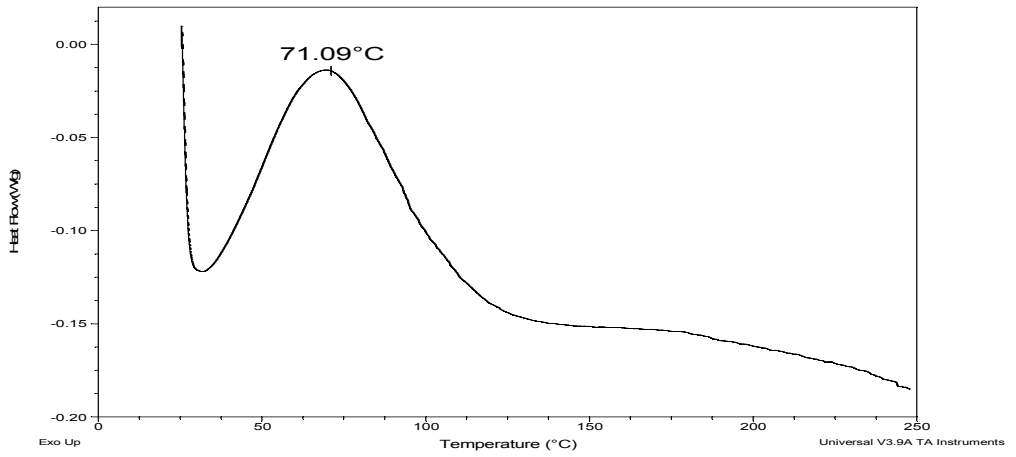
**Figura 2.6. Experimento 6**



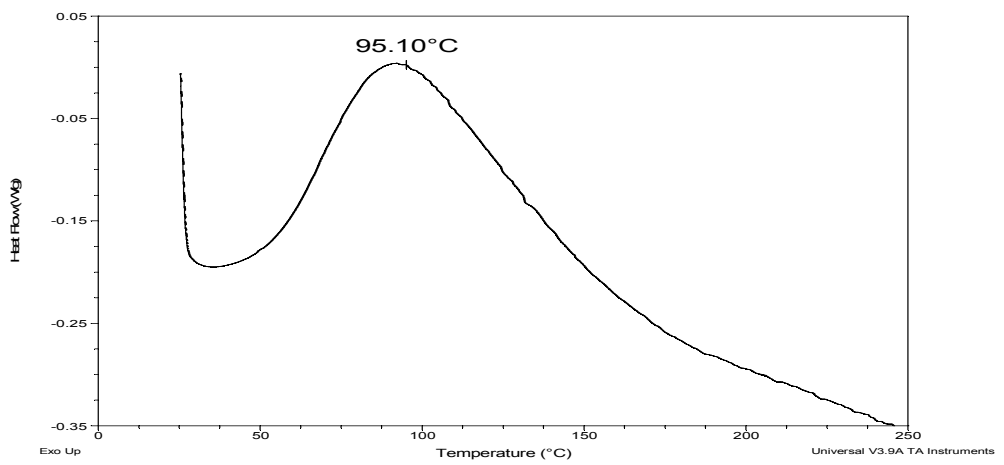
**Figura 2.7. Experimento 7**



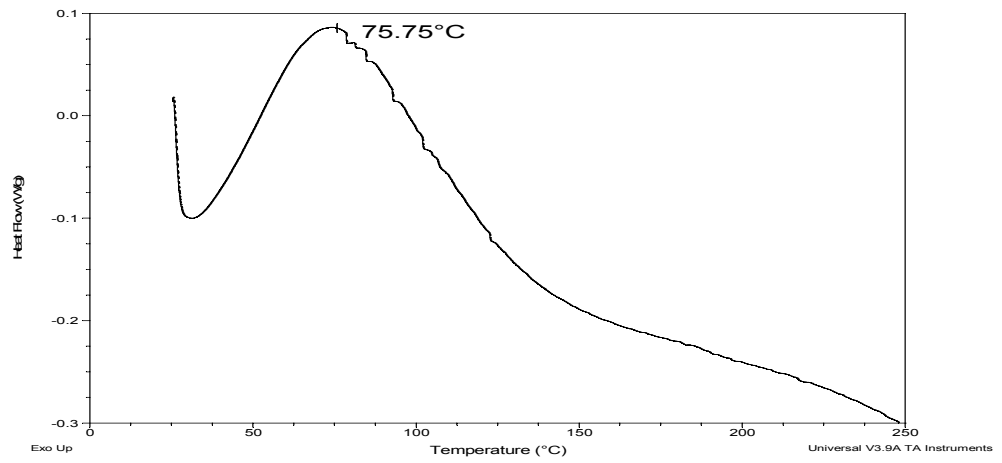
**Figura 2.8. Experimento 8**



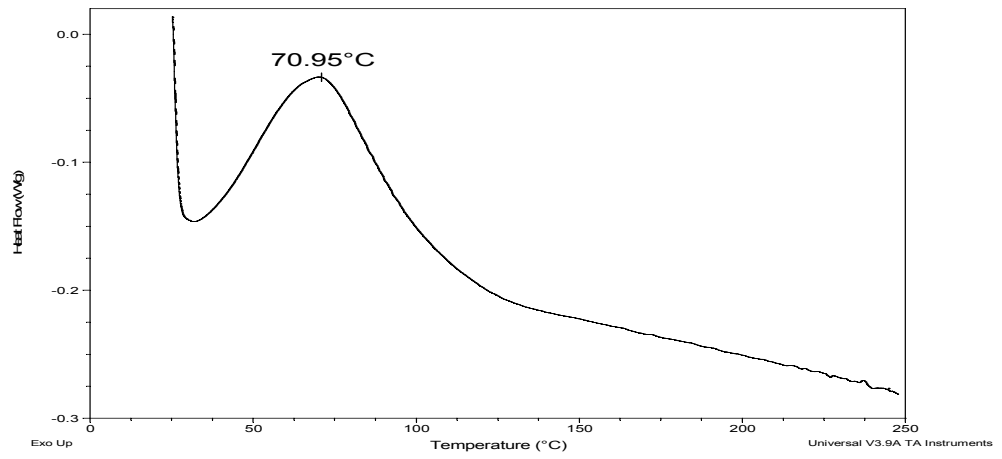
**Figura 2.9. Experimento 9**



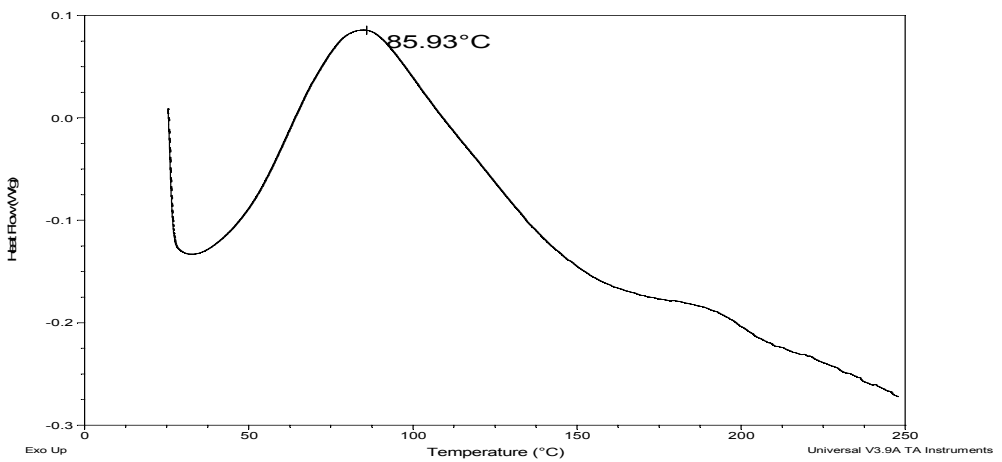
**Figura 2.10.** Experimento 10



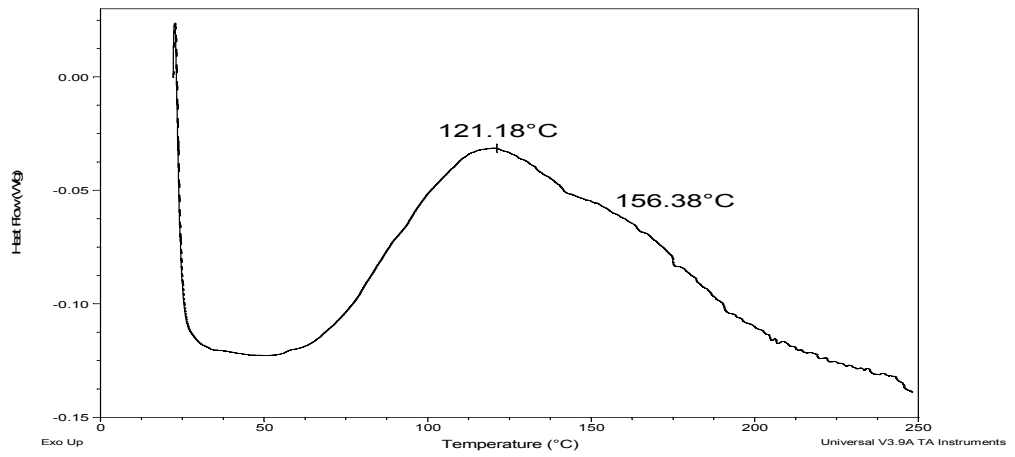
**Figura 2.11.** Experimento 11



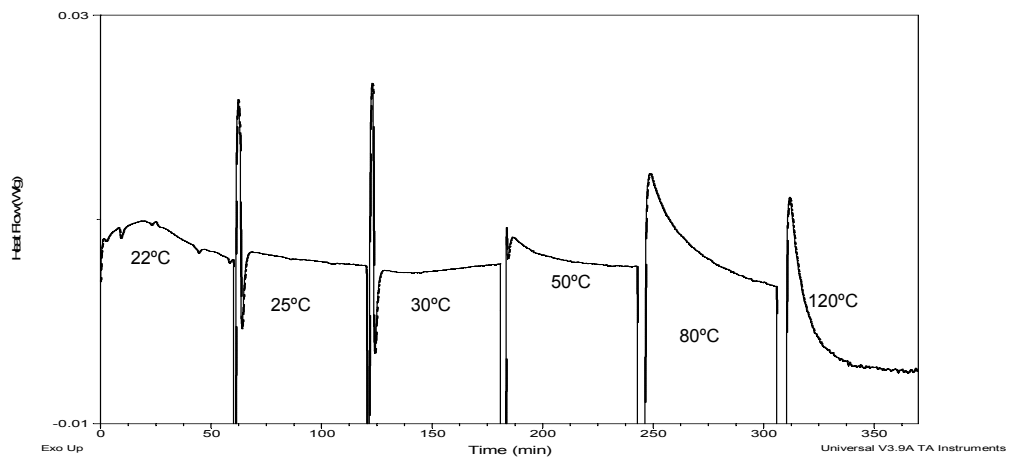
**Figura 2.12.** Experimento 12



**Figura 2.13. Experimento 13**



**Figura 2.14. Experimento 14**



**Figura 2.15. Experimento 15**

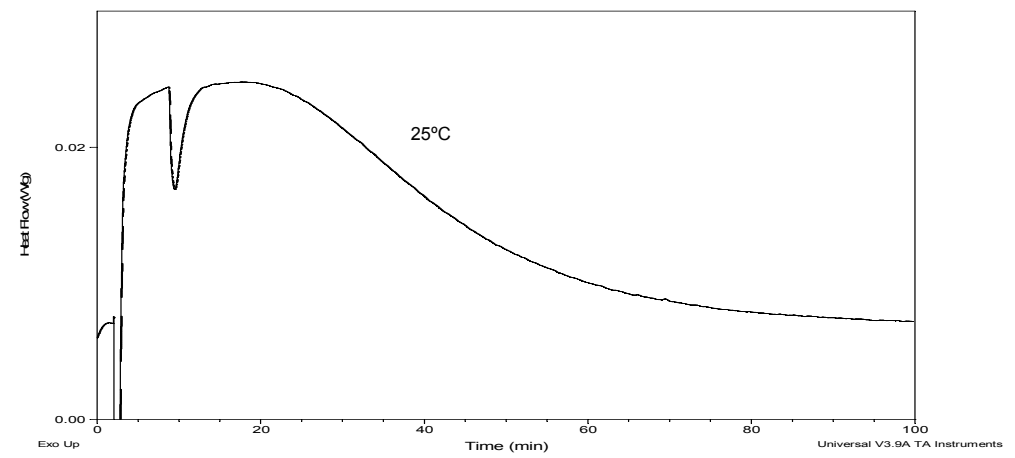


Figura 2.16. Experimento 16

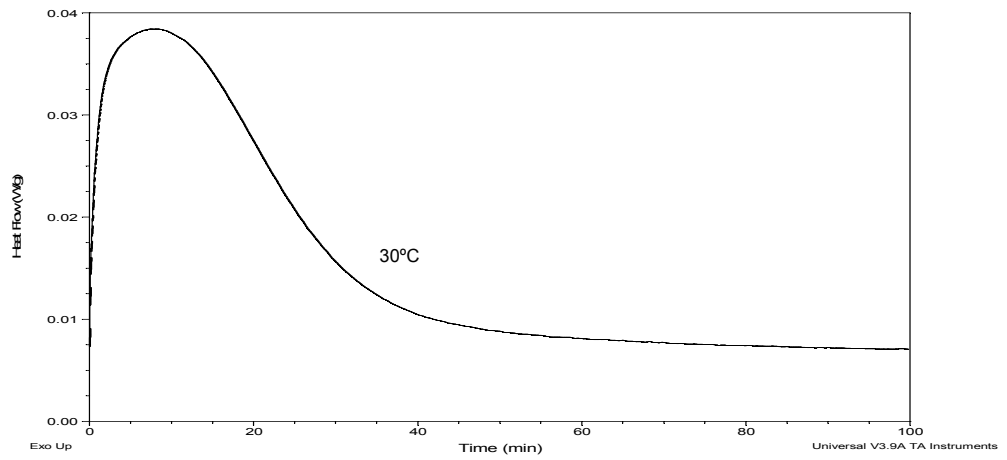


Figura 2.17. Experimento 17

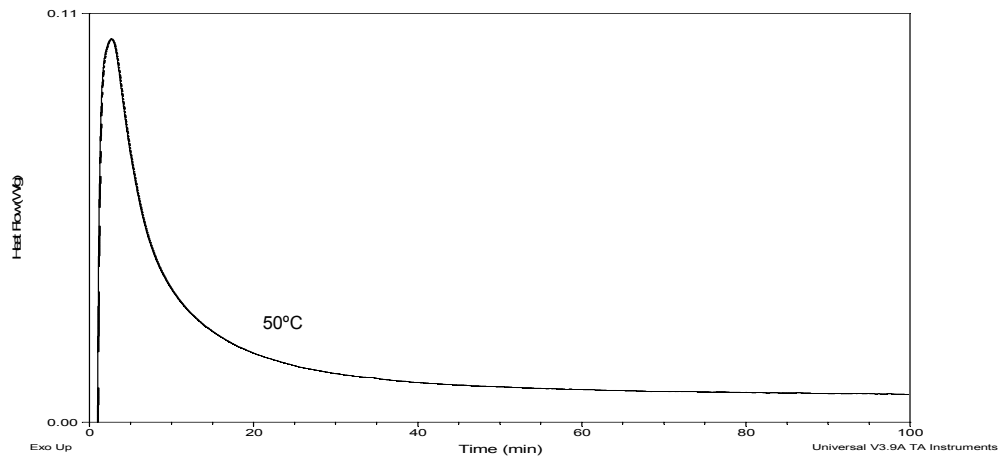


Figura 2.18. Experimento 18

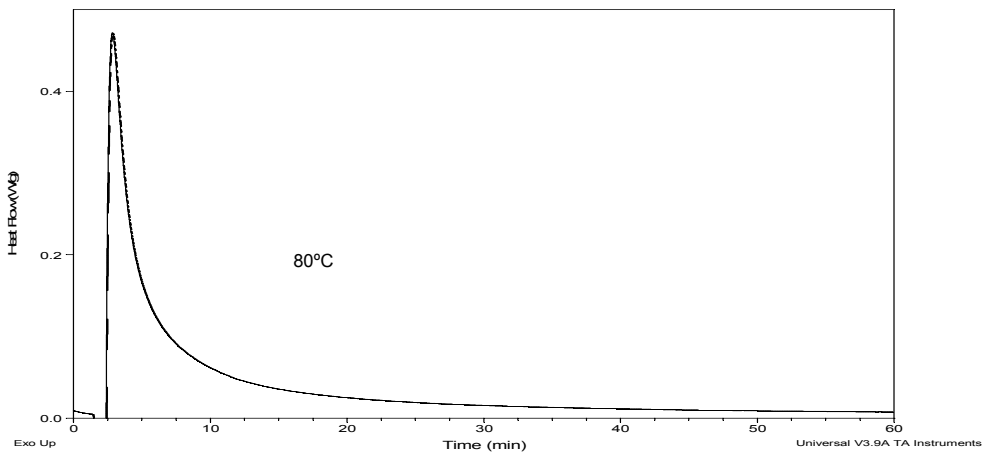


Figura 2.19. Experimento 19

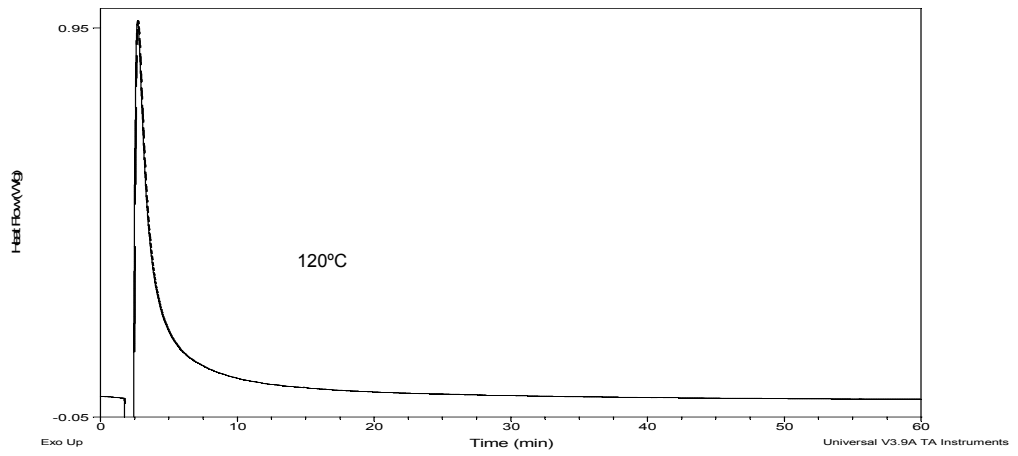


Figura 2.20. Experimento 20

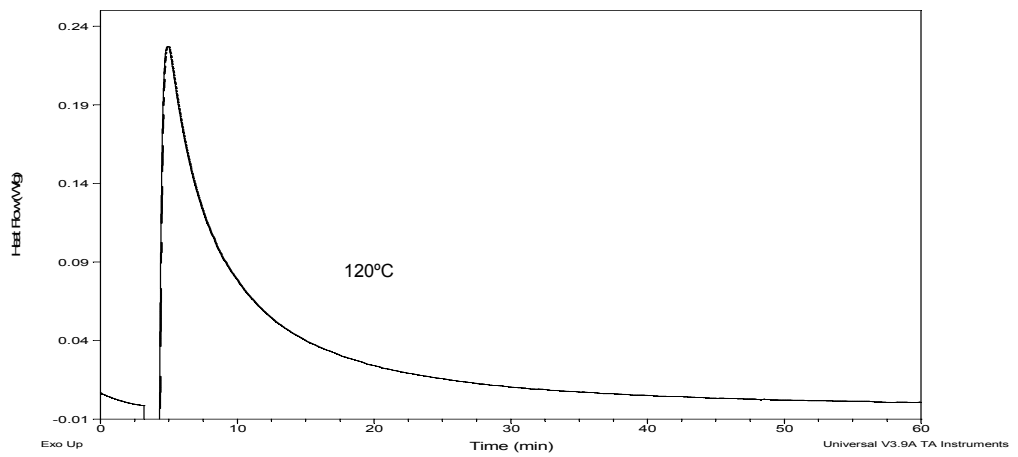
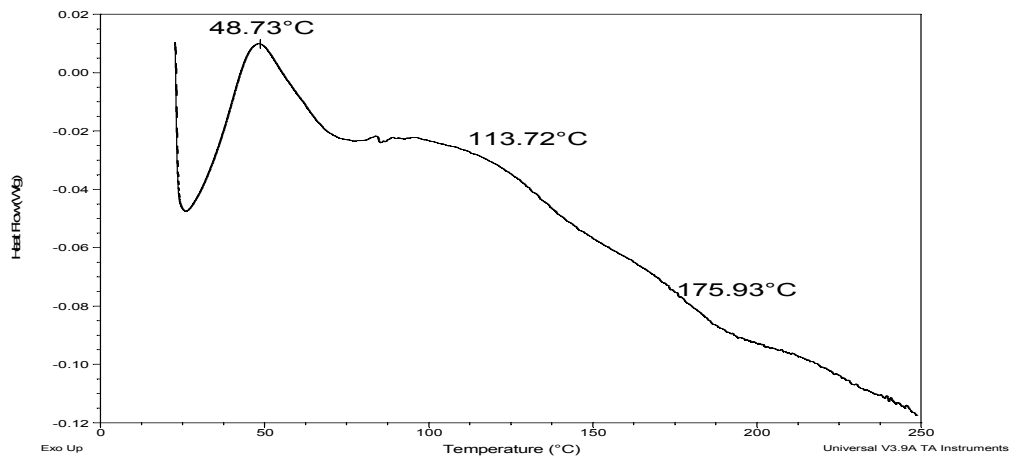


Figura 2.21. Experimento 21



### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al comparar los termogramas 1,2 y 3, de muestras sin catalizador, se observa que la muestra 1, que tiene una relación de grupos funcionales de 0.7, presenta un pico en el intervalo aproximado entre 45<sup>0</sup>C y 100<sup>0</sup>C. En el termograma 2, relación estequiométrica 0.85, aparece un segundo pico alrededor de 180<sup>0</sup>C. En el termograma 3, relación estequiométrica 1, aparecen dos picos adicionales. Estos picos adicionales no están bien definidos, pero se observan claramente. Parece indicar que hace falta completar la relación estequiométrica de los grupos funcionales para que aparezcan nuevos picos, eventualmente relacionados con nuevas reacciones.

Al comparar el termograma 3, relación estequiométrica 1 y sin catalizador, con los termogramas 6,9 y 12, que tienen relación estequiométrica 1 y catalizador, se observa que solo en el primero hay tres picos, en los otros, con catalizador, aparece solo un pico bien definido. Parece indicar que la presencia del catalizador solapa los picos en uno solo.

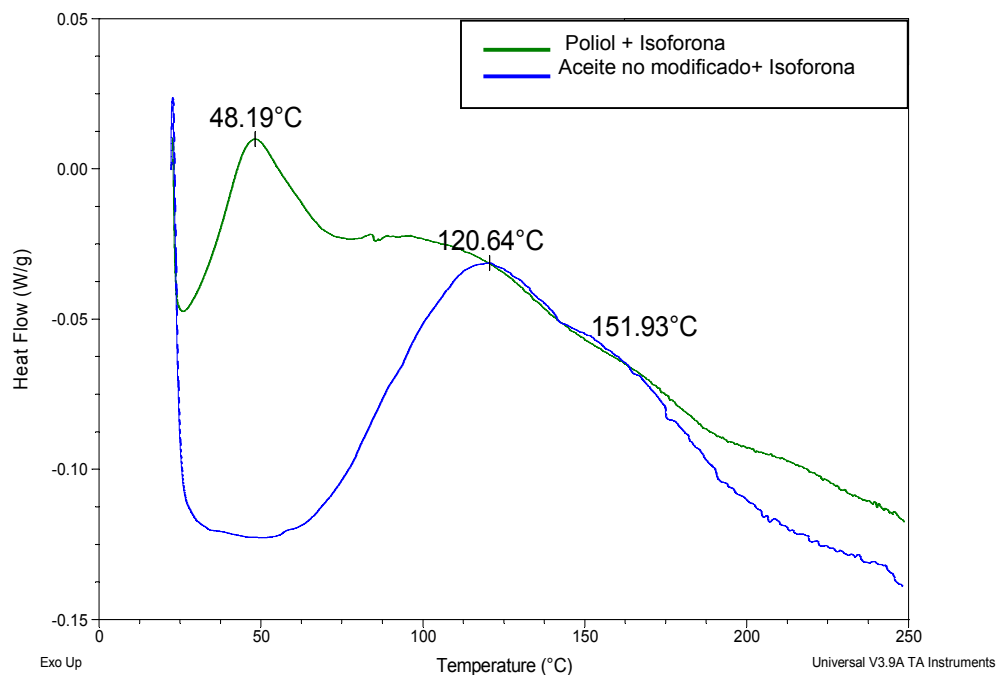
Los termogramas 15 a 19 corresponden a procesos isotérmicos a diferentes temperaturas: 25<sup>0</sup>C, 30<sup>0</sup>C, 80<sup>0</sup>C, 120<sup>0</sup>C. Se observa en todos los casos un solo pico. Como era de esperarse, a mayor temperatura de reacción menor tiempo de reacción. De 30<sup>0</sup>C a 120<sup>0</sup>C los tiempos de reacción disminuyen así: 40min, 20min, 15min y 8min, aproximadamente.

El experimento 14 se realizó para buscar evidencia de actividad de reacción a diferentes temperaturas. Sin embargo, los resultados no parecen concluyentes.

La figura 3.1 es la superposición de dos termogramas, el de color azul corresponde a la reacción del Aceite de Higuierilla no modificado e Isoforona

(experimento 13); el de color verde corresponde a la reacción de polioliol o aceite de higuera modificada e isofoforona (experimento 21). Obsérvese que el pico azul ocurre en el intervalo de temperatura entre 50°C y 190°C aproximadamente; mientras que el pico verde ocurre entre 25°C y 70°C aproximadamente. Los dos picos corresponden a reacciones diferentes y ocurren en intervalos diferentes de temperatura. También se observa que el termograma azul presenta un pico secundario entre 140°C y 180°C aproximadamente. Estos picos secundarios también aparecen en el termograma verde, de aceite de higuera modificada. Se concluye, a manera de hipótesis, que el aceite de higuera modificada contiene, en baja proporción, aceite de higuera no modificada, que no reaccionó con el glucósido, pero que si puede reaccionar con isofoforona.

**Figura 3.1.** Comparación entre la reacción Polioliol-Isofoforona y la reacción Aceite-Isofoforona



**NOTA:** En las figuras 2.13 y 2.21 se pueden ver los termogramas por separado.

Las figuras 2.1; 2.4; 2.7 y 2.10 corresponden a termogramas de la reacción de

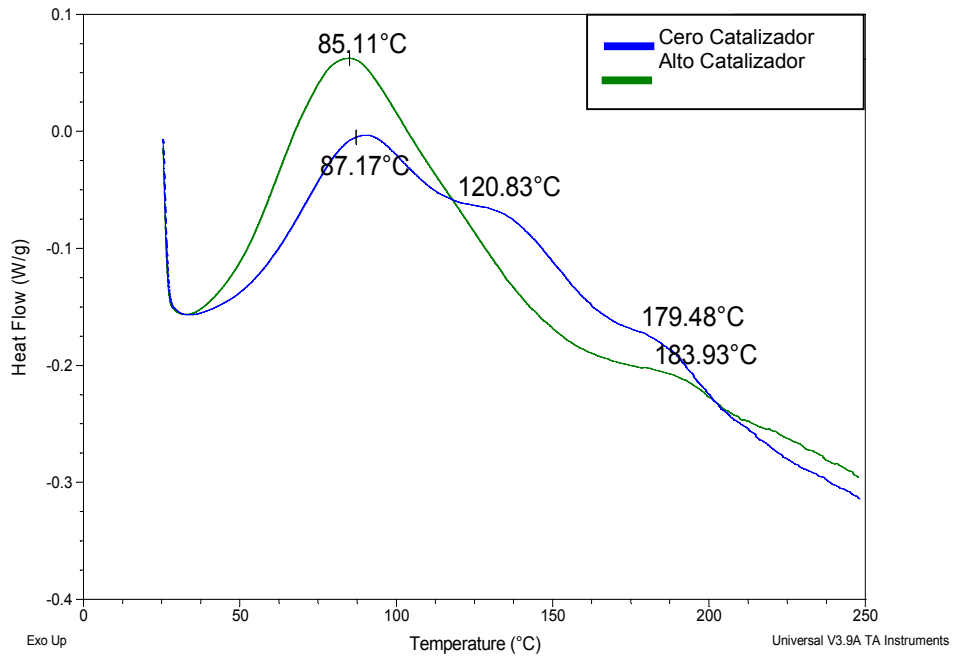
formación de poliuretanos utilizando baja relación estequiométrica isoforona a polioliol (NCH/OH). El análisis de estas curvas sugiere, como hipótesis, que a bajo contenido de Isoforona solo reacciona el Polioliol, porque no aparece el pico a temperaturas superiores a 120°C, que de acuerdo con la hipótesis de trabajo, correspondería a la reacción del aceite de higuera no modificado. Podría decirse que el polioliol reacciona primero y agota las existencias de isoforona, que está en baja relación estequiométrica.

La hipótesis de que a bajo contenido de Isoforona solo reacciona el Polioliol, parece reforzarse si se observa que en la figura 2.3, a alto contenido de Isoforona aparecen picos aproximadamente a 120 y 180°C. Podría decirse que la Isoforona presente es suficiente para reaccionar con todos los grupos OH presentes en el sistema, esto es, en el polioliol y en el aceite de higuera remanente no modificado.

Obsérvese también que a mayor cantidad de catalizador el intervalo en el que ocurre la reacción disminuye lo cual podría indicar el efecto cinético del catalizador.

Los termogramas de las figuras 2.3, 2.6, 2.9 y 2.12 corresponden a muestras con alto contenido de Isoforona y varias concentraciones de catalizador. En la figura 3.2 se observan los termogramas superpuestos de dos muestras con alto contenido de Isoforona; la de color azul no contiene catalizador, mientras que la de color verde contiene catalizador en alta proporción. Se puede concluir, a manera de hipótesis, que el efecto del catalizador es solapar los picos de las reacciones del Polioliol y el Aceite sin modificar, por lo que aparece un solo pico en el termograma. De otra parte al no haber catalizador las reacciones ocurren secuencialmente, primero la del Polioliol y luego la del Aceite no modificado. Es decir, el efecto del catalizador es promover que ambas reacciones ocurran al mismo tiempo, en el mismo intervalo de temperatura.

Figura 3.2. Análisis del efecto del catalizador



#### 4. CONCLUSIONES

De acuerdo con la discusión de los resultados se formulan las siguientes conclusiones, a manera de hipótesis, que se fundamentan en los resultados experimentales:

1. En el sistema reaccionante no se modifica todo el Aceite de Higuierilla, de manera que el producto resultante de la reacción de transesterificación contiene una mezcla de Aceite modificado y Aceite no modificado.
2. La reacción de formación de Poliuretanos sin presencia de catalizador ocurre secuencialmente, primero la reacción del Aceite de Higuierilla modificado (en el intervalo de temperatura entre 50-100°C) y luego la reacción del no modificado (120°C aprox.).
3. Uno de los efectos del catalizador en el sistema de reacción es el solapamiento de los picos correspondientes a las dos reacciones, lo que podría indicar mayor grado de simultaneidad en la ocurrencia de estas reacciones.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. Bai S., Khakhar D.V., Nadkarni V.M. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. En: Polymer, Vol.38, N° 17, 1997, 4329-4323.
2. Ngoc Buu Trân, Jean Vialle, Quang Tho Pham. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups.
3. Wiley, John. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol.1, 1964; p.586-607.
4. BADILLO, L. RIOS, J. Estudio técnico para la producción y aplicaciones de copómeros vinílicos de almidón. Bucaramanga, 1987, Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander, escuela de Ingeniería Química.
5. GÓMEZ, Marco. Química Orgánica. Bogota, 1988. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. 191-196.
6. Schuichardi U., Sercheli R., Matheus Vargas R. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc. Vol.9, N° 1, 1998, 199-210.
7. Jordan M. P., Utrilla M. Estudios sobre la transesterificación I. Cinética y mecanismos de la reacción entre monoesteres grasos catalizada por metales alcalinos. En: Grasas y aceites, 1970, Vol.21, N° 5; p.28.
8. Conde A. Cinética de la transesterificación del Aceite de Higuera. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 1970.

9. Martínez Matarredonda J.M. Riesgos por exposición a Isocianatos. Publicación Institucional Ibermutuamur. Septiembre 2001, 57-59.
10. Trabajando con MDI y MDI-polimérico: Lo que usted debe saber. Alianza para la industria de los poliuretanos, 2001.
11. Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical technology. 2° edition, Vol.21, 1970, 56-75. Urethane polymers.
12. Petrovic Z., Fajnik D. Preparation and properties castor oil based polyurethanes. Journal of Applied Polymer Science. Vol.29, 1984, 1031-1040.
13. Snell Etre. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis. Vol.19, 1974, 262-269. Urethane Polymers.
14. Saunders J., Frisch K. Polyurethanes. Chemistry and technology. Parte II, Vol. XVI, 1964; p.864-875.
15. SKOOG, Douglas A., HOLLER F, James, NIEMAN, Timothy A. Principios de análisis Instrumental. Mc Graw-Hill. 5ª Ed. Madrid, España. 2001, p.864-875.
16. DUARTE, Diana y VALDIVIESO, Maria. Obtención y caracterización de elastómeros de Poliuretano a partir de Aceite de Higuera modificado. Bucaramanga, 2004. Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química; p.30-31.
17. HERNANDEZ, Juan y POSADA, José. Síntesis y caracterización de Elastómeros de poliuretano a partir de almidón de yuca y aceite de higuera modificados. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química; p.23-25.

18. Norma ASTM D 1957 – 86 (Reaprobada 2001). Standard Method for Hydroxyl Index of Fatty and Acid oils.
  
19. OSPINA, Javier y RONDON, Andrea. Guía Metodologica para realizar análisis mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC Q10), como servicio de extensión a la industria nacional por parte de la escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

## **ANEXOS**

## ANEXO A

### PREPARACIÓN DEL GLUCÓSIDO

Se mezclan la glicerina y el catalizador, ácido sulfúrico concentrado, en relación 0.5% p/p en un balón de tres bocas equipado con agitador magnético, termómetro, entrada de nitrógeno y línea de vacío.

**Figura A.1** Montaje para preparación de glucósidos.



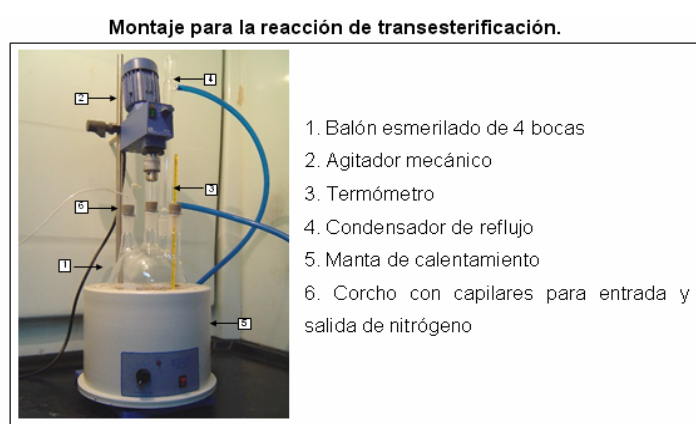
La mezcla se calienta a 80 °C agitando continuamente durante diez minutos bajo atmósfera de nitrógeno y presión reducida de 125 mm Hg, para retirar la humedad presente. Luego el almidón de yuca en relación 0.33 (g/ml) se adiciona y la mezcla se calienta a 110 °C durante 1 hora.

Se adiciona hidróxido de bario, en relación 1:3, para neutralizar el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  remanente y precipitarlo como sulfato de bario; este se separa por filtración de la mezcla (amarillo pálido) de  $\alpha$ -glicol glucósido y  $\beta$ -glicol glucósido. El etilenglicol que no reacciona se retira por destilación a  $150^\circ\text{C}$  y presión reducida de 125mm Hg.

## ANEXO B

### PREPARACIÓN DEL POLIOL GLUCÓSIDO

Se realizó mediante reacción de transesterificación; el aceite de higuera se calienta a 100°C durante 10 minutos para retirar la humedad presente dentro de un balón de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico de vidrio, condensador de reflujo total y un capilar para entrada de nitrógeno



**Figura B.1** Montaje para la Reacción de Transesterificación

Se adicionaron 5, 10 y 20% de glucósido al aceite a 120°C, seguido del catalizador (PbO 0.05% en peso). La mezcla se agita constantemente hasta alcanzar 210°C y se mantiene durante 2 horas. A este producto se le denominó polioliol-glucósido.

## ANEXO C

### ÍNDICE DE HIDROXILO: SEGÚN NORMA ASTM D 1957-86

El índice de hidroxilo es una medida importante para establecer la reactividad de los polioles con isocianatos. Este método determina la cantidad total de grupos hidroxilo presentes en los polioles, y se reporta como índice de hidroxilo.

#### Montaje para la medición del índice de Hidroxilo

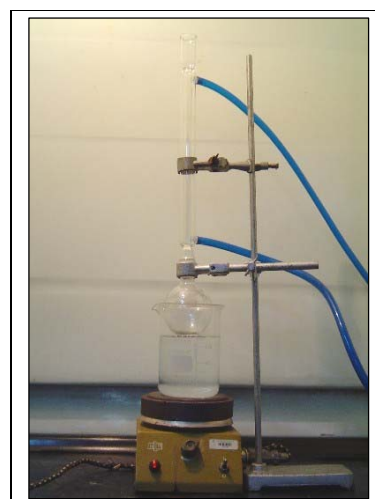
**Figura C.1** Montaje para la medición del Índice de Hidroxilo

Aparatos:

- Balón redondo de 250ml
- Condensador
- Manta de calentamiento
- Vaso de precipitado 1000ml

Reactivos:

- Agua destilada
- Anhídrido acético
- Alcohol n- butílico
- Alcohol etílico
- Fenolftaleína como indicador
- Hidróxido de potasio en solución alcohólica 0.5N
- Piridina, solución piridina - anhídrido acético (3+1 en volumen)



Procedimiento:

Se pesan 2g de muestra (poliol) en un balón redondo de 250ml. Se agregan 5ml de la solución piridina - anhídrido acético. La muestra se calienta en baño maría durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aproximadamente);

luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la muestra este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N (una vez agregada la fenolftaleína).

Se pesan 9 a 11g de la muestra en otro balón, para determinar el valor ácido. Se le adicionan 10ml de piridina neutralizada. La muestra se calienta en baño maría durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aproximadamente); luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la muestra este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N (una vez agregada la fenolftaleína).

Para determinar el blanco se toman 5ml de la solución piridina - anhídrido acético. Se calienta en baño maría durante una hora (debe agitarse cada 5 minutos aproximadamente); luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la solución este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N (una vez agregada la fenolftaleína).

$$IndiceOH = \frac{N * 56.1 * \left( B + \frac{S * A}{C} - V \right)}{S} = \left[ \frac{mgKOH}{gmuestradepoliol} \right]$$

N: normalidad de la solución KOH

B: volumen de KOH para el blanco en ml

S: gramos de poliol de la muestra

A: volumen de KOH para el valor ácido en ml

C: gramos de poliol en el valor ácido

V: volumen de KOH para la muestra en ml

**ANEXO D**  
**FÓRMULAS PARA CALCULAR LA CANTIDAD DE ISOCIANATO A REACCIONAR CON EL POLIOL PARA FORMAR EL POLIURETANO**

$$\frac{\#molOH}{gmuestradepoliol} = \frac{IndiceOH}{M_{KOH} * 1000}$$

$$M_{KOH} = 56.1g / mol$$

$$\frac{NCO}{OH} = R$$

Donde "R" puede ser 0.7-1.0 dependiendo del diseño del experimento

$$\#molNCO = R * \#molOH$$

$$\#molNCO = \frac{gNCO * 2}{M_{NCO}}; \quad gNCO = \frac{\#molNCO * M_{NCO}}{2}$$

Dependiendo del isocianato que se vaya a utilizar,  $M_{NCO}$  puede ser:

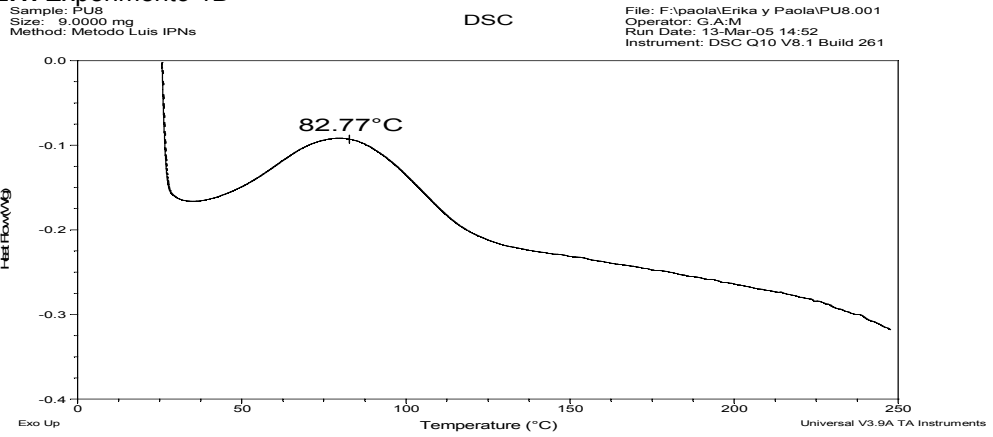
$$M_{MDI} = 250g / mol$$

$$M_{Isopronisocianato} = 222.3g / mol$$

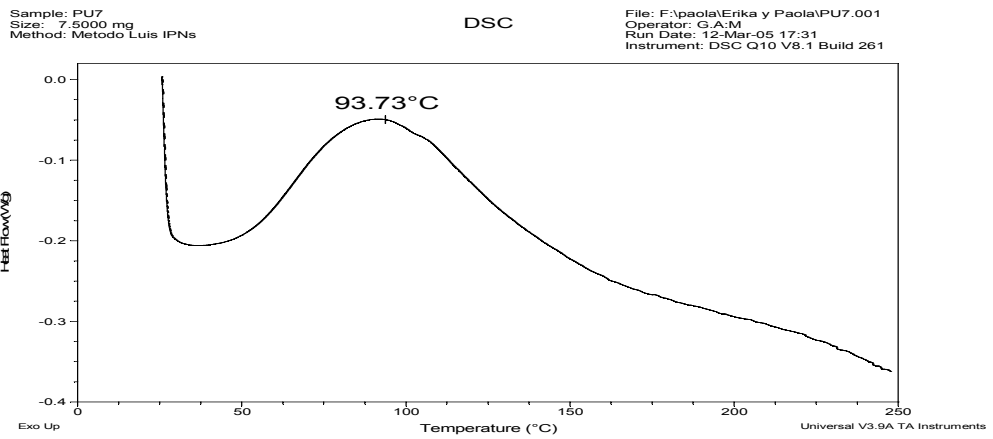
## ANEXO E

### TERMOGRAMAS SERIE DE REPETICIONES

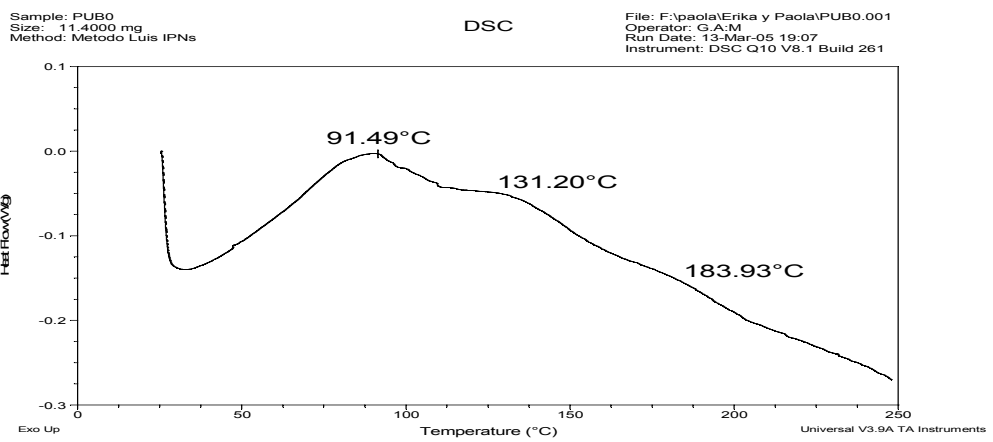
**Figura E.1. Experimento 1B**



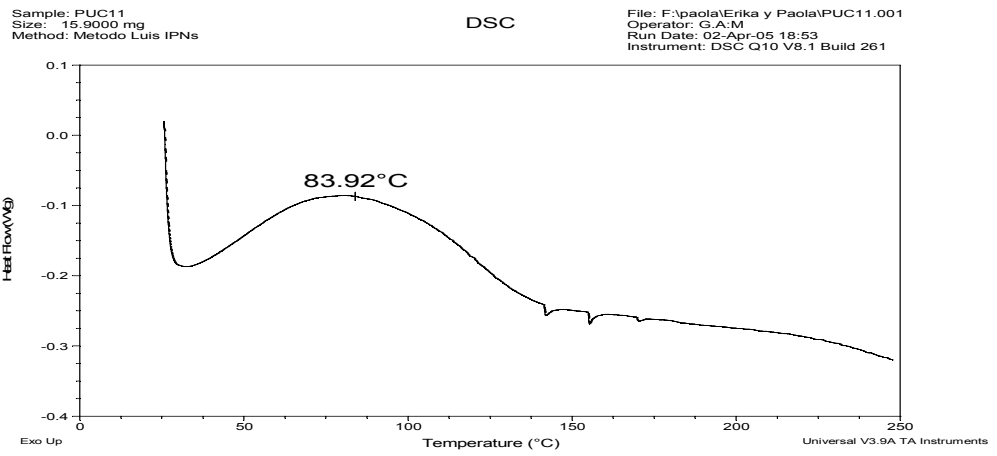
**Figura E.2. Experimento 2B**



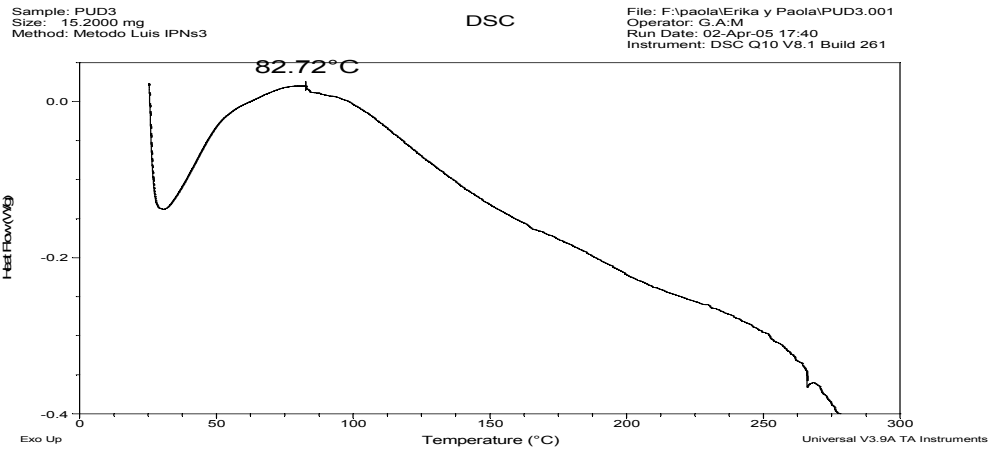
**Figura E.3. Experimento 3B**



**Figura E.4. Experimento 4B**



**Figura E.5. Experimento 5B**



**Figura E.6. Experimento 6B**

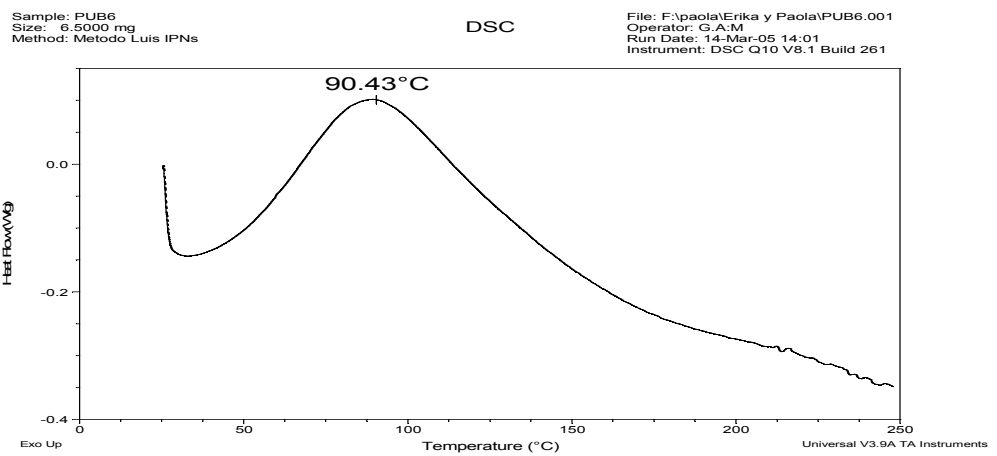


Figura E.7. Experimento 7B

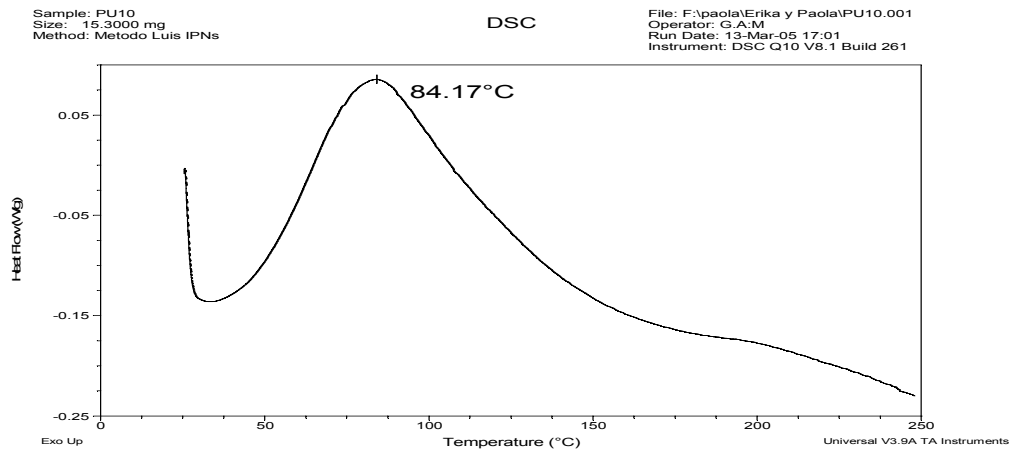


Figura E.8. Experimento 8B

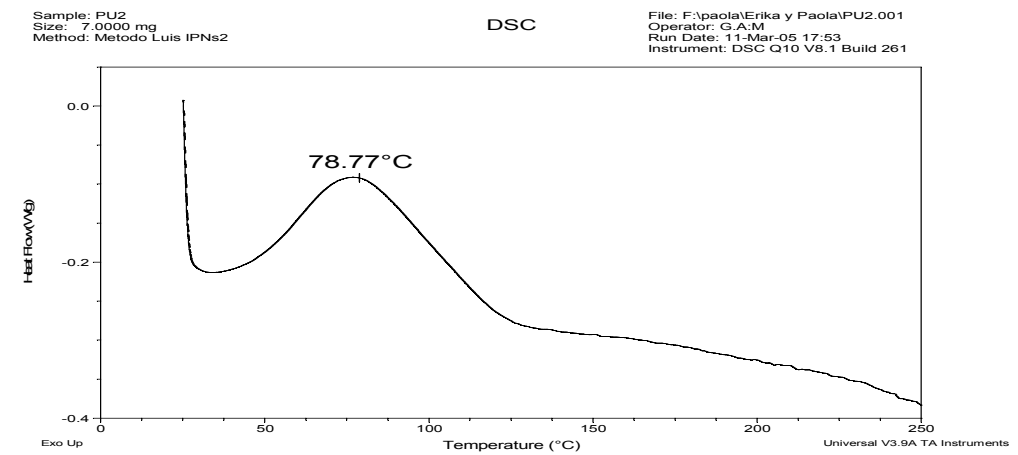


Figura E.9. Experimento 9B

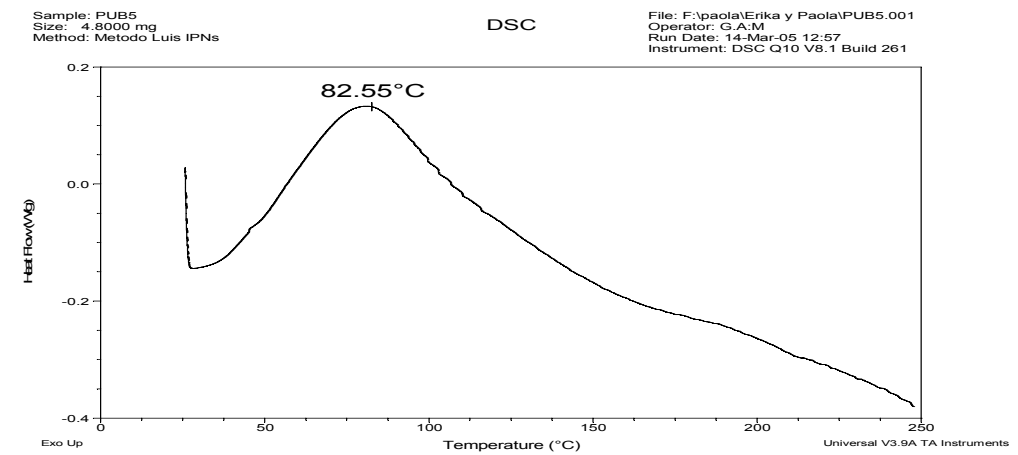


Figura E.10. Experimento 10B

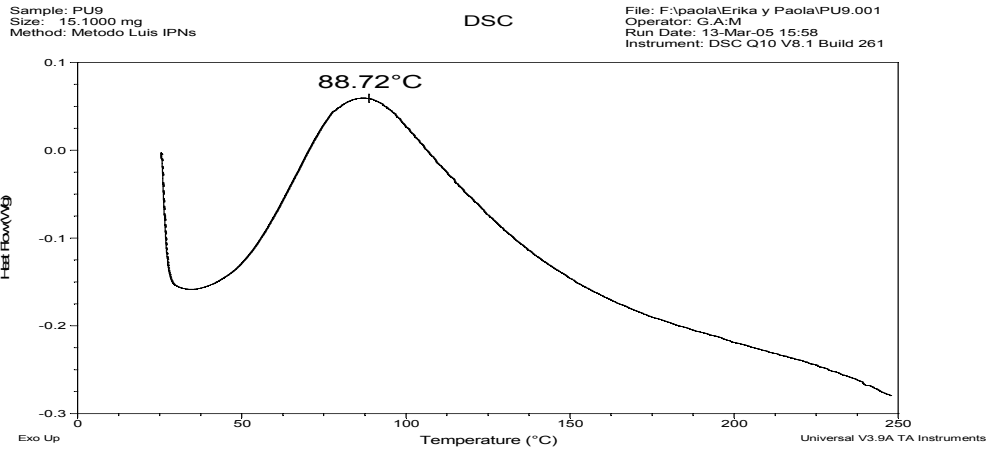


Figura E.11. Experimento 11B

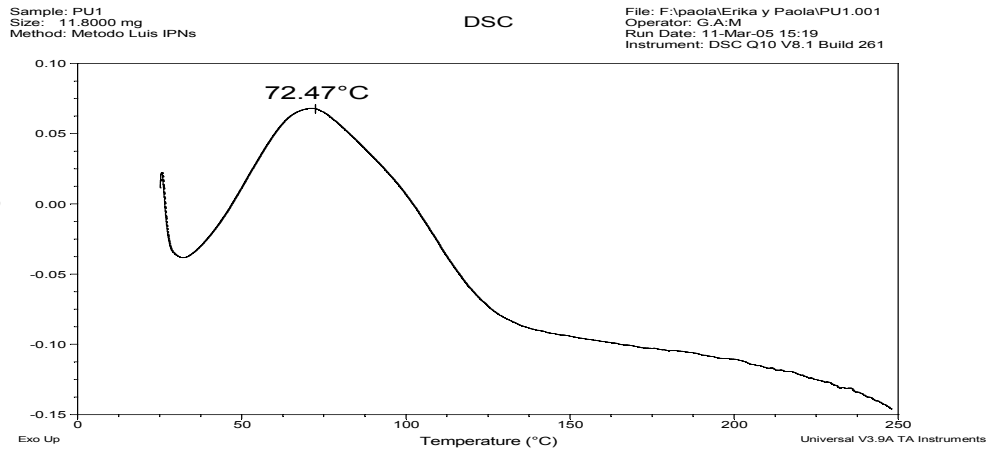


Figura E.12. Experimento 12B

