

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS A  
PARTIR DE ACEITE DE CHONTADURO (*Bactris gasipaes*)**

**JUAN SEBASTIÁN VALENCIA FLÓREZ**

**UNIVERSIDAD ICESI  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES  
PROGRAMA DE QUÍMICA FARMACÉUTICA  
SANTIAGO DE CALI, VALLE  
2014**

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS A  
PARTIR DE ACEITE DE CHONTADURO (*Bactris gasipaes*)**

**JUAN SEBASTIÁN VALENCIA FLÓREZ**

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE PREGRADO EN  
QUÍMICA FARMACÉUTICA**

**ASESOR: NORA ELENA VALDERRUTEN POSSO Ph.D**

**UNIVERSIDAD ICESI  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES  
PROGRAMA DE QUÍMICA FARMACÉUTICA  
SANTIAGO DE CALI, VALLE  
2014**



**APROBADO POR:**

---

Carlos Alberto Arango M. PhD.  
Evaluador.

---

Guillermo León Montoya P. PhD.  
Evaluador.

*Nora E. Valderruten*

---

Nora Elena Valderruten P. PhD.  
Director del Proyecto.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia por estar siempre a mi lado, por su amor y apoyo incondicional en todo momento.

A la Doctora Nora Elena Valderruten por sus contribuciones en mi formación académica, su orientación y apoyo durante el desarrollo de este proyecto y por haberme brindado la oportunidad de hacer parte de su grupo de investigación

A los integrantes del grupo de Investigación (Eillen Asprilla, Julián García, Viviana Moreno, Gilson Muñoz, Juan Vallejo, Estefanía Vásquez) por su valiosa ayuda y colaboración.

A la Facultad de Ciencias Naturales y profesores de la Universidad del Icesi por la formación académica y personal que me brindaron.

A Tatiana Lozano por su apoyo incondicional, por su valiosa ayuda y por tantos momentos compartidos.

A mis compañeros y demás personas que de alguna manera se vieron involucrados en el desarrollo de este documento.

**Juan Sebastián Valencia Flórez**

## Abreviaturas y Acrónimos

ACH	Anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico
AM	Anhídrido Maleico
ATR	Reflectancia Total Atenuada
°C	Grado Celsius
°C/min	Grado Celsius por minuto
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial
DTA	Análisis Termogravimétrico
EAC	Epóxido del Aceite de Chontaduro
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
T <sub>c</sub>	Temperatura de Cristalización
T <sub>m</sub>	Temperatura de Fusión Cristalina
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transición Vitrea
%v/v	Porcentaje Volumen/Volumen

## TABLA DE CONTENIDO

1.	RESUMEN DEL PROYECTO .....	12
2.	INTRODUCCIÓN.....	14
3.	DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO .....	16
3.1.	Planteamiento del problema de investigación y justificación. ....	16
3.2.	Marco teórico y estado del arte.....	17
3.2.1.	Chontaduro .....	17
3.2.1.1.	Descripción general .....	17
3.2.1.2.	Información nutricional.....	18
3.2.1.3.	Información de Mercado. ....	19
3.2.2.	Química de Polímeros.....	21
3.2.2.1.	Polímeros de origen renovable Vs Polímeros de origen fósil.....	23
3.2.2.2.	Aceites Vegetales. ....	24
3.2.2.3.	Poliésteres a partir de Aceites Vegetales.....	25
3.2.2.4.	Caracterización. ....	26
3.2.2.5.	Capacidad de Hinchamiento. ....	27
4.	OBJETIVOS.....	28
4.1.	Objetivo General.....	28
4.2.	Objetivos Específicos. ....	28
4.	METODOLOGÍA PROPUESTA.....	29
4.1.	Materiales y equipos.....	29
4.2.	Epoxidación de aceite de chontaduro.....	30
4.3.	Formación del poliéster a partir del epóxido del aceite de chontaduro. .	30
4.4.	Caracterización.....	32
4.5.	Evaluación de la capacidad de hinchamiento.....	32
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
5.1.	Obtención de los materiales .....	36
5.2.	Caracterización espectroscopia por FT-IR .....	39
5.3.	Caracterización térmica de los materiales .....	44

5.4.	Capacidad de hinchamiento de los materiales obtenidos.....	49
6.	CONCLUSIONES .....	62
7.	RECOMENDACIONES.....	63
8.	BIBLIOGRAFÍA.....	64
9.	IMPACTO AMBIENTAL DEL PROYECTO. ....	68
10.	ANEXOS.....	69
10.1.	Mecanismo de Epoxidación .....	69
10.2.	Mecanismo de polimerización .....	70
10.3.	Termogramas.....	71
10.4.	Capacidad de hinchamiento.....	72

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>ESQUEMA 1.</b> MECANISMO GENERAL DE POLIMERIZACIÓN POR CRECIMIENTO EN CADENA EMPLEANDO ANILLOS EPÓXIDO. ....	22
<b>ESQUEMA 2.</b> REACCIÓN GENERAL PARA LA OBTENCIÓN DE ANILLOS EPÓXIDO. ....	22
<b>ESQUEMA 3.</b> MECANISMO DE OBTENCIÓN DE ÁCIDO PERFORMICO A PARTIR DE PERÓXIDO DE HIDROGENO Y ACIDO FÓRMICO. ....	23
<b>ESQUEMA 4.</b> CONDENSACIÓN DE UNA MOLÉCULA DE GLICEROL CON TRES MOLÉCULAS DE ÁCIDO GRASO. ....	24
<b>ESQUEMA 5.</b> ESTRUCTURA GENERAL DE UN POLIÉSTER. ....	25
<b>ESQUEMA 6.</b> ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO DE EPOXIDACIÓN CON ÁCIDO PERFORMICO DE UN ÁCIDO GRASO QUE CONFORMA UN TRIGLICÉRIDO. ....	30
<b>ESQUEMA 7.</b> ESQUEMA GENERAL DE POLIMERIZACIÓN DE UN ÁCIDO GRASO EPOXIDADO CON ANHÍDRIDO-1,2-CICLOHEXANODICARBOXILICO, UTILIZADO COMO INICIADOR DMAP. ....	31
<b>ESQUEMA 8.</b> ESQUEMA GENERAL DE ENE-REACCIÓN ENTRE EL AM Y DOBLE ENLACES (CANDY ET AL, 2005). ....	38
<b>ESQUEMA 9.</b> MECANISMO DE EPOXIDACIÓN CON ÁCIDO PERFORMICO DEL ÁCIDO OLEICO QUE CONFORMA UN TRIGLICÉRIDO. ....	69
<b>ESQUEMA 10.</b> MECANISMO GENERAL DE POLIMERIZACIÓN. ....	70



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> BACTRIS GASIPAES (FAO, 2014).....	17
<b>FIGURA 2.</b> DEPARTAMENTOS PRODUCTORES DE FRUTO DE CHONTADURO EN COLOMBIA (MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL, 2011).....	20
<b>FIGURA 3.</b> ESPECTRO INFRARROJO DEL ACEITE DE CHONTADURO.....	39
<b>FIGURA 4.</b> ESPECTRO INFRARROJO DEL EPÓXIDO DEL ACEITE DE CHONTADURO. ....	40
<b>FIGURA 5.</b> COMPARACIÓN ESPECTRO INFRARROJO DEL ACEITE DE CHONTADURO Y ESPECTRO INFRARROJO DEL EPÓXIDO DEL ACEITE DE CHONTADURO. ....	41
<b>FIGURA 6.</b> ESPECTRO INFRARROJO DEL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON ACH. ....	42
<b>FIGURA 7.</b> ESPECTRO INFRARROJO DEL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON AM. ....	43
<b>FIGURA 8.</b> TERMOGRAMA DE DSC PARA EL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 100% ACH. ....	44
<b>FIGURA 9.</b> TERMOGRAMA DSC PARA EL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 100% ACH. ....	45
<b>FIGURA 10.</b> TERMOGRAMA DE DSC PARA EL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 75% ACH. ....	46
<b>FIGURA 11.</b> TERMOGRAMA DE DSC PARA EL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 100% AM. ....	47
<b>FIGURA 12.</b> COMPARACIÓN TERMOGRAMAS DE LOS MATERIALES OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON ACH Y AM.....	48
<b>FIGURA 13.</b> TERMOGRAMA DE DSC PARA EL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 75% ACH. ....	71
<b>FIGURA 14.</b> TERMOGRAMA DE DSC PARA EL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 100% AM. ....	71

## ÍNDICE DE GRAFICAS

<b>GRAFICA 1.</b> TENDENCIAS DE LA COSECHA DE CHONTADURO EN COLOMBIA. (MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL, 2011). .....	20
<b>GRAFICA 2.</b> GRADO DE HINCHAMIENTO $W$ (%) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON 100% DE ACH.....	51
<b>GRAFICA 3.</b> CONTENIDO DE SOLVENTE $H$ (%) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON 100% DE ACH.....	52
<b>GRAFICA 4.</b> GRADO DE HINCHAMIENTO $W$ (%) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON 75% DE ACH. ....	52
<b>GRAFICA 5.</b> CONTENIDO DE SOLVENTE $H$ (%) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON 75% DE ACH. ....	53
<b>GRAFICA 6.</b> GRADO DE HINCHAMIENTO $W$ (%) Y CONTENIDO DE SOLVENTE $H$ (%) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON 100% Y 75% DE ACH EN TOLUENO.....	53
<b>GRAFICA 7.</b> REPRESENTACIÓN DEL HINCHAMIENTO DEL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 100% DE ACH EN TOLUENO, DE ACUERDO A UNA CINÉTICA DE PRIMER ORDEN. ....	55
<b>GRAFICA 8.</b> REPRESENTACIÓN DEL HINCHAMIENTO DEL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 100% DE ACH EN TODOS LOS SOLVENTES, DE ACUERDO A UNA CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN.....	56
<b>GRAFICA 9.</b> REPRESENTACIÓN DEL HINCHAMIENTO DEL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 75% DE ACH EN TODOS LOS SOLVENTES, DE ACUERDO A UNA CINÉTICA DE SEGUNDO ORDEN.....	57
<b>GRAFICA 10.</b> HINCHAMIENTO MÁXIMO EN EL EQUILIBRIO, $W_{\infty}$ (%), DEL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 100% DE ACH EN TODOS LOS SOLVENTES .....	58
<b>GRAFICA 11.</b> HINCHAMIENTO MÁXIMO EN EL EQUILIBRIO, $W_{\infty}$ (%), DEL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 75% DE ACH EN TODOS LOS SOLVENTES .....	58
<b>GRAFICA 12.</b> GRADO DE HINCHAMIENTO $W$ (%) Y CONTENIDO DE SOLVENTE $H$ (%) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON 100% Y 75% DE ACH EN CLOROFORMO. ....	72

<b>GRAFICA 13.</b> GRADO DE HINCHAMIENTO $W$ (%) Y CONTENIDO DE SOLVENTE $H$ (%) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON 100% Y 75% ACH EN GASOLINA. ....	72
<b>GRAFICA 14.</b> GRADO DE HINCHAMIENTO $W$ (%) Y CONTENIDO DE SOLVENTE $H$ (%) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON 100% Y 75% DE ACH EN ACETONA. ....	73
<b>GRAFICA 15.</b> GRADO DE HINCHAMIENTO $W$ (%) Y CONTENIDO DE SOLVENTE $H$ (%) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON 100% Y 75% DE ACH EN CICLOHEXANO. ....	73
<b>GRAFICA 16.</b> REPRESENTACIÓN DEL HINCHAMIENTO DEL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 100% DE ACH EN CLOROFORMO (A) ACETONA (B) CICLOHEXANO (C) Y GASOLINA (D), DE ACUERDO A UNA CINÉTICA DE PRIMER ORDEN. ....	74
<b>GRAFICA 17.</b> REPRESENTACIÓN DEL HINCHAMIENTO DEL MATERIAL OBTENIDO DEL CURADO DEL EAC CON 75% DE ACH EN TOLUENO (A) CLOROFORMO (B) ACETONA (C) CICLOHEXANO (D) Y GASOLINA (E), DE ACUERDO A UNA CINÉTICA DE PRIMER ORDEN. ....	75

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1.</b> COMPOSICIÓN DE ÁCIDOS GRASOS EN EL ACEITE EXTRAÍDO DEL MESOCARPIO DEL CHONTADURO (COMO PORCENTAJE DE ACEITE), A PARTIR DE MUESTRAS DE FRUTOS TOMADAS DE TRES POBLACIONES QUE CRECEN EN LA AMAZONIA CENTRAL EN BRASIL (YUYAMA <i>ET AL</i> , 2003). .....	18
<b>TABLA 2.</b> COMPARACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS EN CHONTADURO Y OTRAS ESPECIES VEGETALES (RESTREPO <i>ET AL</i> , 2012). .....	19
<b>TABLA 3.</b> GRUPOS FUNCIONALES DE ALGUNOS ÁCIDOS GRASOS QUE COMPONEN LOS TRIGLICÉRIDOS DE LA BIOMASA VEGETAL (SENIHA <i>ET AL</i> , 2006).....	24
<b>TABLA 4.</b> DESCRIPCIÓN DE LOS REACTIVOS Y SOLVENTES UTILIZADOS EN EL PROCESO DE SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE LAS MATRICES OBTENIDAS. ....	29
<b>TABLA 5.</b> CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE LAS DIFERENTES PROPORCIONES UTILIZADAS DURANTE LA SÍNTESIS. ....	37
<b>TABLA 6.</b> TRANSICIONES TÉRMICAS PARA LOS MATERIALES SINTETIZADOS. ....	47
<b>TABLA 7.</b> RESULTADOS PRUEBA DE HINCHAMIENTO PRELIMINAR DE CADA MATERIAL OBTENIDO EN NUEVE SOLVENTES DIFERENTES Y GASOLINA. ....	49
<b>TABLA 8.</b> RESULTADOS DE LA REGRESIÓN LINEAL DE LA GRÁFICA 8. ....	56
<b>TABLA 9.</b> RESULTADOS DE LA REGRESIÓN LINEAL DE LA GRÁFICA 9. ....	57
<b>TABLA 10.</b> VALORES DEL PORCENTAJE DEL SOLVENTE EN EQUILIBRIO, $W_{\infty}$ , Y DE LA CONSTANTE CINÉTICA DE HINCHAMIENTO, EN DIFERENTES SOLVENTES, PARA LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON ACH A 100% Y 75%. ....	59
<b>TABLA 11.</b> RELACIÓN ENTRE CONSTANTES DIELECTRICAS DE SOLVENTES Y VALORES DEL PORCENTAJE DEL SOLVENTE EN EQUILIBRIO. ....	60
<b>TABLA 12.</b> HINCHAMIENTO DE LOS MATERIALES OBTENIDOS DEL CURADO DEL EAC CON ACH EN UNA MEZCLA DE GASOLINA Y AGUA. ....	60

## 1. RESUMEN DEL PROYECTO

Actualmente gran parte de la producción de materiales poliméricos se realiza a partir de fuentes no renovables, la mayoría de estas matrices se caracterizan por presentar una baja biodegradabilidad y por tanto una alta acumulación, lo que lleva a que estos materiales se postulen como fuente de diferentes problemas ambientales. Debido a esto, en los últimos años, se han buscado nuevas alternativas para producir estos materiales, lo que ha tenido como consecuencia un incremento en el interés científico por la producción de polímeros a partir de fuentes renovables, de donde se destacan principalmente los aceites vegetales.

Dentro de los aceites vegetales más utilizados para la síntesis de estas matrices poliméricas se encuentran los aceites de soya, oliva y ricino, los cuales se caracterizan por presentar una alta proporción de ácidos grasos insaturados. Pero no son los únicos aceites vegetales en presentar esa característica. El aceite de chontaduro, contiene una composición de ácidos grasos insaturados superior al cincuenta por ciento, lo cual lo hace comparable con los aceites anteriormente nombrados.

Por tal razón, en busca del aprovechamiento de un recurso propio de la región y contribuyendo a la producción de polímeros a través de recursos renovables, el presente proyecto llevó a cabo la obtención de tres materiales poliméricos a partir de aceite del fruto de chontaduro (*Bactris gasipaes*), dos de ellos con anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico a diferentes proporciones (100% y 75%) y uno con anhídrido maleico (100%). Estos materiales se sintetizaron por medio de una reacción de curado del aceite de chontaduro epoxidado con el anhídrido dicarboxílico (anhídrido-1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido maleico) y utilizando como iniciador 4-Dimetilaminopiridina (DMAP).

Una vez obtenido los materiales se caracterizaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) empleando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de alto rendimiento. También se evaluaron las propiedades térmicas de los materiales por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC), a través del cual se determinaron las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), temperaturas de fusión cristalina ( $T_m$ ) y temperaturas de cristalización ( $T_c$ ) para de cada uno de los materiales.

Finalmente, se realizaron estudios de hinchamiento con diferentes solventes (tolueno, cloroformo, acetona, ciclohexano, gasolina) mediante el seguimiento gravimétrico en función del tiempo, estableciendo que los materiales presentaban una cinética de hinchamiento de segundo orden y respuesta selectiva a cada uno de los solventes, ya que el grado de hinchamiento variaba con cada uno.

**Palabras Clave:** Recursos renovables, Aceite de Chontaduro, Biomateriales, Poliéster.

## Abstract

Currently large part of the production of polymeric materials is made from non-renewable sources, most of these matrixes are characterized by a high accumulation, leading to postulate that these materials as a source of various environmental problems. Because of this, over the years, have searching for new ways to carry out the production of these materials, which has led an increase in the scientific interest for the production of polymers from renewable sources, where oils vegetables are used primarily.

Among the vegetable oils commonly used for the synthesis of these polymeric matrixes are the soybean, olive oil and castor oil, which are characterized by a high proportion of unsaturated fatty acids. But they are not the only vegetable oils present this feature, for example, chontaduro oil, according to recent studies, containing a compound of unsaturated fatty acids higher than fifty percent, making it comparable with the oils specified above.

For this reason, searching for the use of an own resource of the region and further contributing to the production of polymers from renewable resources, this project conducted getting three polymeric materials from the fruit of chontaduro oil (*Bactris gasipaes*), two of them with 1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride at different rates (100% and 75%) and one with maleic anhydride (100%). These materials are synthesized by a curing reaction of an Chontaduro oil epoxidated with dicarboxylic anhydride (1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride, maleic anhydride) and using 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as an initiator.

Once obtained materials, these were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) using the technique of Attenuated Total Reflectance (ATR) of high performance. The thermal properties of the materials were also evaluated by Differential Scanning Calorimetry (DSC), whereby the glass transition temperatures ( $T_g$ ), crystalline melting temperature ( $T_m$ ) and crystallization temperature ( $T_c$ ) were determined for each of the materials.

Finally, swelling studies were performed using different solvents (toluene, chloroform, acetone, cyclohexane, gasoline), by monitoring function of time, and establishing that the materials exhibited swelling kinetics of second order and selective response to each solvents, since the degree of swelling varied with each.

**Keywords:** Renewable Resources, Chontaduro Oil, Biomaterial, Polyesters.

## 2. INTRODUCCIÓN

Los polímeros se definen como macromoléculas complejas constituidas por un gran número de moléculas mucho más pequeñas, denominadas monómeros (Odian, 2004). Los polímeros pueden estar constituidos por cientos de monómeros unidos por medio de enlaces covalentes, y por tanto presentan una masa molar por encima de  $10^3$  g/mol (Fred W. Billmeyer, 2004). Estas macromoléculas pueden ser clasificadas teniendo en cuenta diversos criterios como lo son la procedencia del material (natural o sintético), los componentes estructurales (orgánicos o inorgánicos), el tipo de monómeros que lo componen (homopolímeros o copolímeros) y de acuerdo a la organización estructural de la macromolécula (lineales, ramificados, entrecruzados, entre otros) (Braun *et al*, 2001).

Los polímeros son materiales que tienen una alta producción y utilización a nivel mundial, principalmente en el ámbito industrial. La mayoría de estas macromoléculas sintéticas son producidas a partir de fuentes no renovables, de donde se destaca principalmente el petróleo y sus derivados. Estos polímeros sintéticos se caracterizan por presentar una baja biodegradabilidad y por tanto una alta acumulación, lo cual desencadena una problemática ambiental (Seniha *et al*, 2006). Adicionalmente, las fuentes petroquímicas se están agotando rápidamente por su excesiva explotación, lo cual ha llevado a un incremento en el precio de las mismas (Nicolau *et al*, 2009).

Debido a esto, en los últimos años los investigadores han enfocado sus investigaciones a encontrar algunas alternativas y/o soluciones a esta problemática, generando así un enfoque en el empleo de fuentes renovables para la obtención de sistemas poliméricos (Miao *et al*, 2013). Esto fundamentado en una disminución del impacto ambiental y en la obtención de polímeros con propiedades alcanzadas fácilmente en homólogos de origen fósil (Belgacem & Gandini, 2011).

Dentro de las fuentes renovables de mayor interés a nivel científico para la producción de materiales poliméricos, se destacan principalmente los carbohidratos y triglicéridos que componen la biomasa vegetal. (Fernando *et al*, 2006). Esto debido a la gran cantidad de biomasa vegetal producida anualmente en todo el mundo, la capacidad que presentan los aceites vegetales de funcionar como precursores de cadenas monoméricas que pueden ser utilizadas para sintetizar diferentes clases de polímeros (Miao *et al*, 2013) y a que los aceites vegetales son adecuados para la producción de polímeros con estructuras similares a los polímeros de origen petroquímico (Miao *et al*, 2013).

Los aceites vegetales son extractos de plantas y frutos compuestos principalmente por triglicéridos, los cuales son el resultado de la esterificación del glicerol con tres ácidos grasos (Lligadas *et al*, 2013). Estos triglicéridos se caracterizan por tener varios sitios reactivos, tales como dobles enlaces, grupos hidroxilo y grupos epoxi,

los cuales pueden ser aplicados en reacciones de polimerización (Montero de Espinoza & Meier, 2011) permitiendo obtener diferentes clases de polímeros como poliésteres, poliuretanos, poliamidas, resinas acrílicas, resinas epóxicas y poliesteramidas (Seniha *et al*, 2006).

Colombia se caracteriza por presentar una gran riqueza vegetal, y a pesar de ello, muchos de sus recursos no son aprovechados para obtener productos con valor agregado. Éste es el caso del chontaduro (*Bactris gasipaes*), un fruto con una alta producción en el país (principalmente en la región pacífico Colombiana), rico en vitaminas, aminoácidos y ácidos grasos (Restrepo, 2007). Adicionalmente, según estudios recientes, el extracto graso del chontaduro contiene una composición de ácidos grasos insaturados superior al cincuenta por ciento, lo cual lo hace comparable con el aceite de soya, oliva y ricino, los cuales son muy utilizados en la síntesis de materiales poliméricos (Lligadas *et al*, 2013; Seniha *et al*, 2006).

Por tal razón, en busca del aprovechamiento de un recurso propio de la región y adicionalmente contribuyendo a la producción de polímeros a través de recursos renovables, el presente proyecto llevó a cabo la obtención de tres materiales poliméricos a partir de aceite del fruto de chontaduro (*Bactris gasipaes*), dos de ellos con anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico a diferentes proporciones (100% y 75%) y uno con anhídrido maleico (100%). Inicialmente se llevó a cabo la epoxidación del aceite de chontaduro por medio de la reacción entre los dobles enlaces con ácido per fórmico generado *in situ* (a partir de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno). El epóxido obtenido fue purificado y utilizado en la obtención de los materiales poliméricos por medio de una reacción de curado con un anhídrido dicarboxílico (anhídrido-1,2-ciclohexanodicarboxílico o anhídrido maleico) y utilizando como iniciador 4-Dimetilaminopiridina (DMAP) (Nicolau *et al*, 2009).

Luego de obtener los materiales, estos fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) empleando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de alto rendimiento. Por medio de esta técnica se buscaba determinar los grupos funcionales presentes en el material obtenido, con el fin de caracterizarlos estructuralmente. Es importante mencionar que el empleo de esta técnica también permitió seguir el curso de cada uno de las etapas sintéticas, analizando las señales arrojadas por el epóxido del aceite y del polímero resultante.

También se evaluaron las propiedades térmicas de los materiales por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC). A través de esta técnica se buscaba observar las diferentes transiciones térmicas que tuvieran los materiales en base a sus características químicas y físicas.

Finalmente se realizaron estudios de hinchamiento con diferentes solventes (Tolueno, Cloroformo, Acetona, Ciclohexano, Gasolina) mediante el seguimiento gravimétrico en función del tiempo, permitiendo determinar el porcentaje de hinchamiento, el orden y la constatación de la cinética de hinchamiento.



### 3. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

#### 3.1. Planteamiento del problema de investigación y justificación.

Los polímeros son materiales que hacen parte de la mayoría de los aspectos que nos rodean; los encontramos en las plantas, animales, en nuestra alimentación (almidón, celulosa), en la industria (automotriz, aeronáutica, farmacéutica, biomédica, electrónica, textil), e incluso en nuestro ADN. Por tal razón, la investigación en este tipo de materiales presenta una gran variedad de aplicaciones.

Sin embargo, gran parte de los materiales poliméricos que se han sintetizado durante la historia presentan una fuerte problemática ambiental, debido a que se obtienen a partir de materiales no renovables y tardan mucho tiempo en degradarse. Es por esto que, durante los últimos años la utilización de recursos renovables en el desarrollo de polímeros ha tenido un gran incremento, ligado a la conciencia ambiental que se ha generado y a la escasez de petróleo.

Dentro de las fuentes renovables de mayor interés a nivel científico para la producción de materiales poliméricos, se destaca principalmente los carbohidratos y triglicéridos que componen la biomasa vegetal. Este interés se encuentra fundamentado en la abundante disponibilidad, bajo costo, baja toxicidad y poco aprovechamiento de la biomasa vegetal (Fernando *et al*, 2006).

Colombia es un país que dispone de una cantidad y variedad de recursos renovables que en ocasiones no son aprovechados. Por ejemplo, si se evalúa la biodiversidad vegetal del país, se encuentra que ésta posiciona al mismo como un país megadiverso (Rodríguez, 1997); a pesar de esto, muchos de los recursos tienen un bajo aprovechamiento, e incluso una baja documentación e investigación. Éste es el caso del chontaduro (*Bactris gasipaes*), que actualmente no es suficientemente valorado y reconocido, pero que se destaca por tener un alto contenido de minerales, aminoácidos, vitaminas y ácidos grasos insaturados y poliinsaturados como el ácido oleico, linolénico, linoleico, entre otros (Chaparro, 2012).

Por esta razón, el presente proyecto de investigación buscó aprovechar el contenido de triglicéridos que componen el aceite de chontaduro, llevando a cabo la síntesis de materiales poliméricos, que de acuerdo a su estructura y baja polaridad, se presentaran como polímeros de bajo impacto ambiental y matrices potenciales para la modulación de sustancias apolares.

## 3.2. Marco teórico y estado del arte

### 3.2.1. Chontaduro

#### 3.2.1.1. Descripción general

El chontaduro (*Bactris gasipaes*) es una palma nativa del trópico cálido húmedo de América latina. Se distribuye desde la cuenca del Amazonas, de donde parece ser nativa, hasta centro América, en zonas húmedas no inundables, a menos de 1.500 m.s.n.m, aunque se considera que la altitud óptima para su crecimiento está comprendida entre los 0 y 900 m.s.n.m (Escobar *et al*, 2002).

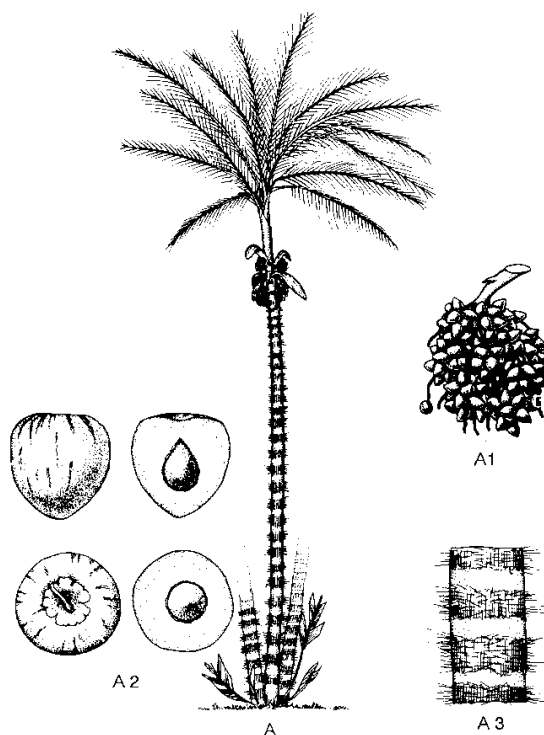


Figura 1. *Bactris gasipaes* (FAO, 2014).

Esta palma en su madurez alcanza hasta veinticinco metros de alto y su tronco alcanza diámetros desde diez a veinticinco metros. Sus hojas tienen forma pinnada de dos a cuatro metros de largo con raquis espinoso. Sus flores son de color amarillo o crema y crecen en racimos protegidos por una cubierta espinosa. Los frutos, son un conjunto de drupas pulposas de forma cónica que varían sus colores entre amarillo claro y rojo; el tamaño del fruto oscila entre dos y siete centímetros de largo y dos a seis centímetros de ancho y suelen presentarse en forma de racimos (Escobar *et al*, 2002). Las palmas pueden producir en promedio diez racimos por planta para la cosecha. Cada racimo presenta en promedio 764 frutos cuyo peso puede oscilar entre uno y veinte kilogramos (Escobar *et al*, 2002).

### 3.2.1.2. Información nutricional

"El chontaduro es un componente esencial de la cultura pacífico Colombiana, pero más allá de eso tiene unas bondades enormes en aporte de proteínas, aceites, vitaminas liposolubles y minerales. Es probablemente el alimento más balanceado del trópico", asegura la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos de América (Restrepo, 2007).

Tracy en 1995, destacó que el chontaduro contiene 8 de los 20 aminoácidos esenciales para el ser humano (leucina, fenilalanina, lisina, valina, isoleucina, treonina, metionina y triptófano), es extremadamente rico en vitamina A (mucho más que el trigo y el maíz) y contiene gran cantidad de ácidos grasos poliinsaturados. Por otro lado, Yuyama *et al* en 2003, encontraron que diferentes variedades de fruto de chontaduro tomadas de la región Amazónica son ricas en minerales esenciales para la dieta como calcio, potasio, magnesio, manganeso, selenio, cromo, hierro y zinc; y adicionalmente describieron la composición de ácidos grasos y aminoácidos esenciales y no esenciales que posee el aceite extraído del fruto del chontaduro.

**Tabla 1.** Composición de ácidos grasos en el aceite extraído del mesocarpio del chontaduro (como porcentaje de aceite), a partir de muestras de frutos tomadas de tres poblaciones que crecen en la Amazonia Central en Brasil (Yuyama *et al*, 2003).

Ácido Graso (%)	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Promedio
Ácido palmítico (C16:0)	24.1 ± 0.2	42.3 ± 0.3	24.1 ± 0.2	38.2
Ácido palmitoleico (C16:1)	7.4 ± 0.5	3.9 ± 0.2	5.2 ± 0.2	7.4
Ácido esteárico (C18:0)	0.8 ± 0.2	3.5 ± 0.2	1.63 ± 0.07	1.0
Ácido oleico (C18:1)	60.8 ± 0.8	42.8 ± 0.9	51.7 ± 0.9	46.3
Ácido linoleico (C18:2)	5.4 ± 0.4	2.5 ± 0.3	4.9 ± 0.2	6.2
Ácido linolénico (C18:3)	1.4 ± 0.1	0.0	1.2 ± 0.06	1.4

Otros estudios han evaluado la composición de ácidos grasos en diferentes variedades de fruto de chontaduro tomadas de la región pacífica y han encontrado que a pesar de que se tienen unas pequeñas diferencias en la composición de ácidos grasos, los valores se pueden enmarcar dentro de un rango o patrón similar, y son comparables con los resultados obtenidos por Yuyama *et al* en la evaluación realizada en las variedades de la región Amazónica (Restrepo *et al*, 2012).

En síntesis, al evaluar estudios realizados sobre la composición de ácidos grasos en el aceite de chontaduro, como el realizado por Yuyama *et al* y Restrepo *et al*,

se puede destacar que el ácido oleico (C18:1) es el ácido graso que se encuentra en mayor proporción en el aceite del fruto de chontaduro. Adicionalmente, si se compara el contenido de ácidos grasos saturados e insaturados presentes en muestras comerciales de aceites vegetales, el aceite de chontaduro se encuentra en un punto intermedio entre los aceites de oliva, girasol y palma, los cuales han sido utilizados en la obtención de materiales poliméricos (Lligadas *et al*, 2013; Seniha *et al*, 2006).

**Tabla 2.** Comparación de Ácidos grasos en chontaduro y otras especies vegetales (Restrepo *et al*, 2012).

Ácido graso (%)	Aceite vegetal					
	Chontaduro	Palma	Oliva	Cacao	Soya	Girasol
Oleico	38.0-51.9	39.0	67.0-81.0	36.0	22.0	30.0
Linoleico	2.4-8.6	10.5	3.5-14.5	3.0	55.0	60.0
Linolénico	0.2-1.5	0-0.3	0.3-1.2	1.0	8.0	4.0
Saturados	36.1-41.7	50.2	12.0	60.0	14.0	10.0

### 3.2.1.3. Información de Mercado.

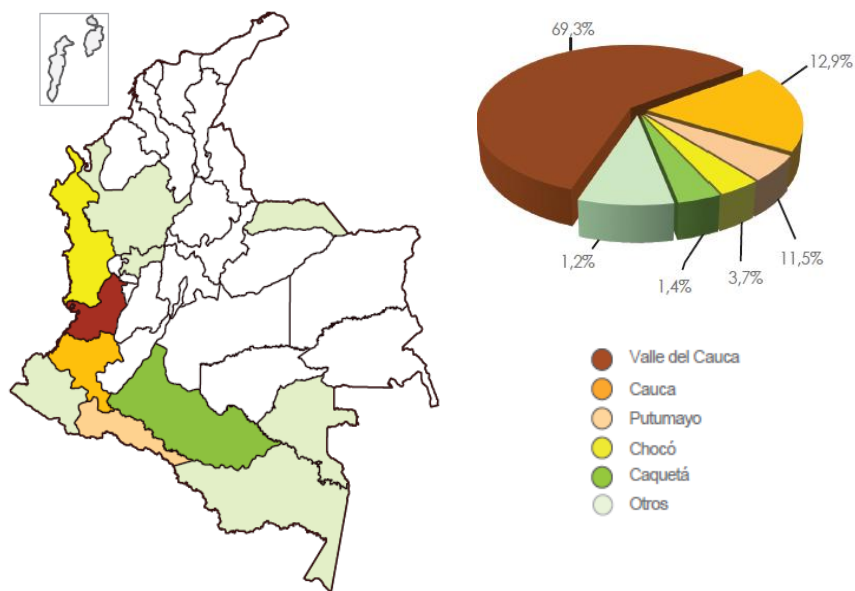
El mercado del chontaduro es inmaduro, a pesar de su alto potencial nutricional, la palma de chontaduro actualmente se utiliza principalmente, y de forma limitada, para la elaboración de palmitos y comercialización del fruto a nivel de la región pacífico (Restrepo, 2007).

Sin embargo, desde hace un tiempo se ha manifestado un interés en el tema de la biodiversidad y biotecnología del chontaduro para impulsar la comercialización y aprovechamiento del mismo y de productos derivados que sean competitivos, innovadores y diferenciadores con el fin de promover la venta y consumo del chontaduro a nivel nacional e internacional (Hurtado y Martínez, 2007).

Este es el caso de WALIWA Amazonian Natural Products, la cual es una empresa Colombiana que desarrolla productos cosméticos a partir de productos naturales, dentro de los cuales se destaca el chontaduro (WALIWA Amazonian Natural Products, 2014), y de Laboratorios Phitother un importante laboratorio de productos naturales, el cual se especializa en el aprovisionamiento de materias primas a otras industrias que utilicen este tipo de productos (Laboratorios Phitother, 2010).

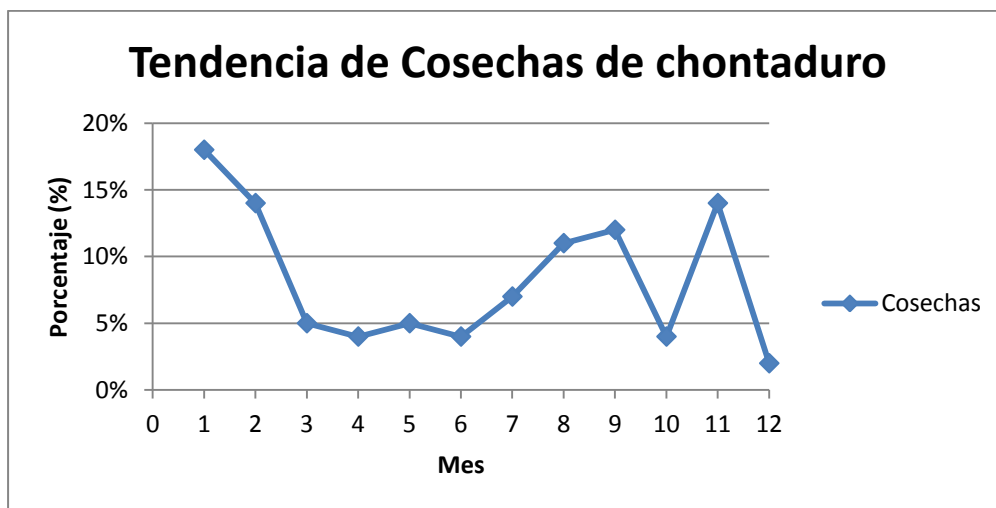
Estudios realizados en el año 2011 por el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de Colombia, encontraron que existían cerca de 8.822 hectáreas sembradas de chontaduro, las cuales arrojaron una producción total de 70.471 toneladas de fruto. Adicionalmente, el estudio muestra que la mayor producción de

chontaduro se centra en la región pacífica, principalmente en los municipios de Buenaventura y el Tambo (ver figura 2), donde el fruto se comercializa con fines alimenticios y no es explotado en otras áreas (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2011).



**Figura 2.** Departamentos productores de fruto de chontaduro en Colombia (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2011).

Por otro lado, el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural de Colombia también determinó que la cosecha del fruto de chontaduro se da principalmente en los meses de enero, septiembre y diciembre, aunque en general este valor fluctúa durante los doce meses del año, tal cual como se puede evidenciar en la siguiente gráfica (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2011).



**Grafica 1.** Tendencias de la cosecha de chontaduro en Colombia. (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2011).

### 3.2.2. Química de Polímeros

El término polímero es el resultado de la combinación de dos palabras griegas: “poly” que significa muchas y “mers” que significa partes, por lo tanto el término polímero hace referencia a muchas partes o unidades. Siguiendo esta idea, los polímeros son macromoléculas complejas constituidas por un gran número de moléculas mucho más pequeñas, denominadas monómeros (Odian, 2004).

Estas macromoléculas pueden ser clasificadas teniendo en cuenta diversos criterios. De acuerdo a la procedencia del material, los polímeros se pueden clasificar como biopolímeros cuando estas macromoléculas son de origen natural (proteínas, quitina, almidón, poliésteres, ácidos nucleicos, entre otros) o como polímeros sintéticos cuando estas macromoléculas son elaboradas por el hombre a partir de recursos naturales (poliestireno, poliuretano, poliamidas, entre otras) (Braun *et al*, 2001).

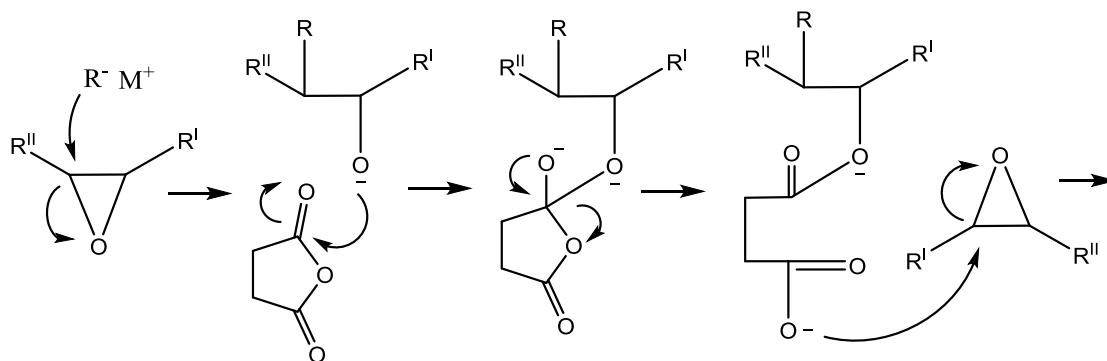
Otras clasificaciones se dan de acuerdo a los componentes estructurales (Polímeros orgánicos o inorgánicos), de acuerdo al tipo de monómeros que lo componen (homopolímeros o copolímeros) y de acuerdo a la organización estructural de la macromolécula (polímeros lineales, ramificados, entrecruzados, dendrímeros, entre otros) (Braun *et al*, 2001).

De acuerdo a lo planteado por Braun *et al*, la síntesis de polímeros es un proceso en el cual ocurre la conexión química de cientos o miles moléculas de monómero dando como resultado la formación de cadenas macromoleculares (lineales, ramificados, entrecruzados, dendrímeros, entre otros). Este proceso químico de formación de cadena se subdivide en dos clases, Polimerización de crecimiento por etapas y Polimerización de crecimiento en cadena (Braun *et al*, 2001).

La polimerización de crecimiento en cadena, también conocida como polimerización de adición, se caracteriza por la presencia de especies activas (iniciadores) como cationes, aniones o radicales libres en los pasos de iniciación y propagación de la reacción (Billmeyer, 2004). El mecanismo de reacción de este tipo de polimerización se divide en tres partes, el primer paso de iniciación, en donde el iniciador activa el monómero de la cadena de interés, seguido por el paso de propagación, en donde se da la adición sucesiva de moléculas del monómero al extremo reactivo de la cadena, y finalmente la terminación, en donde el centro o extremo reactivo de la cadena desaparece (Braun *et al*, 2001).

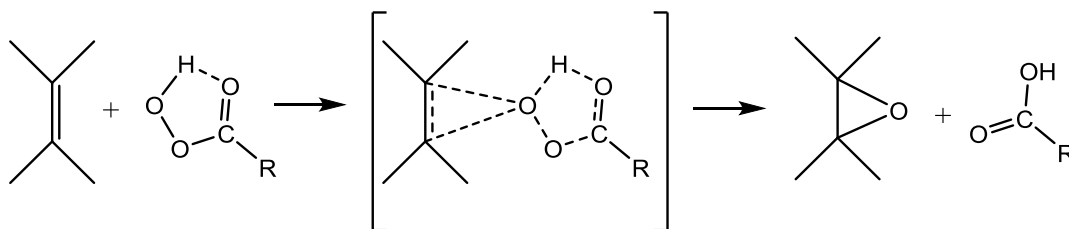
La polimerización de crecimiento por etapas, también conocida como polimerización de condensación (Billmeyer, 2004), a diferencia de la reacción de polimerización de crecimiento en cadena, no involucra la presencia de especies activas y tampoco se lleva a cabo en forma de cascada. En este mecanismo los monómeros se unen entre sí a través de reacciones orgánicas convencionales, que llevan a la formación de grupos funcionales como ésteres, éteres, amidas entre otros. (Braun *et al*, 2001).

Los anillos epóxidos son uno de los grupos funcionales más utilizados en las reacciones de polimerización por crecimiento en cadena (Reiznautt *et al* 2009), esto gracias a su versatilidad y a la capacidad de generar macromoléculas (principalmente poliésteres) en presencia de agentes entrecruzantes e iniciadores (Nicolau *et al*, 2010). Este tipo de reacción se desarrolla por el ataque nucleofílico de un iniciador con carga negativa o amplia densidad electrónica al anillo epóxido, generando así un intermediario de carácter iónico que desencadena la polimerización de las especies monoméricas en cadena (Reiznautt *et al* 2009). En el esquema 1 se muestra un ejemplo de cómo estos anillos de epóxido participan en una reacción de polimerización por crecimiento en cadena.



**Esquema 1.** Mecanismo general de polimerización por crecimiento en cadena empleando anillos epóxido.

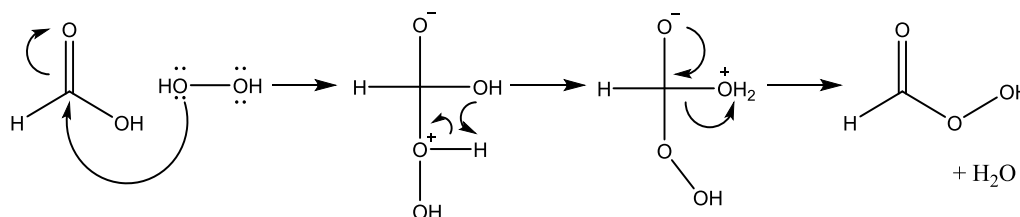
Una forma de obtener este grupo funcional epóxido es por medio de insaturaciones, los cuales se oxidan empleando peroxiácidos que generan la transferencia de un oxígeno (Okovytyy *et al*, 2012). En el esquema 2 se puede observar el mecanismo comúnmente aceptado para la formación de este anillo epóxido, el cual implica una reacción concertada con un proceso cíclico donde el protón del peroxiácido se transfiere intramolecularmente al oxígeno del carbonilo debido al ataque simultáneo del alqueno (Okovytyy *et al*, 2012).



**Esquema 2.** Reacción general para la obtención de anillos epóxido.

Algo importante a establecer, es que los peroxiácidos pueden obtenerse in situ en el medio de formación del epóxido, empleando como reactivos un ácido carboxílico y peróxido de hidrogeno (Nicolau *et al*, 2009). Entre los ácidos carboxílicos más empleados se encuentran el ácido fórmico y el ácido acético, que generan ácido perfórmico y ácido paracético respectivamente (Zhao *et al*, 2007). Sun *et al* propusieron en 2011 el mecanismo por el cual se da la formación del

peroxiácido a partir del seguimiento de la reacción por medio del isotopo radioactivo  $^{18}\text{O}$ . El mecanismo propuesto consiste en la adición del peróxido de hidrogeno al carbono del carbonilo que forma un estado de transición tetraédrico con la consiguiente pérdida de una molécula de agua (Sun *et al*, 2011) y se presenta en el esquema 3.



**Esquema 3.** Mecanismo de obtención de Ácido performico a partir de peróxido de hidrogeno y acido fórmico.

### 3.2.2.1. Polímeros de origen renovable Vs Polímeros de origen fósil.

Como ya se ha mencionado, la mayoría de polímeros sintéticos son producidos a partir de fuentes no renovables (principalmente petróleo y sus derivados), los cuales se caracterizan, en su mayoría, por presentar una baja biodegradabilidad y una alta acumulación, lo cual desencadena una problemática ambiental.

Debido a esto, en la actualidad se ha dado un incremento en el uso de materiales renovables para la síntesis de materiales poliméricos, con los cuales se disminuye el impacto ambiental, e incluso se obtienen propiedades que a partir de recursos petroquímicos no se obtienen.

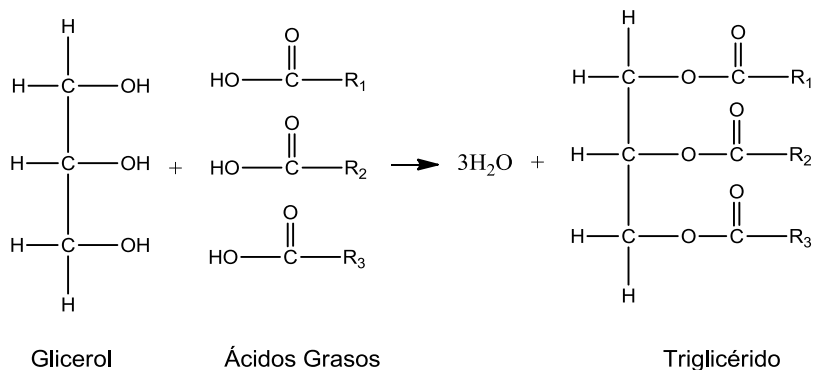
Dentro de las fuentes renovables más utilizadas en la actualidad para la síntesis de materiales poliméricos, se destacan los carbohidratos y principalmente los **triglicéridos** que componen la biomasa vegetal. Este interés se encuentra fundamentado en diversos factores:

- La gran cantidad de biomasa vegetal producida anualmente en todo el mundo y el poco aprovechamiento que se tiene de la misma (Fernando *et al*, 2006)
- La capacidad que presentan los aceites vegetales de funcionar como precursores de cadenas monoméricas que pueden ser utilizadas para sintetizar diferentes clases de polímeros como poliuretanos, poliésteres, poliéteres, poliolefinas (Miao *et al*, 2013) y poliamidas (Nicolau *et al*, 2009).
- Los aceites vegetales son adecuados para la síntesis de polímeros hidrófobos y se complementan con otros recursos biológicos, como los carbohidratos y proteínas (Miao *et al*, 2013).
- Los aceites vegetales son adecuados para la producción de polímeros con estructuras similares a los polímeros de origen petroquímico (Miao *et al*, 2013).



### 3.2.2.2. Aceites Vegetales.

Los aceites vegetales son extractos de plantas y frutos compuestos principalmente por triglicéridos, los cuales son el resultado de la esterificación del glicerol con tres ácidos grasos (Lligadas *et al*, 2013). Los ácidos grasos representan del 94-96% del peso total del triglicérido, su longitud varia de 14 a 22 átomos de carbono y su contenido es característico para cada aceite vegetal (Viela, 2012). También es importante establecer que los ácidos grasos que componen el triglicérido pueden ser idénticos (*triglicérido simple*) o diferentes (*triglicérido mixto*) (Bailey, A. E. 1961).



**Esquema 4.** Condensación de una molécula de glicerol con tres moléculas de ácido graso.

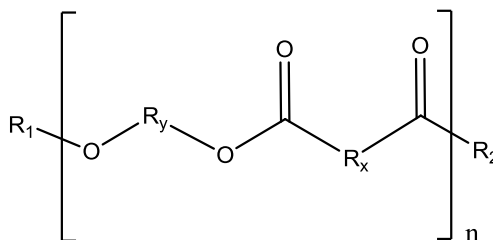
Estos triglicéridos se caracterizan por tener varios sitios reactivos, gracias a los ácidos grasos que lo componen, tales como dobles enlaces, grupos hidroxilo y grupos epoxi, (ver tabla 3) los cuales llaman la atención a la comunidad científica por su aplicación en reacciones de polimerización usando diferentes métodos (Montero de Espinoza & Meier, 2011). Por tal razón, estos se han utilizado como materiales de partida para la síntesis de diferentes macromoléculas como **poliésteres**, poliuretanos, poliamidas, resinas acrílicas, resinas epóxicas y poliesteramidas (Seniha *et al*, 2006).

**Tabla 3.** Grupos funcionales de algunos ácidos grasos que componen los triglicéridos de la biomasa vegetal (Seniha *et al*, 2006).

Ácido graso	Formula	Grupos funcionales
Oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Doble enlace
Linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Doble enlace
Linolénico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Doble enlace
Ricinoleico	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>3</sub>	Doble enlace – Hidroxilo
Vernolico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	Doble enlace – Epoxi

### 3.2.2.3. Poliésteres a partir de Aceites Vegetales.

Los poliésteres son macromoléculas cuyas unidades monoméricas se encuentran unidas por medio de enlaces tipo éster (Braun *et al*, 2001). Incluyen una gran variedad de materiales con diferentes estructuras químicas, las cuales les otorgan diversas propiedades que les permiten ser utilizadas en numerosas aplicaciones (Reiznautt *et al*, 2009).



**Esquema 5.** Estructura general de un Poliéster.

Estos materiales pueden ser sintetizados por reacciones de **policondensación o curado**, la cual es una reacción irreversible entre anillos oxirano con anhídridos de ácidos dicarboxílicos catalizado por aminas terciarias o a través de una polimerización por apertura del anillo de lactona (Reiznautt *et al*, 2009), aunque la principal vía son las reacciones de policondensación o curado (Miao *et al*, 2013).

Estudios recientes se han dedicado a evaluar las propiedades que se obtienen en los materiales tipo poliéster cuando las reacciones de curado se realizan con diversos tipos de anhídridos e iniciadores, las cuales han dado como resultado que la 4-Dimetilaminopiridina (DMAP) presenta el efecto iniciador más rápido que las demás aminas terciarias comúnmente utilizadas, y que el anhídrido-1,2-ciclohexanodicarboxílico le confiere mejores propiedades reológicas a las matrices obtenidas en comparación a otro anhídridos utilizados (Martini *et al*, 2009).

Basados en esto, las matrices poliméricas que se obtuvieron en este proyecto se sintetizaron por una reacción de curado del aceite de chontaduro epoxidado con anhídrido-1,2-ciclohexanodicarboxílico y anhídrido maleico, utilizando como iniciador DMAP. Los mecanismos de reacción se encuentran anexos al presente proyecto.

#### **3.2.2.4. Caracterización.**

Los procesos de caracterización de los materiales poliméricos difieren de los procesos de caracterización convencional de moléculas de bajo peso molecular. Esta diferencia se fundamenta principalmente en que los materiales poliméricos no se obtienen con uniformidad estructural y molecular, la cual si es obtenida en la síntesis de moléculas de bajo peso molecular (Braun et al, 2001).

Dentro de los procesos de caracterización de los materiales poliméricos se pueden encontrar diferentes estudios aplicables para los materiales de acuerdo al estado en el que se encuentren (polímeros en estado sólido o polímeros en disolución). Dentro de los estudios más aplicables a los materiales poliméricos en estado sólido se destacan: los estudios de caracterización espectroscópica (FTIR, RMN), los estudios de las características térmicas (DSC, DTA) y los estudios de las propiedades reológicas de los materiales (DMTA).

##### **1. Espectroscopía Infrarroja**

La espectroscopía infrarroja es una técnica espectroscópica que permite detectar la presencia de grupos funcionales o incluso cuantificarlos en los sistemas poliméricos. Esta métodos proporciona una huella digital de la estructura molecular del sistema polimérico (Fawcett, 1996). Algo que es importante mencionar es que, generalmente, el espectro infrarrojo de un material polimérico es similar al espectro que se obtiene de la unidad monomérica, dado a que como se mencionó anteriormente un polímero es una macromolécula que presenta unidades repetidas de una unidad monomérica (Braun et al, 2001).

La técnica consiste en irradiar el material a analizar con radiación infrarroja, la cual es absorbida por las moléculas orgánicas y convertida en energía de vibración molecular. Cuando la energía radiante coincide con la energía de una vibración molecular específica, se produce la absorción. Es importante definir que el patrón de vibraciones es único para cada molécula, dado que este depende de la simetría de la molécula y la distribución electrónica de la misma. Al final, este tipo de análisis espectroscópico permite determinar los componentes o grupos de átomos que absorben en el infrarrojo a frecuencias específicas, lo cual se traduce en la identificación de estos grupos característicos (Braun et al, 2001).

##### **2. Análisis Térmico**

El análisis térmico hace referencia a una variedad de técnicas en las que las propiedades térmicas de un material se determinan a medida que la muestra es sometida a un perfil de temperatura predeterminado. Entre las técnicas más comunes de análisis térmico se encuentran el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Cheremisnoff, 1996).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), es una técnica termoanalítica que permite la caracterización térmica de los materiales, permitiendo determinar transiciones como temperatura de fusión cristalina ( $T_m$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), reacciones de curado o estabilidad ante la oxidación (Mano, 2003). Durante el proceso experimental la muestra es sometida a un programa de calentamiento al igual que una muestra de referencia (la cual generalmente es la capsula vacía) y posteriormente se evalúan las variaciones con respecto a la comparación de ambas capsulas y se grafica la capacidad calorífica con respecto a la temperatura (Cheremisinoff, 1996).

Dentro de las transiciones térmicas más importantes que se encuentran en el análisis de un material polimérico se destacan la  $T_g$ , temperatura a la cual el material pasa de un estado vítreo a un estado gomoso, y la  $T_m$ , temperatura a la cual la fracción cristalina de un material pasa por el proceso de fusión. Es importante establecer que todos los materiales poliméricos presentan  $T_g$  pero solamente algunos presentan  $T_m$ , esto se traduce en que todos los polímeros son amorfos o tienen una fracción amorfa, mientras que solo algunos materiales presentan fracción cristalina (Braun et al, 2001).

#### **3.2.2.5. Capacidad de Hinchamiento.**

Los polímeros reticulados son una clase de materiales que puede absorber moléculas de disolvente en su estructura tridimensional sin disolverse. Con base en esta capacidad de absorción, estos materiales se pueden clasificar en organogeles (absorben solventes orgánicos) e hidrogeles (absorben agua) (Roy et al, 2014).

La capacidad de hinchamiento de los materiales se encuentra influenciada por diferentes factores como el grado de entrecruzamiento del material, el momento dipolar, la estructura física y características químicas del material al igual que las características del solvente (Bera et al, 2013). Por tal razón, al analizar la capacidad de hinchamiento se puede determinar la naturaleza química de los sistemas poliméricos.

Al finalizar este análisis se pueden determinar algunos parámetros que permiten determinar finalmente las características anteriormente nombradas. Estos parámetros son generalmente el porcentaje de hinchamiento, el orden de la cinética de hinchamiento y la constante de hinchamiento que mide de proporcionalidad entre la velocidad y la capacidad disponible de hinchamiento. Adicionalmente, dichos parámetros se pueden comparar entre los diferentes solventes utilizados y materiales analizados, permitiendo así llevar a cabo un análisis de diferencias entre los factores nombrados en cada uno de los materiales analizados.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. Objetivo General**

Obtener y caracterizar dos matrices poliméricas a partir del aceite de chontaduro.

### **4.2. Objetivos Específicos.**

1. Sintetizar materiales poliméricos a partir del aceite de chontaduro, empleando como agentes entrecruzantes el anhídrido maleico y el anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico.
2. Caracterizar estructuralmente los materiales polimérico obtenidos por medio de la técnica espectroscopia de infrarrojo acoplada a transformada de Fourier (FT-IR).
3. Determinar las propiedades térmicas de los materiales poliméricos obtenidos por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC).
4. Evaluar la capacidad de hinchamiento de los polímeros obtenidos en diferentes solventes.

## 4. METODOLOGÍA PROPUESTA.

### 4.1. Materiales y equipos

El aceite de Chontaduro del Amazonas fue obtenido de manera artesanal por los indígenas de la región amazónica y analizado por Laboratorios WALIWA Amazonian Natural Products.

Para la epoxidación, polimerización del aceite y evaluación de la cinética de hinchamiento de las matrices obtenidas se utilizó Ácido fórmico, 4-Dimetilaminopiridina (DMAP), anhídrido-1,2-ciclohexanodicarboxílico (ACH), anhídrido maleico (AM), tolueno, cloroformo, acetona, ciclohexano, gasolina y peróxido de hidrógeno. A continuación se encuentra tabulado cada uno de los reactivos utilizados con su respectiva pureza y casa comercial.

**Tabla 4.** Descripción de los reactivos y solventes utilizados en el proceso de Síntesis y evaluación de la capacidad de hinchamiento de las matrices obtenidas.

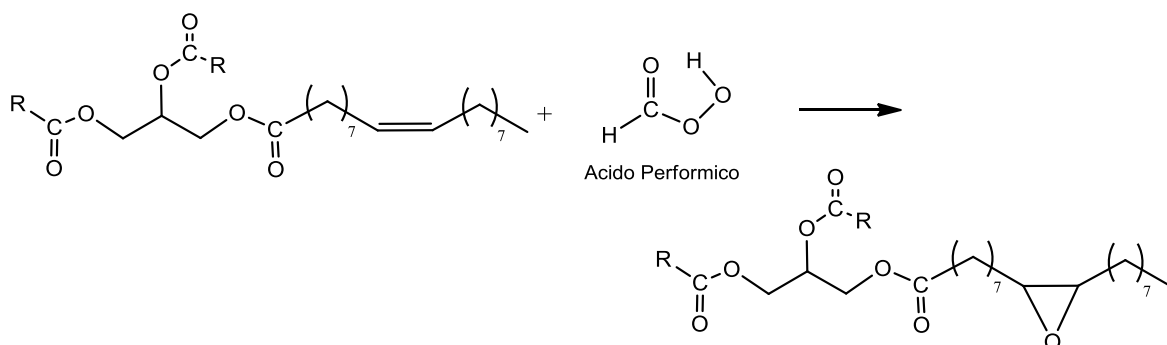
Reactivo y Solvente	Casa Comercial	Pureza	Etapa del proyecto
Ácido Fórmico	SIGMA-ALDRICH	98%	Epoxidación
Acetona	SIGMA-ALDRICH	99%	Hinchamiento
Anhídrido-1,2-ciclohexanodicarboxílico	SIGMA-ALDRICH	95%	Polimerización
Anhídrido maleico	SIGMA-ALDRICH	99%	Polimerización
Ciclohexano	SIGMA-ALDRICH	99%	Hinchamiento
Cloroformo	SIGMA-ALDRICH	99%	Hinchamiento
4-Dimetilaminopiridina	SIGMA-ALDRICH	99%	Polimerización
Peróxido de Hidrogeno	Deltaquímicos S.A	50%	Epoxidación
Tolueno	SIGMA-ALDRICH	99.8%	Epoxidación - Hinchamiento

Es importante establecer que se utilizó gasolina comercial obtenida en una estación de servicio de la ciudad de Cali.

Dentro de los equipos utilizados durante los procesos de síntesis y caracterización de los materiales poliméricos a partir de aceite de chontaduro, se encuentran: Horno Binder, FT-IR Nicolet 6700, Cabina de extracción Frontier, Balanza analítica METTLER TOLEDO, Rotoevaporador Heidolph y DSC TA instruments Q2000.

## 4.2. Epoxidación de aceite de chontaduro

La reacción de epoxidación del aceite de chontaduro se llevó a cabo con ácido performico generado *in situ* (a partir de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno), utilizando tolueno como solvente para minimizar la apertura de los anillos epoxi. Para ello, en un balón de 500 mL se adicionó el aceite, el tolueno y el ácido fórmico, y al final, se agregó gota a gota el peróxido de hidrógeno (50 % v/v) durante el transcurso de dos horas. Terminada la adición del peróxido de hidrógeno, la reacción se dejó en agitación constante por 24 horas. La relación molar de peróxido de hidrógeno/ácido fórmico/insaturación (dobles enlaces) es de 20/2/1 (Nicolau *et al*, 2009). El esquema de la reacción general de epoxidación se presenta a continuación.



**Esquema 6.** Esquema general del proceso de epoxidación con ácido performico de un ácido graso que conforma un triglicérido.

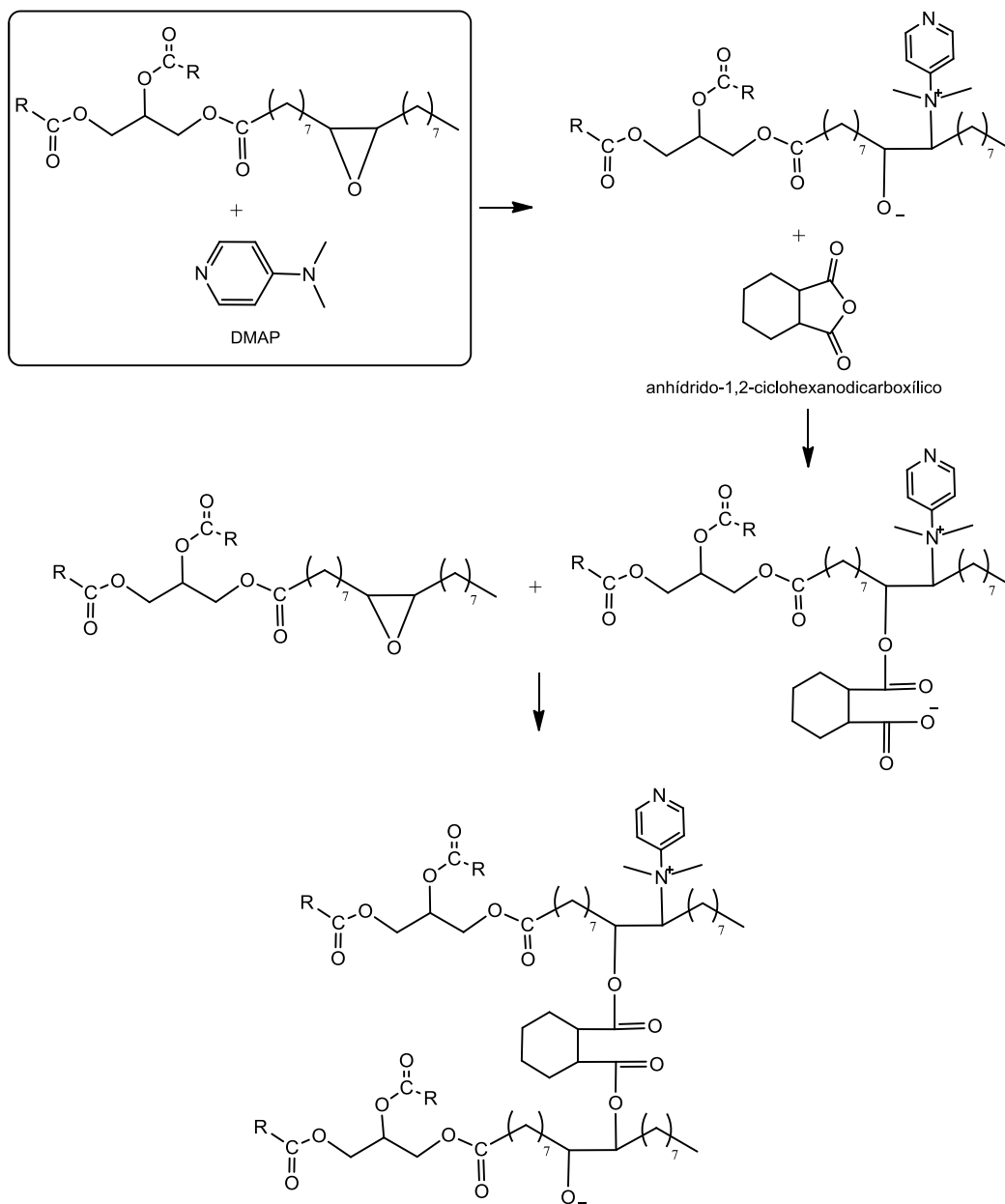
*Nota:* R hace referencia a un ácido graso que puede ser ácido oleico o no.

Pasadas las 24 horas es necesario purificar el epóxido del aceite obtenido, para lo cual, la capa orgánica se lavó primero con una solución de cloruro de sodio al 1% y posteriormente con una solución de bicarbonato de sodio al 1%. Este proceso se realiza con el fin de remover el peróxido de hidrogeno residual. Después se adicionó sulfato de sodio anhidro a la fase orgánica para secar las trazas de agua residual. Finalmente el epóxido fue concentrado en un rotaevaporador (Nicolau *et al*, 2009).

## 4.3. Formación del poliéster a partir del epóxido del aceite de chontaduro.

El epóxido del aceite de chontaduro (EAC) reacciona con el anhídrido (anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (ACH) o anhídrido maleico) en presencia de DMAP como iniciador. La reacción se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa el EAC se mezcló con el iniciador (DMAP) en un balón de 250 mL equipado con un condensador a reflujo a 120°C, posteriormente se adicionó el anhídrido y la temperatura se mantuvo hasta que se obtuvo una mezcla viscosa y homogénea.

Es importante destacar que este proceso se realizó con agitación constante. Como segunda etapa, la mezcla viscosa y homogénea fue vertida en un molde que se encontraba a una temperatura de 100°C en el horno, para formar una película y esta temperatura se mantuvo durante 72 horas. Las composiciones de las mezclas de reacción incluye las siguientes fracciones molares:  $X_{EAC} = 0.5$ ,  $X_{anhidrido} = 0.5$ ,  $X_{DMAP} = 0.0085$ , donde X indica la fracción molar de los componentes (Nicolau *et al*, 2009). El esquema de la reacción general de polimerización se presenta a continuación.



**Esquema 7.** Esquema general de polimerización de un ácido graso epoxidado con anhídrido-1,2-ciclohexanodicarboxílico, utilizado como iniciador DMAP.



Es importante destacar que adicionalmente se determinó cual era la proporción mínima década uno de los anhídridos que se requería para obtener una resina, para lo cual la proporción adaptada de la literatura se tomó como el 100% y se comenzó a disminuir la cantidad de anhídrido. Las proporciones de cada uno de los anhídridos con las cuales se trabajó fueron 100%, 75% y 50%.

#### **4.4. Caracterización.**

- Espectroscopia infrarroja

Los análisis FTIR se realizaron en un espectrofotómetro marca Thermo Fisher Scientific, modelo Nicolet 6700. Los espectros se obtuvieron en modo transmitancia, con una acumulación de 32 scans.

Esta caracterización espectroscopia se realizó al epóxido del aceite y a los reactivos involucrados, como lo son el aceite de chontaduro, el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico, el anhídrido maleico y la DMAP. Los materiales poliméricos obtenidos fueron analizados por la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

- Análisis térmico

Los materiales obtenidos se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo TA Instruments modelo Q2000 para determinar sus transiciones térmicas. Las muestras se analizaron bajo atmósfera de nitrógeno y se realizaron tres barridos de -80°C a 250°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, de 250°C a -80°C a una velocidad de enfriamiento de 5°C/min, y el segundo de -80°C a 250°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Es importante mencionar que los termogramas obtenidos fueron analizados utilizando el software Ta Universal Analysis, con el fin de obtener los valores exactos de las transiciones térmicas al igual que las entalpías correspondientes a esas transiciones.

#### **4.5. Evaluación de la capacidad de hinchamiento**

Muchos de los materiales poliméricos obtenidos en la actualidad se han enfocado en la modulación de solventes, como por ejemplo los hidrogeles en la liberación controlada de fármacos y organogeles en aplicaciones de biorremediación. Por tal motivo, esta evaluación se realizó con el fin de determinar una probable aplicación de los materiales obtenidos, a partir de su capacidad de modulación de solventes.

Antes de iniciar la evaluación de la capacidad de hinchamiento de la matrices obtenidas, se realizó una prueba piloto para elegir los solventes en los cuales los

materiales podrían presentar un hinchamiento potencial. Esta prueba piloto se realizó introduciendo las pastillas secas de polímero, previamente pesadas, en una serie de solventes y posteriormente se realizó un control de peso a las 24 horas de iniciado el proceso. Los solventes que se utilizaron para esta prueba fueron: agua, acetona, ciclohexano, cloroformo, etanol, gasolina, heptano, hexano y tolueno.

Luego de la prueba piloto se determinó que los solventes para llevar a cabo la evaluación de la cinética de hinchamiento eran: acetona, ciclohexano, cloroformo, gasolina y tolueno, debido a que fueron los solventes que presentaron un hinchamiento representativo de acuerdo a su porcentaje de hinchamiento, y por tanto estos fueron los solventes utilizados en el estudio de hinchamiento de los materiales.

Los estudios de hinchamiento se llevaron a cabo introduciendo las pastillas secas de polímero, previamente pesadas, en el solvente. El control sobre el proceso de hinchamiento del material se realizó siguiendo el incremento de peso de las pastillas en función del tiempo. Las pastillas fueron extraídas del solvente, se secaron ligeramente y se pesaron en una balanza analítica a diferentes tiempos. Este proceso se repitió hasta que no se observó variación del peso. Los tiempos en los cuales se evalúa el peso de las pastillas durante el primer día son: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 290, 320, 350, 380, 410, 440, 470, 500, 530, 560 y 590 minutos. En los días posteriores se tomaron tres pesos en el día (mañana, tarde y noche).

Este proceso se realizó hasta obtener el punto de equilibrio del hinchamiento, el cual se traduce en la obtención del mismo peso, que para todos los materiales fue de 4 días. Es importante destacar que el proceso se realizó por triplicado para cada una de las matrices obtenidas y para cada uno de los solventes seleccionados.

Los datos obtenidos en este análisis fueron analizados utilizando los software Microsoft Excel, Minitab 15 y GraphPad Prims 5, con el fin de determinar el porcentaje de hinchamiento,  $W$  (%), el porcentaje de solvente,  $H$  (%), y el orden de la cinética de hinchamiento para cada solvente y material, al igual que la constante de velocidad de hinchamiento.

## MATRIZ DE MARCO LÓGICO

<b>Objetivo General</b>			
Obtener y caracterizar una matriz polimérica a partir del aceite de chontaduro, el cual es un material renovable característico de la región Pacífico-Colombiano.			
<b>Objetivos Específicos</b>	<b>Actividades</b>	<b>Supuestos</b>	<b>Indicador</b>
Sintetizar materiales poliméricos a partir del aceite de chontaduro.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Epoxidar el aceite de chontaduro in situ a partir de ácido fórmico y peróxido de hidrogeno.</li> <li>- Caracterizar el epóxido obtenido por medio de espectroscopia infrarrojo.</li> <li>- Polimerizar el epóxido obtenido por vía aniónica, utilizando DMAP y ACH.</li> <li>- Polimerizar el epóxido obtenido por vía aniónica, utilizando DMAP y AM.</li> <li>- Observar las características físicas (Color y consistencia) de los materiales obtenidos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Disponibilidad de materiales y reactivos.</li> <li>- Almacenamiento adecuado del epóxido.</li> <li>- Obtención de materiales luego de la polimerización.</li> <li>- Disponibilidad del FT-IR con ATR.</li> </ul>	Obtención de al menos dos materiales.
Caracterizar estructuralmente los materiales polimérico obtenidos por medio de FT-IR.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tomar el espectro de infrarrojo de los materiales obtenidos con cada uno de los anhídridos.</li> <li>- Evaluar los espectros obtenidos y caracterizar los dos materiales.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Disponibilidad del FT-IR con ATR.</li> </ul>	Espectro IR de los materiales poliméricos obtenidos.

<p>Determinar las propiedades térmicas de los materiales obtenidos por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC).</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tomar el termograma de los dos materiales obtenidos.</li> <li>- Evaluar los termogramas obtenidos y caracterizar los materiales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Disponibilidad del DSC.</li> </ul>	<p>Termogramas de los materiales poliméricos obtenidos.</p>
<p>Evaluar la capacidad de hinchamiento de los polímeros obtenidos en diferentes solventes.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Evaluar cual solvente genera un mejor hinchamiento en las matrices poliméricas obtenidas.</li> <li>- Realizar las cinéticas de hinchamiento de cada uno de los materiales sintetizados.</li> <li>- Evaluar los gráficos de las cinéticas de hinchamiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Disponibilidad de placas uniformes de los sistemas poliméricos</li> <li>- Hinchamiento uniforme durante el tiempo estipulado de los respectivos ensayos</li> </ul>	<p>Gráficas que muestran el porcentaje de hinchamiento vs tiempo.</p>

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Obtención de los materiales

En busca de obtener materiales reticulados se llevó a cabo la reacción de curado del epóxido del aceite de chontaduro con un anhídrido dicarboxílico (anhídrido maleico o anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico), utilizando como iniciador 4-Dimetilaminopiridina, de acuerdo con las proporciones establecidas en la metodología. Los materiales sintetizados utilizando ACH y curados por 24 horas (tiempo que la mezcla de reacción se encuentra en el horno a 100°C) formaron un material reticulado, a diferencia de los sintetizados con el AM que eran viscosos.

Con base en las observaciones anteriores se decidió ampliar el tiempo de curado de los materiales sintetizados con anhídrido maleico, con el fin de dar más tiempo a que se desarrolle la reacción de entrecruzamiento. Al final se observó que pasadas 72 horas se obtenían materiales reticulados utilizando ambos anhídridos. Este resultado hace pensar que el curado del material utilizando AM no se desarrolla completamente en 24 horas y requiere más tiempo para el desarrollo de la reacción. Es importante anotar que esta reacción se lleva a cabo con temperaturas de curado mucho mayores (180-200°C) (Nicolau *et al*, 2009) y para efectos del presente proyecto la temperatura de curado se disminuyó con el fin de evitar la degradación del triglicérido, lo cual ocasiona que la reacción se pueda tornar más lenta y requiera más tiempo. Conforme a este resultado se estandarizó que la síntesis de materiales se realizaría con un tiempo de curado de 72 horas y no de 24 horas como se había establecido.

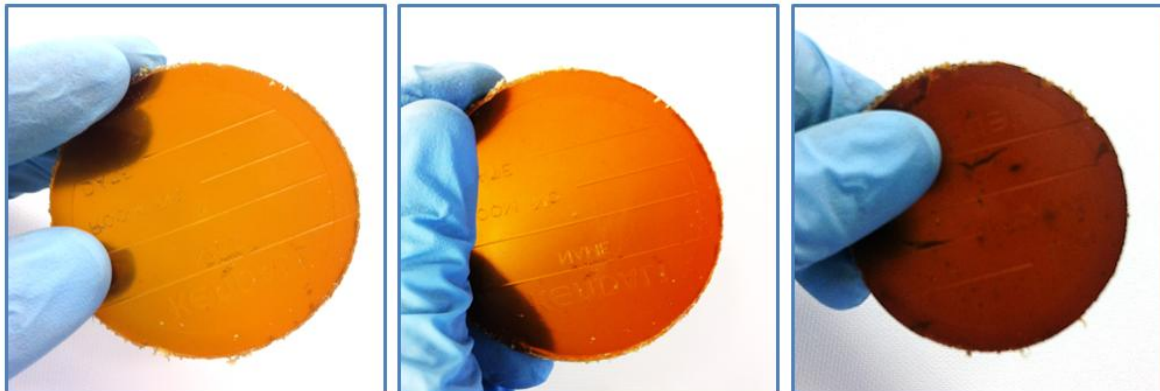
Al obtener los materiales con cada uno de los anhídridos propuestos y a las proporciones establecidas en la metodología, se buscó establecer si estas eran las proporciones mínimas con las cuales se obtenían materiales reticulados, para ello se planteó llevar a cabo la síntesis de nuevos materiales pero variando las proporciones del anhídrido. Estas variaciones buscaban evaluar dos proporciones diferentes a la ya establecida, para ello la fracción molar de anhídrido ( $X=0.5$ ) se designó como el 100% del agente entrecruzante, y las otras dos proporciones se establecieron como el 75% y a 50% de la fracción molar establecida.

Al finalizar la síntesis de los materiales a cada una de estas proporciones, se observó que para el anhídrido maleico solamente se logró obtener un material reticulado cuando se utilizaba el anhídrido en un 100%, dado que con las otras dos proporciones se obtenían materiales viscosos y no reticulados. Por otro lado, con el anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico se lograron obtener materiales reticulados a 100% y 75% de anhídrido, mientras que a 50% del mismo se obtenía un material viscoso y no reticulado. Estos resultados se resumen en la tabla 5.

**Tabla 5.** Características de los materiales obtenidos a partir de las diferentes proporciones utilizadas durante la síntesis.

Monómeros			Iniciador	Material Reticulado
Epóxido (X = 0.5)	Tipo de Anhídrido (X = 0.5)	Proporción Anhídrido	(X = 0.085)	
Aceite de Chontaduro	Maleico	100%	DMAP	SI
		75%		NO
		50%		NO
	1,2-Ciclohexanodicarboxílico	100%		SI
		75%		Si
		50%		NO

En conclusión se lograron obtener tres materiales poliméricos reticulados a partir de aceite de chontaduro, dos de ellos con anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico a diferentes proporciones (100% y 75%) y uno con anhídrido maleico (100%). Estos materiales se pueden observar en la imagen 1.

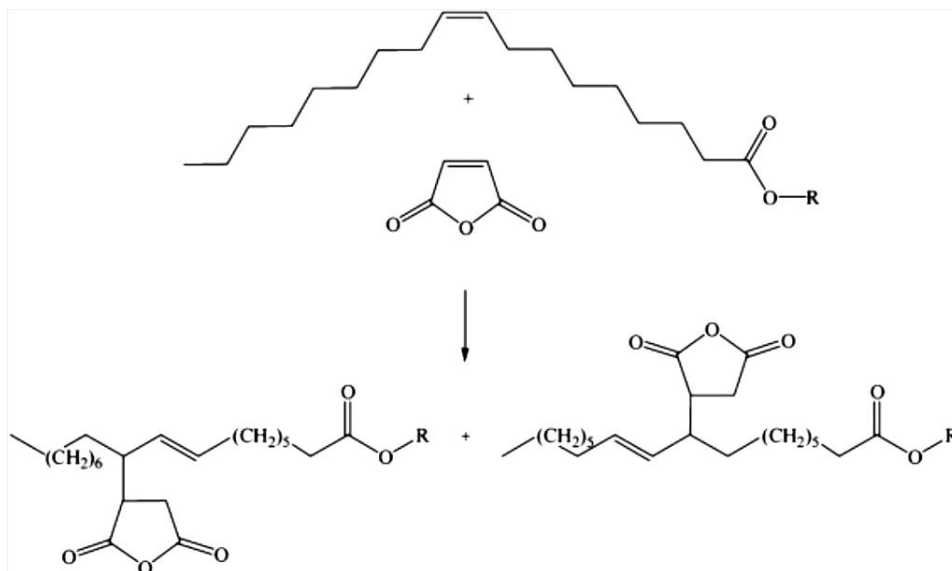


**Imagen 1.** Polímeros obtenidos por el curado del EAC con: 100 y 75% de ACH y 100% de AM (de derecha a izquierda).

Es importante anotar que los materiales obtenidos presentaban una apariencia diferente, no solamente en el color sino también en sus características físicas. Dentro de estas diferencias es importante destacar que el material que presentaba una proporción 100% de ACH era el más resistente, mientras que el material obtenido con el AM era más frágil, diferencias que se deben principalmente al entrecruzamiento que presentan los materiales.

En la imagen 1, también se puede observar como el material obtenido con el AM presentaba un color diferente a los materiales obtenidos con el ACH. En busca de

una explicación para esto se encontró que el AM sufre una reacción especial con los dobles enlaces del triglicérido a partir del doble enlace presente en su anillo, reacción conocida como ene-reacción generando productos alkil-anhidros (Candy *et al*, 2005) como se muestra en el siguiente esquema.



**Esquema 8.** Esquema general de ene-reacción entre el AM y doble enlaces (Candy et al, 2005).

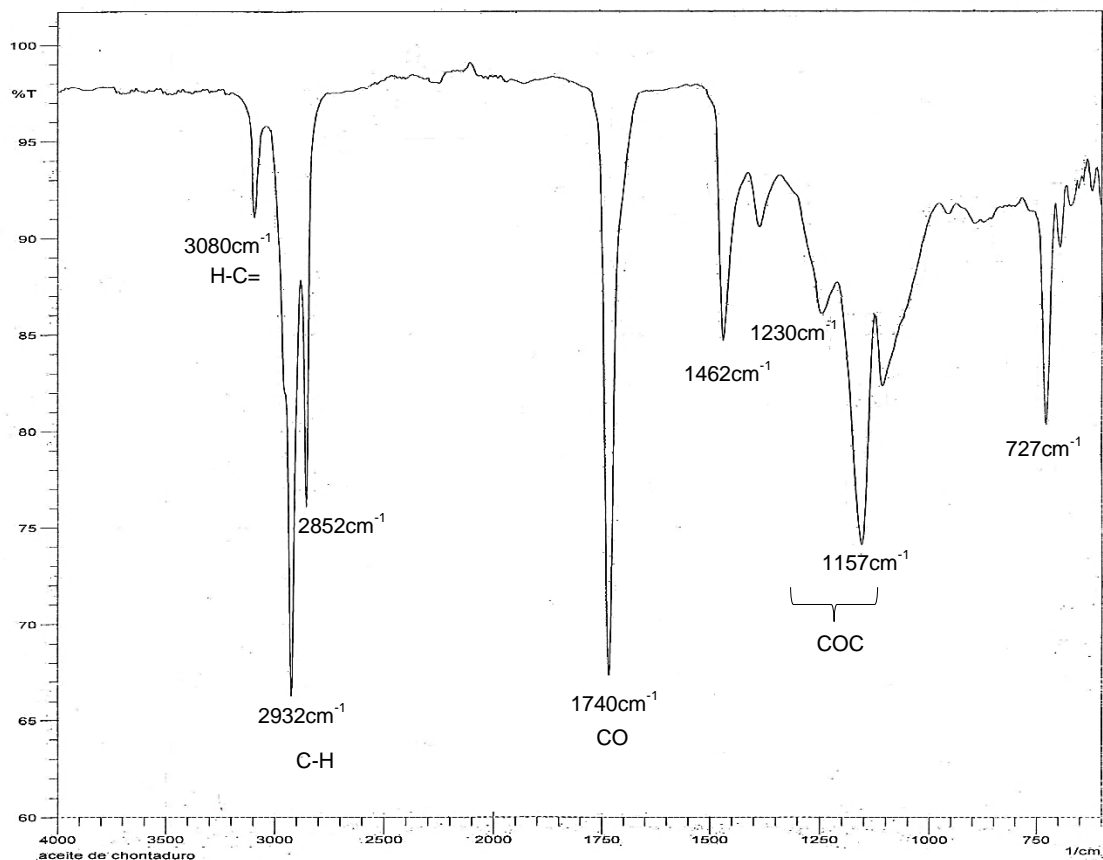
Esta reacción no solamente genera el producto alkil-anhidrido sino que genera también subproductos que dan una coloración café oscura al producto final, pero estos subproductos pueden ser eliminados por medio de destilación (Candy *et al*, 2005). Con el fin de probar esta teoría, se tomó un fragmento del material y se sometió a destilación en tolueno durante 2 horas. Al final se observó que el material si aclaro un poco, lo cual da a pensar que durante el proceso de síntesis también se llevaron a cabo reacciones de ene-reacción entre el AM y el triglicérido. (Ver imagen 2).



**Imagen 2.** Comparación del material obtenido del curado del EAC con AM antes (izquierda) y después (derecha) de ser calentado a ebullición en tolueno.

## 5.2. Caracterización espectroscopia por FT-IR

Conforme con lo establecido en la metodología, la técnica de espectroscopia infrarroja no solamente se utilizó con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en los materiales obtenidos al final del proceso de síntesis, sino que también se utilizó con el fin de realizar seguimiento a los productos obtenidos en cada una de las etapas de síntesis.

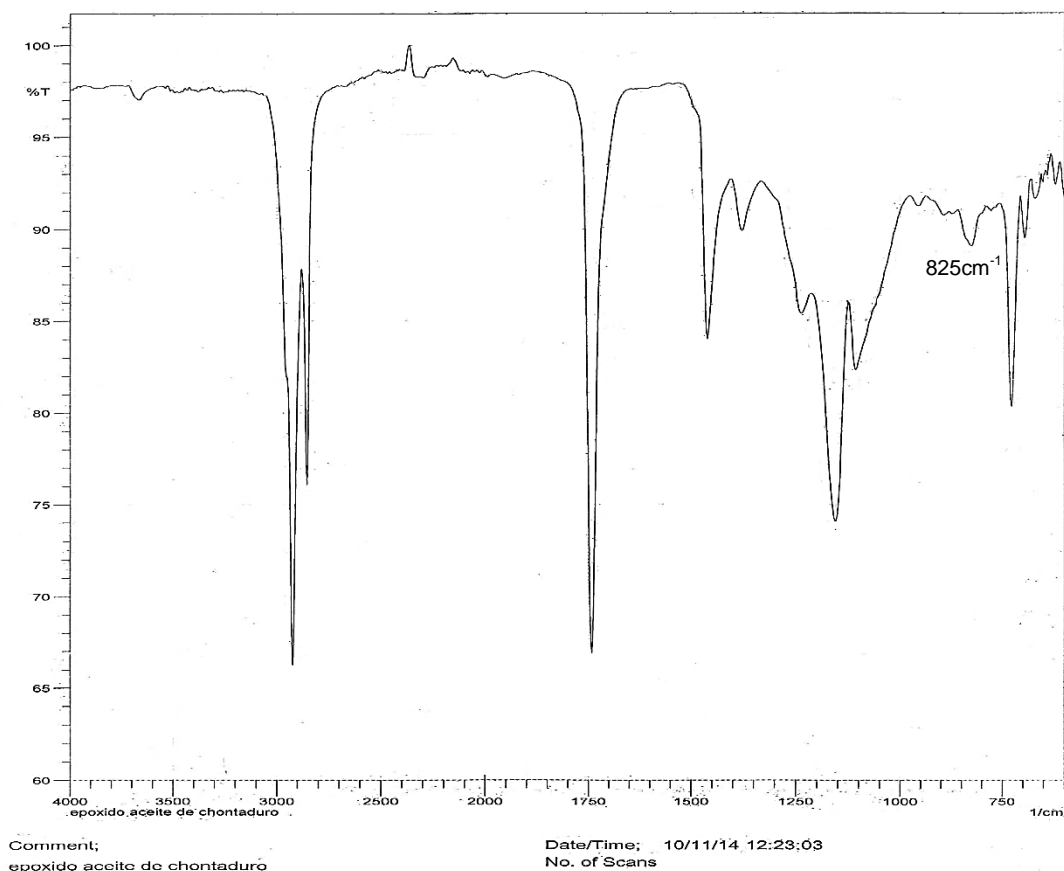


**Figura 3.** Espectro infrarrojo del Aceite de Chontaduro.

Al analizar el espectro de infrarrojo del aceite de chontaduro (figura 3), se observa una banda a  $3080\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la deformación axial en el enlace C-H correspondiente a un carbono con hibridación  $sp^2$ ; en el espectro también se observan dos banda intensas a  $2932\text{ cm}^{-1}$  y  $2852\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones de tensión simétrica y asimétrica, respectivamente, de enlaces C-H con hibridación  $sp^3$  y otra banda alrededor de  $727\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la deformación de balanceo de grupos metileno. Por otro lado, a  $1740\text{ cm}^{-1}$  aparece la elongación correspondiente a los carbonilos (-C=O) presentes en los enlaces tipo éster del triglicérido, esta banda se complementa con las bandas observadas a  $1230\text{ cm}^{-1}$  y  $1157\text{ cm}^{-1}$  las cuales hacen referencia a las vibraciones del enlace C-O-C del grupo éster (Zuluaga *et al*, 2000; Nicolau *et al*, 2012; Nicolau *et al*, 2010).

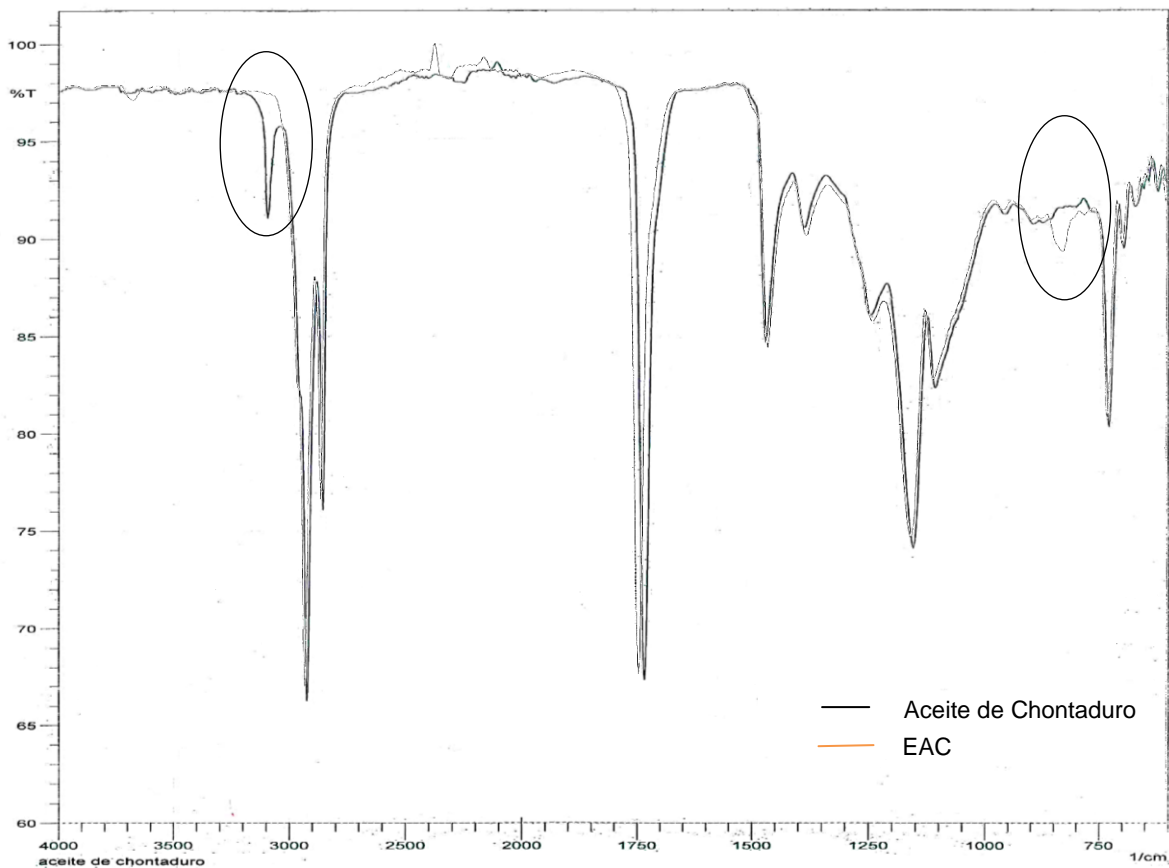


El aceite de chontaduro se hizo reaccionar con ácido performico con el fin de generar el grupo epóxido en las insaturaciones presentes en el aceite. El producto de esta reacción fue purificado y concentrado por medio de un rotaevaporador, obteniendo un líquido viscoso que fue utilizado en la reacción de polimerización. Este líquido viscoso fue analizado por espectroscopia IR con el fin de evidenciar si la reacción de epoxidación había sido exitosa. El espectro del EAC se puede evidenciar en el figura 4.



**Figura 4.** Espectro infrarrojo del Epóxido del aceite de chontaduro.

Al analizar el espectro de infrarrojo del epóxido del aceite de chontaduro, se puede observar la desaparición de la banda a  $3080\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la deformación axial en el enlace C-H de un carbono con hibridación  $sp^2$ , esto demuestra que el producto de la epoxidación no presenta dobles enlaces. La segunda banda importante es la que aparece a  $825\text{ cm}^{-1}$  y corresponde a los anillos oxirano (Martini et al, 2009). Con esto se comprueba que la reacción de epoxidación fue exitosa, dado que las insaturaciones se transformaron en anillos oxiranos. Es importante establecer que no se observó ninguna banda ancha por encima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , la cual podría hacer referencia a la apertura de los anillos oxirano y obtención de grupos hidroxilo. En la figura 5 se comparan los espectros del Aceite de chontaduro y de su epóxido para evidenciar con mayor claridad las diferencias.

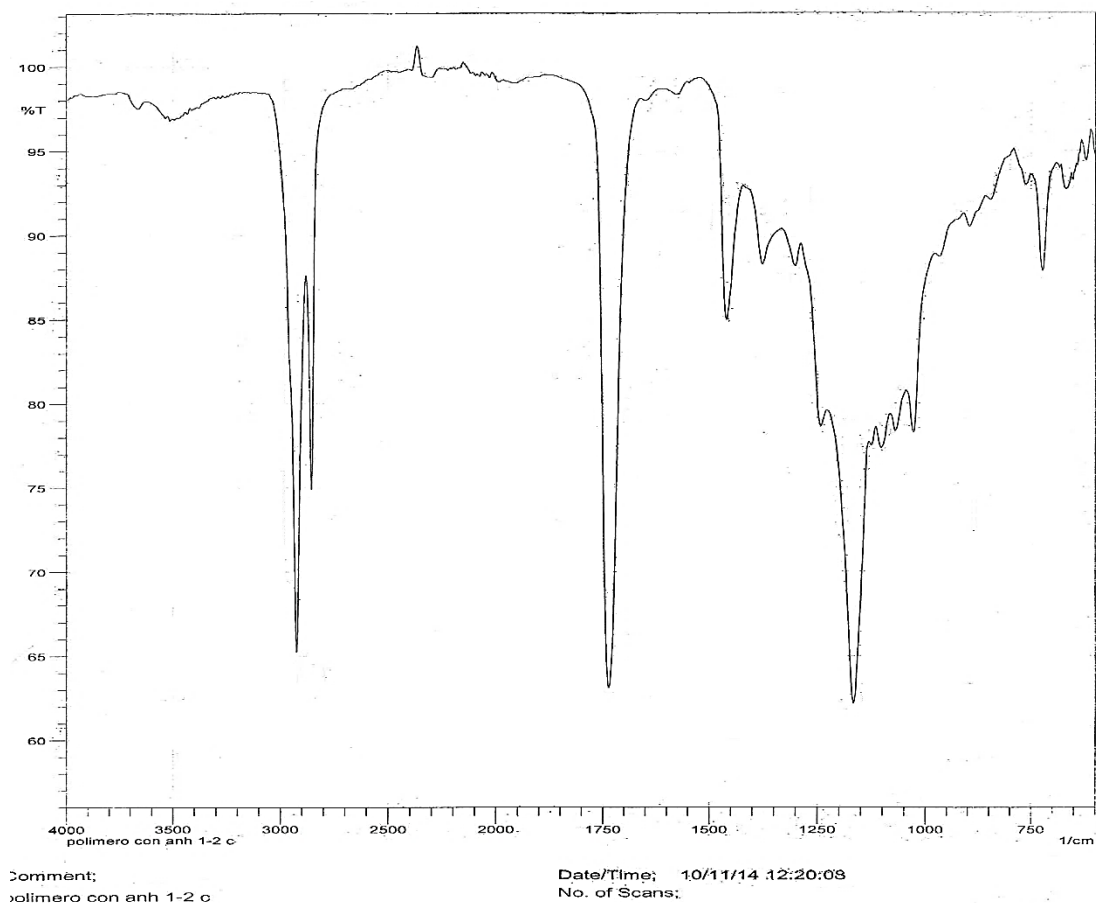


**Figura 5.** Comparación Espectro infrarrojo del aceite de chontaduro y Espectro infrarrojo del epóxido del aceite de chontaduro.

El producto de epoxidación del aceite de chontaduro se utilizó en la reacción de curado con un anhídrido dicarboxílico (anhídrido 1,2-ciclohexnaodicabroxílico o anhídrido maleico), utilizando como iniciador 4-Dimetilaminopiridina. Los materiales obtenidos también fueron analizados por medio de espectroscopia infrarroja.

En la figura 6 se presenta el espectro FTIR del material curado con ACH y se observa la desaparición de la banda a  $825\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los anillos oxirano (figura 5). Esto concuerda con lo planteado en la síntesis, dado que el curado del epóxido se da por medio de la apertura de este anillo y la formación de grupos ésteres con el entrecruzante. También es importante destacar dos zonas del espectro, la primera es en la región por encima de  $3000\text{cm}^{-1}$  donde se ve la aparición de una pequeña banda gruesa la cual hace referencia a vibraciones de tensión del enlace O-H. Esta banda indica que algunos de los grupos oxiranos que se abrieron durante la reacción, no reaccionaron con el agente entrecruzante, convirtiéndose en grupos hidroxilo. La segunda región que es importante señalar es la región comprendida entre  $1300\text{cm}^{-1}$  y  $1100\text{cm}^{-1}$ , en esta región se puede observar un cambio en las bandas que habían presentes en los anteriores

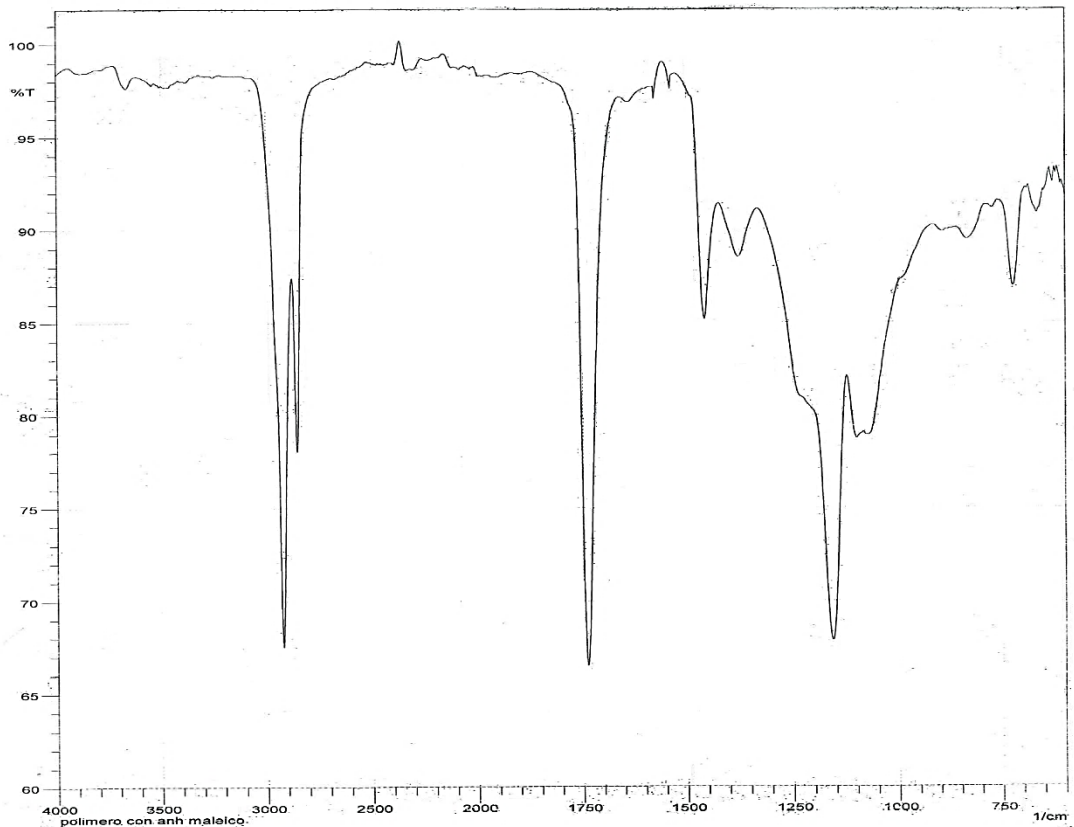
espectros, esto se debe a que en la reacción de curado se forman nuevos grupos éster y por tal razón se observa un aumento de su intensidad. Es importante destacar que esta zona es muy importante al realizar el análisis de ésteres, poliésteres y oligoésteres, ya que indican que la reacción se llevó a cabo formando grupos ésteres (Reiznautt *et al*, 2009). En este espectro en particular no se ve la aparición de estas bandas puesto que desde el material de partida existen este tipo de grupos, pero si se observa variaciones de intensidad y forma de las bandas, lo cual sugiere que se llevó a cabo la formación de nuevos grupos ésteres.



**Figura 6.** Espectro infrarrojo del material obtenido del curado del EAC con ACH.

Por último, en la figura 7 se presenta el espectro FT-IR del material curado con AM y se observan los mismos cambios que se destacaron en la figura 6, la aparición de una pequeña banda gruesa por encima de  $3000\text{cm}^{-1}$  la cual hace referencia a vibraciones de tensión del enlace O-H, y la modificación de las bandas entre  $1300\text{cm}^{-1}$  y  $1100\text{cm}^{-1}$ , debido a que en la reacción de curado se forman nuevos grupos éster y esto afecta las señales que aparecen en esta región. Sin embargo, es importante anotar que se observa una banda en  $825\text{cm}^{-1}$  la cual corresponde a la vibración de los grupos oxirano, esto indica que la reacción de curado no se dio por completo y aún hay grupos que podrían

reaccionar. Este resultado se puede relacionar con la apariencia del material obtenido, dado que era el material más frágil y que requería más tiempo de curado para obtener un material reticulado.



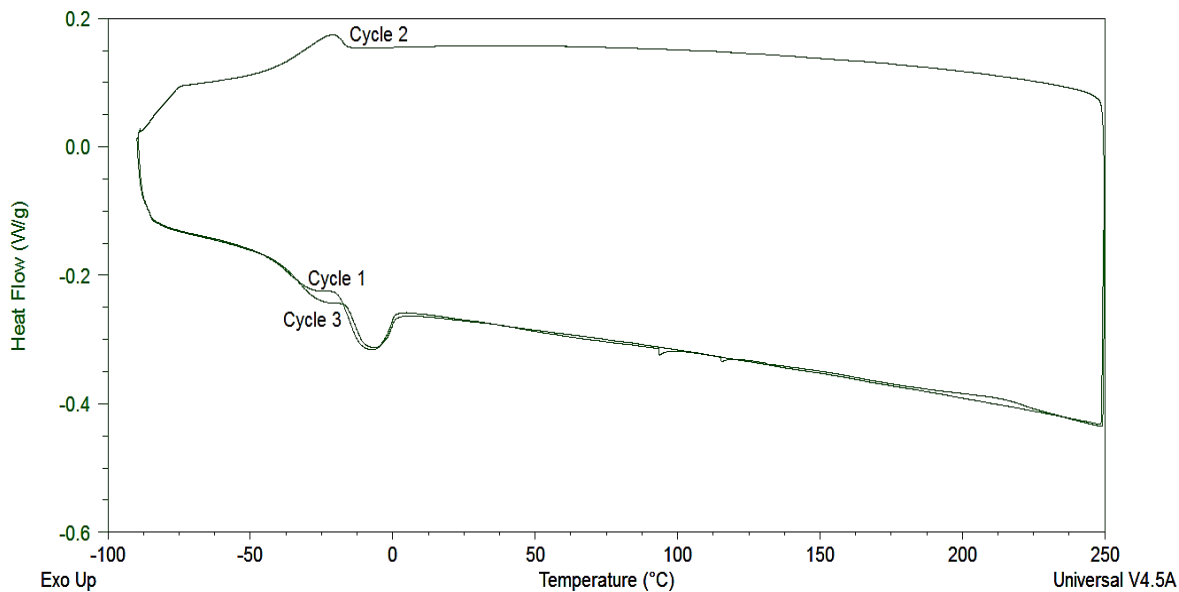
**Figura 7.** Espectro infrarrojo del material obtenido del curado del EAC con AM.

Por último es importante también mencionar que en la figura 7 no se observa ninguna banda correspondiente a vibraciones de enlace C-H de carbonos con hibridación  $sp^2$ , y el AM en su estructura presenta un doble enlace. Esto puede deberse a que su distribución y cantidad en comparación a los otros grupos funcionales no es tan alta, y adicionalmente puede confirmar que este anhídrido no reacciono como se esperaba y llevo a cabo reacciones por su doble enlace con el triglicérido formando los productos y subproductos de la ene-reacción. Es importante destacar que esta conclusión puede ser apresurada, por tal razón para confirmar que la ene-reacción se desarrolló durante el curado del EAC con el AM, se propone antes de realizar el curado de la reacción proteger el doble enlace del anhídrido y posterior a esto llevar a cabo la reacción de curado, observando las propiedades del material obtenido y los resultados de las pruebas de caracterización. Otra forma de confirmar la ene-reaccion puede ser por medio de HPLC acoplado a una técnica espectral que permita elucidar las diferentes fracciones presentes en el medio de reacción ates de que el curado del material se realice por completo.

### 5.3. Caracterización térmica de los materiales

Luego de llevar a cabo la síntesis y caracterización estructural de los materiales obtenidos, se llevó a cabo el análisis térmico para determinar las propiedades térmicas de los mismos. El análisis se realizó sobre los tres materiales obtenidos con el fin de comparar no solo el efecto del agente entrecruzante, sino también el efecto de la proporción de entrecruzamiento.

El análisis térmico de estos materiales se llevó a cabo mediante tres barridos de temperatura, con el fin de obtener en el tercer barrido solo transiciones propias del material (temperatura de transición vítrea o temperatura de fusión cristalina) y no transiciones correspondientes al curado del material o a la pérdida de solventes, las cuales, de hallarse, se presentarían en el primer ciclo de calentamiento (Cowie et al, 2007). Sin embargo, es importante establecer que en los dos primeros ciclos (primer ciclo de calentamiento y ciclo de enfriamiento) también se pueden observar transiciones propias del material, como por ejemplo, transiciones de cristalización en el ciclo de enfriamiento (Mano, 2003). A continuación se presenta el termograma para el material obtenido del curado entre el EAC y el ACH en una proporción al 100%.

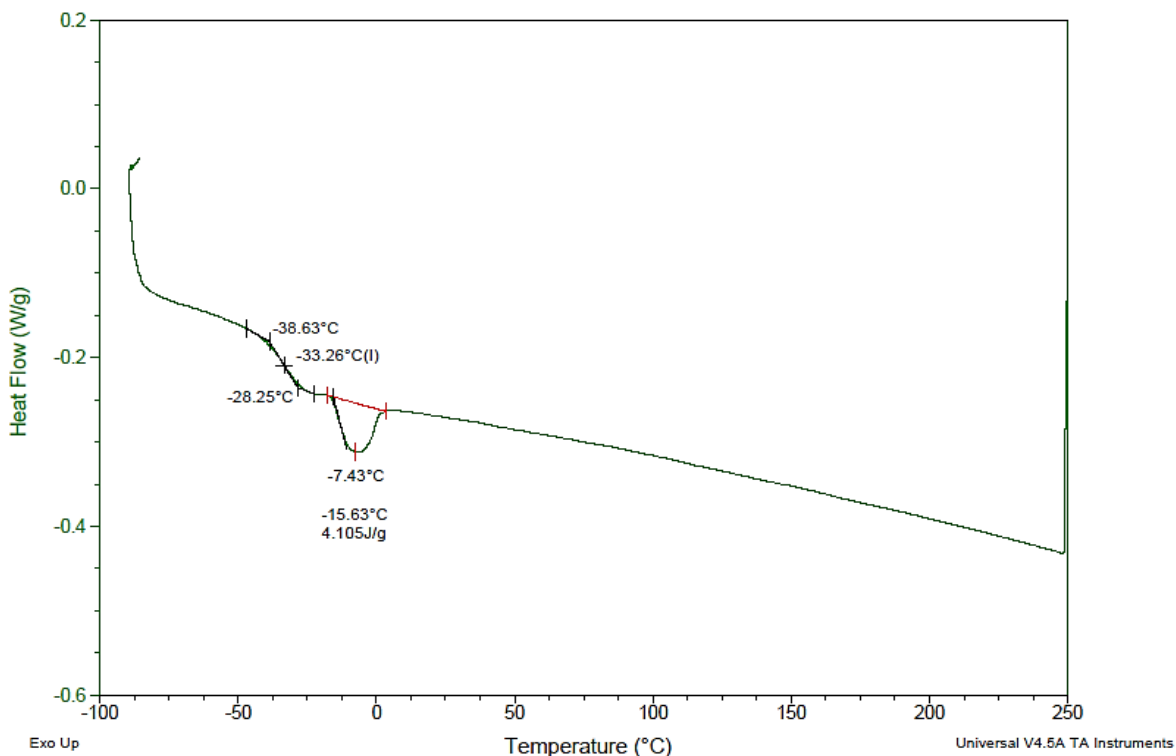


**Figura 8.** Termograma de DSC para el material obtenido del curado del EAC con 100% ACH.

En el termograma se puede observar que el primer y el tercer ciclo no presentan una gran diferencia en cuanto a las transiciones que se muestran. Por otro lado, en el ciclo dos se observa la presencia de un pico exotérmico, el cual hace referencia a la temperatura de cristalización de los cristalitas que en el primer ciclo se fundieron. Este pico se relaciona con el pico correspondiente en la temperatura de fusión en los ciclos de calentamiento, dado a que las entalpías de estos son

muy similares (entalpía de cristalización: 4.170J/g y la entalpía de fusión: 4.105J/g). Es importante destacar que en el termograma también se puede evidenciar que el material obtenido del curado del EAC con 100% ACH, presentaba desde su síntesis una fracción cristalina y es por esto que en el primer ciclo se observa un pico correspondiente a la temperatura de fusión cristalina del material. Esto es importante de mencionar, dado que en muchos materiales los cristalitas se forman luego del reordenamiento estructural que sufre la matriz en el primer calentamiento (Mano, 2003). Este comportamiento fue similar en los otros materiales (Ver termogramas con los resultados de los tres ciclos en el numeral 10.3 de la sección de Anexos).

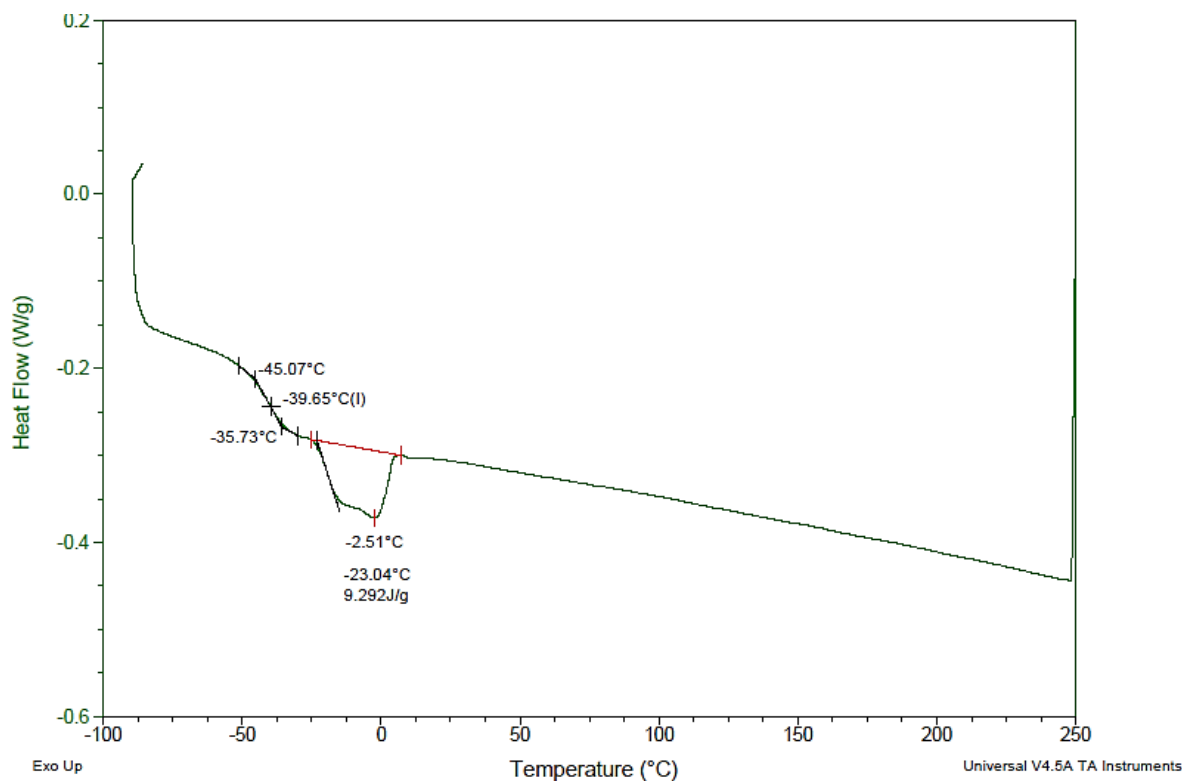
En la figura 9 se presenta el tercer barrido del termograma obtenido por DSC para el material producido del curado entre el EAC y el anhídrido ACH en una proporción al 100%. En la figura se observan dos transiciones térmicas, la primera a  $-33.26^{\circ}\text{C}$  correspondiente a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), por debajo de esta temperatura el material se comporta como un sólido rígido, sin embargo por encima de ésta, sus cadenas poliméricas adquieren movimientos locales y el material gana elasticidad (Mano, 2003). La segunda transición se observa a  $-7.43^{\circ}\text{C}$  debida a una transición endotérmica correspondiente a la temperatura de fusión cristalina (Reiznautt et al, 2009).



**Figura 9.** Termograma DSC para el material obtenido del curado del EAC con 100% ACH.

Por otro lado, en la figura 10 se observa el termograma obtenido por DSC para el material obtenido del curado entre el EAC y el ACH en una proporción al 75%. En

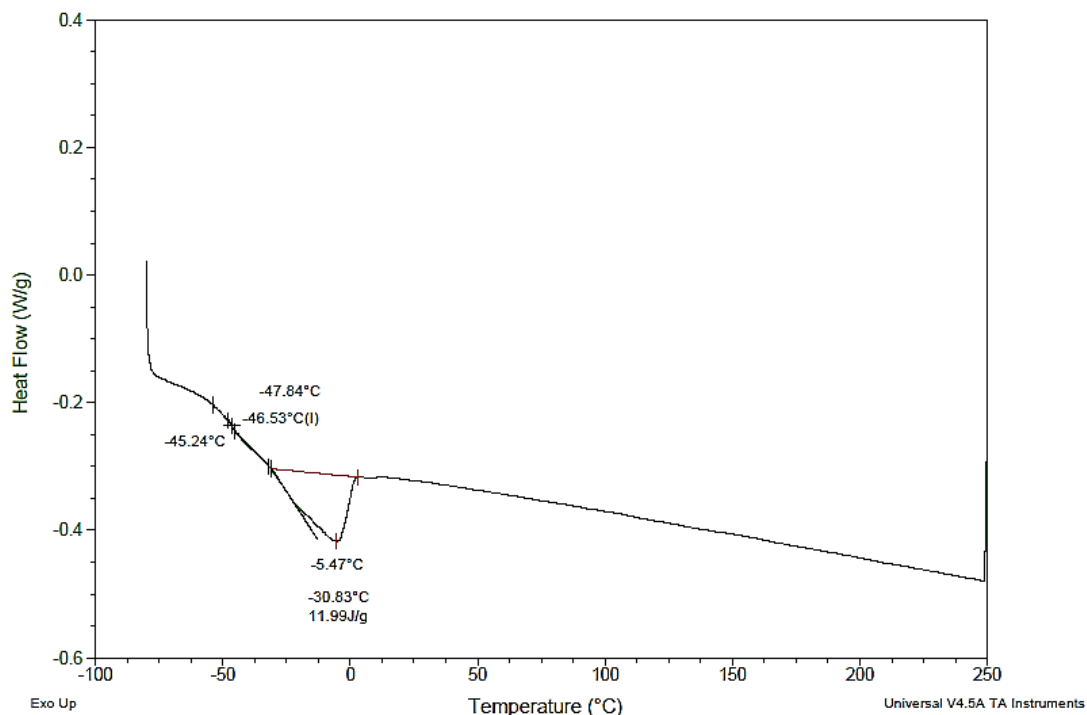
este termograma también se pueden apreciar dos transiciones térmicas, la primera aproximadamente a  $-39.65^{\circ}\text{C}$  correspondiente a la  $T_g$  del material, y la segunda a  $-2.51^{\circ}\text{C}$  debida a una transición endotérmica correspondiente a la temperatura de fusión cristalina (Reiznautt et al, 2009).



**Figura 10.** Termograma de DSC para el material obtenido del curado del EAC con 75% ACH.

Al comparar estos dos materiales (los cuales en su síntesis solamente se diferencian en la proporción de agente entrecruzante) se puede observar una variación en la  $T_g$ , la cual es de esperarse, dado que los materiales que se encuentran más entrecruzados presentan una movilidad reducida en comparación con los materiales menos entrecruzados y esto aumenta la  $T_g$  (Cowie et al, 2007).

Por último, en la figura 11 se observa el termograma obtenido por DSC para el material producido del curado entre el EAC y el AM en una proporción al 100%. En este termograma se pueden apreciar dos transiciones térmicas, la primera a  $-46.53^{\circ}\text{C}$  corresponde a la  $T_g$  del material, y la segunda a  $-5.47^{\circ}\text{C}$  debida a una transición endotérmica correspondiente a la temperatura de fusión cristalina (Reiznautt et al, 2009).



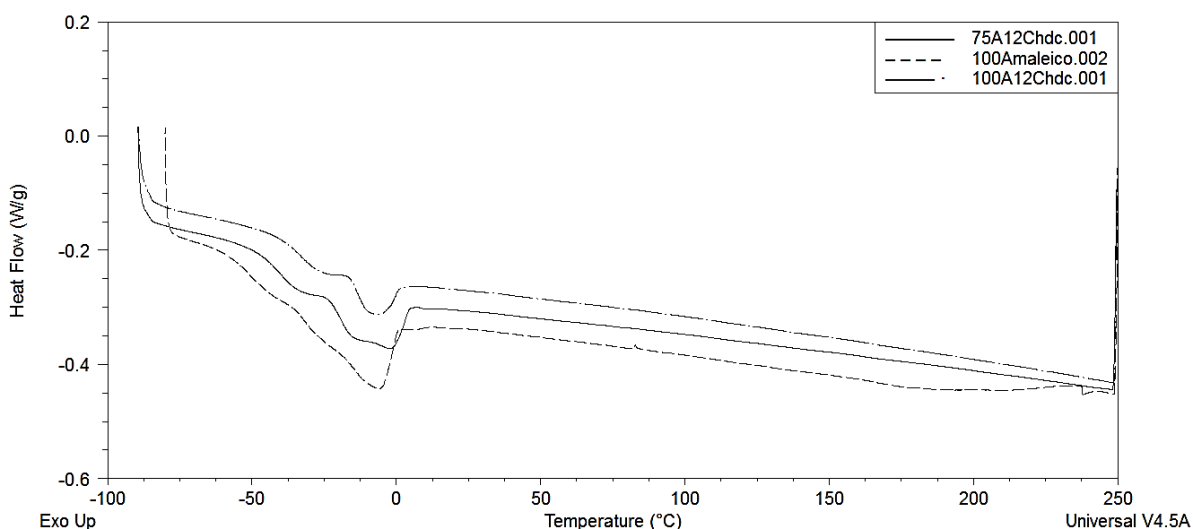
**Figura 11.** Termograma de DSC para el material obtenido del curado del EAC con 100% AM.

Al comparar los tres materiales se puede observar una diferencia muy pequeña en las transiciones térmicas, debido a la similitud estructural entre los dos anhídridos empleados. Como ya se mencionó, al comparar los termogramas (figura 9 y 10) obtenidos del análisis de los materiales producidos por el curado del EAC con ACH, en ambas proporciones, se observan leves diferencias en las transiciones, las cuales se atribuyen a las diferencias entre el entrecruzamiento de ambos materiales. Por otro lado al comparar estos termogramas mencionados con el termograma del material obtenido del curado del EAC con AM, tampoco se observa una gran diferencia entre el tipo de transiciones presentes, esto debido a que la diferencia entre ambos anhídridos es muy pequeña y por tal motivo no se espera una diferencia muy marcada en las transiciones térmicas. Esto se corrobora fácilmente en la figura 12, en donde se comparan los tres termogramas en una sola imagen y en la tabla 6 donde se presentan los valores de las transiciones para cada uno de los materiales.

**Tabla 6.** Transiciones térmicas para los materiales sintetizados.

Material curado con	Tg	Tc		Tf	
		Temperatura	Entalpia	Temperatura	Entalpia
100% ACH	-33.26°C	-21.73°C	4.170J/g	-7.43°C	4.105J/g
75% ACH	-39.65°C	-12.45°C	9.248J/g	-2.51°C	9.292J/g
100% AM	-46.53°C	-12.17°C	12.59J/g	-5.47°C	11.99J/g





**Figura 12.** Comparación termogramas de los materiales obtenido del curado del EAC con ACH y AM.

En la figura 12 y en la tabla 6 se pueden observar Tgs diferentes para los tres materiales, destacando que el material obtenido del curado con AM presenta una Tg menor que los materiales obtenidos del curado con el ACH. Esto se puede explicar al considerar que este material presenta un menor entrecruzamiento que los materiales obtenidos del curado con ACH, lo cual hace que este material presente menos restricción en la movilidad sus cadenas que el material con ACH y por tanto tenga una temperatura de transición vítrea menor.

Para llegar a esta deducción se debe tener en cuenta las observaciones anteriormente planteadas en el presente proyecto. Por un lado en la síntesis de los materiales se observó como este material requirió más tiempo de curado para obtener una apariencia reticulada que los otros materiales. En los espectros infrarrojos se puede observar como el material obtenido del curado con AM no presento un curado completo y aun presenta grupos oxirano en su estructura (ver figura 7), a diferencia del material obtenido del curado con ACH que presento un mayor curado pues no se observa en el espectro infrarrojo la presencia de anillos oxirano (ver figura 6). Por otro lado, en los termogramas se ve como el material obtenido del curado con AM presenta una menor temperatura de transición vítrea, seguido por el material obtenido en la reacción de curado del EAC con 75% de ACH y con el 100% de ACH.

#### 5.4. Capacidad de hinchamiento de los materiales obtenidos

Se realizaron pruebas piloto para elegir los solventes en los cuales los materiales podrían presentar un hinchamiento potencial. Esta prueba se realizó en nueve solventes diferentes y gasolina.

En la tabla 7 se muestran los resultados de las pruebas piloto para cada uno de los materiales en cada uno de los solventes evaluados. El grado de hinchamiento,  $W$ , a diferentes tiempos viene definido por la siguiente expresión (Katime *et al*, 2001):

$$W = \frac{m - m_0}{m} \quad \text{Ecuación I}$$

Donde  $m$  y  $m_0$  corresponden al peso del organogel y del xerogel, respectivamente, es decir al material hinchado en el solvente orgánico y al material seco (Katime *et al*, 2001).

**Tabla 7.** Resultados prueba de hinchamiento preliminar de cada material obtenido en nueve solventes diferentes y gasolina.

Solvente	Grado de hinchamiento		
	XACH100	XACH75	XAM100
Agua	1,0672	1,4079	6,0946
Etanol	19,4005	16,4842	11,8865
Tolueno	71,8641	79,4559	64,8594
Acetona	41,5565	43,8998	3,3708
Cloroformo	84,8731	88,9528	81,9737
Ciclohexano	44,4415	50,3944	48,8462
heptano	30,9019	46,5315	0,5300
Diclorometano	82,3608	88,5753	80,1803
hexano	15,7692	18,2938	5,3398
Gasolina	56,6667	64,5478	69,7208

En estos resultados preliminares se puede observar como los materiales presentan una afinidad por solventes apolares, lo cual es de esperarse debido a la estructura de la matriz, donde priman los enlaces poco polares. Sin embargo, se puede observar que en solventes muy apolares, como el hexano y el heptano, los materiales no presentan un buen hinchamiento, esto debido a que la matriz dentro de su estructura presenta grupos funcionales tipo éster lo cuales le confieren cierta polaridad a la estructura. En síntesis, se puede observar de manera preliminar como los materiales presentan una afinidad por solventes con características apolares, pero con cierto grado de polaridad.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, los hinchamientos se llevaron a cabo en tolueno, cloroformo, gasolina, ciclohexano y acetona. En este punto es importante mencionar que no se incluyó el diclorometano dentro de la cinética de hinchamiento debido a su similitud estructural con el cloroformo.

Las cinéticas de los materiales obtenidos se realizaron conforme a lo mencionado en la metodología, cada material se analizó por triplicado en cada uno de los solventes elegidos y el control de peso se realizó durante los tiempos establecidos. Durante este análisis se observó que los materiales aumentaban su tamaño cuando se hinchaban y se tornaban un poco más claros (imagen 2).



**Imagen 3.** Estado xerogel (izquierda) y estado hinchado en tolueno (derecha) del material obtenido del curado del EAC con 100% del ACH.

Durante cada una de las cinéticas de hinchamiento se observó como cada uno de los materiales obtenidos del curado del EAC en cualquiera de las proporciones de ACH al hincharse aumentaban su tamaño y se hacían más transparentes, aunque en ningún momento estos materiales se deformaban. Por otro lado, los materiales obtenidos del curado con AM se fracturaban al hincharse en los solventes (imagen 3), por esta razón solamente se estudiaron las propiedades de hinchamiento para los materiales obtenidos del curado con ACH y no del tercer material (XAM100). Una posible explicación para la fractura de estos materiales es el bajo entrecruzamiento que se presenta en la cadena y que ya se ha mencionado en el presente trabajo.



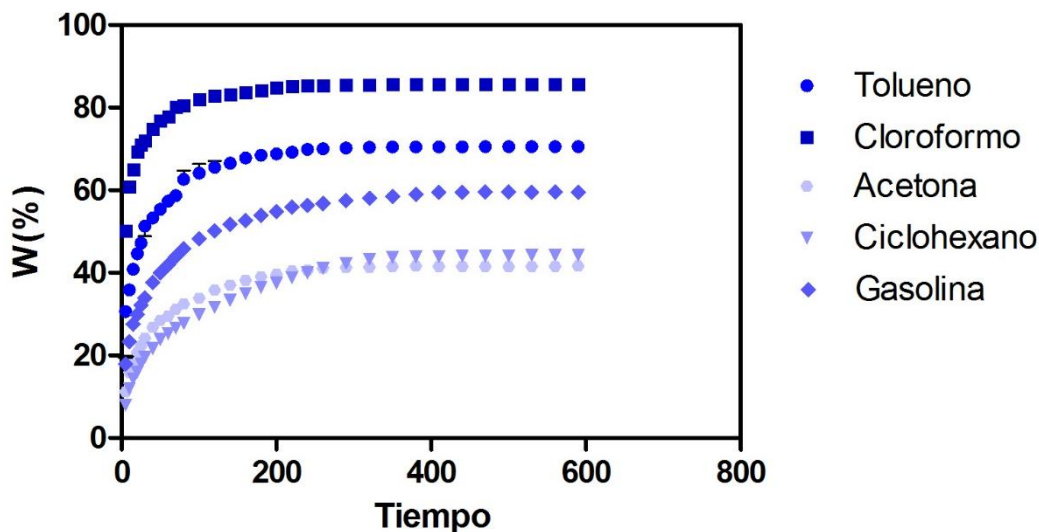
**Imagen 4.** Fractura de los materiales obtenidos del curado del EAC con AM en el proceso de hinchamiento en Tolueno (derecha) y cloroformo (izquierda).

Con el fin de caracterizar y comparar la capacidad de hinchamiento de cada material en los diferentes solventes evaluados, se determinó el grado de hinchamiento a cada tiempo,  $W$  (%), y el contenido de solvente en el gel ( $H$ ), otra forma de representar la cantidad de solvente retenido dentro de los materiales. Estos dos parámetros se determinaron para las cinéticas en cada uno de los materiales, el  $W$  (%) se determinó de acuerdo a lo planteado anteriormente y el contenido de solvente  $H$  (%) se determinó partiendo de la siguiente expresión (Katime et al, 2001):

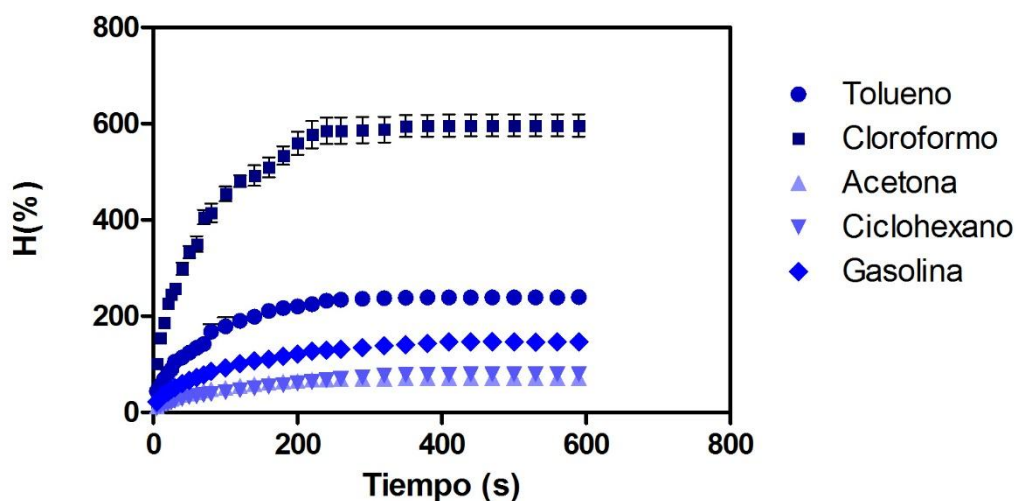
$$H = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{Ecuación II}$$

Donde como ya se había mencionado,  $m$  y  $m_0$  corresponden al peso del organogel y del xerogel, respectivamente, es decir al material hinchado en el solvente orgánico y al material seco.

Al obtener el grado de hinchamiento,  $W$  (%), y el contenido de solvente,  $H$  (%), para cada tiempo, se graficaron cada una de estas propiedades con respecto al tiempo con el fin de observar el comportamiento de los materiales en cada uno de los solventes. En la gráfica 2 y 3 se muestran  $W$  (%) y  $H$  (%) en función del tiempo del material obtenido del curado del EAC con 100% ACH. Es importante mencionar que en todas las gráficas presentadas a continuación se encuentran las barras de error, pero en algunos puntos es más pequeña que el símbolo que representa el punto.



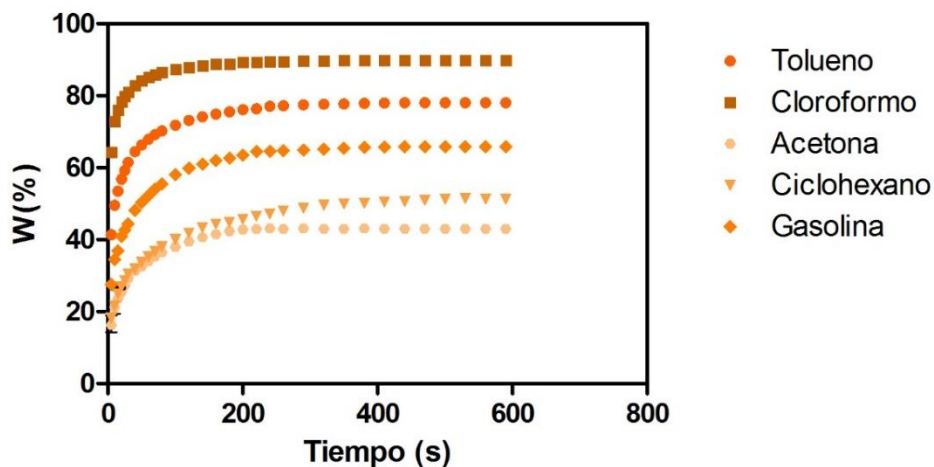
**Grafica 2.** Grado de hinchamiento  $W$  (%) en función del tiempo para los materiales obtenidos del curado del EAC con 100% de ACH.



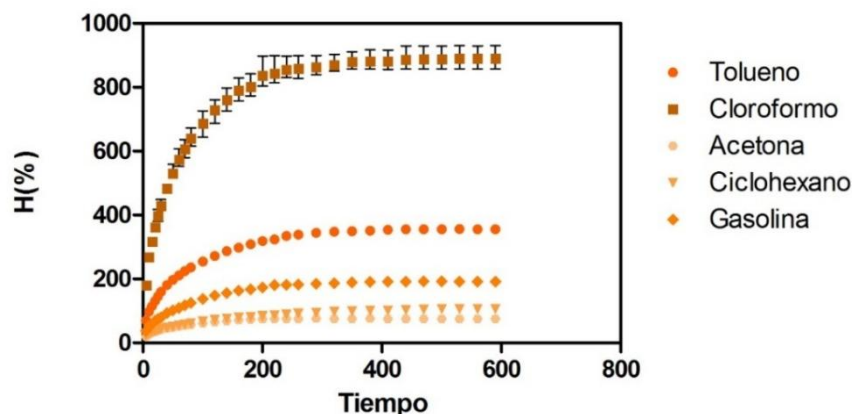
**Gráfica 3.** Contenido de solvente H (%) en función del tiempo para los materiales obtenidos del curado del EAC con 100% de ACH.

En ambas graficas se puede observar como los materiales presentan una mayor capacidad de hinchamiento (W (%) y H (%)) en cloroformo, seguido del tolueno y de la gasolina, y por otro lado, los dos solventes en los que el material presenta una menor capacidad de hinchamiento es en ciclohexano y acetona.

Por otro lado, en las gráficas 2 y 3 se muestran W (%) y H (%) en función del tiempo del material obtenido del curado del EAC con 75% ACH.



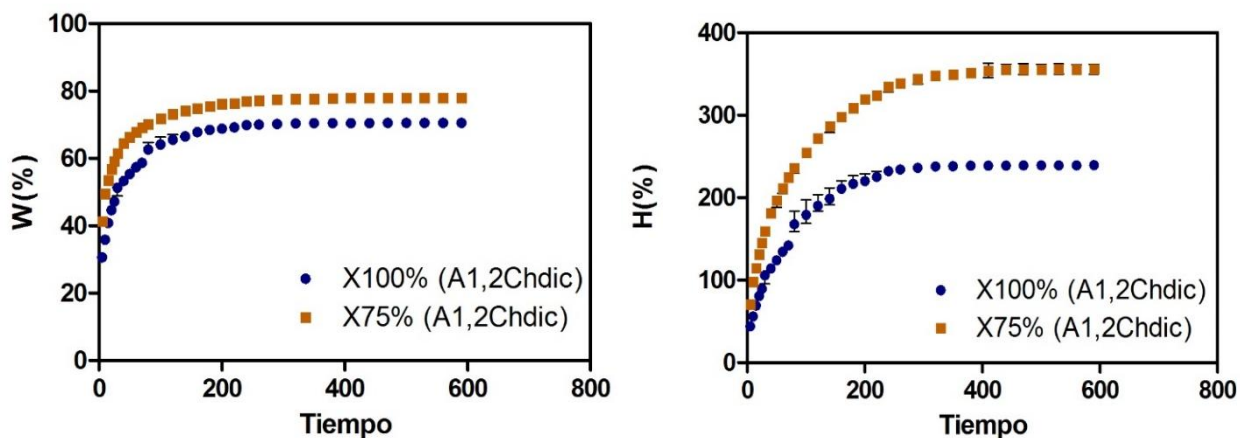
**Gráfica 4.** Grado de hinchamiento W (%) en función del tiempo para los materiales obtenidos del curado del EAC con 75% de ACH.



**Gráfica 5.** Contenido de solvente H (%) en función del tiempo para los materiales obtenidos del curado del EAC con 75% de ACH.

En estas graficas también se puede observar la misma tendencia que se observó para el material obtenido del curado con el anhídrido al 100%, dado que los materiales presentan una mayor capacidad de hinchamiento en cloroformo, seguido del tolueno y de la gasolina, y los dos solventes en los que el material presenta una menor capacidad de hinchamiento es en ciclohexano y en acetona.

Por otro lado, si se comparan las capacidades de hinchamiento de ambos materiales en un mismo solvente, se puede observar como el material que se encuentra más entrecruzado presenta una menor capacidad de hinchamiento y un menor contenido de solvente en comparación con el material que se encuentra menos entrecruzado. A continuación en la gráfica 6 se puede evidenciar esta comparación en tolueno. También es importante mencionar que en todos los solventes se presenta este comportamiento, y en la sección 10.4 de anexos se muestran las gráficas que comparan ambos material en los otros solventes.



**Gráfica 6.** Grado de hinchamiento W (%) y Contenido de solvente H (%) en función del tiempo para los materiales obtenidos del curado del EAC con 100% y 75% de ACH en tolueno.

Una vez obtenido el grado de hinchamiento de los organogeles, se determinó el orden en la cinética de hinchamiento de estos materiales para poder establecer que fenómenos controlan este proceso. En una cinética de primer orden, la velocidad de hinchamiento a cualquier tiempo (t) es directamente proporcional a la capacidad de hinchamiento, antes de alcanzar un valor máximo o de equilibrio ( $W_{\infty}$ ). (Katime *et al*, 2001) Por lo tanto, para una cinética de primer orden, la velocidad de hinchamiento ( $dw/dt$ ) es directamente proporcional a la capacidad máxima de hinchamiento, es decir:

$$\frac{dW}{dt} = K(W_{\infty} - W) \quad \text{Ecuación III}$$

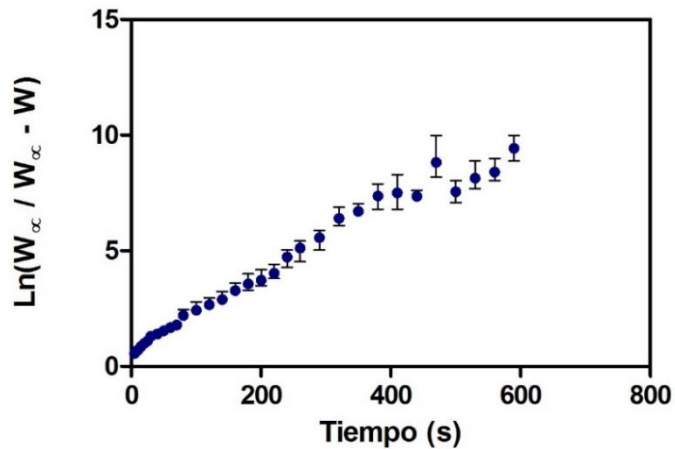
Realizando la respectiva separación de variables y posterior integración de la Ecuación 3 se obtiene una expresión (Ecuación IV) muy similar a la establecida por la ley de Fick para el hinchamiento por difusión de películas unidimensionales (Ecuación V), en donde D es el coeficiente de difusión del solvente y h es el espesor de la pastilla. Esta ley supone que el coeficiente de difusión del solvente, D, y el espesor de la pastilla, h, permanecen constantes durante el hinchamiento. Considerando tiempos largos de hinchamiento (Katime *et al*, 2001).

$$\ln \frac{W_{\infty}}{W_{\infty} - W} = Kt \quad \text{Ecuación IV}$$

$$\ln \frac{W_{\infty}}{W_{\infty} - W} \cong \frac{\pi^2 Dt}{h^2} \quad \text{Ecuación V}$$

Si se compara las dos ecuaciones IV y V se puede establecer que si los materiales tuviesen un hinchamiento que se ajustara a una cinética de primer orden la constante de proporcionalidad de la ecuación IV sería igual a  $\frac{\pi^2 D}{h^2}$ ; debido a que el espesor y el coeficiente de difusión serian constantes (Katime *et al*, 2001).

La gráfica de  $\ln \frac{W_{\infty}}{W_{\infty} - W}$  en función del tiempo para cada material en cada solvente, permite establecer si existe una correlación lineal y a partir de ello deducir que los materiales tienen una cinética de hinchamiento que se ajusta a una cinética de primer orden (Katime *et al*, 2001).



**Gráfica 7.** Representación del hinchamiento del material obtenido del curado del EAC con 100% de ACH en tolueno, de acuerdo a una cinética de primer orden.

En la gráfica 7 se observa la representación del hinchamiento del material obtenido del curado con 100% de ACH, de acuerdo a una cinética de primer orden. En esta grafica se puede observar como la pendiente resultante no es constante, lo cual implica que el espesor y el coeficiente de difusión no son constantes, tal y como lo plantearía la cinética de primer orden. Es importante señalar que ambos materiales en todos los solventes presentaron un comportamiento similar y en la sección 10.4 de anexos se muestran las gráficas que comprueban esto.

A partir de los resultados anteriores se concluyó que el hinchamiento de los materiales en diferentes solventes no responde a una cinética de primer orden. Se pasó a determinar si la cinética de hinchamiento de los organogeles en cada uno de los solventes respondía a una cinética de segundo orden. En este caso, la velocidad de hinchamiento ( $dW/dt$ ) es directamente proporcional al cuadrado de la capacidad de hinchamiento del material, esta expresión viene expresada por la ecuación VI (Katime *et al*, 2001).

$$\frac{dW}{dt} = K(W_{\infty} - W)^2 \quad \text{Ecuación VI}$$

Realizando la respectiva separación de variables y posterior integración de la Ecuación VI se obtiene la ecuación VII, la cual se puede dividir por la expresión  $K W_{\infty}^2$  para obtener una ecuación lineal (Ecuación VIII) (Katime *et al*, 2001).

$$W = \frac{K W_{\infty}^2 t}{1 + K W_{\infty}^2 t} \quad \text{Ecuación VII}$$

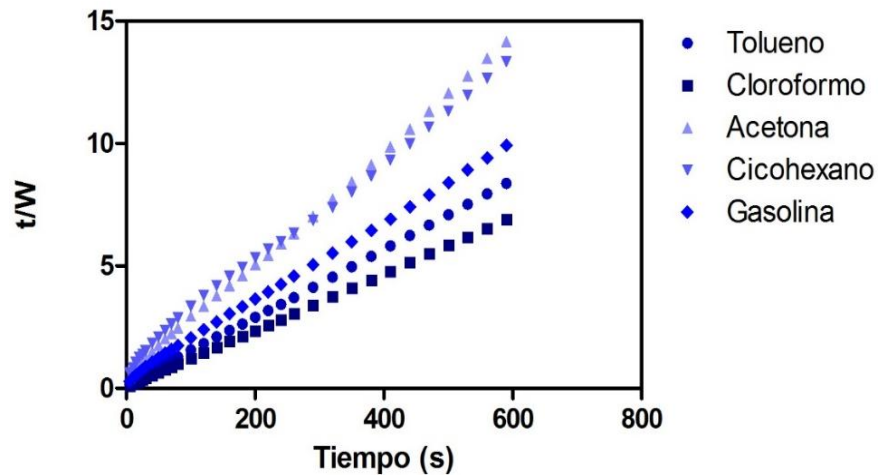
$$\frac{t}{W} = \frac{1}{K W_{\infty}^2} + \frac{1}{W_{\infty}} t \quad \text{Ecuación VIII}$$



Si se supone que  $A = 1/KW_{\infty}^2$  y  $B = 1/W_{\infty}$  la Ecuación VIII se transforma en:

$$\frac{t}{W} = A + Bt \quad \text{Ecuación IX}$$

De acuerdo a lo anterior, mediante la gráfica  $t/W$  en función del tiempo para cada xerogel en cada uno de los solventes utilizados, se puede establecer si la cinética de hinchamiento de las redes poliméricas es de segundo orden, ya que se esperaría obtener una línea recta (Katime *et al*, 2001).



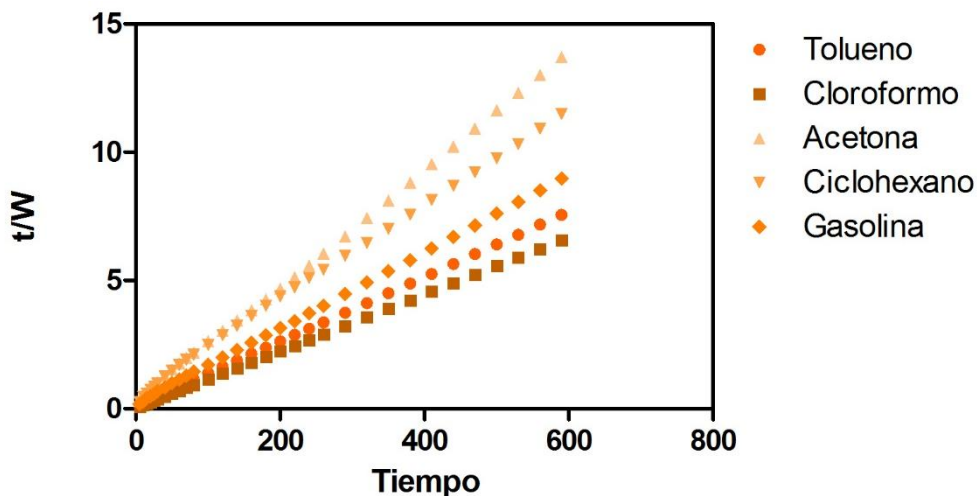
**Grafica 8.** Representación del hinchamiento del material obtenido del curado del EAC con 100% de ACH en todos los solventes, de acuerdo a una cinética de segundo orden.

Como se puede observar en la gráfica VIII, las isothermas resultantes del hinchamiento del material obtenido del curado del EAC con 100% de ACH en cada uno de los solventes, presenta un comportamiento lineal, permitiendo concluir que los materiales presentan un hinchamiento que se ajusta a una cinética de segundo orden. Esto es comprobado con la información obtenida en el coeficiente de correlación determinado durante la regresión lineal (ver tabla8).

**Tabla 8.** Resultados de la regresión lineal de la gráfica 8.

Solvente	Pendiente		Intercepto		Coeficiente de correlación lineal
	Valor	Error	Valor	Error	
Acetona	0.0229	5.86 E-05	0.5113	0.0168	0.9994
Ciclohexano	0.0207	1.16 E-4	0.9974	0.0336	0.9972
Cloroformo	0.0115	1.11 E-05	0.0589	0.0032	1.0000
Gasolina	0.0161	4.21 E-05	0.3952	0.0122	0.9995
Tolueno	0.0138	2.12 E-05	0.1621	0.0061	0.9998

Es importante establecer que este mismo comportamiento se observa para el hinchamiento del material obtenido del curado con 75% de ACH en cada uno de los solventes, como se observa en la gráfica 9 y en la tabla 9.



**Gráfica 9.** Representación del hinchamiento del material obtenido del curado del EAC con 75% de ACH en todos los solventes, de acuerdo a una cinética de segundo orden.

**Tabla 9.** Resultados de la regresión lineal de la gráfica 9.

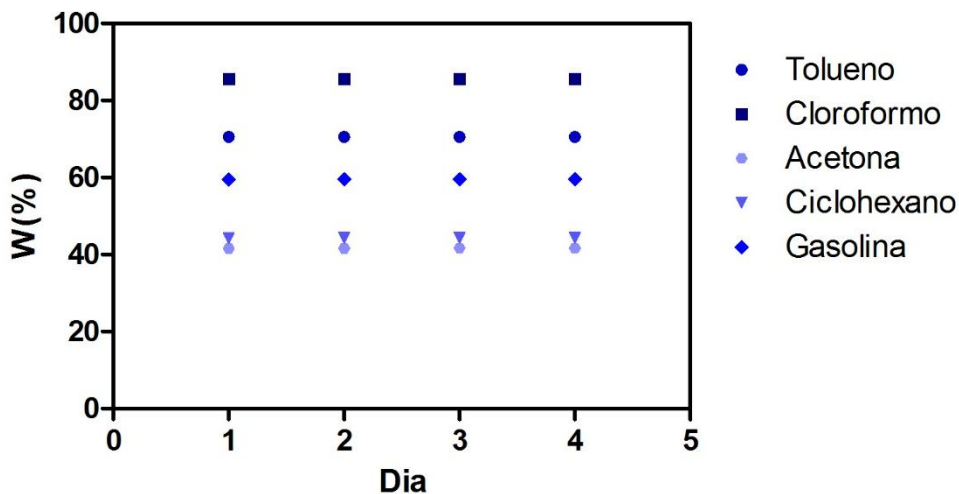
Solvente	Pendiente		Intercepto		Coeficiente de correlación lineal
	Valor	Error	Valor	Error	
Acetona	0.0225	4.91 E-05	0.2974	0.0141	0.9996
Ciclohexano	0.0187	6.63 E-05	0.5014	0.0191	0.9989
Cloroformo	0.0111	7.29 E-06	0.0353	0.0020	1.0000
Gasolina	0.0148	2.15 E-05	0.2072	0.0062	0.9998
Tolueno	0.0126	1.26 E-05	0.1077	0.0036	0.9995

Los datos del intercepto y la pendiente de cada una de las curvas que se presentan en las gráficas 8 y 9 también permiten llevar a cabo la determinación de la constante de velocidad reemplazando los valores obtenidos en la Ecuación 9.

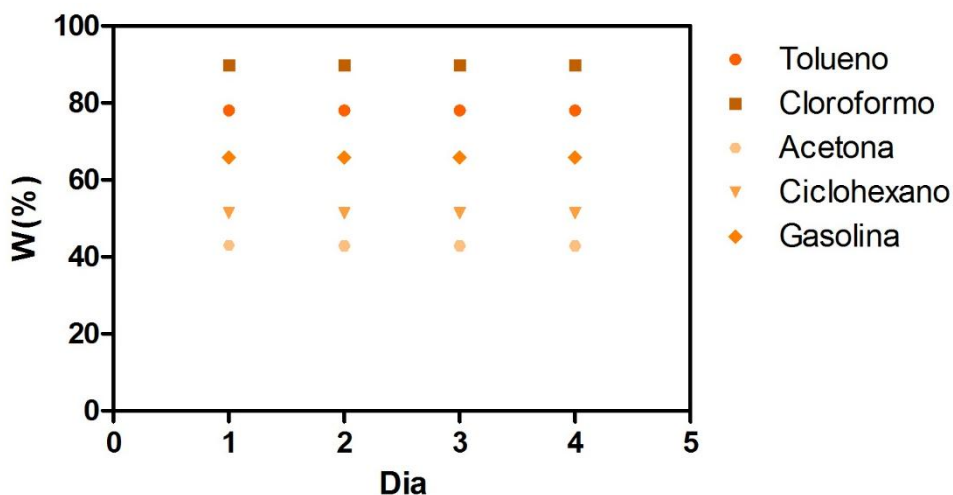
$$\frac{t}{W} = A + Bt \text{ Donde } A = 1/KW_{\infty}^2$$

$$\text{Despejando K se tiene que } K = \frac{1}{AW_{\infty}^2} \text{ Ecuación X}$$

La determinación de la constante de velocidad de hinchamiento requiere emplear el intercepto obtenido en la regresión lineal de segundo orden para cada material en cada uno de los solventes, y el grado de hinchamiento a tiempo infinito ( $W_{\infty}$ ), el cual se puede entender como el grado de hinchamiento en el equilibrio. La determinación de  $W_{\infty}$  requiere la evaluación de los últimos datos obtenidos en la cinética del primer día y los datos obtenidos de las mediciones que se realizaron durante los tres días siguientes, en donde se observa que los materiales llegan al equilibrio desde el primer día (graficas 10 y 11).



**Grafica 10.** Hinchamiento máximo en el equilibrio,  $W_{\infty}$  (%), del material obtenido del curado del EAC con 100% de ACH en todos los solventes



**Grafica 11.** Hinchamiento máximo en el equilibrio,  $W_{\infty}$  (%), del material obtenido del curado del EAC con 75% de ACH en todos los solventes

A partir de esto se determinaron las constantes de velocidad de hinchamiento de cada material. En la tabla 8 se muestran las constantes de la velocidad de

hinchamiento de cada material en cada uno de los solventes evaluados y se compara con el grado de hinchamiento en el equilibrio.

**Tabla 10.** Valores del porcentaje del solvente en equilibrio,  $W_{\infty}$ , y de la constante cinética de hinchamiento, en diferentes solventes, para los materiales obtenidos del curado del EAC con ACH a 100% y 75%.

Solvente	XACH100		XACH75	
	W infinito	$K \cdot 10^4$	W infinito	$K \cdot 10^4$
<b>Cloroformo</b>	86,6396	23,15	89,8849	35,06
<b>Tolueno</b>	70,5316	12,40	78,0640	15,24
<b>Gasolina</b>	59,5418	7,14	65,8122	11,14
<b>Ciclohexano</b>	44,3260	5,10	51,3571	7,56
<b>Acetona</b>	41,6946	11,25	43,0933	18,11

De acuerdo con estos resultados, se puede observar que a medida que aumenta la proporción usada de agente entrecruzante en la síntesis de los materiales, mayor es la densidad de entrecruzamiento y por tanto se da un aumento de la resistencia de la elongación del material al captar solvente y por otro lado se da una disminución del tamaño de poro. Estos dos efectos llevan consigo un efecto considerable sobre el material, dado que al aumentar la resistencia de elongación se da una reducción en la cantidad del líquido que es capaz de ingresar al material, y por otro lado al disminuir el tamaño de poro, la velocidad con la que el líquido permea sobre la red polimérica es menor.

Por otro lado, también se observa una dependencia de la capacidad de hinchamiento del material de acuerdo al solvente en el cual se introduzca. De estos resultados se puede concluir que el material presenta una preferencia de hinchamiento a solventes con polaridad similar a la que presenta el material, lo cual es de esperar, dado a que el proceso de hinchamiento se encuentra fundamentado en fenómenos de difusión gobernados por interacciones de afinidad, en este caso interacciones hidrófobas. De acuerdo con esto, se observa que el material presenta una cadena hidrocarbonada saturada de 18 carbonos, lo cual le confiere un alto grado de apolaridad al material, pero también se puede observar que los materiales presentan grupos funcionales tipo éster, los cuales le dan un grado de polaridad al material. En conclusión el material estructuralmente presenta una apolaridad moderada. Conforme a esto es de esperarse que presente un hinchamiento en solventes con estas características y cuando el material esté presente en un solvente con una polaridad extrema no va a tener un buen hinchamiento.

A esto se atribuye que los materiales presenten un menor hinchamiento en solventes con polaridades muy extremas como lo son el agua, etanol (solventes muy polares) o con el hexano y heptano (solventes muy apolares). Esto se puede observar más claramente en la relación que se presenta en la tabla.

**Tabla 11.** Relación entre constantes dieléctricas de solventes y Valores del porcentaje del solvente en equilibrio.

Solvente	XACH100		XACH75	
	W infinito	K dieléctrica	W infinito	K dieléctrica
<b>Cloroformo</b>	86,6396	4.81	89,8849	4.81
<b>Tolueno</b>	70,5316	2.38	78,0640	2.38
<b>Ciclohexano</b>	44,3260	2.02	51,3571	2.02
<b>Acetona</b>	41,6946	21.01	43,0933	21.01

En esta tabla se puede observar como el material presenta un mayor hinchamiento en solventes como el cloroformo y el tolueno o, y un hinchamiento menor en solventes como ciclohexano y acetona, los cuales son solventes con polaridades extremas.

Como se observa en los resultados presentados, uno de los medios en los cuales el material presente un buen hinchamiento es la gasolina, lo cual da a pensar que este tipo de materiales podría utilizarse en procesos de biorremediación, principalmente cuando se han generado derrames de derivados petroquímicos. Con el fin evidenciar si la captación de dicho solvente por parte de los materiales, se puede llevar a cabo de manera selectiva cuando se encuentra en un medio que contiene agua y gasolina, ambos materiales se introdujeron en un recipiente donde había una mezcla 1:1 de agua y gasolina y se llevaron a cabo controles de peso a través del tiempo. Con este estudio se observó que a pesar que el hinchamiento se llevaba más lentamente que cuando se encontraba solamente en contacto con el solvente, ambos materiales alcanzaban el hinchamiento máximo ya reportado. Estos resultados se pueden evidenciar de manera más clara en la siguiente tabla donde se reporta el hinchamiento de los materiales a través del tiempo, en ambos materiales.

**Tabla 12.** Hinchamiento de los materiales obtenidos del curado del EAC con ACH en una mezcla de gasolina y agua.

Material	W Mezcla 1:1 Gasolina-Agua				
	t1 (4 horas)	t2 (20 horas)	t3 (24 horas)	t4 (28 horas)	T5 (40 horas)
<b>X100ACH</b>	19.6380	46.7307	49.1117	53.1646	59.2099
<b>X75ACH</b>	28.3170	53.0612	57.3397	59.1992	65.2268

Como se puede observar en la tabla, en un medio donde había agua y gasolina, ambos materiales lograron un hinchamiento similar al que presentaban cuando se encontraban solamente en gasolina, sin embargo necesitaron un tiempo mayor para alcanzar su hinchamiento máximo. Esto es de esperarse dado que el material no va a estar en contacto 100% con la gasolina, sino que va a encontrarse con una de sus partes en contacto con el agua, dado que el material se encontraba en la interface.

Estas pruebas permiten concluir que los materiales tienen la capacidad de modular solventes apolares, y plantean un campo de aplicación de los mismos en el área de la biorremediación, contrarrestando derrames de derivados petroquímicos.

## 6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron tres materiales poliméricos a partir del curado del epóxido del aceite de chontaduro con dos diferentes anhídridos dicarboxílicos (anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico y anhídrido maleico) utilizando como iniciador 4-Dimetilaminopiridina.

Se logró establecer que para llevar a cabo la obtención de materiales reticulados, es necesario utilizar proporciones al 100% del anhídrido maleico y proporciones al 100% y 75% del anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico de acuerdo con las proporciones fijadas en el proyecto.

Por medio de espectroscopia infrarroja se llevó a cabo el seguimiento de la reacción, lo cual permitió corroborar que la síntesis de los materiales se llevaba a cabo de acuerdo a las reacciones de epoxidación y curado establecidas. Adicionalmente, esta técnica permitió caracterizar los grupos funcionales que se encontraban presentes en los materiales obtenidos.

Se determinó que los tres materiales obtenidos presentan una fracción cristalina y una fracción amorfa de acuerdo a las transiciones observadas luego de llevar a cabo la caracterización térmica por calorimetría de barrido diferencial, dado a que se pueden observar en los termogramas transiciones de fusión cristalina, transiciones de cristalización y transiciones vítreas.

Los materiales poliméricos obtenidos tuvieron una respuesta selectiva a solventes apolares y se estableció un rango polaridad para lograr un hinchamiento óptimo. También se observó que el hinchamiento de los sistemas poliméricos se ajustaron a una cinética de segundo orden para el periodo de tiempo estudiado. Además se observó que el grado y la velocidad de hinchamiento fueron mayores para el poliéster que presentaba el menor porcentaje de agente entrecruzamiento, y por lo tanto mayor tamaño de poro y mayor resistencia a la elongación.

## 7. RECOMENDACIONES

Para completar la caracterización de los materiales obtenidos se recomienda:

1. Evaluar la cinética de curado de los materiales con cada uno de los anhídridos utilizados por medio de calorimetría de barrido diferencial, con el fin de conocer los parámetros cinéticos que intervienen en la reacción de curado de los mismo, y con ello comprobar que el material que se obtiene a partir de anhídrido maleico requiere de mayor tiempo de curado.
2. Llevar a cabo análisis de difracción de rayos x con el fin de determinar la proporción cristalina de los materiales obtenidos.
3. Analizar las características mecánicas de los materiales obtenidos por medio de ensayos mecanoelásticos y ensayos dinamomecánicos.
4. Llevar a cabo cinéticas de hinchamiento utilizando un espectro más amplio de solventes, en los cuales se puedan determinar de manera exacta la dependencia de la polaridad de los solventes con la capacidad de hinchamiento de los materiales.
5. Evaluar la biodegradabilidad del material por medio de ensayos de degradación con enzimas y de degradación en medio natural (como por ejemplo suelo).
6. Evaluar las características de la morfología interna de los materiales por medio de estudios de microscopia de barrido electrónico (SEM). Adicionalmente, este estudio se puede acoplar a los ensayos de hinchamiento, con el fin de llevar evaluar las variaciones de la morfología interna de las matrices, cuando estas absorben y retienen solventes.



## 8. BIBLIOGRAFÍA.

Bailey, A. E. (1961). Aceites y grasas industriales: obra indispensable a químicos e ingenieros interesados en la producción y fabricación de aceites y grasas. Reverté.

Bach, R. D., Canepa, C., Winter, J. E., & Blanchette, P. E. (1997). Mechanism of acid-catalyzed epoxidation of alkenes with peroxy acids. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(15), 5191-5197.

Belgacem, M. N., & Gandini, A. (Eds.). (2011). Monomers, polymers and composites from renewable resources. Elsevier.

Bera, R., Dey, A., & Chakrabarty, D. (2013). Studies on Gelling Characteristics of N-Tertiary Butylacrylamide–Acrylic Acid Copolymer. *Advances in Polymer Technology*, 1-12.

Braun, D., Cherdron, H., Ritter, H., Braun, D., & Cherdron, H. (2001). *Polymer synthesis: theory and practice*. Springer.

Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los polímeros*. Reverté.

Chaparro Vega, M. C. (2012). Obtención de aceite a partir de los residuos del chontaduro [recurso electrónico] (Doctoral dissertation).

Cheremisinoff, N. P. (1996). *Polymer characterization: laboratory techniques and analysis*. Univ. Press of Mississippi.

Cowie, J. M. Arrighi, V. (2007). *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. CRC Press.

Candy, L., Vaca-Garcia, C., & Borredon, E. (2005). Synthesis of alkenyl succinic anhydrides from methyl esters of high oleic sunflower oil. *European journal of lipid science and technology*, 107(1), 3-11.

Escobar Acevedo, C. J., Zuluaga Peláez, et al. (2002). El Cultivo de Chontaduro (*Bactris gasipaes* H.B.K) con manejo agroforestal.

FAO. Corporate Document Repository [Online]. Colombia. [Consultado: Abril 14 de 2014]. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/t0646e/T0646E01.htm>

Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., & Murali, N. (2006). Biorefineries: current status, challenges, and future direction. *Energy & Fuels*, 20(4), 1727-1737.

Fawcett, A. H. (1996). *Polymer spectroscopy*. Wiley.

Hurtado, J & Martinez, S. (2007). Implementación del Diseño Industrial para Promover la Venta y Consumo del Chontaduro como Fruta Exótica a Nivel Nacional y Contribuir en el Desarrollo Económico del País. Monografía (Diseñador industrial). Universidad ICESI, Facultad de Diseño, Escuela de Diseño industrial.

Katime, I., Katime, O., Katime, D., Sasia, P. M., Zubiaga, A. H., Katime, I., & Cesteros, C. (2003). Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares síntesis, propiedades y aplicaciones. España: sn.

Katime, I., Novoa, R., & Zuluaga, F. (2001). Swelling kinetics and release studies of theophylline and aminophylline from acrylic acid/*n*-alkyl methacrylate hydrogels. *European Polymer Journal*, 37(7), 1465-1471.

Laboratorios Phitother. [online]. (2010). Consultado el 24 abril de 2014, de <http://www.phitother.com>

Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M., & Cádiz, V. (2013). Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials Today*, 16(9), 337-343.

Mano, J. F. (2003). Propiedades térmicas de los polímeros en la enseñanza de la ciencia de materiales e Ingeniería Estudios DSC sobre Poli (tereftalato de Etileno). *Journal of Materials Education*, 25(4-6), 155-170.

Martini, D. D. S., Braga, B. A., & Samios, D. (2009). On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides. *Polymer*, 50(13), 2919-2925.

Miao, S., Wang, P., Su, Z., & Zhang, S. (2013). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta biomaterialia*.

Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Anuario Estadístico De Frutas Y Hortalizas 2007-2011. Resultados Evaluaciones Agropecuarias Municipales 2011. [Consultado el 14 de Abril de 2014]. Disponible en: <http://www.agronet.gov.co/www/htm3b/public/Anuario/ANUARIO%20ESTADISTICO%20DE%20FRUTAS%20Y%20HORTALIZAS%202011.pdf>

Montero de Espinosa, L., & Meier, M. A. (2011). Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!. *European Polymer Journal*, 47(5), 837-852

Nicolau, A., Samios, D., Piatnick, C., Reiznautt, Q. B., Martini, D. D., & Chagas, A. L. (2012). On the polymerisation of the epoxidised biodiesel: The importance of the epoxy rings position, the process and the products. *European Polymer Journal*, 48(7), 1266-1278.

Nicolau, A., Mariath, R. M., Martini, E. A., dos Santos Martini, D., & Samios, D. (2010). The polymerization products of epoxidized oleic acid and epoxidized methyl oleate with cis-1, 2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and triethylamine as

the initiator: Chemical structures, thermal and electrical properties. *Materials Science and Engineering: C*, 30(7), 951-962.

Nicolau, A., Mariath, R. M., & Samios, D. (2009). Study of the properties of polymers obtained from vegetable oil derivatives by light scattering techniques. *Materials Science and Engineering: C*, 29(2), 452-457.

Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.

Okovytyy, S., Gorb, L., & Leszczynski, J. (2002). A reinvestigation of the mechanism of epoxidation of alkenes by peroxy acids. A CASSCF and UQCISD study. *Tetrahedron letters*, 43(23), 4215-4219.

Reiznautt, Q. B., Garcia, I. T., & Samios, D. (2009). Oligoesters and polyesters produced by the curing of sunflower oil epoxidized biodiesel with cis-cyclohexane dicarboxylic anhydride: synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering: C*, 29(7), 2302-2311.

Restrepo, Jaime. (2007). Potencial del chontaduro (*Bactris gasipaes* H.B.K) como fuente alimenticia de alto valor nutricional en países tropicales. *Revista de ciencias*. Departamento de Química, Universidad del Valle.

Restrepo, J., Vinasco, L., & Estupiñán, J. (2012). Estudio comparativo del contenido de ácidos grasos en 4 variedades de chontaduro (*Bactris gasipaes*) de la región del pacífico colombiano. *Revista de Ciencias*.

Rodríguez, B. (1997). *Medio Ambiente*. Ramírez, Socorro y Luis Alberto Restrepo (Coord). Colombia: entre la inserción y el aislamiento. Bogotá. Siglo del Hombre Editores, IEPRI, Universidad Nacional. 1997.

Roy, S., De, P. (2014) Swelling properties of amino acid containing cross-linked polymeric organogels and their respective polyelectrolytic hydrogels with pH and salt responsive property, *Polymer*, Elsevier.

Seniha Güner, F., Yağcı, Y., & Tuncer Erciyes, A. (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 31(7), 633-670.

Sun, X., Zhao, X., Du, W., & Liu, D. (2011). Kinetics of formic acid-autocatalyzed preparation of performic acid in aqueous phase. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(6), 964-971.

TRACY, Mitchell. (1995). *The Pejibaye Fruit: Problems and Prospects for its Development in Costa Rica*. Estados Unidos.

Vilela, C. A. C. (2012). *Synthesis of new vegetable oil-based polymeric materials*.

Von Holleben, M. L. A., & Schuch, C. M. (1997). Ativação do peróxido de hidrogênio para a epoxidação de olefinas não-funcionalizadas. *Química Nova*, 20(1), 58-71.

WALIWA amazonian natural products. [online]. (2014). Consultado el 24 abril de 2014, de [http:// www.waliwa.com](http://www.waliwa.com)

Yuyama OKL, Aguiar JPL & Clement CR (2003). Chemical composition of the fruit mesocarp of three peach palm (*Bactris gasipaes*) populations grown in Central Amazonia, Brazil. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*.

Zhao, X., Zhang, T., Zhou, Y., & Liu, D. (2007). Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide: Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 271(1), 246-252.

Zuluaga, F., Insuasty, B., & Yates, B. (2000). *Análisis Orgánico Clásico y Espectral*. Santiago de Cali. Universidad del Valle.

## **9. IMPACTO AMBIENTAL DEL PROYECTO.**

El presente proyecto involucro el manejo de diversos desechos químicos que manejados irresponsablemente pueden afectar al medio ambiente.

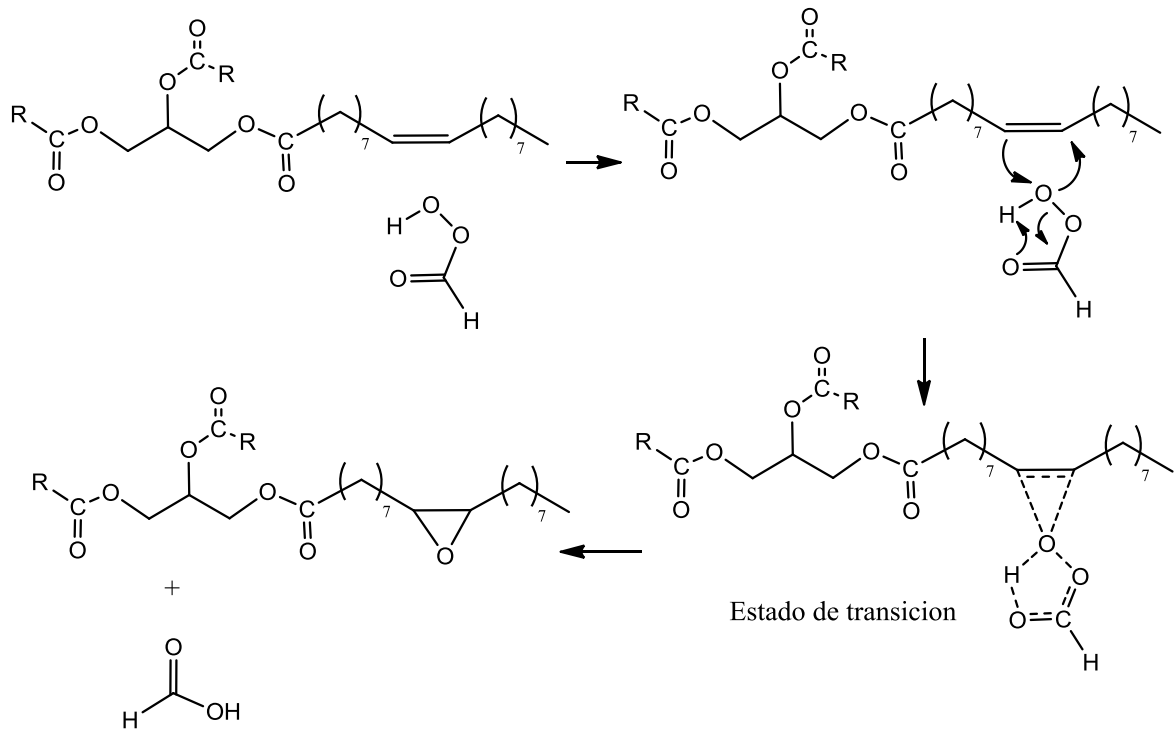
La correcta disposición de los desechos químicos generados durante la experimentación siguió la ruta específica de disposición de desechos aplicada en la Universidad Icesi, considerando las características químicas de las mismas a fin de evitar reacciones peligrosas que pusieran en riesgo al personal que pueda tener contacto con dichos desechos.

Adicionalmente el manejo de los reactivos se llevó a cabo en cabina para evitar liberar al ambiente posibles vapores que resulten de las reacciones de síntesis planteadas.

Por último, es importante destacar que siempre que fue posible los solventes fueron recuperados, a fin de disminuir el impacto que éstos puedan generar y adicionalmente llevar a cabo una disminución en costos.

## 10. ANEXOS

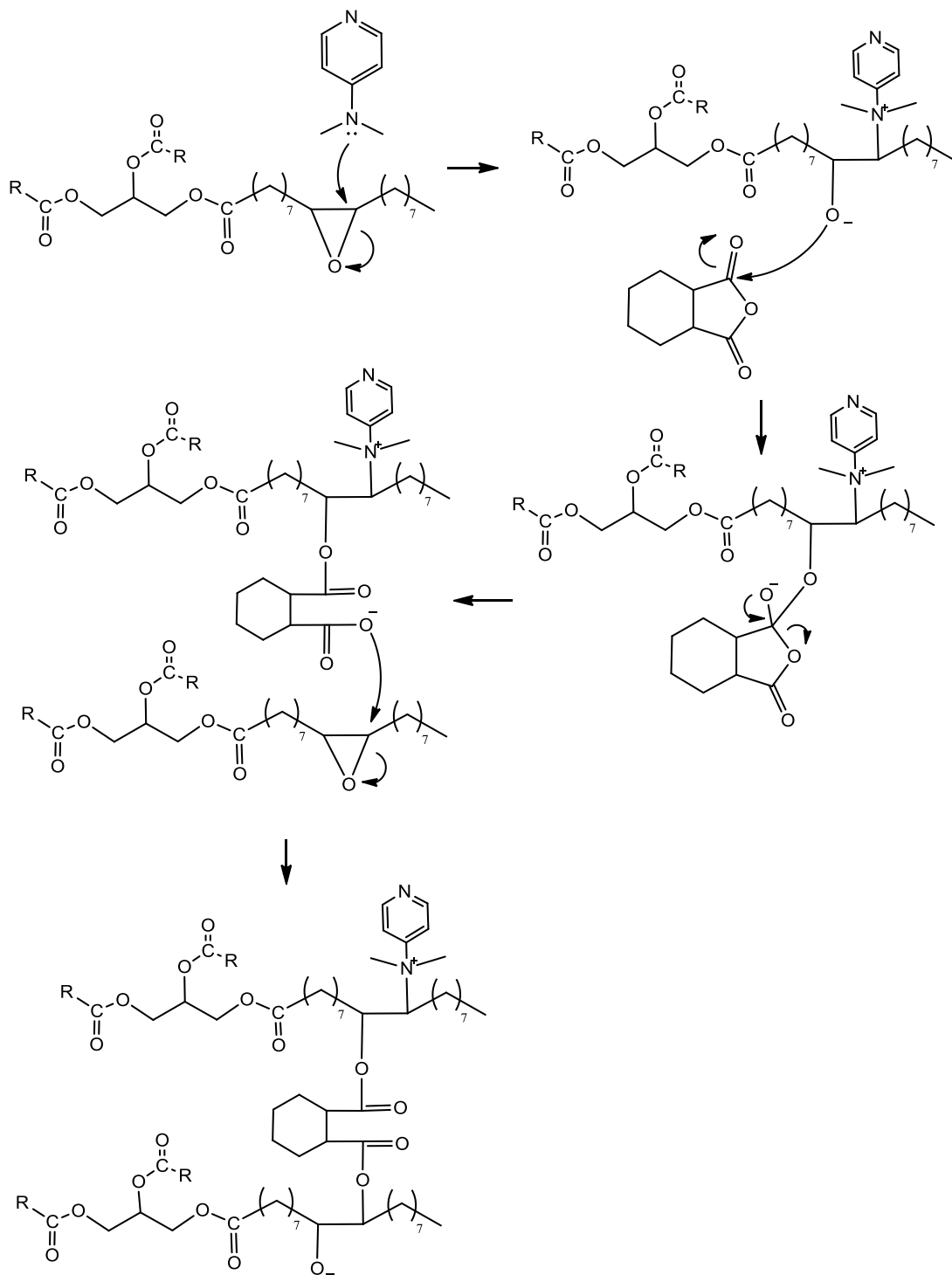
### 10.1. Mecanismo de Epoxidación



**Esquema 9.** Mecanismo de epoxidación con ácido performico del ácido oleico que conforma un triglicérido.

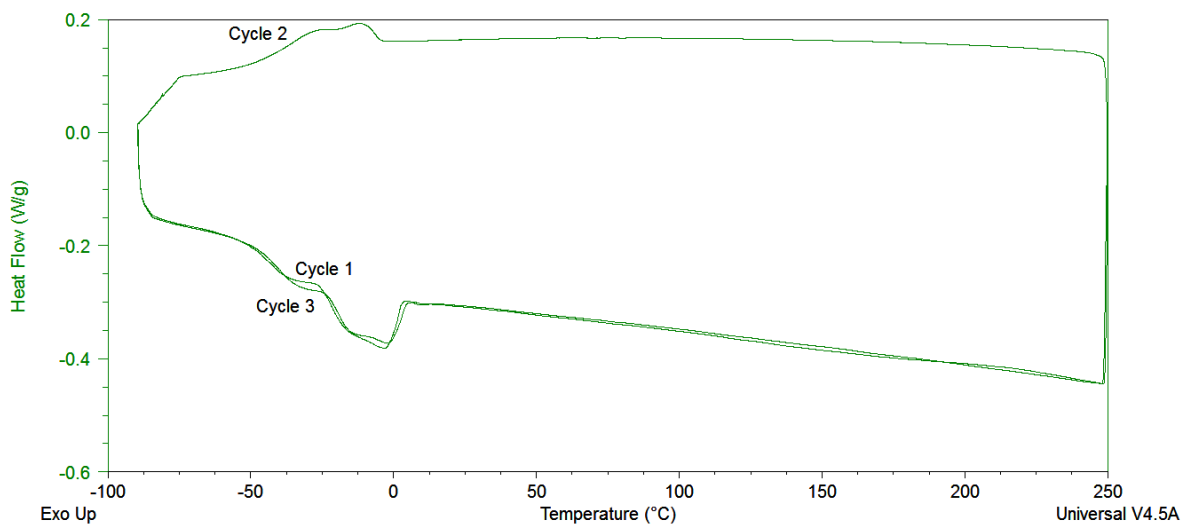
*Nota: R hace referencia a un ácido graso que puede ser ácido oleico (en el caso de tener un triglicérido simple) o no (en el caso de tener triglicéridos mixtos).*

## 10.2. Mecanismo de polimerización

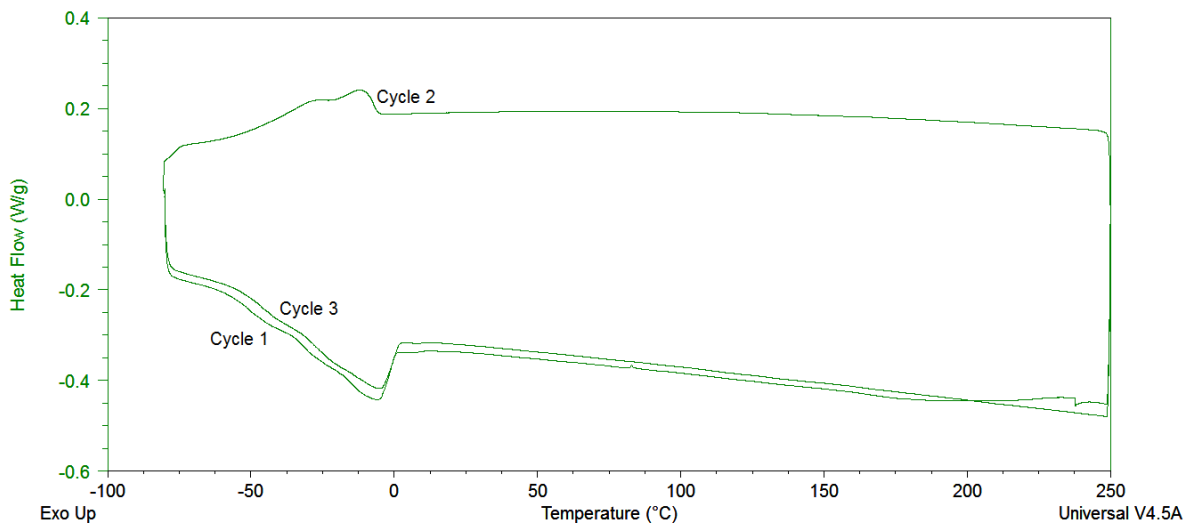


Esquema 10. Mecanismo general de polimerización.

### 10.3. Termogramas



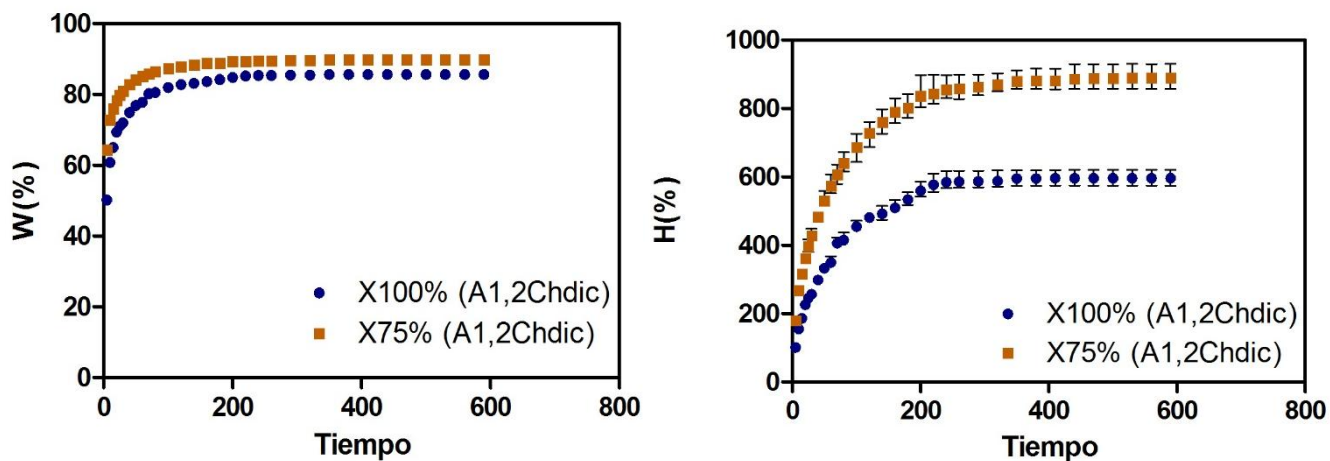
**Figura 13.** Termograma de DSC para el material obtenido del curado del EAC con 75% ACH.



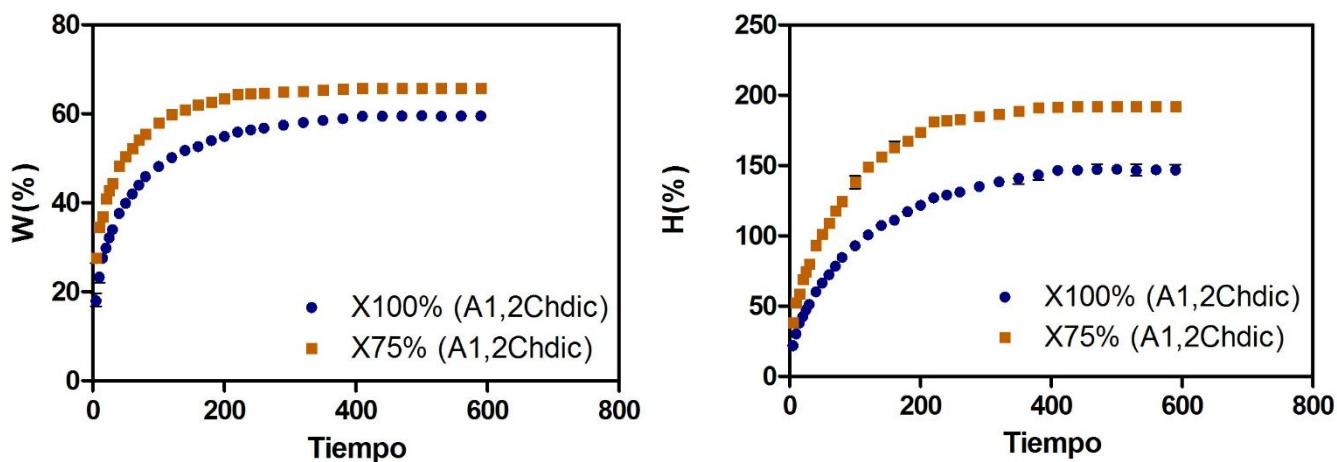
**Figura 14.** Termograma de DSC para el material obtenido del curado del EAC con 100% AM.



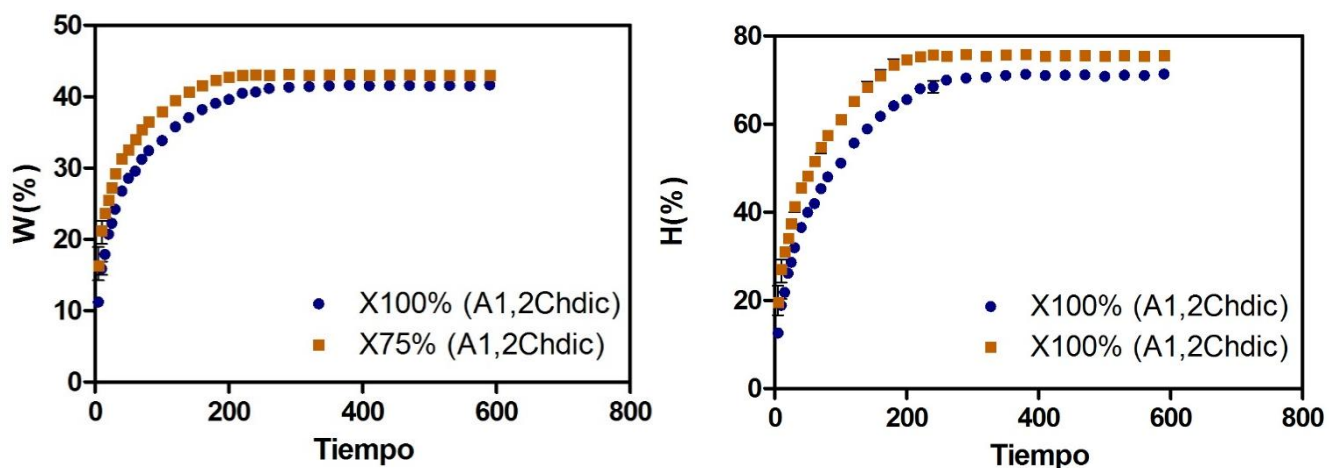
#### 10.4. Capacidad de hinchamiento.



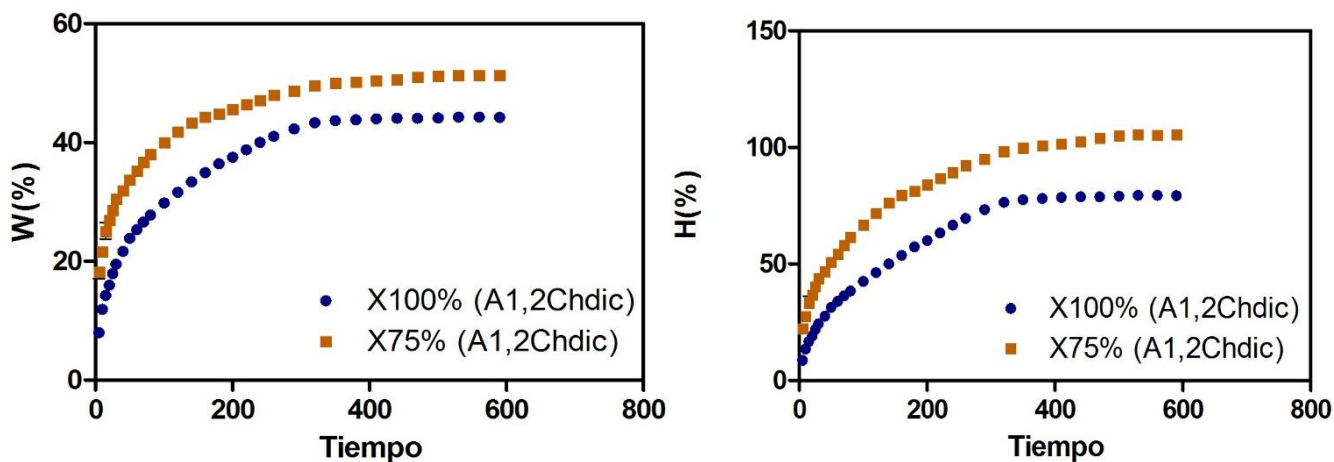
**Grafica 12.** Grado de hinchamiento  $W$  (%) y Contenido de solvente  $H$  (%) en función del tiempo para los materiales obtenidos del curado del EAC con 100% y 75% de ACH en Cloroformo.



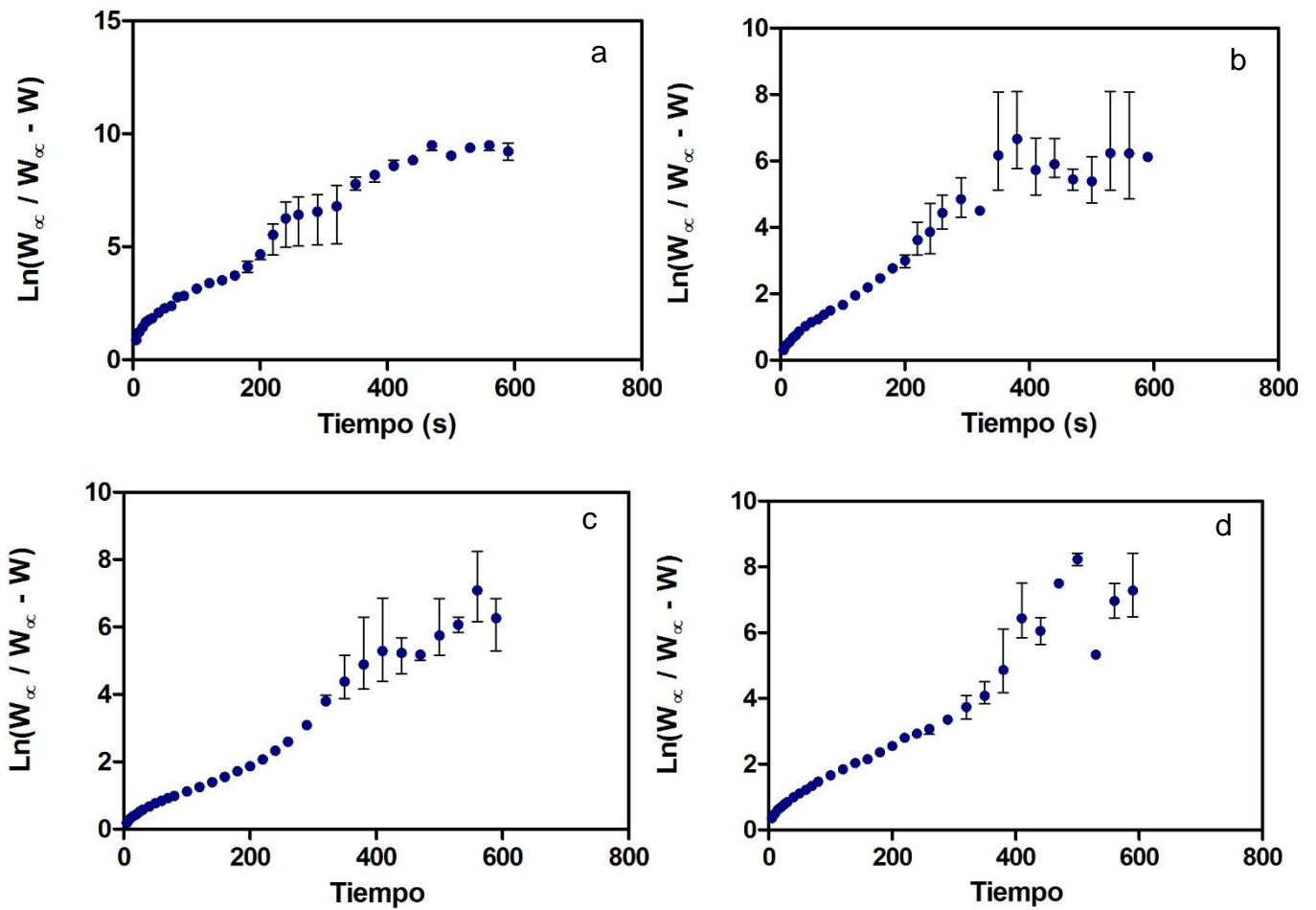
**Grafica 13.** Grado de hinchamiento  $W$  (%) y Contenido de solvente  $H$  (%) en función del tiempo para los materiales obtenidos del curado del EAC con 100% y 75% ACH en Gasolina.



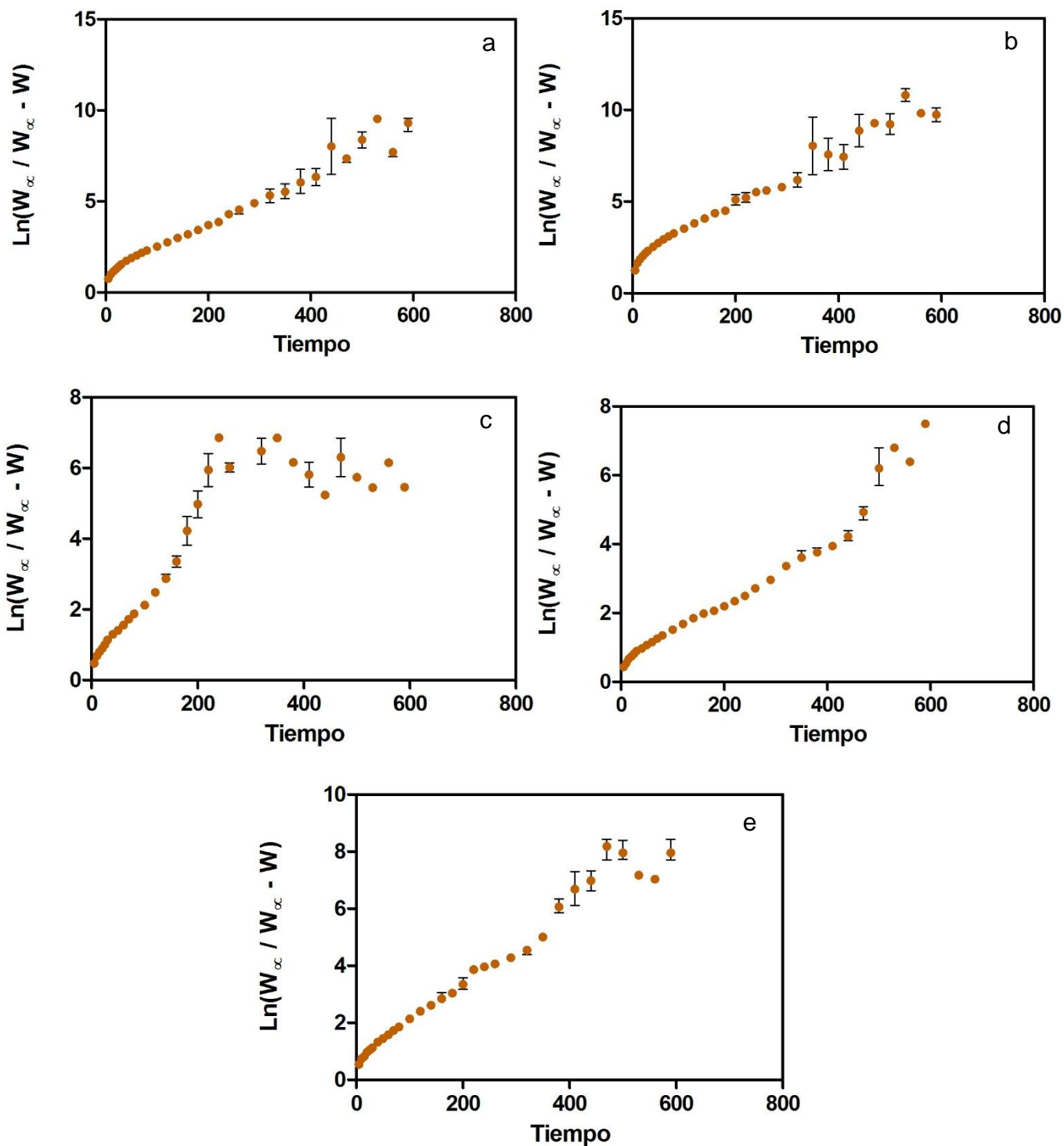
**Grafica 14.** Grado de hinchamiento W (%) y Contenido de solvente H (%) en función del tiempo para los materiales obtenidos del curado del EAC con 100% y 75% de ACH en Acetona.



**Grafica 15.** Grado de hinchamiento W (%) y Contenido de solvente H (%) en función del tiempo para los materiales obtenidos del curado del EAC con 100% y 75% de ACH en ciclohexano.



**Grafica 16.** Representación del hinchamiento del material obtenido del curado del EAC con 100% de ACH en cloroformo (a) acetona (b) ciclohexano (c) y gasolina (d), de acuerdo a una cinética de primer orden.



**Grafica 17.** Representación del hinchamiento del material obtenido del curado del EAC con 75% de ACH en Tolueno (a) cloroformo (b) acetona (c) ciclohexano (d) y gasolina (e), de acuerdo a una cinética de primer orden.