

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS A  
PARTIR DE ACEITE DE RICINO**

**GILSON VITELVO MUÑOZ ALVAREZ**

**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 RICINO**

**GILSON VITELVO MUÑOZ ALVAREZ**

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

**TUTOR: 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.

*"Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber"*

*Albert Einstein*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco primero que todo a mi familia y en especial a mis padres por todo el apoyo y acompañamiento que me han brindado durante mi proceso académico.

Agradezco a la profesora Nora Elena Valderrutén Posso por permitirme hacer parte de su grupo de investigación desde quinto semestre y ayudarme en mi pequeña formación como investigador. También, por todo el acompañamiento en el desarrollo de este proyecto, su indudable ayuda en cada momento de oscuridad, y el gran aprendizaje que me ha permitido obtener desde el inicio.

Agradezco a cada uno de mis compañeros de carrera y en especial a los que hacen parte del grupo de investigación, Juan Sebastián Valencia, Estefanía Vásquez, Juan Carlos Vallejo, Vanessa Asprilla y Julián García, por todo el acompañamiento brindado en los momentos de felicidad y tristeza, la ayuda mutua y el trabajo en equipo.

Por último agradezco a cada uno de los profesores que pusieron su granito de arena en mi formación como futuro profesional Químico Farmacéutica. Muchas gracias por todo el conocimiento brindado.

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

**Esquema 1.** Estructura química del triglicérido del ácido ricinoleico.

**Esquema 2.** Mecanismo de reacción para la obtención de epóxidos.

**Esquema 3.** Mecanismo de reacción de la obtención de ácido perfórmico *in situ*.

**Esquema 4.** Mecanismo general de la polimerización por apertura de anillo.

**Esquema 5.** Mecanismo general de la polimerización por apertura de anillo empleando anhídrido cíclico, epóxido y una amina terciara como iniciador.

**Esquema 6.** Ecuación general de la epoxidación del triglicérido del aceite de ricino.

**Esquema 7.** Mecanismo de reacción de la epoxidación del aceite de ricino.

**Esquema 8.** Ecuación general de la polimerización del aceite de ricino empleando el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico como agente entrecruzante.

**Esquema 9.** Mecanismo de la polimerización del aceite de ricino empleando el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico como agente entrecruzante.

**Esquema 10.** Ecuación general de la polimerización del aceite de ricino empleando el anhídrido maleico como agente entrecruzante.

**Esquema 11.** Mecanismo de reacción de la polimerización del aceite de ricino empleando el anhídrido maleico como agente entrecruzante.

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1.** *Ricinus Communis*.

**Figura 2.** Ciclo de vida de los polímeros a partir de aceites de vegetales.

**Figura 3.** Espectro IR del aceite de ricino.

**Figura 4.** Espectro IR del epóxido del aceite de ricino.

**Figura 5.** Materiales poliméricos sintetizados con A-1,2-CDC al 100 % (a), 75 % (b) y 50 % (c).

**Figura 6.** Espectro IR del polímero del aceite de ricino con A-1,2-CDC.

**Figura 7.** Materiales poliméricos sintetizados con A. maleico al 100 % (a), 75 % (b) y 50 % (c).

**Figura 8.** Espectro IR del polímero del aceite de ricino con A. maleico.

**Figura 9.** Termogramas de los materiales con A-1,2-CDC

**Figura 10.** Termogramas de los materiales con A. maleico

**Figura 11.** Termogramas de los materiales con A-1,2-CDC y A. maleico 100%.

**Figura 12.** Materiales antes del hinchamiento y después del hinchamiento.

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

- Gráfica 1.** Cinética de hinchamiento del material con A-1,2-CDC 100%.
- Gráfica 2.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento del A-1,2-CDC 100%.
- Gráfica 3.** Cinética de hinchamiento de los materiales de A-1,2-CDC en gasolina.
- Gráfica 4.** Cinética de hinchamiento de los materiales de A. maleico en gasolina.
- Gráfica 5.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento de los materiales del A-1,2- CDC en gasolina.
- Gráfica 6.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento de los materiales del A. maleico en gasolina
- Gráfica 7.** Cinética de hinchamiento del material con A-1,2-CDC 75%.
- Gráfica 9.** Cinética de hinchamiento del material con A. maleico 100 %.
- Gráfica 9.** Cinética de hinchamiento del material con A. maleico 75 %.
- Gráfica 10.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento del A-1,2-CDC 75%.
- Gráfica 11.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento del A. maleico 100%
- Gráfica 12.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento del A. maleico 75%
- Gráfica 13.** Estabilización del peso de los materiales en cloroformo durante las 60 horas siguientes.
- Gráfica 14.** Estabilización del peso de los materiales en tolueno durante las 60 horas siguientes.
- Gráfica 15.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento del A-1,2-CDC 100%.
- Gráfica 16.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento del A-1,2-CDC 75%.
- Gráfica 17.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento del A. maleico 100%.

**Gráfica 18.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento del A. maleico 75%.

**Gráfica 19.** Estabilización del peso de los materiales en gasolina durante las 60 horas siguientes.

**Gráfica 20.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento de los materiales con A-1,2-CDC en gasolina.

**Gráfica 21.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento de los materiales con anhídrido maleico en gasolina.

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Toneladas producidas aproximadamente de aceite de ricino por los mayores productores en el mundo en la década del 2000.

**Tabla 2.** Propiedades típicas del aceite de ricino.

**Tabla 3.** Composición normal del aceite de ricino.

**Tabla 4.** Barridos realizados durante el análisis por calorimetría diferencial de barrido.

**Tabla 5.** Caracterización estructural por FT-IR del aceite de ricino.

**Tabla 6.** Porcentajes de hinchamiento de los materiales poliméricos en tolueno y cloroformo.

**Tabla 7.** Parámetros obtenidos a partir de la regresión lineal de las cinéticas de primer orden.

**Tabla 8.** Valores de las constantes cinéticas de hinchamiento para los 4 materiales evaluados en cloroformo y tolueno.

**Tabla 9.** Porcentajes de hinchamiento de los materiales poliméricos en gasolina.

**Tabla 10.** Parámetros obtenidos a partir de la regresión lineal de las cinéticas de primer orden y constantes cinéticas de hinchamiento en gasolina para cada material.

**Tabla 11.** Pesos y  $W$  (%) max de los materiales durante el ensayo de hinchamiento en un medio con agua y gasolina.

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN DEL PROYECTO .....	13
1. INTRODUCCIÓN.....	15
2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO.....	17
2.1. Planteamiento de la pregunta de investigación y justificación .....	17
2.2. Marco teórico y estado del arte.....	19
2.2.1. Aceite de Ricino .....	19
2.2.2. Química de los Polímeros .....	22
2.2.3. Fuentes Renovables en la Obtención de Sistemas Poliméricos .....	25
2.2.4. Espectroscopía Infrarroja .....	26
2.2.5. Calorimetría Diferencial de Barrido .....	27
2.2.6. Estudios de Hinchamiento.....	27
2.3. Objetivos.....	29
2.3.1. Objetivo General .....	29
2.3.2. Objetivo Específico.....	29
2.4. Metodología Empleada.....	30
2.4.1. Materiales y Equipos .....	30
2.4.2. Epoxidación del aceite de ricino.....	30
2.4.3. Polimerización del epóxido del aceite de ricino empleando el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (A-1,2-CDC) como agente entrecruzante. ....	31
2.4.4. Polimerización del epóxido del aceite de ricino empleando el anhídrido maleico (A. maleico) como agente entrecruzante.....	31
2.4.5. Caracterización por Espectroscopía Infrarroja .....	31
2.4.6. Caracterización Térmica .....	32
2.4.7. Estudios de Hinchamiento.....	32
2.4.8. Matriz de marco lógico .....	33
2.5. Resultados y Discusión.....	35
2.5.1. Síntesis y caracterización estructural de los materiales poliméricos ..	35
2.5.1.1. Epoxidación del aceite de ricino.....	35
2.5.1.2. Polimerización del epóxido del aceite de ricino empleando el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (A-1,2-CDC) como agente entrecruzante.....	38

2.5.1.3. Polimerización del epóxido del aceite de ricino empleando el anhídrido maleico (A. Maleico) como agente entrecruzante.....	43
2.5.2. Caracterización térmica de los materiales poliméricos.....	45
2.5.3. Cinéticas de hinchamiento .....	48
2.5.3.1. Cinéticas de hinchamiento en cloroformo y tolueno.....	48
2.5.3.2. Cinéticas de hinchamiento en gasolina.....	54
2.6. Conclusiones .....	60
2.7. Recomendaciones .....	61
2.8. Anexos.....	62
2.9. Bibliografía .....	71

## RESUMEN DEL PROYECTO

Los sistemas poliméricos son en la actualidad los materiales químicos más empleados en los campos industriales como el petrolero, automotriz, aeronáutico, biomédico, farmacéutico etc., lo que los hace muy importantes en las actividades del día a día. Muchos de estos materiales son obtenidos a partir de procesos petroquímicos, lo que los hace grandes contaminantes al momento de desecharse; además, sus costos han aumentado exuberantemente debido a la disminución del crudo de petróleo en el mundo. En consecuencia, actualmente se están trabajando con nuevas fuentes renovables como las vegetales, con el fin de obtener materiales de bajo costo y compatibles con el ecosistema. Es por esto que en el presente proyecto se desarrolló la síntesis de 4 sistemas poliméricos a partir de aceite de ricino, empleando anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico y anhídrido maleico como agentes entrecruzantes en proporciones del 100 y 75%. Una vez iniciada la síntesis, se procedió a caracterizar el aceite epoxidado por medio de la técnica FT-IR, lo que permitió observar la desaparición de la señal  $3007\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo =C-H, y la aparición de la señal a  $843\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de los carbonos cuaternarios del anillo epóxico. Posteriormente, se caracterizaron los materiales poliméricos y se observó la desaparición de la banda  $843\text{ cm}^{-1}$ , indicando la polimerización del compuesto. Seguidamente, se realizó la caracterización térmica de los materiales por medio de la técnica de DSC, donde únicamente se detectó la temperatura de transición vítrea en los 4 polímeros; estas temperaturas fueron: ( $8.24\text{ °C}$ ) A-1,2-CDC 100 %, ( $-1.78\text{ °C}$ ) A-1,2-CDC 75 %, ( $3.37\text{ °C}$ ) A. maleico 100 % y ( $3.17\text{ °C}$ ) a. maleico 75 %. Posteriormente, se desarrollaron las cinéticas de hinchamiento empleando 3 solventes orgánicos (Cloroformo, Tolueno y Gasolina). En este caso se procedió a determinar el orden de las cinéticas de hinchamiento por medio de un tratamiento matemático; se determinó que todos los ensayos presentaron una cinética de orden 2 con la cual, se calculó la constante cinética de hinchamiento (K) y el grado de hinchamiento máximo ( $W\%_{\text{max}}$ ), obteniendo valores más altos en los materiales con A-1,2-CDC, proporciones del 75% y en cloroformo. Finalmente, se procedió a determinar la capacidad de los materiales poliméricos de absorber gasolina en un medio bifásico con agua, pensando en futuras aplicaciones en derrames petroleros. En este caso el W (%) fue determinado después de 24 horas, donde se obtuvieron los siguientes resultados: (27.1 %) A-1,2-CDC 100 %, (47.8 %) A-1,2-CDC 75 %, (24.3%) A. maleico 100 % y (28.8%) A. maleico 75 %.

### Palabras Claves

Aceite de ricino, Materiales poliméricos, Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), Grado de hinchamiento (W), Constante cinética de hinchamiento (K), Espectroscopia infrarroja.

## ABSTRACT

The polymeric systems are currently chemical materials most used in industrial fields such as petroleum, automotive, aerospace, biomedical, pharmaceutical etc., which makes them very important in every activities every day. Many of these materials are obtained from petrochemical processes, which makes them larger pollutants at the moment of be discarded; Additional costs have grown exuberantly due to the decrease crude oil in the world. Consequently, they are currently working with new renewable sources such as vegetable sources, for the purpose of obtain inexpensive materials and compatible with the ecosystem. That is why, in this project the synthesis of 4 polymer systems is developed from castor oil using cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride and Maleic Anhydride as crosslinking agents in amounts of 100 and 75%. After starting the synthesis proceeded to characterize the oil epoxidized by the FT-IR technique, where it was observed the disappearance of the signal  $3007\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the stretching vibration of  $\text{C} = \text{CH}$ , and appearance of a signal at  $843\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to vibrations of the quaternary carbons in the epoxy ring. Subsequently, the polymeric materials are characterized and the disappearance of the  $843\text{ cm}^{-1}$  band is seen, indicating the polymerization of the compound. Next, the thermal characterization of the materials was performed using of the DSC technique, for which only the glass transition temperature was detected in the 4 polymers, these temperatures were: ( $8.24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) A-1,2-CDC 100%, ( $-1.78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) A-1,2-CDC 75%, ( $3.37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) Maleic. A 100% and ( $3.17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) maleic A 75%. Afterward, the swelling kinetics using 3 organic solvents (chloroform, toluene and gasoline) were developed. In this case it was proceeded to determine the order of the swelling kinetics by a mathematical treatment; determined that all the kinetics followed a second order kinetics, with which it was calculated the constant swelling kinetics (K) and the maximum degree of swelling ( $W\%$  max), obtaining higher values in materials with A-1, 2-CDC, amount at 75% and in chloroform. Finally, proceed to determine the capability of polymeric materials to absorb gasoline in a biphasic medium of water, for future applications in oil spills. In this case,  $W$  (%) was determined at 24 hours, where the following results were obtained ( $27.1\%$ ) A-1,2-CDC 100%, ( $47.8\%$ ) A-1,2-CDC 75%, ( $24.3\%$ ) maleic A 100% and ( $28.8\%$ ) maleic A 75%.

### Keywords

Castor oil, polymeric materials, glass transition temperature ( $T_g$ ), degree of swelling ( $W$ ), swelling kinetics constant ( $K$ ), infrared spectroscopy.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos son moléculas que se caracterizan por tener un peso molecular alto (macromoléculas) y están formadas por unidades menores denominadas monómeros. El orden de estas unidades, los diversos tipos de cadenas que pueden ser sintetizados y las formas que pueden adoptar dichas cadenas, dan lugar a una clase de materiales que se caracterizan por un enorme e intrigante conjunto de propiedades. El estudio de estos materiales engloba aspectos de Química Orgánica, Fisicoquímica, Química analítica, física, ingeniería química y mecánica que los caracteriza como materiales con muchas aplicaciones industriales (Painter & Coleman, 1996).

Actualmente la mayoría de los materiales poliméricos son empleados en diferentes campos industriales, como el farmacéutico, biomédico, automotor, aeronáutico etc., y generalmente son elaborados a partir de materias primas de origen petroquímico, es decir, de fuentes no renovables que generan contaminación sobre el medio ambiente, debido a que no pueden ser reutilizados por los organismos del ecosistema. Además estas fuentes se están agotando rápidamente por su excesiva explotación, lo cual ha llevado a un incremento en sus precios. Es por esto que en los últimos años se están llevando a cabo investigaciones con el fin de encontrar algunas alternativas y/o soluciones a esta problemática, generando así un enfoque en el empleo de fuentes renovables con base biológica en la obtención de sistemas poliméricos de gran utilidad (Miao, Wangc, Su, & Zhang, 2013).

Debido a su disponibilidad universal, biodegradabilidad inherente y bajo precio, los aceites vegetales se han convertido en una de las fuentes renovables con mayor interés tanto para la investigación académica e industrial como plataforma química para la obtención de materiales poliméricos. Es por esto que se ha prestado una especial atención a los aceites de plantas como la de soja, palma, lino, girasol entre otros, debido a que son catalogados como recursos valiosos para la preparación de variedad de polímeros (Miao, Wangc, Su, & Zhang, 2013).

Los componentes principales de los aceites vegetales son los triglicéridos, los cuales presentan propiedades físicas y químicas muy importantes debidas principalmente a la longitud de la cadena, al grupo éster y la presencia de insaturaciones. Estas características estructurales hacen que estas fuentes sean mucho más apropiadas para la obtención de diferentes materiales poliméricos (Miao, Wangc, Su, & Zhang, 2013).

El aceite de ricino, aunque no es un aceite comestible, se ha caracterizado por ser un aceite más versátil que otros aceites vegetales, ya que se utiliza ampliamente como material de partida para muchos productos químicos industriales, debido a su estructura química única. Es uno de los aceites vegetales más utilizados en las

industrias químicas, se emplea como materia prima para pinturas, recubrimientos, tintas, lubricantes y una amplia variedad de productos (Ogunniyi, 2006).

La presencia del grupo hidroxilo y de la insaturación en la estructura del aceite de ricino, ha permitido utilizarlo para la síntesis de múltiples materiales como: poliuretanos, espumas de poliuretanos, hormigones, adhesivos y recubrimientos, poliésteres, poliéteres, entre otros materiales con variadas propiedades y múltiples aplicaciones industriales e investigativas (Ogunniyi, 2006).

Durante el desarrollo de este proyecto se realizó la síntesis y caracterización de dos sistemas poliméricos a partir de aceite de ricino. Para esto se llevó a cabo la síntesis de los materiales empleando dos agentes entrecruzantes como lo son el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico y el anhídrido maleico. Inicialmente se realizó la epoxidación del aceite de ricino por medio de la reacción entre el doble enlace del mismo con ácido per fórmico, el cual fue formado *in situ* mediante la mezcla de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. El epóxido, se purificó y se polimerizó con el anhídrido correspondiente, empleando en cada caso la 4-dimetilaminopiridina como agente iniciador. Esta polimerización se desarrolla por un mecanismo de crecimiento en cadena, denominado polimerización por apertura de anillo (Nicolau, Mariath, & Samios, 2009).

Una vez obtenidos los materiales poliméricos se procedió a caracterizarlos estructuralmente por medio de la técnica espectroscópica de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). El empleo de esta técnica permitió seguir el transcurso de cada uno de las etapas sintéticas, analizando las señales arrojadas por el epóxido del aceite y del polímero resultante.

Posteriormente, se buscó determinar la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión cristalina por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para esto los materiales poliméricos se sometieron a 2 procesos de calentamiento.

Por último, se estudiaron las propiedades de hinchamiento de los materiales. Las cinéticas de hinchamiento se realizaron tomando varias medidas del peso de la pastilla del material introducido en un solvente determinado. Una vez obtenidos los datos se procedió a determinar el porcentaje de hinchamiento, el orden y la constante de la cinética de hinchamiento.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

### 2.1. Planteamiento de la pregunta de investigación y justificación

Actualmente los sistemas poliméricos son los materiales más usados por la humanidad en diferentes actividades y aplicaciones. Estos se vienen empleando en la industria textil, automotora, aérea, farmacéutica, médica, petrolera, entre otras, convirtiéndose en materiales de vital importancia. Sin embargo, uno de los problemas más grandes que se presentan hoy en día con los sistemas poliméricos está relacionado con el medio ambiente. La mayoría de estos materiales son de origen petroquímico no biodegradables, por lo que sus productos no pueden ser reutilizados por los organismos presentes en un ecosistema, convirtiéndose en un desecho contaminante.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente la mayoría de los materiales poliméricos son de origen petroquímico, pero el incremento del precio del petróleo y la reducción de las reservas han aumentado la búsqueda de fuentes naturales y renovables en la producción de polímeros y otros materiales, por lo cual algunas fuentes renovables se han identificado como posibles sustitutos de los derivados petroquímicos en la generación de estos materiales (Nicolau, Mariath, & Samios, 2009). Es por esto que recientemente se han llevado a cabo estudios con dichas fuentes renovables en la elaboración de diferentes materiales empleados a nivel industrial, con el fin de buscar soluciones a las preocupaciones que se tienen sobre el medio ambiente (Seniha Güner, Yağcı, & Tuncer Erciyas, 2006).

En particular, una de las fuentes renovables más interesante han sido los aceites vegetales, debido a las múltiples características y propiedades que tienen estos a la hora de generar polímeros y otros materiales de interés. Por lo cual, en la actualidad las investigaciones se han volcado hacia la utilización de estas fuentes renovables para la obtención de múltiples sistemas poliméricos.

La naturaleza química de los aceites vegetales permite la obtención de materiales poliméricos con características físicas y químicas de vital importancia. Este tipo de características son la biocompatibilidad y biodegradabilidad que juegan un papel fundamental en la sostenibilidad del medio ambiente. Además, en muchos casos son más económicos que los derivados petroquímicos debido a que estos se pueden obtener en buenas cantidades a partir de diferentes plantas como: Soya, ricino, girasol, palma, entre otras. Estas cualidades hacen que los aceites naturales puedan ser empleados en múltiples aplicaciones futuras (Seniha Güner, Yağcı, & Tuncer Erciyas, 2006).

Es por esto que en el presente proyecto se aprovecharan las características anteriormente mencionadas para los aceites vegetales, empleando la 4-

dimetilaminopiridina (DMAP) como iniciador y los anhídridos cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico y maleico como agentes entrecruzantes en la reacción de polimerización del aceite de ricino. Con esto se espera obtener sistemas poliméricos con múltiples aplicaciones.

## 2.2. Marco teórico y estado del arte

### 2.2.1. Aceite de Ricino

La planta del aceite de ricino (*Ricinus communis*) es una especie vegetal nativa del oriente de África y actualmente se encuentra en muchas de las regiones cálidas del mundo. La planta crece en forma silvestre o en cultivo y alcanza más de 10 metros de altura. El crecimiento de esta especie es óptimo desde los trópicos húmedos hasta los ecosistemas secos subtropicales con una temperatura de 20-25°C (Bassam, 1998).

Presenta hojas muy grandes, tiene tallo largo con un arco de flores femeninas en la parte superior de la florescencia y con un marco de flores macho en la parte inferior. Las semillas, las cuales están ubicadas en el fruto, son de forma ovalada de diferentes tamaños y colores. Las cubiertas de las semillas cubren los núcleos que contienen aceite el cual abarca del 42 % - 56 % en peso de la semilla. (Bassam, 1998). Las semillas de ricino son tóxicas para los seres vivos, ya que contienen ricina y ciertos alérgenos tóxicos. Si las semillas de ricino se ingieren accidentalmente, se producirá dolor abdominal, vómitos y diarrea. Por eso se purifica muy bien el aceite el cual si se administra en cantidades recomendadas tiene una actividad terapéutica (Ogunniyi, 2006).

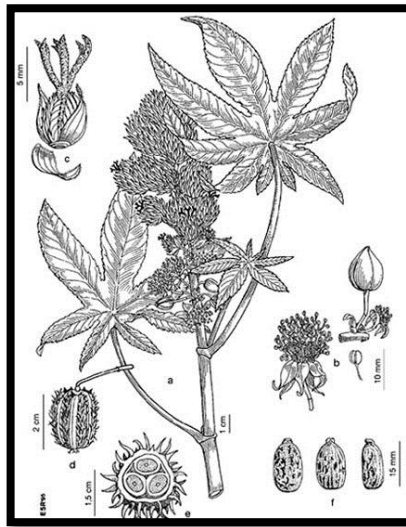


Figura 1. *Ricinus Communis* (Botánico, 2014)

El aceite de ricino es un aceite de color amarillo viscoso, no volátil, con un sabor suave, empleado normalmente como laxante. Tiene un olor ligeramente característico. En relación con otros aceites vegetales, presenta una larga vida útil ya que no se convierte en rancio a menos que sea sometido a un calor excesivo.

Actualmente India es el mayor exportador del mundo de aceite de ricino; otros grandes exportadores son la China y Brasil como se puede apreciar en la tabla número 1 (Mutlu & Meier, 2010).

**Tabla 1.** Miles de toneladas (000't) producidas aproximadamente de aceite de ricino por los mayores productores en el mundo en la década del 2000 (Mutlu & Meier, 2010).

<b>Productores</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>	<b>2005</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>
<b>India</b>	440	800	1000	800	800	840
<b>China</b>	280	270	260	260	200	220
<b>Brasil</b>	200	80	160	200	120	120
<b>Tailandia</b>	40	40	40	40	40	40

La extracción del aceite de las semillas de ricino se realiza por medio de la extracción por solvente y/o el prensado mecánico. En el prensado mecánico, las semillas se trituran y luego se secan por medio de calentamiento. Las semillas trituradas se cargan en prensas hidráulicas y se presionan por medios mecánicos para extraer el aceite. Esta técnica solo extrae el 45 % del aceite presente y el restante se recupera solo por extracción con disolvente. En este último las semillas trituradas se extraen con un disolvente en un extractor Soxhlet. Los disolventes utilizados para la extracción incluyen heptano, hexano y éter de petróleo (Ogunniyi, 2006).

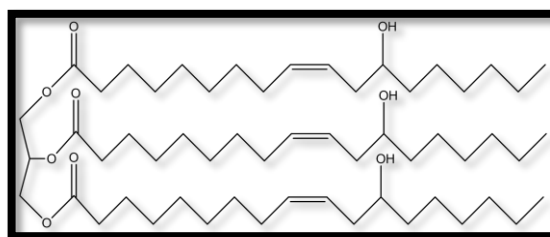
Las propiedades físicas y químicas de los aceites vegetales varían con el método de extracción. Por ejemplo, el aceite de ricino prensado tiene una acidez más baja (Cantidad de ácidos grasos libres), un índice de yodo bajo (Contenido de insaturaciones) y un valor de saponificación ligeramente más alto que el aceite extraído con solventes, además de presentar un color más claro. Algunos aceites pasan por un proceso de deshidratación, el cual consiste en eliminar el grupo hidroxilo, que conlleva al aumento de la instauración del compuesto. Las propiedades típicas se pueden observar en la tabla número 2 (Ogunniyi, 2006) y En la tabla número 3 se presenta la composición normal del aceite de ricino.

**Tabla 2.** Propiedades típicas del aceite de ricino (Ogunniyi, 2006).

Propiedades	Aceite prensado	Aceite extraído por solvente	Aceite Deshidratado
Gravedad específica	0.961-0.963	0.957-0.963	0.926-0.937
Acidez	3	10	6
Índice de yodo	82-88	80-88	125-145
Índice de saponificación	179-185	177-182	185-188

**Tabla 3.** Composición normal del aceite de ricino. (Bassam, 1998)

Composición	Número de carbonos	Número de insaturaciones	Porcentaje (%)
Ácido Ricinoleico	18 (-OH C-12)	1 (C-9)	80-85
Ácido Oleico	18	1 (C-9)	7
Ácido Linoleico	18	2 (C-9 y C-12)	3
Ácido Palmítico	16	-	2
Ácido Esteárico	18	-	1



**Esquema 1.** Estructura química del triglicérido del ácido ricinoleico.

El aceite de ricino ha sido empleado como material de partida para muchos productos químicos industriales, debido a la versatilidad que le otorga su estructura química única. Esto lo cataloga como uno de los aceites vegetales más versátiles y de mayor aplicabilidad; este es una materia prima para pinturas, recubrimientos, tintas, lubricantes, así como también polímeros como poliuretano sintetizado a partir del grupo hidroxilo. (Bassam, 1998) (Ogunniyi, 2006). Es por esto que actualmente es una de las fuentes renovables de mayor importancia investigativa y aplicable, de la cual se pueden obtener múltiples beneficios para la humanidad. En el esquema 1 se presenta la estructura química del triglicérido del ácido ricinoleico.

### **2.2.2. Química de los Polímeros**

La química de los polímeros nació en los grandes laboratorios industriales del mundo, debido a la necesidad de hacer y entender múltiples y nuevos materiales que serían empleados en diferentes procesos y actividades de la vida cotidiana. Solo tiempo más tarde dicha ciencia vino a establecerse en el campo de lo académico, caracterizada por ser interdisciplinar ya que combina la química, ingeniería química, ingeniería de materiales, entre otros campos de importancia (Sperling, 2006).

Los polímeros se definen como macromoléculas construidas por la repetición de pequeñas unidades químicas llamadas monómeros. Los polímeros pueden constar de un mínimo de cientos de varios átomos unidos covalentemente, por lo que, presentan una masa molar claramente por encima de  $10^3$  g/mol. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero o material de partida del polímero (Fred W. Billmeyer, 2004) (Braun, Cherdon, Rehaln, Ritter, & Voit, 2010).

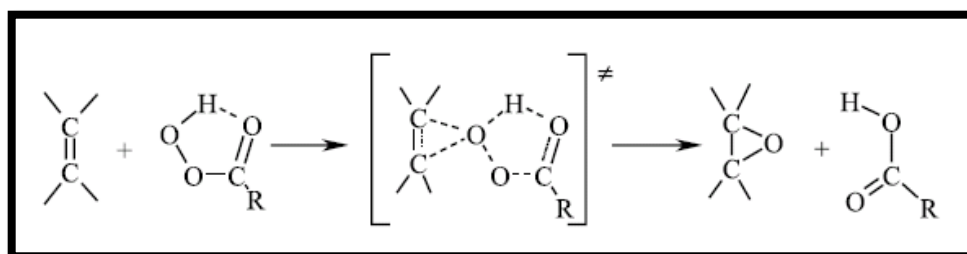
Los polímeros se dividen en materiales biológicos y no biológicos, según su fuente de obtención, y ambos presentan gran importancia en la actualidad. Los polímeros biológicos forman la base de la vida, entre ellos se pueden encontrar las proteínas, los polisacáridos y los ácidos nucleicos como el ADN y el RNA. Los polímeros no biológicos son primordialmente los materiales sintéticos, pero algunos incluyen polímeros naturales tales como la celulosa y el caucho entre otros, por lo cual estos últimos son denominados polímeros semisintéticos (Fred W. Billmeyer, 2004).

La síntesis de los polímeros es un proceso en el cual se produce la conexión química de cientos o miles moléculas de monómero dando como resultado la formación de cadenas macromoleculares. Estas pueden ser lineales, ramificadas, hiperramificadas, reticuladas, entre otras. El proceso químico de la formación de la cadena se puede subdividir en dos clases que son: crecimiento por etapas y crecimiento en cadena.

- **Crecimiento por etapas:** 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. Por lo general este tipo de mecanismo siempre genera como subproducto una molécula pequeña (Braun, Cherdon, Rehaln, Ritter, & Voit, 2010).

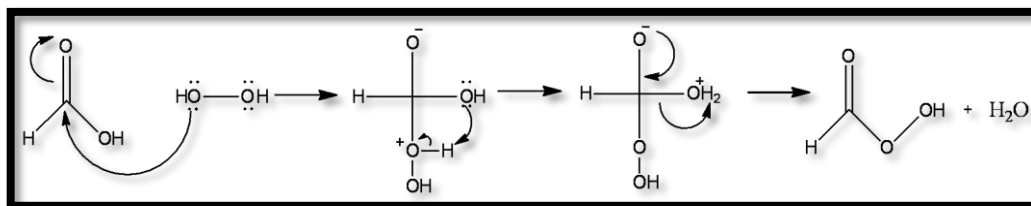
- **Crecimiento en cadena:** Este mecanismo se caracteriza por la presencia de especies activas como cationes, aniones o radicales libres en los pasos de iniciación y propagación de las reacciones. Se genera por medio de la adición sucesiva de moléculas del monómero al extremo reactivo de la cadena. Desde allí, el crecimiento de la cadena puede continuar como una reacción en cascada (Braun, Cherdon, Rehaln, Ritter, & Voit, 2010).

Uno de los grupos funcionales más empleados en polimerizaciones por medio del mecanismo de crecimiento en cadena son los epóxidos. Una forma de obtener estos grupos funcionales es por medio de insaturaciones, las cuales se oxidan empleando peroxiácidos que generan la transferencia de un oxígeno. El mecanismo comúnmente aceptado para la formación de epóxidos implica una reacción concertada con un intermediario cíclico, donde el protón del peroxiácido se transfiere intramolecularmente al oxígeno del carbonilo debido al ataque simultáneo del alqueno (Bach, Canepa, Winter, & Blanchette, 1997). En el esquema 2 se puede visualizar el mecanismo general de esta síntesis (Sergiy, Leonid, & Jerzy, 2002).



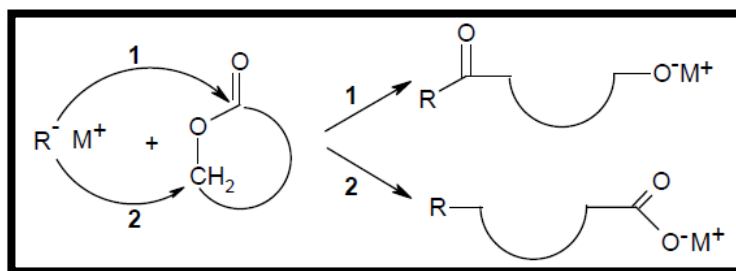
**Esquema 2.** Mecanismo de reacción para la obtención de epóxidos (Sergiy, Leonid, & Jerzy, 2002)

Los peroxiácidos se pueden obtener *in situ* empleando como reactivos un ácido carboxílico y peróxido de hidrógeno. Entre los ácidos carboxílicos más empleados se encuentran el ácido fórmico y el ácido acético, que generan ácido perfórmico y ácido peracético respectivamente (Zhao, Zhang, Zhou, & Liu, 2007). El mecanismo por el cual se forma estos compuestos consiste en la adición del peróxido de hidrógeno al carbono del carbonilo que forma un estado de transición tetraédrico con la consiguiente pérdida de una molécula de agua (Sun, Zhao, Du, & Liu, 2011). En el esquema 3 se observa la formación del ácido perfórmico a partir de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno.



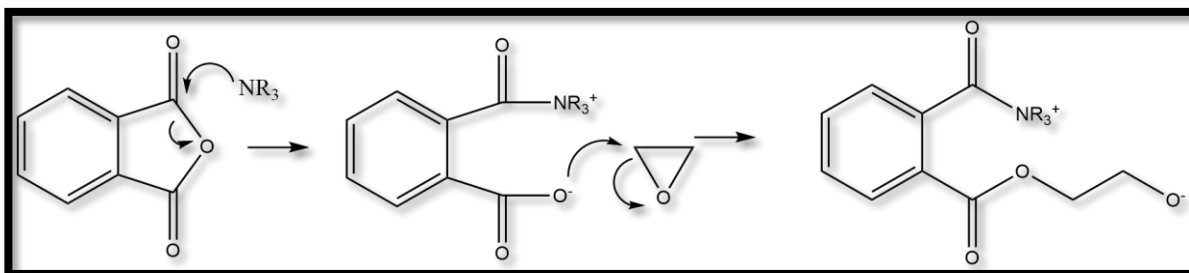
**Esquema 3.** Mecanismo de reacción de la obtención de ácido perfórmico *in situ*.

La polimerización por medio de epóxidos se lleva a cabo por un mecanismo de crecimiento en cadena, denominado polimerización por apertura de anillo. En este caso el mecanismo se desarrolla por el ataque nucleofílico de un iniciador con carga negativa o amplia densidad electrónica, lo cual genera un intermediario de carácter iónico que desencadena la polimerización de las especies monoméricas, gracias a que la reacción se repite continuamente. Entre los iniciadores más empleados se encuentran las aminas terciarias, gracias a su amplia densidad electrónica que lo convierte en un buen nucleófilo (Reiznautt, Garcia, & Samios, 2009). El resultado de este mecanismo es la formación de un poliéster lineal como se puede apreciar en el esquema 4 (Kajsa, 2000).



**Esquema 4.** Mecanismo general de la polimerización por apertura de anillo (Kajsa, 2000).

Para esta reacción se han empleado compuestos que presenten carbonilos como grupo funcionales, por lo cual, se han empleado anhídridos cíclicos que generan fácilmente un intermediario iónico reactivo. (Fischer, 1960). Otros de los grupos funcionales que más se han empleado para llevar a cabo este tipo de polimerización se encuentran las lactonas, lactamas, epóxidos, anhídridos cíclicos y N-carboxianhídridos. (Fred W. Billmeyer, 2004). En el esquema número 5 se aprecia la ecuación de general de la reacción para la polimerización por apertura de anillo con anhídridos cíclicos, epóxidos y una amina terciara como iniciador (Fischer, 1960).



**Esquema 5.** Mecanismo de la polimerización por apertura de anillo empleando anhídrido cíclico, epóxido y una amina terciara como iniciador (Fischer, 1960).

El producto finalmente obtenido se denomina poliéster el cual se define como macromoléculas cuyas unidades monoméricas se encuentran unidas por medio de enlaces tipo éster (Braun, Cherdon, Rehaln, Ritter, & Voit, 2010).

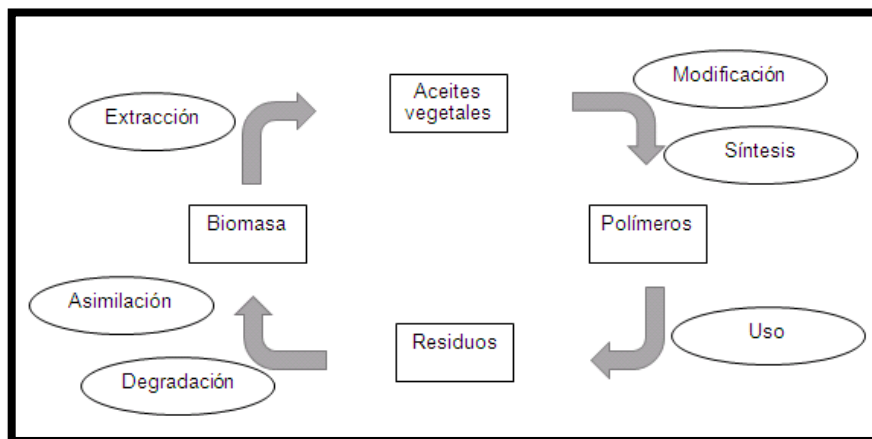
### 2.2.3. Fuentes Renovables en la Obtención de Sistemas Poliméricos

Los sistemas poliméricos son utilizados actualmente en una amplia gama de aplicaciones como adhesivos, en la ingeniería, materiales estructurales, materiales de envasado, en la industria textil, la industria biomédica, en la industria farmacéutica entre otras (Davis, 2004). Sin embargo, las preocupaciones ambientales cada vez mayores, así como la disminución de las reservas de crudo y el aumento del costo de los productos químicos derivados del petróleo empleados como materias primas para la síntesis de los sistemas poliméricos, ha llevado al creciente interés en la generación de materiales a partir de fuentes renovables (Andreia & Vilela, 2012)

Los materiales renovables comprenden a cualquier especie animal o vegetal que se explota sin poner en peligro su supervivencia y que se renueva por procesos biológicos o por actividades geoquímicas, contribuyendo así al desarrollo sostenible de la humanidad sin la alteración del ecosistema. Por lo tanto, las materias primas renovables pueden proporcionar propiedades novedosas e interesantes como la biocompatibilidad, la biodegradabilidad y la capacidad de modificación química que le permite adaptarse a diferentes aplicaciones de vital importancia en la actualidad (Andreia & Vilela, 2012).

Las fuentes renovables más empleadas actualmente son los aceites vegetales, ya que son productos químicos con una amplia disponibilidad, bajo costo y baja toxicidad para los seres humanos y el ecosistema. Todas estas características de los aceites vegetales hacen que los mismos sean aprovechados en la investigación y desarrollo de sistemas poliméricos (Ligadas, Ronda, & Galia, 2013). En la figura

número 2 se presenta el ciclo de vida de los sistemas poliméricos obtenidos a partir de aceites vegetales que actúan como fuentes renovables.



**Figura 2.** Ciclo de vida de los polímeros a partir de aceites de vegetales (Seniha Güner, Yağcı, & Tuncer Erciyas, 2006).

Los principales componentes de los aceites vegetales son los triglicéridos o ésteres de glicerol. Estos componentes presentan sitios altamente reactivos dentro de los cuales se puede incluir dobles enlaces y los grupos éster del triglicérido en sí. A partir de estos grupos funcionales se pueden obtener poliuretanos, poliésteres, poliéteres y poliolefinas los cuales son catalogados como las 4 clases más importantes de polímeros obtenidos a partir de aceites vegetales, teniendo así grandes aplicaciones como biomateriales (Miao, Wangc, Su, & Zhang, 2013).

Los aceites vegetales que presentan un alto porcentaje de glicéridos insaturados, como el de soya, palma, oliva, entre otros, se han empleado en los laboratorios en múltiples ensayos químicos debido a la variedad de productos generados a partir de los dobles enlaces. Con estos, se han sintetizado muchos materiales poliméricos con múltiples aplicaciones (Nicolau, Mariath, & Samios, 2009).

#### 2.2.4. Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja se emplea para detectar la presencia de los grupos funcionales característicos de los sistemas poliméricos. Este método proporciona una huella digital de la estructura molecular del sistema polimérico (Fawcett, 1996). Cabe destacar que los espectros infrarrojos de los polímeros son parecidos a la estructura del monómero ya que, como se mencionó anteriormente, para el caso de los homopolímeros, la unidad repetitiva del material es por lo general una estructura molecular muy parecida a la de la unidad monomérica.

La radiación infrarroja es absorbida cuando un dipolo vibra de forma natural a la misma frecuencia que la del grupo absorbente. El patrón de vibraciones es único para cada molécula, y la intensidad de la absorción está relacionada con la cantidad de grupos que absorben. Por lo tanto, la espectroscopia infrarroja permite la determinación de componentes o grupos de átomos que absorben en el infrarrojo a frecuencias específicas, permitiendo la identificación de estos grupos característicos. Esta técnica no solamente se limita al análisis de los grupos de las moléculas sino también a la determinación de la tacticidad, la cristalinidad, la tensión molecular, proporciones de comonomeros en un copolímero, entre otras características importantes de los sistemas poliméricos (Sawyer, Grubb, & Meyers, 2008).

Con esta técnica se espera seguir el curso de la reacción mediante la desaparición de señales correspondientes a los grupos funcionales de los reactivos y la aparición de señales correspondientes a los productos a medida que transcurren todas las etapas sintéticas.

### **2.2.5. Calorimetría Diferencial de Barrido**

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés), es una técnica termoanalítica caracterizada por el registro de diferencias de energía en un rango de temperaturas dado. Esta técnica permite el estudio de las diferentes transiciones de los sistemas poliméricos que sean sometidos a procesos térmicos, incluyendo la determinación de la temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, grados de cristalinidad, cinética de reacción o estabilidad ante la oxidación (Mano, 2003) (Sawyer, Grubb, & Meyers, 2008).

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), es considerada como la temperatura a la cual el material pasa de un estado vítreo a un estado gomoso, y la temperatura de fusión cristalina ( $T_m$ ), se considerada como la temperatura a la cual la fracción cristalina de un material pasa por el proceso de fusión. Se espera determinar ambas temperaturas durante los análisis correspondientes de los materiales obtenidos. Es importante mencionar que todos los polímeros presenta  $T_g$  mientras que solo algunos (con cierto grado de cristalinidad) presentan  $T_m$ , ya que los materiales poliméricos no obtienen una cristalinidad del 100 % (Douglas, James, & Stanley, 2008).

### **2.2.6. Estudios de Hinchamiento**

Por medio de los ensayos de hinchamiento se puede analizar el comportamiento de los materiales de acuerdo a algunas características estructurales de los sistemas poliméricos. Dentro de estas características, una de las más importantes es el grado

de reticulación o entrecruzamiento de las cadenas macromoleculares, un parámetro que influye en la capacidad de los materiales para incorporar una especie química en su estructura molecular.

Además, con estos ensayos se pretende determinar la naturaleza química de los sistemas poliméricos, ya que los porcentajes de hinchamiento también dependen de la compatibilidad química con los solventes a emplear, donde ambos deben tener una naturaleza física y química similar para obtener un porcentaje de hinchamiento razonable.

Es importante destacar que el grado de hinchamiento de un polímero depende claramente de la constante dieléctrica, la viscosidad y la estructura química del solvente a emplear (Bera, Dey, & Chakrabarty, 2013).

Con estos ensayos se puede hallar información que ayuda finalmente a observar el comportamiento de acuerdo al grado de reticulación de los sistemas poliméricos analizado, como por ejemplo: 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.

## **2.3. Objetivos**

### **2.3.1. Objetivo General**

Sintetizar y caracterizar dos sistemas poliméricos a partir de aceite de ricino

### **2.3.2. Objetivo Específico**

1. Sintetizar dos sistemas poliméricos a partir de aceite de ricino, empleando dos agentes entrecruzantes como lo son el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico y el anhídrido maleico.
2. Caracterizar estructuralmente los sistemas poliméricos por medio de la técnica espectroscópica de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).
3. Determinar la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión cristalina por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).
4. Evaluar las propiedades de hinchamiento de los sistemas poliméricos en diferentes especies químicas.

## 2.4. Metodología Empleada

### 2.4.1. Materiales y Equipos

Como materia prima a epoxidar y posteriormente a polimerizar, se utilizó el Aceite de Ricino de Productos Químicos S.A.

Para el proceso de epoxidación del Aceite de Ricino se utilizó ácido fórmico 98% de Sigma Aldrich, Peróxido de Hidrógeno 50% v/v de Deltaquímicos S.A. y Tolueno 99.8% obtenido de Aldrich Chemical.

Para el proceso de polimerización del epóxido del aceite de ricino se empleó la 4-dimetilaminopiridina (DMAP) 99% Sigma-Aldrich, el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico 95% Sigma-Aldrich y el anhídrido maleico 99% Sigma-Aldrich.

Se utilizaron diferentes equipos, los cuales se agrupan en los empleados para el proceso de epoxidación y polimerización y los empleados en el proceso de caracterización espectroscópica y térmica. Para los procesos de epoxidación y polimerización se utilizó el Horno Binder, la Cabina de extracción Frontier Marca ESCO, la Balanza analítica METTLER TOLEDO y el Rotoevaporador Heidolph. Para los procesos de caracterización se empleó el FT-IR Thermo Fisher Scientific, modelo Nicolet 6700 y el DSC TA instruments Q2000.

### 2.4.2. Epoxidación del aceite de ricino

La epoxidación del aceite de ricino se llevó a cabo con ácido perfoómico el cual se formó *in situ* por medio de la reacción del ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. A esta se adiciono tolueno con el fin de estabilizar el epóxido formado. Para este proceso se utilizó un balón de fondo plano de 500 mL, al cual se le adicionaron las cantidades correspondientes del aceite de ricino, ácido fórmico y tolueno. Después de iniciada la agitación se adicionó, por medio de goteo en un periodo de media hora, la cantidad correspondiente del peróxido de hidrogeno. Por último la reacción se dejó transcurrir en un lapso de 24 horas. La relación molar para la reacción del peróxido de hidrógeno/ácido fórmico/doble enlace es de 20/2/1. (Nicolau, y otros, 2012).

La mezcla resultante se lavó con dos soluciones de cloruro de sodio y bicarbonato de sodio al 5%. Posteriormente se realizó la separación de la fase orgánica (tolueno, epóxido del aceite) y de la acuosa (peróxido de hidrógeno) y por último se adicionó sulfato de sodio en cantidades pequeñas con el fin de retirar las trazas de agua que se mantenían en el medio (Nicolau, y otros, 2012).

### **2.4.3. Polimerización del epóxido del aceite de ricino empleando el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (A-1,2-CDC) como agente entrecruzante.**

Para la polimerización del epóxido del aceite de ricino (EAR) se utilizó la 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como agente iniciador y en este caso el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (A-1,2-CDC) como agente entrecruzante. Las relaciones de estos compuestos en términos de las fracciones molares son:  $x_{EAR} = 0.5$ ,  $x_{ACC} = 0.5$ ,  $x_{DMAP} = 0.0085$ . Para este proceso se llevaron a cabo dos etapas. (Nicolau, y otros, 2012).

En la primera etapa, se adicionó en un balón de fondo plano de 100 mL acoplado a un condensador de reflujo sobre una plancha de calentamiento a 140 °C, las cantidades correspondientes de EAR, DMAP y A-1,2-CDC con agitación constante y se dejó transcurrir el tiempo necesario hasta obtener una solución homogénea.

En la segunda etapa, la solución homogénea fue adicionada a un molde y se pasó al horno a 100 °C, donde finalmente la reacción se dejó progresar por 24 horas hasta obtener el material polimérico.

Es importante destacar que se varió el porcentaje del anhídrido en la reacción, tomando como el 100% la fracción molar de 0,5 del A-1,2-CDC. Las proporciones a las cuales se trabajó finalmente fueron: 100, 75 y 50 % de los anhídridos.

### **2.4.4. Polimerización del epóxido del aceite de ricino empleando el anhídrido maleico (A. maleico) como agente entrecruzante**

Para esta síntesis se llevó a cabo el mismo procedimiento estipulado para la polimerización del epóxido del aceite de ricino, empleando anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico como agente entrecruzante. En este caso se empleó el anhídrido maleico como agente entrecruzante y se mantuvieron las mismas relaciones en términos de las fracciones molares que fueron:  $x_{EAR} = 0.5$ ,  $x_{AM} = 0.5$ ,  $x_{DMAP} = 0.0085$ . Igualmente se trabajó con proporciones del 100, 75 y 50 % de anhídrido maleico. (Nicolau, y otros, 2012).

### **2.4.5. Caracterización por Espectroscopía Infrarroja**

La caracterización por espectroscopia infrarroja se llevó a cabo utilizando el espectrofotómetro con transformada de Fourier Thermo Fisher Scientific, modelo Nicolet 6700. Esta caracterización se realiza empleando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR) de alto rendimiento.

La caracterización infrarroja se realizó para el aceite de ricino, el epóxido del aceite de ricino y finalmente para los materiales poliméricos obtenidos, con el fin de seguir el trascurso de la reacción y caracterizar el producto final.

#### 2.4.6. Caracterización Térmica

La caracterización térmica se realizó en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) de marca TA Instruments modelo Q2000, con el cual se quería determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión cristalina ( $T_m$ ). Las muestras fueron analizadas bajo atmósfera de nitrógeno por medio de tres barridos. Este proceso se realizó para todos los sistemas poliméricos obtenidos. Los parámetros empleados para cada uno de los ciclos realizados en este análisis se pueden observar en la tabla número 4. (Mano, 2003) (Nicolau, Mariath, & Samios, 2009)

**Tabla 4.** Barridos realizados durante el análisis por calorimetría diferencial de barrido.

Ciclo	Barrido ( $^{\circ}\text{C}$ )	Velocidad de calentamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
1	-80 a 250	10
2	250 a -80	5
3	-80 a 250	10

#### 2.4.7. Estudios de Hinchamiento

La cinética de hinchamiento se evaluó introduciendo las pastillas secas y pesadas de los materiales poliméricos en el solvente establecido. Posteriormente se realizaron medidas del peso de las pastillas en función del tiempo. Para esto, las pastillas se sacaron del solvente, se secaron superficialmente y finalmente se pesaron en la balanza analítica de marca METTLER TOLEDO. Este proceso se realizó por triplicado para cada composición y solvente.

Los tiempos en los cuales se evaluó 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. Durante los 2 días siguientes se tomaron únicamente tres pesos, los cuales fueron en la mañana, en la tarde y en la noche hasta que se equilibrara el peso de las pastillas.

Una vez obtenidos los datos, se procesaron por medio del Software Microsoft Excel 2010, en el cual se determinaron los porcentajes de hinchamiento, los órdenes de las cinéticas y la constante de la cinética de hinchamiento para cada uno de los solventes en los diferentes solventes empleados.

#### 2.4.8. Matriz de marco lógico

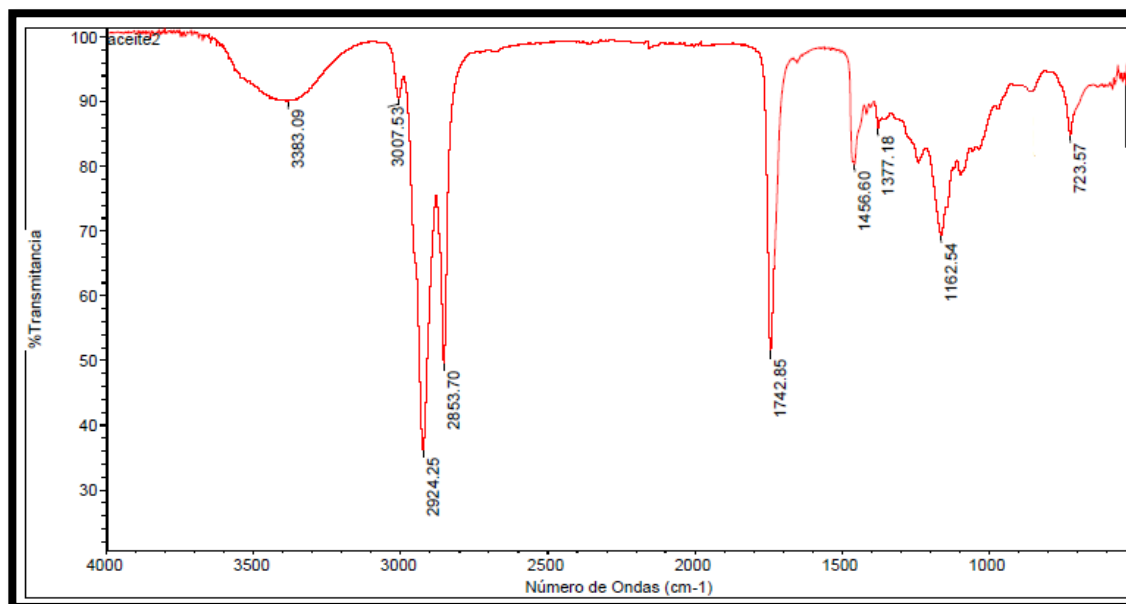
<b>Objetivo General</b>			
Sintetizar y caracterizar dos sistemas poliméricos a partir de aceite de ricino.			
<b>Objetivos Específicos</b>	<b>Actividades</b>	<b>Supuestos</b>	<b>Indicador</b>
Sintetizar dos sistemas poliméricos a partir de aceite de ricino, empleando dos agentes entrecruzantes como lo son el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarbónico y el anhídrido maleico.	<p>Epoxidar el aceite de ricino empleando ácido fórmico y peróxido de hidrógeno.</p> <p>Caracterizar el epóxido por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.</p> <p>Polimerizar el aceite epoxidado mediante una reacción aniónica</p> <p>Observar las características físicas de los productos finales.</p>	<p>Disponibilidad de materiales, reactivos y equipos.</p> <p>Estabilidad del epóxido del aceite de ricino.</p> <p>Disponibilidad del equipo de infrarrojo con transformada de Fourier y ATR.</p>	Obtención de materiales con apariencia física viscosa o sólida.

<p>Caracterizar estructuralmente los sistemas poliméricos por medio de la técnica espectroscópica de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).</p>	<p>Tomar los espectros IR de los dos sistemas poliméricos obtenidos.</p> <p>Analizar los espectros obtenidos y caracterizar estructuralmente ambos sistemas poliméricos.</p>	<p>Disponibilidad del infrarrojo con transformada de Fourier y ATR en la universidad Icesi.</p>	<p>Espectros FTIR de ambos sistemas poliméricos.</p>
<p>Determinar la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión cristalina por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).</p>	<p>Tomar los termogramas de los dos sistemas poliméricos obtenidos.</p> <p>Analizar los termogramas y determinar las características térmicas de ambos sistemas poliméricos.</p>	<p>Disponibilidad del equipo de calorimetría diferencial de barrido.</p>	<p>Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y temperatura de fusión cristalina (T<sub>m</sub>) del análisis térmico de los dos sistemas poliméricos.</p>
<p>Evaluar las cinéticas de hinchamiento de los dos sistemas poliméricos obtenidos.</p>	<p>Determinar el solvente óptimo para llevar a cabo las cinéticas de hinchamiento.</p> <p>Desarrollar los ensayos correspondientes por un tiempo especificado para ambos sistemas poliméricos.</p> <p>Analizar los gráficos obtenidos de porcentaje de hinchamiento en función del tiempo.</p>	<p>Disponibilidad de placas uniformes de los sistemas poliméricos</p> <p>Hinchamiento uniforme durante el tiempo estipulado de los respectivos ensayos</p>	<p>Representación gráfica del porcentaje de hinchamiento en función del tiempo.</p>

## 2.5. Resultados y Discusión

### 2.5.1. Síntesis y caracterización estructural de los materiales poliméricos

#### 2.5.1.1. Epoxidación del aceite de ricino

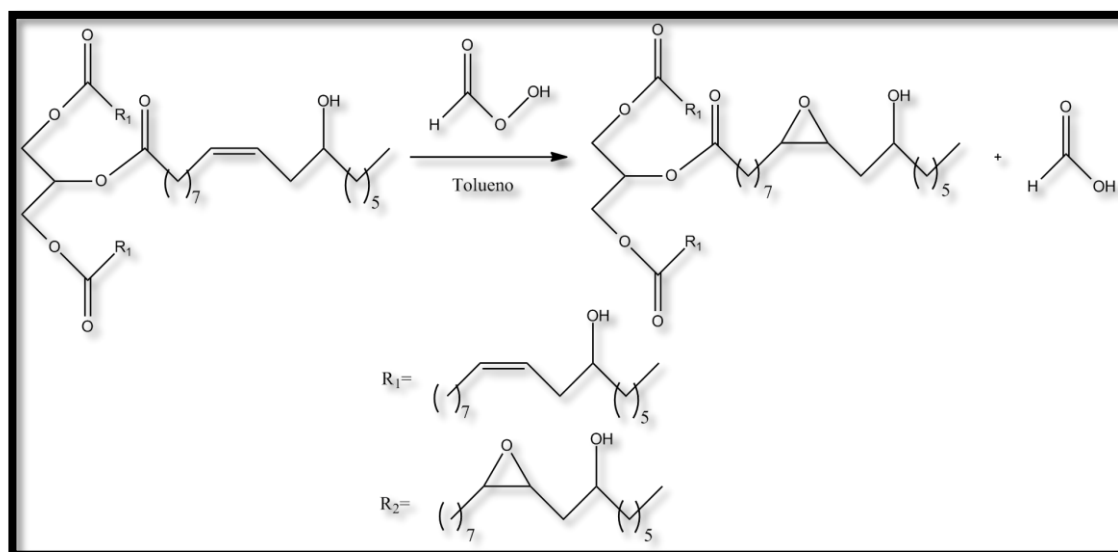


**Figura 3.** Espectro IR del aceite de ricino.

En la figura 3 se presenta el espectro infrarrojo obtenido para el aceite de ricino, en el se puede observar la presencia de un pico alrededor de  $1160\text{ cm}^{-1}$  asociado a las vibraciones de estiramiento del grupo C-OH, también se logra visualizar la presencia de un pico a  $3007\text{ cm}^{-1}$  característico de las vibraciones de estiramiento del enlace carbono hidrógeno asociado a un doble enlace (C=C-H). La señal presente en  $3383\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de vibraciones de estiramiento del enlace O-H. Finalmente se puede observar un pico alrededor de  $1742\text{ cm}^{-1}$  asociado a las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo (C=O) presentes en los grupos éster que forman el triglicérido del aceite de ricino (Araújo, y otros, 2011). Con estas bandas se pudo establecer la idoneidad del aceite de ricino y por lo tanto se procedió a realizar la síntesis del epóxido (Zhang, Zhang, Hu, & Zhou, 2014)

**Tabla 5.** Caracterización estructural por FT-IR del aceite de ricino.

Señales (cm <sup>-1</sup> )	Vibración	Grupo
1160	Estiramiento	C-OH
3007	Estiramiento	(C=C-H)
3383	Estiramiento	O-H
1742	Estiramiento	C=O

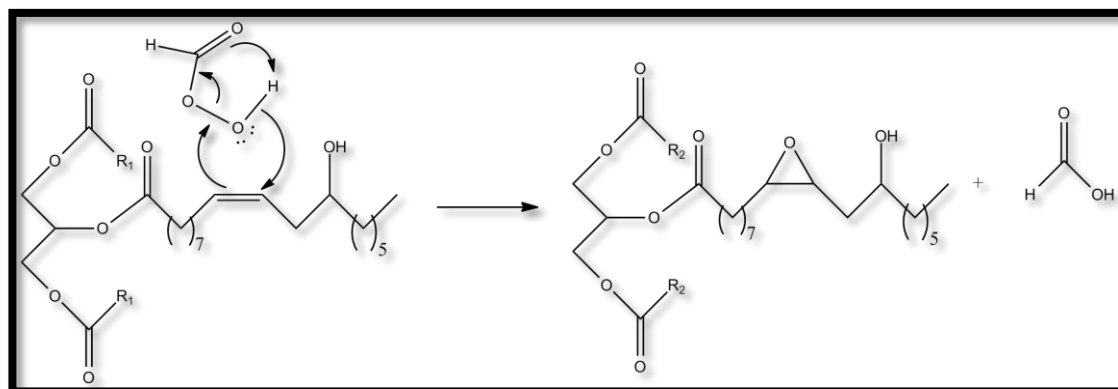


**Esquema 6.** Ecuación general de la epoxidación del triglicérido del aceite de ricino.

En el esquema 6 se puede apreciar la reacción general de este proceso sintético. Durante la síntesis del epóxido se logró apreciar, después de transcurridas las 24 horas estipuladas, la formación de dos fases, una de estas que correspondía a la fase orgánica donde se encontraba el epóxido del aceite disuelto en tolueno y la otra a la fase acuosa donde se encontraba el agua resultante por la formación del ácido perfoómico *in situ* (esquema 3) y el ácido fórmico de la epoxidación como tal (esquema 6). Una vez desmontada la reacción se procedió a lavar dicha mezcla con soluciones de cloruro de sodio y bicarbonato de sodio al 5%. Esto se realizó con el fin de evitar la emulsificación de la mezcla que complicaría los procesos de separación y para neutralizar el ácido fórmico resultante en la misma.

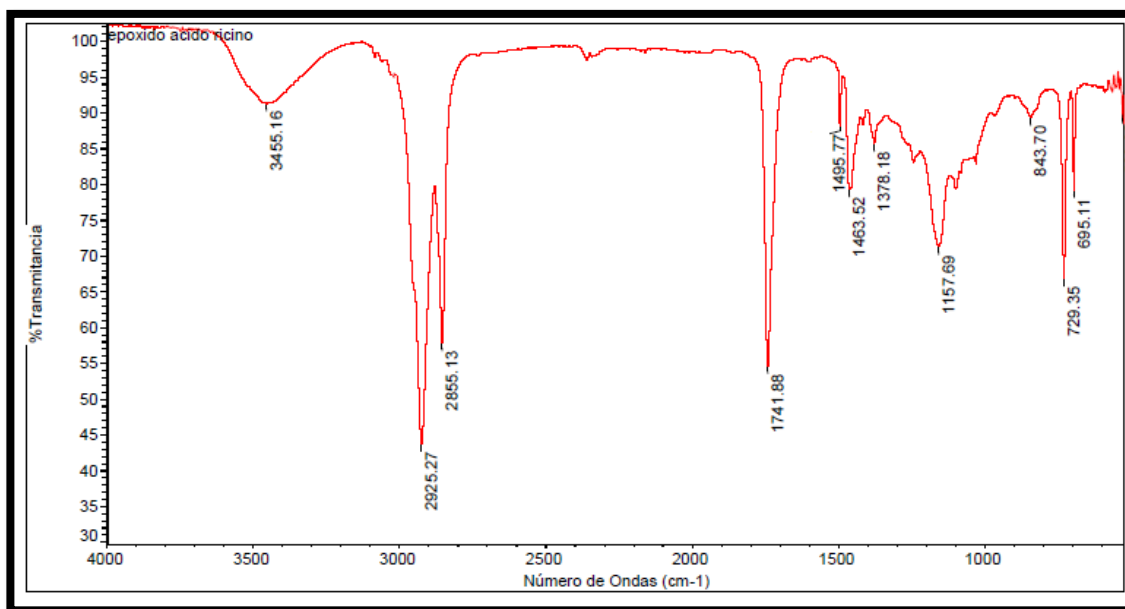
Finalmente, este compuesto se almacena en la nevera envuelto en papel aluminio con el fin de evitar la degradación del mismo, debido a su inestabilidad química a las altas temperaturas y la luz.

El mecanismo de reacción de la epoxidación del aceite de ricino se puede apreciar en el esquema 7.



**Esquema 7.** Mecanismo de reacción de la epoxidación del aceite de ricino.

Este mecanismo se basa principalmente en una reacción de oxidación debido a la transferencia de un oxígeno del ácido per fórmico al alqueno, lo cual aumenta la cantidad de enlaces C-O del compuesto. El átomo de oxígeno del grupo hidroxilo del ácido per fórmico presenta deficiencia de electrones por lo que actúa como un electrófilo. Este oxígeno acepta un par de electrones del alqueno lo cual provoca que se rompa el enlace O-O, ocasionado que los electrones de dicho enlace se deslocalicen. Por último los electrones que permanecen cuando se rompe el enlace O-H se adicionan al otro carbono  $sp^2$  del doble enlace (Bruice, 2008).



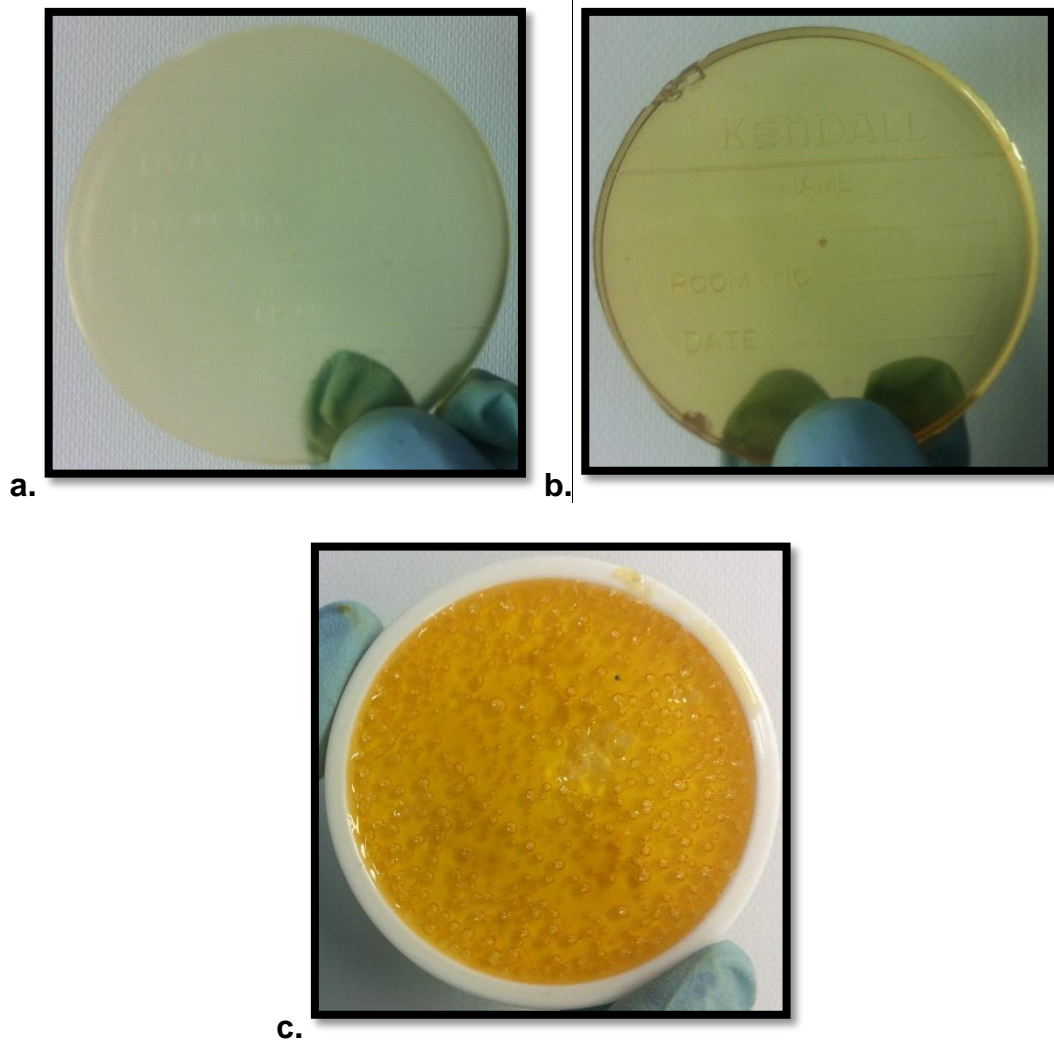
**Figura 4.** Espectro IR del epóxido del aceite de ricino

En la figura 4 se puede apreciar el espectro FTIR del epóxido obtenido donde se observa la desaparición de la banda correspondiente al grupo (-C=C-H) y la aparición de una señal a  $843\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de los carbonos cuaternarios del anillo epóxico (Borugadda & Goud, 2014). Estas bandas proporcionan evidencia de que la reacción de epoxidación se llevó a cabo correctamente. Con respecto a las demás señales características del aceite de ricino, se puede apreciar que todas se mantuvieron presentes en el espectro del epóxido, lo cual indica que no se generaron otras reacciones que pudieran afectar la estructura del compuesto y por lo tanto generar productos indeseados en el proceso de síntesis.

Una vez comprobada la naturaleza química del producto de esta etapa sintética, se procedió a continuar con las siguientes etapas sintéticas estipuladas en el proyecto.

#### **2.5.1.2. Polimerización del epóxido del aceite de ricino empleando el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (A-1,2-CDC) como agente entrecruzante**

Se sintetizaron 3 materiales poliméricos variando el porcentaje de entrecruzante (50, 75, 100 %), en este caso del anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (A-1,2-CDC), obteniendo los polímeros que se muestran en la figura 5.

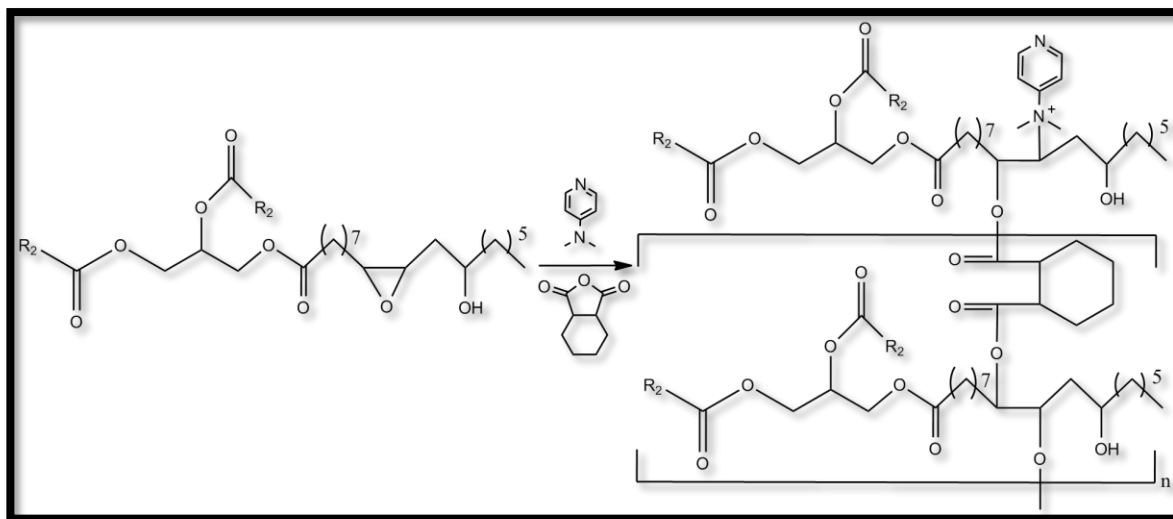


**Figura 5.** Materiales poliméricos sintetizados con A-1,2-CDC al 100 % (a), 75 % (b) y 50 % (c).

Al finalizar el tiempo de polimerización, se observó que los polímeros con A-1,2-CDC al 100 y 75% se encontraban solidificados mientras que el del 50% aún permanecía en un estado líquido pero muy viscoso, por lo cual se dejó en el horno hasta que se solidificara. Después de transcurridos 5 días se pudo apreciar que el polímero ya no se presentaba como un líquido muy viscoso si no como un sólido de color oscuro con una textura gomosa y pegajosa que además presentaba sobre toda su superficie gran cantidad de burbujas, lo cual impedía su manipulación y por lo tanto la experimentación sobre este. Dicha apariencia se le atribuye aún bajo grado de polimerización y entrecruzamiento, lo cual se debe a la disminución de la cantidad estequiométrica de entrecruzante que genera la unión entre los monómeros del epóxido; mientras que el color se le atribuye a la oxidación de este compuesto la cual ocurre por el calentamiento a 100°C durante un largo tiempo.

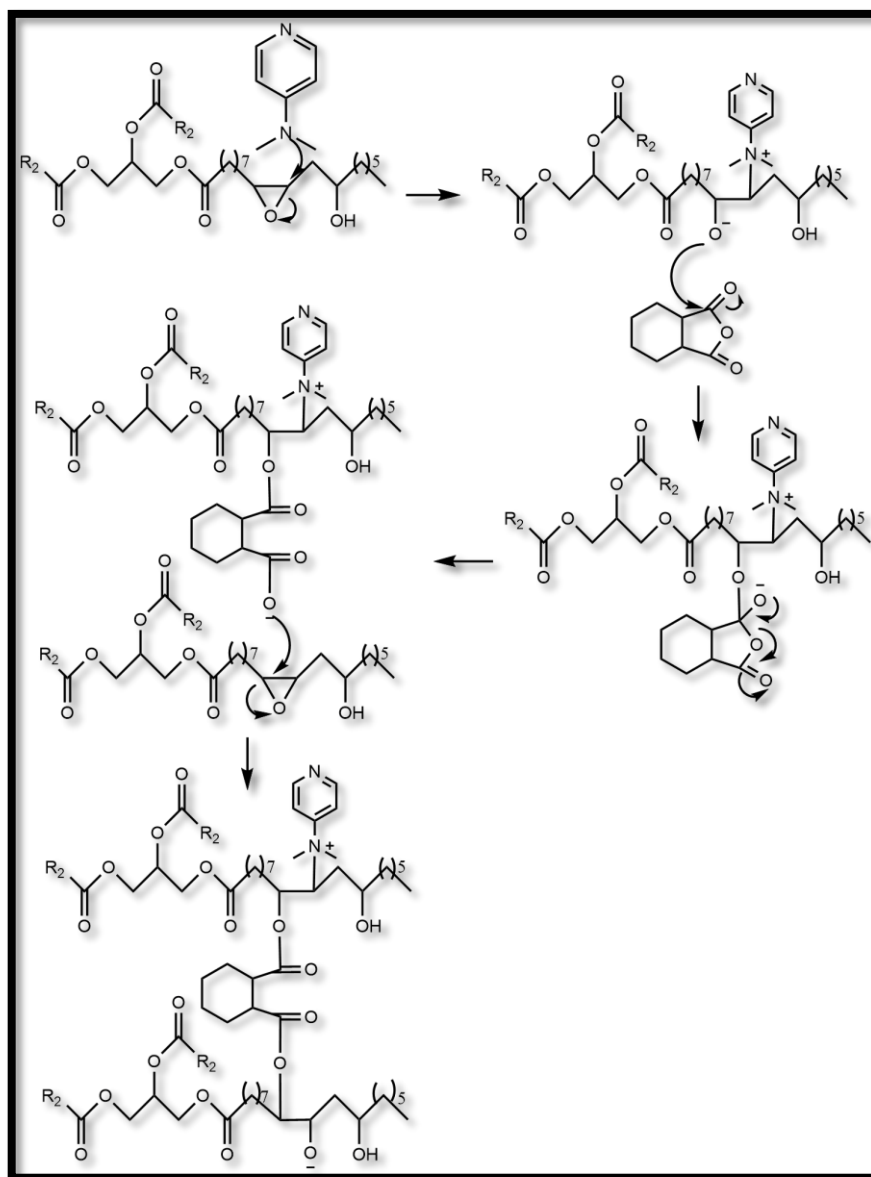
Finalmente, el tercer material fue descartado y se escogieron los dos primeros para los posteriores análisis.

En el esquema 8 se puede apreciar la ecuación general de la polimerización del epóxido del aceite de ricino.



**Esquema 8.** Ecuación general de la polimerización del aceite de ricino empleando el A-1,2-CDC como agente entrecruzante.

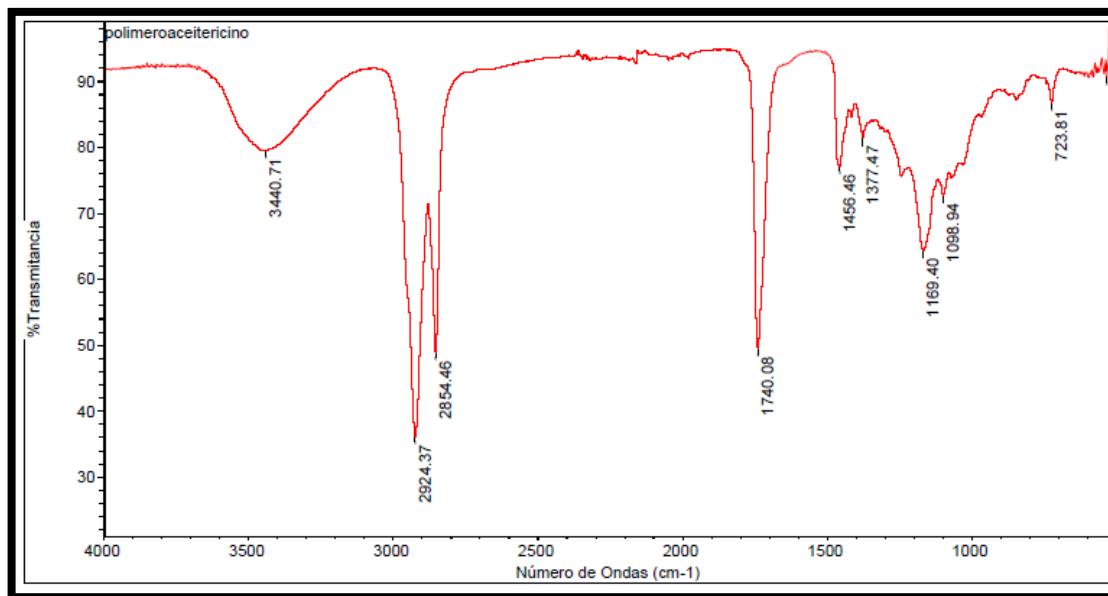
Es importante destacar que como se trabajó directamente con el aceite de ricino es decir con el triglicérido del ácido ricinoleico, se obtuvieron cadenas poliméricas por cada una de las cadenas de ácido graso presentes en el triglicérido, lo que generaría la formación de redes tridimensionales que aumentan el peso molecular, la consistencia y la resistencia mecánica del sistema polimérico resultante. Esto se pudo comprobar por medio de ensayos y resultados obtenidos previamente en la parte experimental, donde se realizó la polimerización del ricinoleato de metilo, producto de la saponificación del aceite de ricino, donde se obtuvo después de 24 horas un líquido muy viscoso que nunca llegó a tener una consistencia sólida y firme, como si la tenían los polímeros sintetizados directamente con el aceite. Con esto se puede llegar a que la consistencia del material polimérico obtenido dependen directamente de la proporción del agente entrecruzante y del tamaño y naturaleza química de los monómeros empleados para obtener los mismos.



**Esquema 9.** Mecanismo de la polimerización del aceite de ricino empleando el A-1,2-CDC como agente entrecruzante.

En esquema 9 se puede apreciar el mecanismo de reacción de polimerización del epóxido del aceite de ricino. Esta polimerización se basa en una reacción en cadena por apertura de anillo. En este caso la DMAP actúa como iniciador ocasionando la apertura del anillo epóxico, por medio del ataque nucleofílico de los electrones libres presentes en el nitrógeno de la amina terciaria. Posteriormente, el anión que queda en el oxígeno genera un ataque nucleofílico sobre uno de los grupos C=O del anhídrido, lo que ocasiona una reorganización de los electrones en este compuesto para finalmente quedar de nuevo un oxígeno con una carga negativa. Por último,

este átomo genera un ataque nucleofílico sobre el anillo epóxico de otro monómero, lo que ocasiona la apertura del mismo y la secuencia de la reacción de polimerización del compuesto. Por medio de la repetición del mecanismo mostrado el esquema 9 se obtienen finalmente las cadenas del sistema polimérico esperado (Nicolau, Mariath, & Samios, 2009).

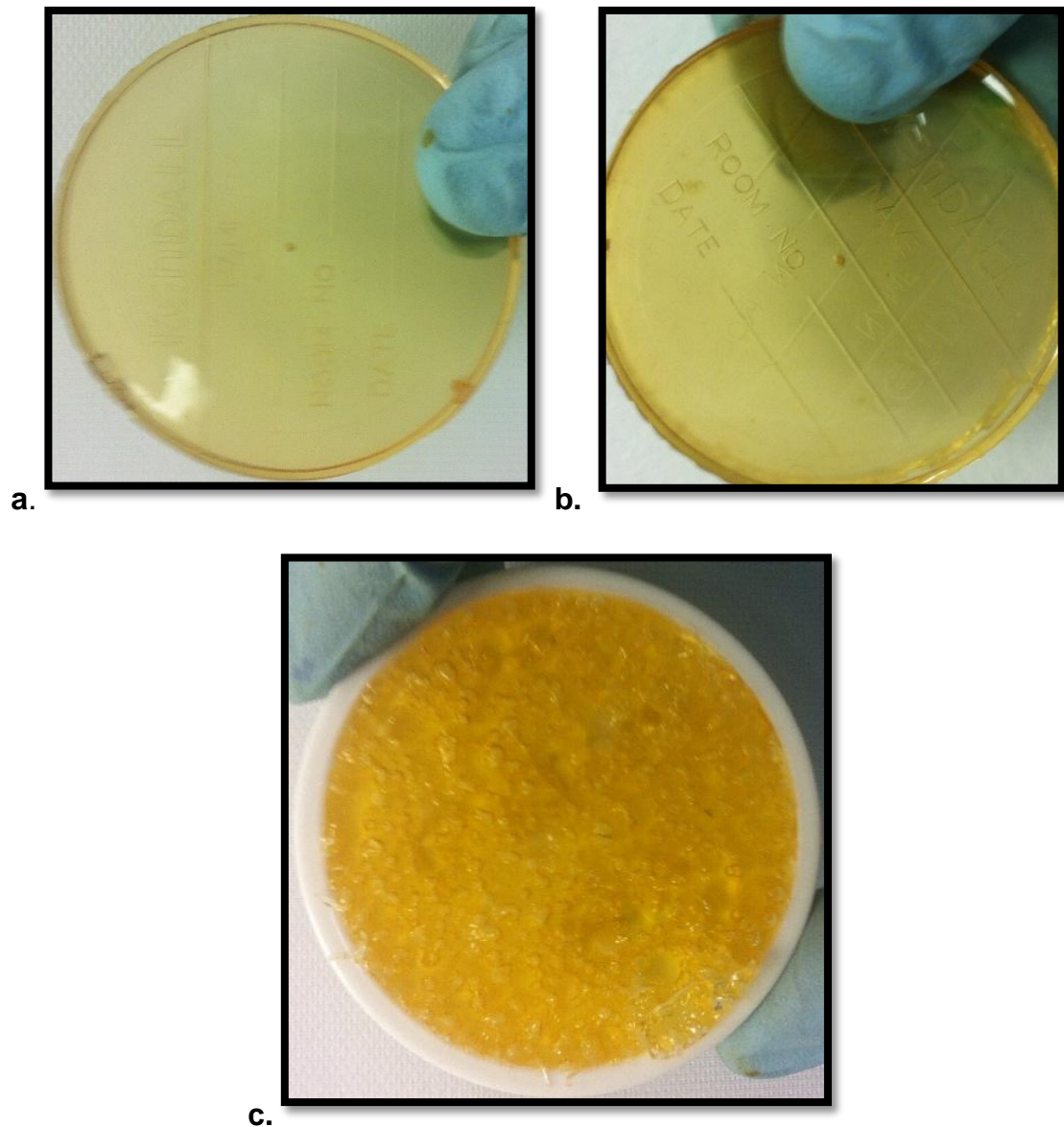


**Figura 6.** Espectro IR del polímero del aceite de ricino con anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico.

Una vez obtenidos los materiales poliméricos se procedió a tomar el espectro infrarrojo del material A-1,2-CDC al 100 % (figura 6). Aquí se puede apreciar la desaparición de la señal que se presentaba a  $843\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del epóxido, lo cual indica la apertura del anillo epóxico por medio del agente iniciador y posteriormente del entrecruzante. Se puede apreciar también una señal a  $1169\text{ cm}^{-1}$  correspondiente las vibraciones de estiramiento de los grupos C-O formados y otra señal a  $1098\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones del grupo C-N de la DMAP que actuó como agente iniciador en esta reacción (Nicolau, y otros, 2012). Por otro lado, se puede establecer que la señal de los grupos carbonilos del anhídrido se solapa con la señal de los carbonilos del aceite de ricino, por lo cual se presenta una única señal a  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Con estas señales características se pudo establecer que finalmente se logró obtener el sistema polimérico deseado por medio de las reacciones ya estipuladas en el proyecto.

### 2.5.1.3. Polimerización del epóxido del aceite de ricino empleando el anhídrido maleico (A. Maleico) como agente entrecruzante

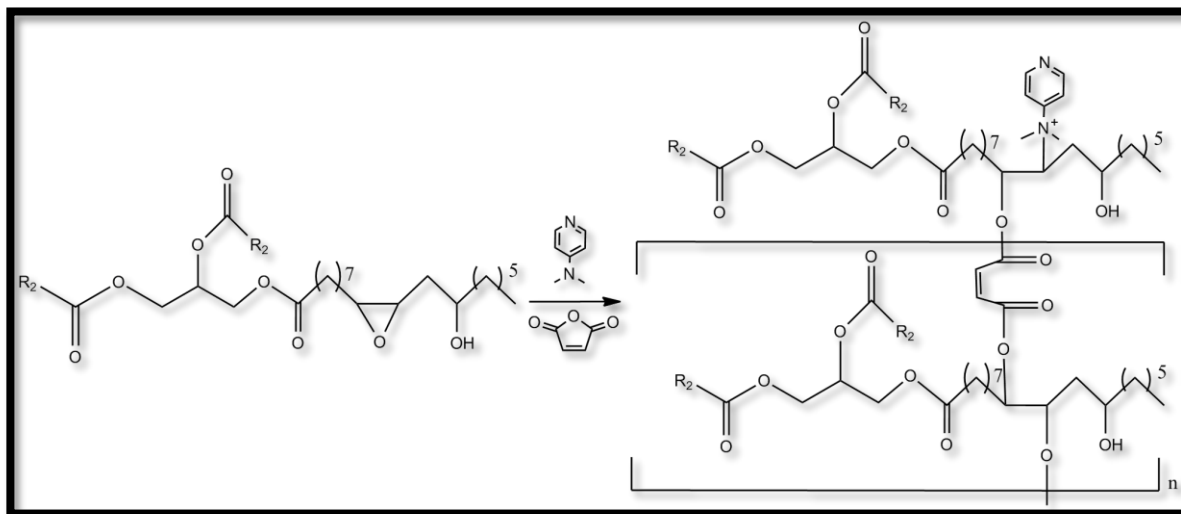
En esta etapa se prepararon 3 materiales poliméricos variando el porcentaje de entrecruzante (50, 75, 100 %), en este caso del anhídrido maleico, para lo cual se obtuvieron los polímeros mostrados en la figura 7.



**Figura 7.** Materiales poliméricos sintetizados con A. Maleico al 100 % (a), 75 % (b) y 50 % (c).

Como se puede apreciar en la figura 16, se obtuvo el mismo comportamiento generado durante la síntesis de los materiales poliméricos con A-1,2-CDC, por lo cual el fundamento químico y físico de este suceso es similar al explicado en la sección anterior.

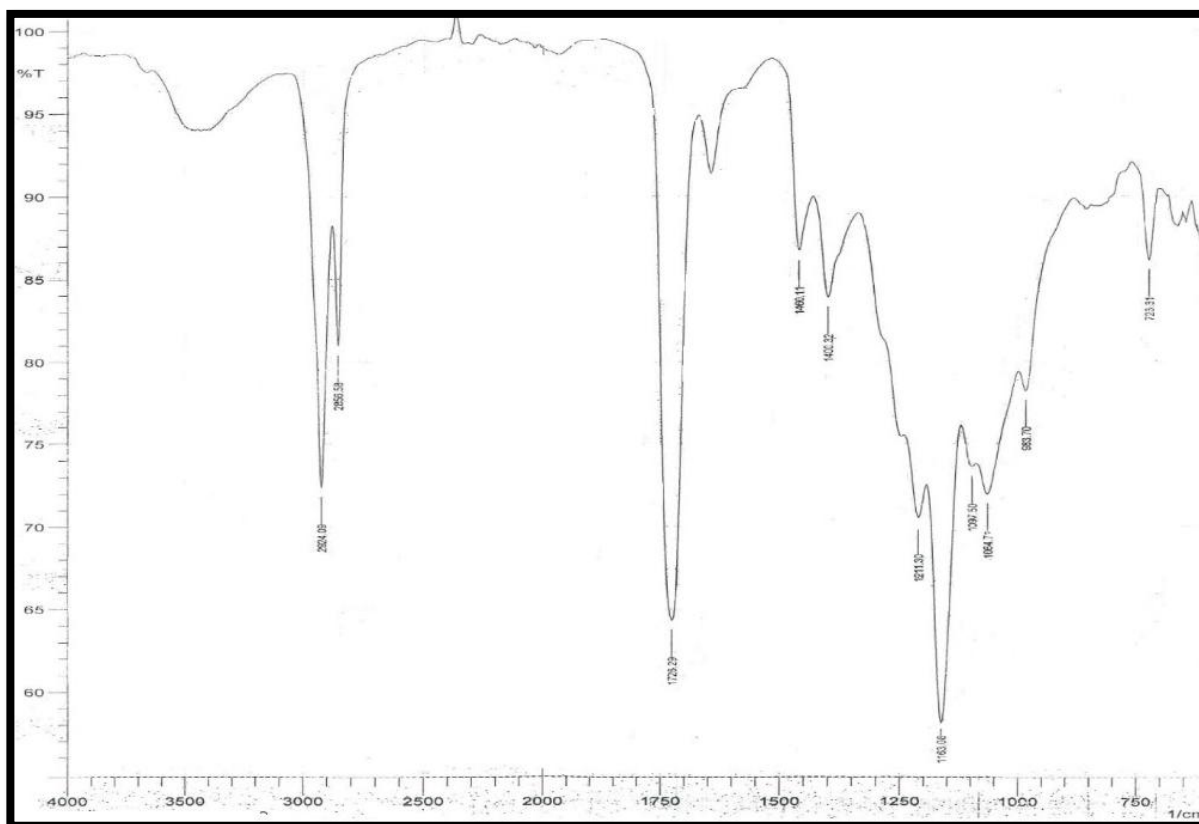
En el esquema 10 se puede apreciar la ecuación general de la polimerización del epóxido del aceite de ricino empleando el anhídrido maleico como agente entrecruzante.



**Esquema 10.** Ecuación general de la polimerización del aceite de ricino empleando el A. Maleico como agente entrecruzante.

El fundamento de esta reacción química es el mismo ya mencionado en la síntesis de los materiales poliméricos con A-1,2-CDC, por lo cual en este caso no se explicara el mecanismo de reacción del mismo (imagen 23 de los anexos).

En el espectro obtenido para la caracterización de este material polimérico (Figura 8) se puede observar que se presentaron las mismas señales observadas para el A-1,2-CDC. Se puede observar que la señal característica del epóxido a  $843\text{ cm}^{-1}$  desapareció del espectro, lo que evidencia que la reacción de polimerización se realizó correctamente. Por otro lado, en este caso se esperaba la señal correspondiente al doble enlace (H-C=C) del anhídrido maleico, sin embargo esta banda no se logró observar debido probablemente a la baja proporción de este compuesto en el polímero lo cual afecta la intensidad de la señal.

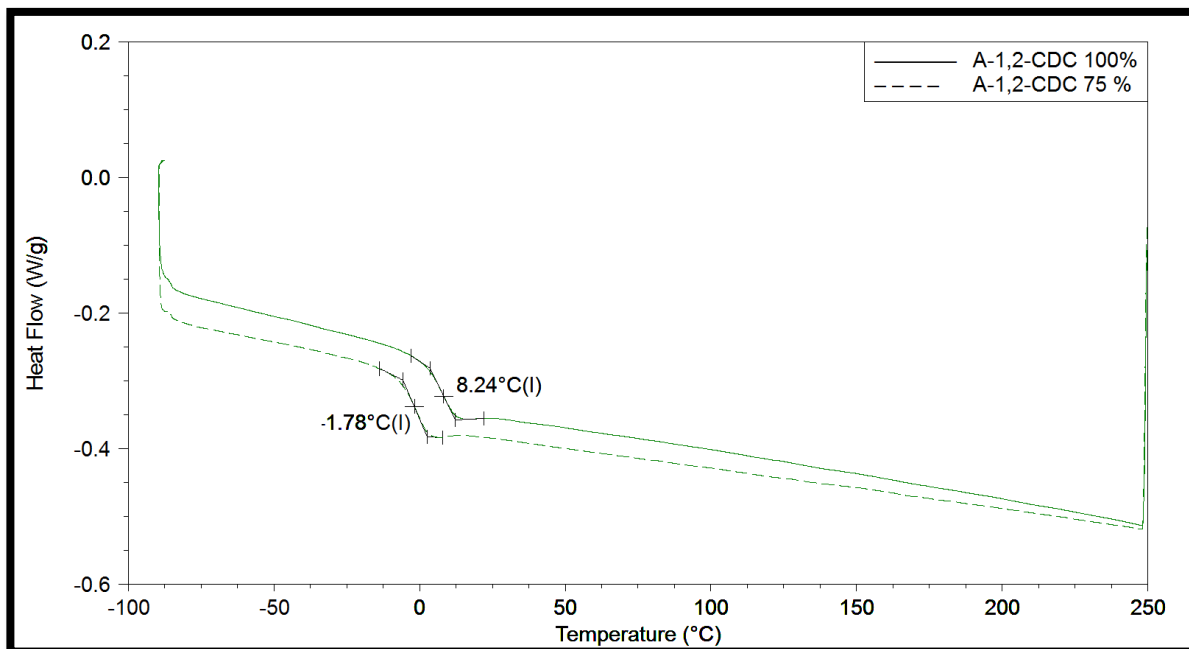


**Figura 8.** Espectro IR del polímero con A. maleico.

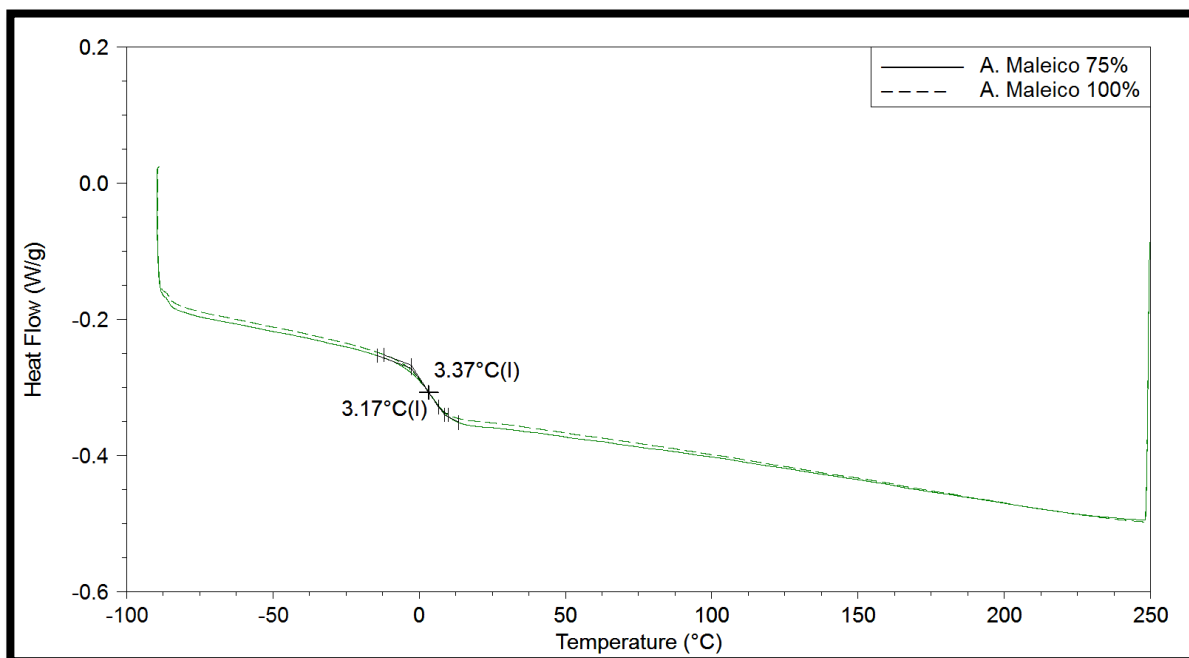
Con estos resultados se logró verificar la obtención de los productos esperados.

### **2.5.2. Caracterización térmica de los materiales poliméricos**

La determinación de las propiedades térmicas solo se realizó a los polímeros que presentaron la mejor apariencia y consistencia: A. maleico 100 y 75%; A-1,2-CDC 100 y 75 %) En las figuras 9 y 10 se muestran los termogramas obtenidos por medio de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).



**Figura 9** Termogramas de los materiales con A-1,2-CDC



**Figura 10.** Termogramas de los materiales con A. maleico

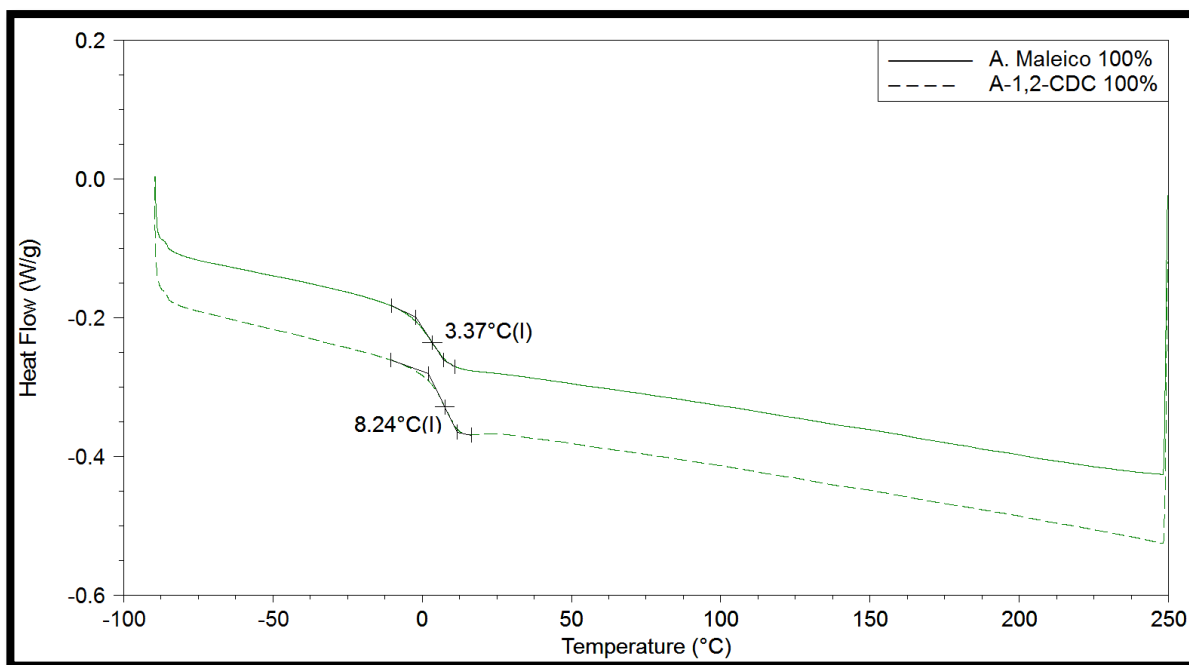
Es importante tener claro que se desarrollaron 3 barridos de acuerdo a lo encontrado en la literatura. El primer calentamiento elimina interferencias químicas como solventes, reactivos, humedad, etc. Por otro lado, se pueden terminar procesos de curado o entrecruzamiento del material. Este proceso borra la historia térmica del material con el fin de evitar interferencias y resultados erróneos. En el segundo calentamiento se esperan obtener los resultados definitivos y las transiciones térmicas esperadas para continuar con los análisis pertinentes (Nicolau, Mariath, & Samios, 2009) (Ruiz & Schmidt, 2014).

Como se puede apreciar en los termogramas mostrados anteriormente, las transiciones que se presentaron en cada uno de los materiales corresponden únicamente a la temperatura de transición vítrea, ya que no se presentan otras señales. En el caso en el cual estos materiales hubieran presentado transiciones de fusión cristalina aparecería una transición térmica a una temperatura mayor que la  $T_g$ , con la cual se obtendría la  $T_m$  y otros parámetros como porcentaje de cristalinidad, sin embargo al no presentarse esta transición se concluye que los materiales presentaron una estructura totalmente amorfa (Reiznautt, Garcia, & Samios, 2009).

Los materiales presentaron una  $T_g$  cercana a los  $0^\circ\text{C}$  lo cual quiere decir que los materiales en el momento en que son obtenidos y cuando se trabaja con ellos, siempre están por encima de su temperatura de transición vítrea, es decir, siempre se encuentran en el estado cauchoso o gomoso, cosa que no ocurre en el caso en que se encuentren por debajo de la  $T_g$  donde presentarían un estado vídrioso. Por encima de la  $T_g$  el material polimérico disminuye su densidad, dureza y resistencia debido al aumento de la movilidad de las cadenas del sistema que ocurre por la pérdida de las fuerzas intermoleculares asociadas al aumento de la temperatura (Ruiz & Schmidt, 2014).

Por otro lado, al comparar las  $T_g$ s de los materiales se puede observar que aumenta con el incremento del porcentaje de entrecruzante. La  $T_g$  del A-1,2-CDC 100% fue de  $8.24^\circ\text{C}$  mientras que el material con 75% de entrecruzante presentó una  $T_g$  de  $-1.78^\circ\text{C}$ . A medida que aumenta el grado de entrecruzamiento del material la movilidad o flexibilidad de las cadenas moleculares va a disminuir, lo que genera una mayor temperatura de transición vítrea. En el caso del anhídrido maleico no se logró observar una diferencia clara entre las temperaturas de transición vítrea ya que las mismas solo variaron en  $0.20^\circ\text{C}$  siendo mayor la  $T_g$  para el sistema polimérico con el 100 % del agente entrecruzante (Mafi, Mirabedini, Attar, & Moradian, 2005). Este resultado indica que la efectividad como agente entrecruzante del A-1,2-CDC es mucho mayor que el A. maleico, debido a que genera mayores cambios en las propiedades del material de acuerdo a su proporción, cosa que no ocurre con el A. maleico. Esto es debido al mayor peso molecular que presenta el A-1,2-CDC que afecta mucho más la movilidad de las cadenas al aumentar su proporción, en comparación con el A. maleico que presenta una estructura más simple.

Finalmente, comparando dos de los materiales poliméricos con diferente entrecruzante a la misma proporción (100%) (Figura 11), se puede observar el A-1,2-CDC presento una mayor temperatura de transición vítrea que el A. Maleico. Este comportamiento se le atribuye al tamaño que presenta el A-1,2-CDC, que además de tener el anillo de 5 miembros presenta otro de 6 miembros en su estructura, lo que genera una menor flexibilidad de las cadenas macromoleculares, lo cual hace que la temperatura de transición vítrea aumente. Cabe destacar que la variación de la Tg es muy poca debido a que el cambio estructural entre los dos agentes entrecruzantes es relativamente pequeño.



**Figura 11.** Termogramas de los materiales con A-1,2-CDC y A. maleico 100%.

Una vez caracterizados térmicamente los materiales poliméricos se procedió a desarrollar el último objetivo del proyecto, correspondiente a las cinéticas de hinchamiento de los materiales.

### 2.5.3. Cinéticas de hinchamiento

#### 2.5.3.1. Cinéticas de hinchamiento en cloroformo y tolueno

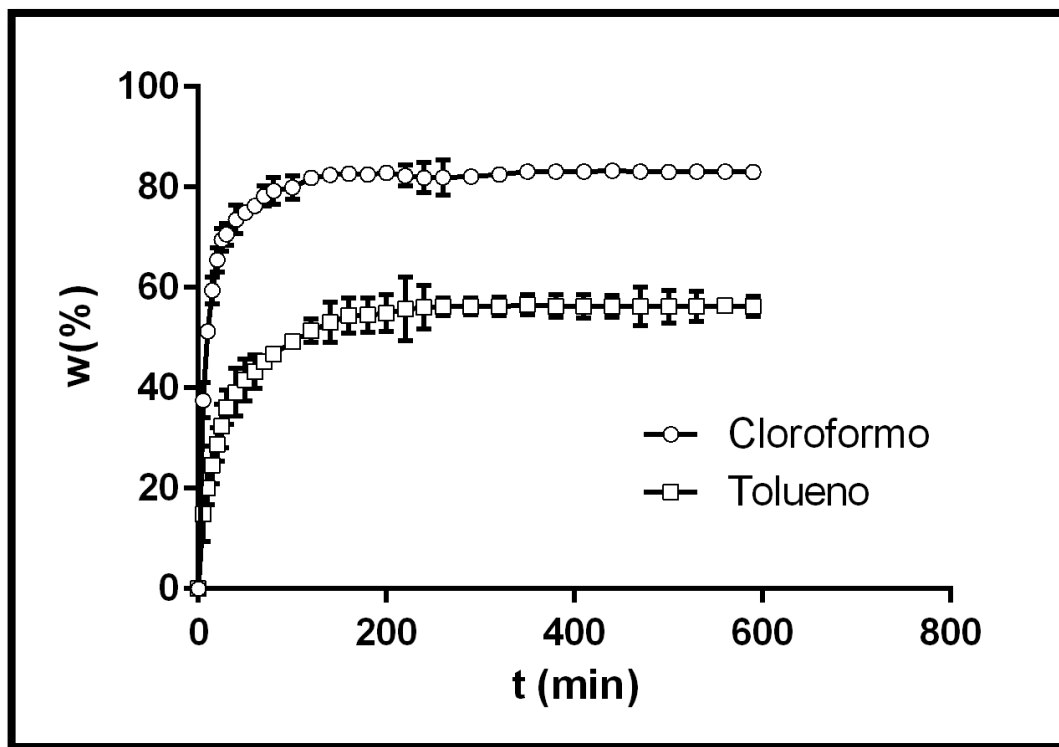
Las cinéticas de hinchamiento se realizaron para los 4 polímeros obtenidos finalmente con el fin de estudiar la velocidad y capacidad de hinchamiento en relación al grado de entrecruzamiento de los materiales, el solvente empleado y el

agente entrecruzante utilizado durante la síntesis de los materiales. En la figura 13 (Anexos) se presenta el polímero antes y después del proceso de hinchamiento.

Inicialmente se evaluó el porcentaje de hinchamiento de los materiales a diferentes tiempos, empleado la siguiente expresión matemática (Muñoz & Zuluaga, 2009):

$$W (\%) = \frac{m - m_0}{m} \times 100 \quad (1)$$

Donde  $m$  corresponde al peso del polímero a cualquier tiempo diferente de 0 y  $m_0$  al peso del polímero en tiempo 0. Una vez obtenidos estos valores se representó el grado de hinchamiento de los materiales en función del tiempo en cada uno de los solventes evaluados (Cloroformo y Tolueno). Esta representación se puede observar en la gráfica 1.



**Gráfica 1.** Cinética de hinchamiento del material con A-1,2-CDC 100%.

Las demás cinéticas presentaron el mismo comportamiento mostrado en la gráfica 1. Estas se pueden observar en la sección de anexos.

Como se puede apreciar en cada una de las cinéticas de los materiales poliméricos, se presentó un grado de hinchamiento mayor en cloroformo, lo cual se explica, primero por la polaridad intermedia del cloroformo que le permite interactuar con las cadenas alifáticas del polímero y con los grupos funcionales que presentan cierto

grado de polaridad como el hidroxilo presente en las cadenas de la unidad repetitiva y los grupos carbonilos de los agentes entrecruzantes. Segundo, por su menor impedimento estérico lo cual genera una mejor acomodación entre las cadenas del polímero, en comparación con el tolueno que presenta una estructura con un impedimento estérico mucho mayor y además tener una polaridad demasiado baja lo cual hace que su interacción sea únicamente con las cadenas alifáticas del polímero.

Por otro lado, se puede apreciar en la tabla 9 que los materiales poliméricos con un entrecruzamiento menor presentaron un porcentaje de hinchamiento mayor con respecto a los materiales más entrecruzados. Esto se debe principalmente a que al presentar un menor grado de entrecruzamiento entre las cadenas del sistema polimérico, el solvente puede acomodarse mejor entre ellas, lo que hace que la cantidad máxima de líquido que el material puede contener en su estructura sea mayor en comparación cuando se encuentra muy.

**Tabla 9.** Porcentajes de hinchamiento de los materiales poliméricos en tolueno y cloroformo.

Material polimérico	Tolueno W (%) <sub>max</sub>	% Error	Cloroformo W (%) <sub>max</sub>	% Error
A-1,2-CDC 100%	56.4	2.71	83.1	0.16
A-1,2-CDC 75%	60.6	1.74	83.4	0.48
A. maleico 100 %	41.3	2.04	69.7	0.36
A. maleico 75 %	44.3	4.60	76.9	0.09

Se siguieron midiendo los pesos de los materiales los días posteriores con el fin de verificar la estabilización del peso de los mismos. Esto se observa en las gráficas 13 y 14 (anexos).

Una vez obtenidos estos resultados se procedió a determinar el orden de la cinética de reacción, para lo cual se llevó a cabo un tratamiento matemático sobre los datos obtenidos.

En una cinética de primer orden, la velocidad de hinchamiento a cualquier tiempo es directamente proporcional a la capacidad de hinchamiento disponible antes de alcanzar el hinchamiento máximo o de equilibrio ( $W_{\infty}$ ). Esta definición se representa por la siguiente expresión matemática (Muñoz & Zuluaga, 2009):

$$\frac{dw}{dt} = K(w_{\infty} - w) \quad (2)$$

Que al integrar genera:

$$\ln \frac{w}{w_{\infty} - w} = Kt \quad (3)$$

Por medio de la ecuación (3) se analizó si las cinéticas realizadas se ajustaban a una cinética de primer orden. Esto se realizó graficando el logaritmo natural en función del tiempo, para lo cual se esperaba una línea recta que indicara la proporcionalidad entre estos dos parámetros, sin embargo los resultados obtenidos no se ajustaron a una cinética de primer orden, por lo cual se procedió a analizar los datos por medio de una cinética de segundo orden. Los resultados obtenidos durante el análisis de cinética de primer orden se pueden visualizar en los anexos, gráfica 13, 14, 15 y 16.

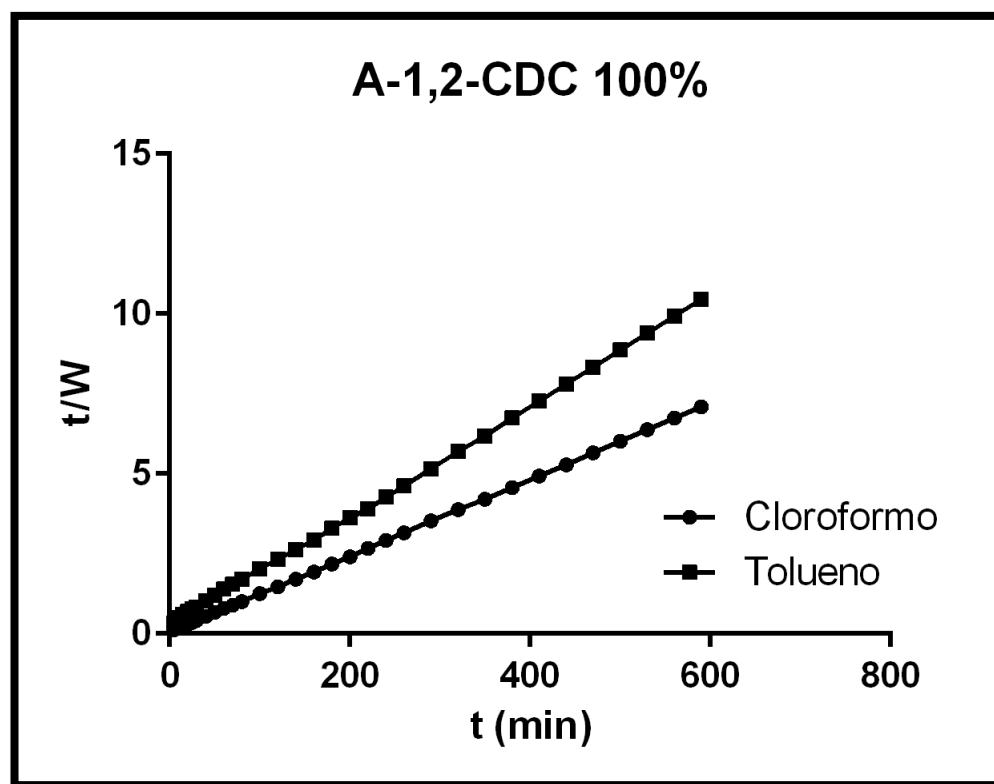
Una cinética de segundo orden establece que la velocidad de hinchamiento es directamente proporcional al cuadrado de la capacidad de hinchamiento del material, lo cual se representa por medio de la ecuación (4) (Muñoz & Zuluaga, 2009).

$$\frac{dW}{dt} = K(W_{\infty} - W)^2 \quad (4)$$

Después de una serie de tratamientos matemáticos sobre la ecuación (4), se obtiene finalmente la expresión matemática mostrada a continuación (Romero, 2011) (Katime, Katime, & Katime, 2005).

$$\frac{t}{W} = \frac{t}{W_{\infty}} + \frac{1}{KW_{\infty}^2} \quad (5)$$

Ahora bien, mediante la representación de  $t/W$  en función del tiempo para cada uno de los materiales poliméricos, se logró verificar que las cinéticas de hinchamiento de los sistemas se ajustaban a una cinética de segundo orden, debido a que en cada una de las representaciones gráficas se obtuvo una línea recta. Esta representación se puede observar en la figura 2.



**Gráfica 2.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento del A-1,2-CDC 100%.

Las representaciones de segundo orden presentaron el mismo comportamiento mostrado en la gráfica 2. Estas se pueden observar en la sección de anexos.

**Tabla 10.** Parámetros obtenidos a partir de la regresión lineal de las cinéticas de primer orden.

Material	Solvente	Pendiente ( $1/W_{\infty}$ )	Intercepto ( $1/KW_{\infty}^2$ )	R <sup>2</sup>
A-1,2-CDC 100%.	Cloroformo	0.0119	0.0586	1
	Tolueno	0.0171	0.2881	0.9995
A-1,2-CDC 75%.	Cloroformo	0.0119	0.0526	1
	Tolueno	0.016	0.2378	0.9997
	Cloroformo	0.014	0.0744	0.9999

A. maleico 100%	Tolueno	0.0232	0.4526	0.9994
A. maleico 75%	Cloroformo	0.0129	0.0526	1
	Tolueno	0.022	0.3687	0.9994

En la tabla 10 se presentan los valores obtenidos una vez realizada la regresión sobre estas líneas rectas. Una vez obtenidos los parámetros resultantes de la regresión lineal de las cinéticas de segundo orden, se procedió a determinar la constante cinética de hinchamiento (K), por medio de la siguiente expresión matemática:

$$A = \frac{1}{KW_{\infty}^2} \quad (6)$$

Donde A corresponde al intercepto de la recta. Esta constante cinética de hinchamiento establece la proporcionalidad entre la velocidad y la capacidad de hinchamiento del material. En la tabla 11 se muestran las constantes cinéticas de hinchamiento obtenidas para cada uno de las cinéticas realizadas.

**Tabla 11.** Valores de las constantes cinéticas de hinchamiento para los 4 materiales evaluados en cloroformo y tolueno.

Material	A-1,2-CDC 100%.	A-1,2-CDC 75%.	A. Maleico 100%.	A. Maleico 75%.
Cloroformo	24,71	27.14	26.89	32.07
Tolueno	10,91	11.45	12.95	14.01

Como se puede apreciar en la tabla 11, las constantes cinéticas de hinchamiento aumentan en cada material a medida que se disminuye el grado de entrecruzamiento de las cadenas macromoleculares del sistema. Este fenómeno se debe a que, a medida que aumenta el grado de reticulación de los sistemas poliméricos la velocidad de hinchamiento de los materiales se ve disminuida debido a la poca perfusión del solvente al interior de la matriz polimérica que se encuentra más obstruida y ramificada.

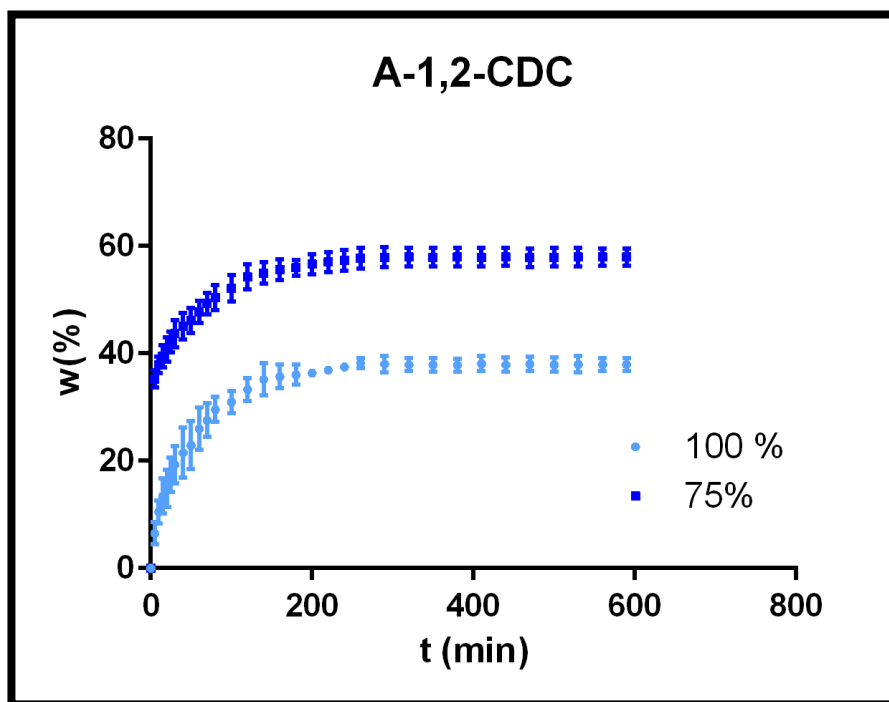
Por otro lado, se puede apreciar también que la constante cinética de hinchamiento se ve afectada por el tipo de entrecruzante empleado y el solvente utilizado para realizar las cinéticas. En el primer caso, se presentaron mayores K para los

materiales sintetizados con anhídrido maleico debido al menor impedimento estérico de este compuesto con respecto al A-1,2-CDC, que como ya se mencionó presenta una estructura más grande. Es importante mencionar que la variación de la K es muy poca con respecto a este parámetro, debido a que el cambio estructural de estos dos compuestos es relativamente pequeño, como ya se había explicado anteriormente. En el segundo caso, se observa mayores valores de K para las cinéticas desarrolladas en cloroformo en comparación con tolueno. Esto se atribuye a la mayor facilidad que tiene el cloroformo para penetrar y acomodarse entre las cadenas del sistema, lo que se ve favorecido por el menor tamaño molecular de las moléculas de este compuesto.

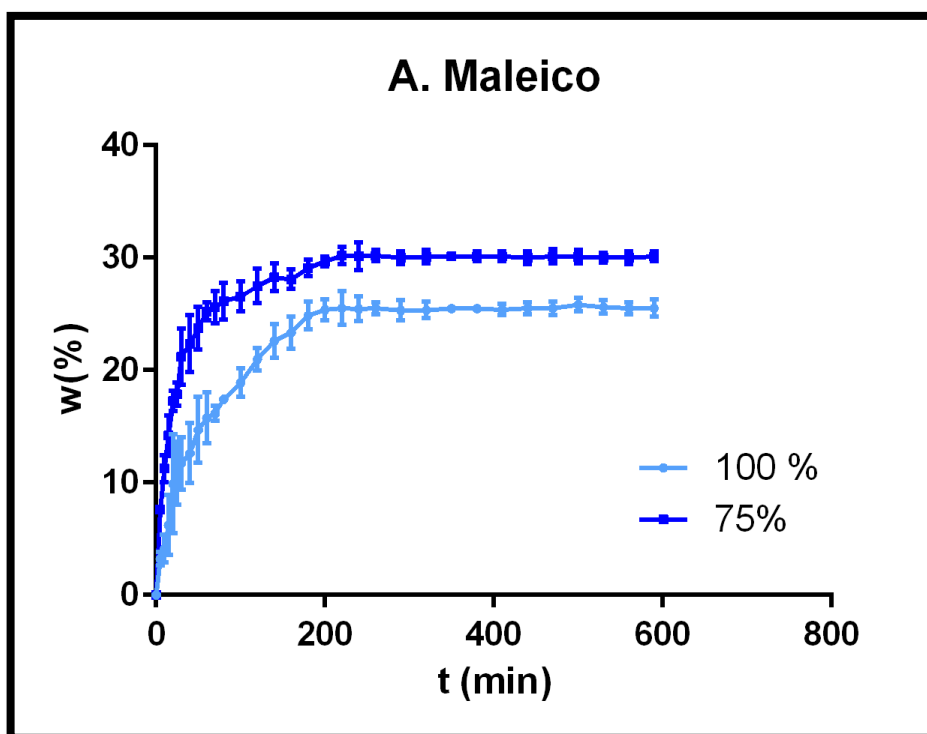
Una vez realizadas las cinéticas de hinchamiento para los solventes seleccionados, se procedió a realizar cinéticas de hinchamiento empleando gasolina con el fin de observar la capacidad de estos materiales de absorber y retener esta mezcla de hidrocarburos.

### 2.5.3.2. Cinéticas de hinchamiento en gasolina

Las representaciones para las cinéticas de hinchamiento siguiendo la ecuación (1), se puede observar en las gráficas 3 y 4.



**Gráfica 3.** Cinética de hinchamiento de los materiales de A-1,2-CDC en gasolina.



**Gráfica 4.** Cinética de hinchamiento de los materiales de A. maleico en gasolina.

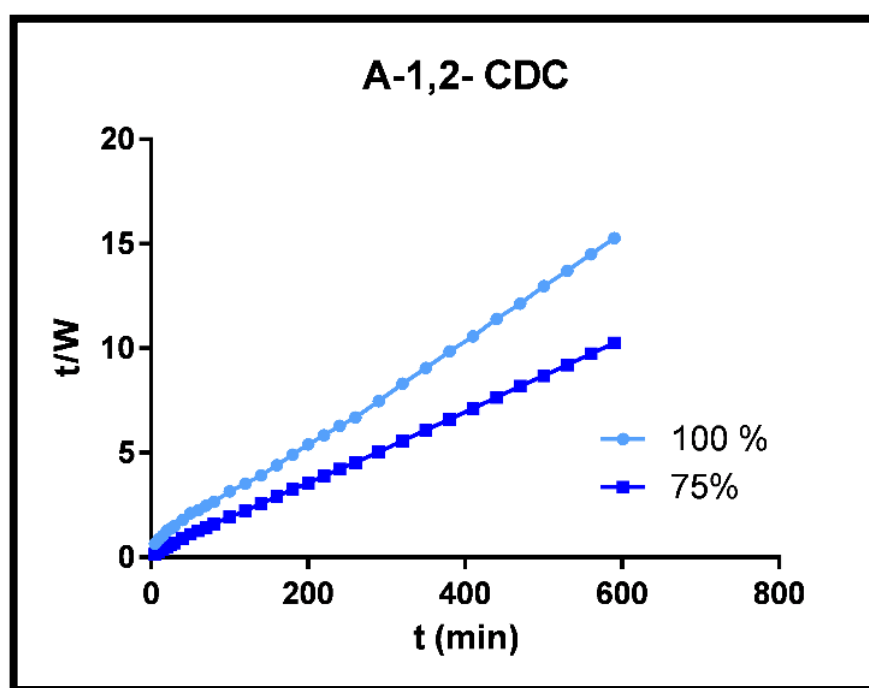
**Tabla 12.** Porcentajes de hinchamiento de los materiales poliméricos en gasolina.

Material polimérico	Gasolina W (%) <sub>max</sub>	% Error
A-1,2-CDC 100%	39	2.17
A-1,2-CDC 75%	58	2.20
A. maleico 100 %	26	1.03
A. maleico 75 %	30	2.29

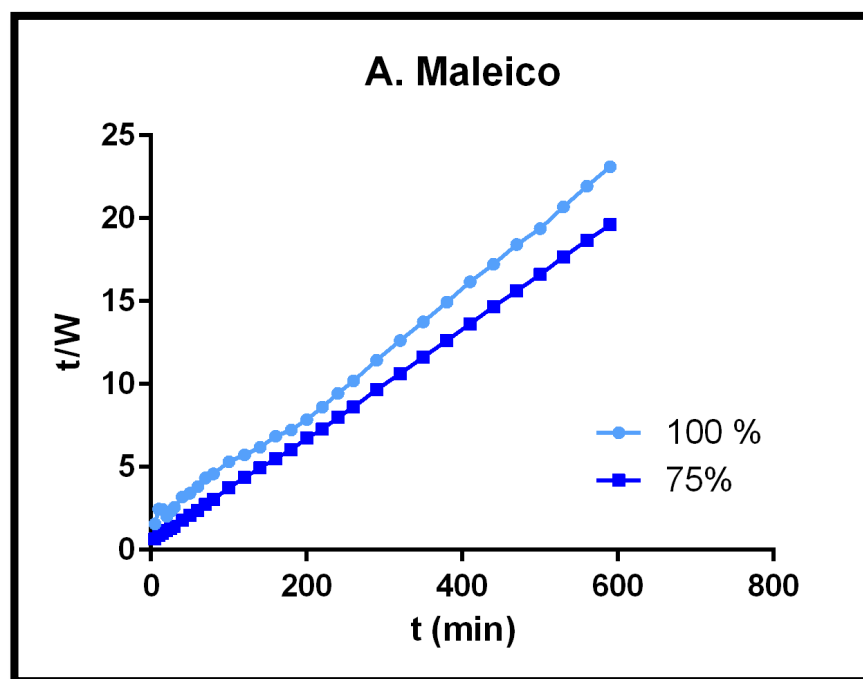
Estas cinéticas presentaron un comportamiento similar a las realizadas en tolueno y cloroformo, con respecto a la relación entre el grado de entrecruzamiento y el porcentaje de hinchamiento. En este caso se puede visualizar que los materiales que mostraron un mayor porcentaje de hinchamiento presentan también un grado de entrecruzamiento menor que se explica de acuerdo a lo mencionado en las cinéticas anteriores.

Como se puede apreciar, los grados de hinchamiento de los sistemas en este solvente fueron mucho menores que los obtenidos con cloroformo y tolueno, lo cual se explica con la baja polaridad que presenta la gasolina al ser constituida por hidrocarburos de cadenas cíclicas y alifáticas de baja constante dieléctrica, que ocasionan la baja interacción de este compuesto con las redes del sistema polimérico, ya que únicamente interacciona con las cadenas alifáticas del mismo y no con los grupos carbonilos o hidroxilos que presentan una polaridad mayor.

Después de realizada la cinética, se procedió a determinar el orden de las cinéticas de hinchamiento de los materiales en gasolina. En este caso se demostró que las cinéticas no se ajustaban a una de primer orden (Anexos gráficas 20 y 21) pero si a una cinética de segundo orden como se puede apreciar en las gráficas 5 y 6.



**Gráfica 5.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento de los materiales del A-1,2- CDC en gasolina.



**Gráfica 6.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento de los materiales del A. maleico en gasolina.

En la tabla 13 se observa los parámetros obtenidos y la constante cinética de hinchamiento en gasolina para cada uno de los materiales.

**Tabla 13.** Parámetros obtenidos a partir de la regresión lineal de las cinéticas de segundo orden y las constantes cinéticas de hinchamiento en gasolina para cada material.

Material	Pendiente ( $1/W_{\infty}$ )	Intercepto ( $1/KW_{\infty}^2$ )	$R^2$	$K (x10^4)$
A-1,2-CDC 100%	0.0244	0.6463	0.9989	10.17
A-1,2-CDC 75%	0.017	0.1725	0.9998	17.23
A. maleico 100 %	0.0358	1.4276	0.9968	10.36
A. maleico 75 %	0.0323	0.4221	0.9997	26.32

Como se puede apreciar los materiales con un menor grado de entrecruzamiento presentaron una constante cinética de hinchamiento mayor, indicando que dichos sistemas poliméricos permiten una mayor velocidad de hinchamiento, puesto que presentan un grado de reticulación menor, lo que permite que el solvente se introduzca entre las cadenas macromoleculares del sistema con mayor facilidad. Como se puede apreciar, estos resultados concuerdan muy bien con las cinéticas mostradas anteriormente.

Por último, con el fin de analizar la capacidad de estos materiales para absorber gasolina en un medio bifásico con agua, se introdujeron en el sistema las pastillas secas de los 4 materiales y se procedió a determinar el peso de las mismas por un tiempo de 6, 12 y 24 para determinar finalmente el grado de hinchamiento de los materiales poliméricos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 14.

**Tabla 14.** Pesos y W (%) max de los materiales durante el ensayo de hinchamiento en un medio con agua y gasolina.

Material polimérico	Peso 0 horas (g)	Peso 6 horas (g)	Peso 12 horas (g)	Peso 24 horas (g)	W(%)24 horas
A-1,2-CDC 100%	0.0301	0.0340	0.0377	0.0413	27.1
A-1,2-CDC 75%	0.0214	0.0343	0.0388	0.0410	47.8
A. maleico 100 %	0.202	0.235	0.250	0.0267	24.3
A. maleico 75 %	0.0210	0.0256	0.0281	0.0295	28.8

Por medio de estos resultados se demuestra que los materiales que son capaces de absorber hidrocarburos cuando estos se encuentran mezclados con agua. Es importante destacar que, en este caso se puede visualizar una velocidad de hinchamiento menor en comparación cuando solo se tiene gasolina en el medio, ya que aun a las 24 horas no se ha alcanzado los hinchamientos máximos encontrados experimentalmente en las cinéticas desarrolladas para este compuesto, por lo cual se establece que la presencia de agua en el medio hace que la facilidad del solvente para penetrar las cadenas del material se vea afectada y por lo tanto la velocidad de hinchamiento se vea disminuida. Sin embargo, con estos resultados se aprecia la importancia de estos materiales en relación a una posible aplicación de los mismos en los derrames de crudo de petróleo en las aguas marítimas, ya que

escalando estos resultados, se puede esperar que estos sistemas poliméricos sean capaces de absorber todos los hidrocarburos derramados, permitiendo así la separación con el agua y evitando contaminaciones futuras sobre los ecosistemas.

## 2.6. Conclusiones

Se sintetizaron 4 materiales poliméricos de aceite de ricino empleando como agente entrecruzante Anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico y Anhídrido maleico en proporciones del 100 y 75 %. Esta síntesis se desarrolló después de la epoxidación del aceite de ricino por medio de la reacción entre la instauración presente en la cadena alifática del aceite y ácido perfoómico el cual fue formado *in situ*.

Se caracterizaron estructuralmente los materiales poliméricos por medio de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). En este caso se logró observar la secuencia de las reacciones desarrolladas y tener un control sobre la idoneidad de los productos intermedios y finales. Aquí se logró confirmar que la FT-IR es la técnica espectroscópica idónea para la caracterización estructural de los sistemas poliméricos.

Se caracterizaron térmicamente los materiales poliméricos, por medio de la técnica de DSC. En este caso se obtuvieron únicamente las temperaturas de transición vítrea, lo cual indicó que los materiales obtenidos tenían una estructura interna totalmente amorfa. Las temperaturas de transición vítrea fueron mayores para los materiales poliméricos con una proporción del 100 % del entrecruzante, lo cual indica una mayor rigidez y por ende una menor movilidad de las cadenas del sistema con el aumento del entrecruzamiento.

Se determinó que las cinéticas de hinchamiento de los 4 materiales siguieron una cinética de segundo orden. Además se observó que los materiales que presentaban A-1,2- CDC como agente entrecruzante y proporción de entrecruzante del 75% presentaron una constante cinética de hinchamiento y un grado de hinchamiento mayor, al igual que cuando se hacían las cinéticas de hinchamiento en cloroformo. El solvente que arrojó la menor constante cinética y grado de hinchamiento en los materiales fue la gasolina.

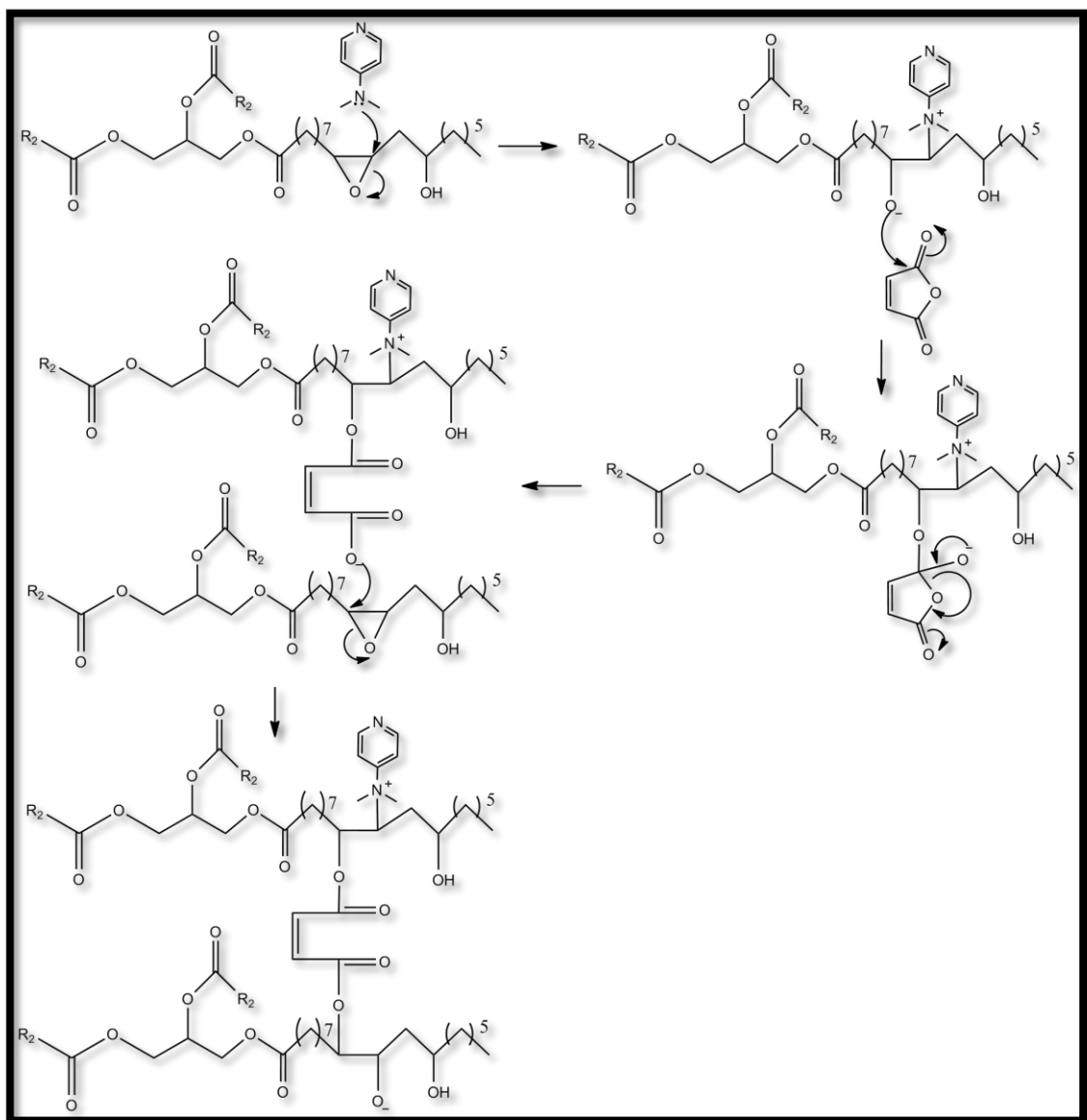
Por último, se observó la capacidad de los materiales poliméricos de absorber gasolina en un medio bifásico con agua. En este caso se determinó el grado de hinchamiento a las 24 horas, donde el material que presentó el mayor resultado fue el A-1,2-CDC 75% con un W (%) a las 24 horas del 47.8 %.

## **2.7. Recomendaciones**

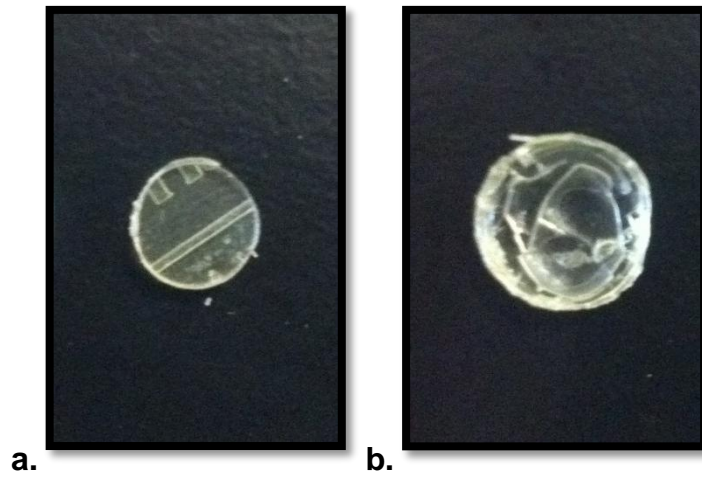
Se recomienda desarrollar pruebas mecánicas a los materiales, así como también elaborar más cinéticas de hinchamiento en otros solventes orgánicos. Esto con el fin de identificar más propiedades interesantes en los materiales y ampliar el rango de futuras posibles aplicaciones de los mismos en los diferentes campos de interés.

Se recomienda realizar ensayos de biodegradabilidad con diferentes enzimas digestivas, con el fin de analizar la capacidad de estos materiales para una posible aplicación en la liberación controlada de fármacos. En este caso también se recomienda realizar la síntesis con una amina terciara que presente una menor toxicidad que la DMAP. Es importante mencionar que en este caso también es importante desarrollar cinéticas de hinchamiento a diferentes pH, así como también cinéticas de liberación de fármaco, en el caso en que los sistemas puedan ser cargados con estos.

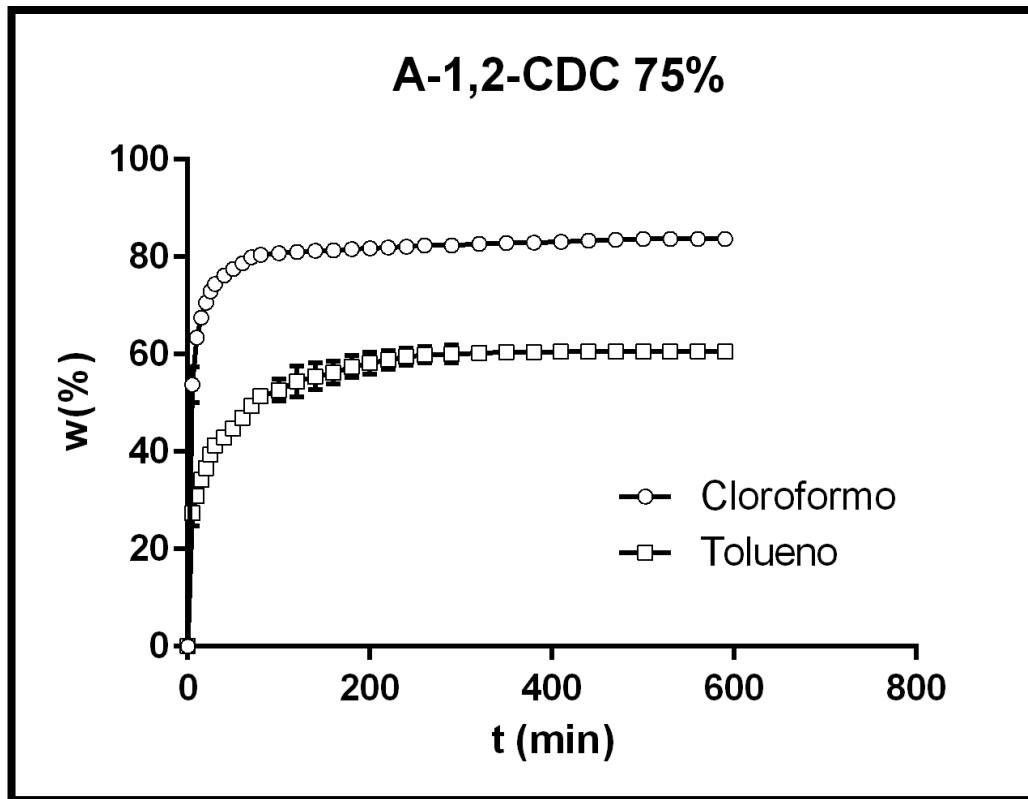
## 2.8. Anexos



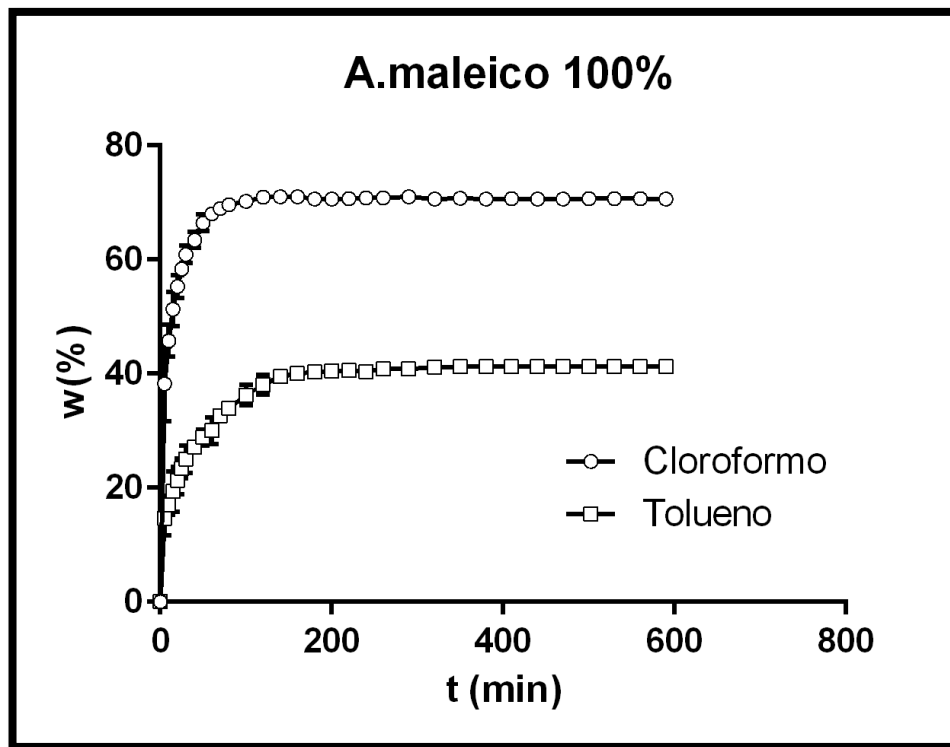
**Esquema 11.** Mecanismo de reacción de la polimerización del aceite de ricino empleando el anhídrido maleico como agente entrecruzante.



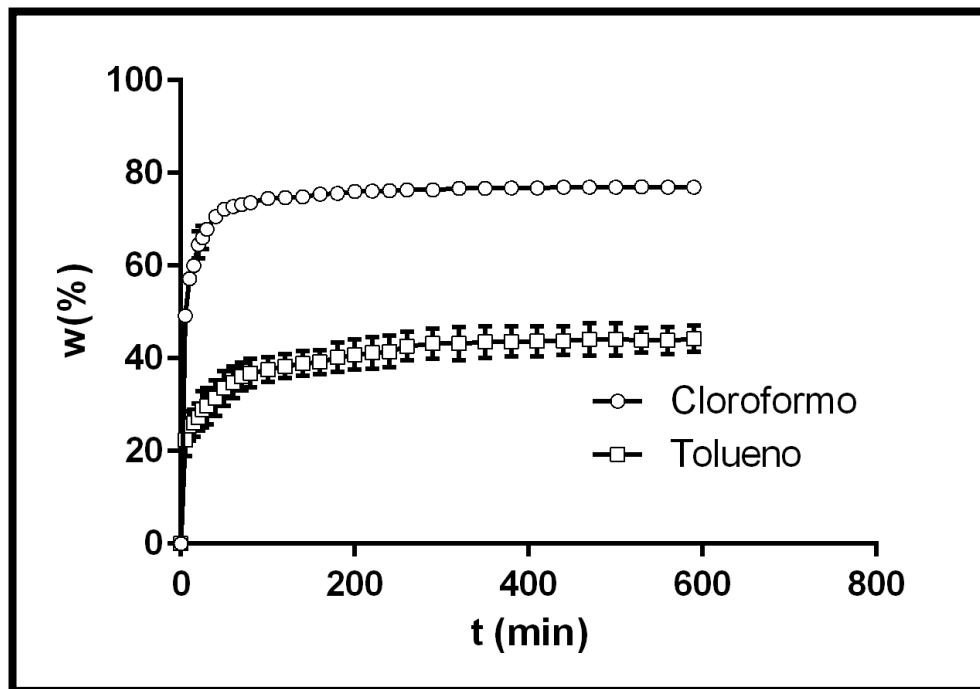
**Figura 12.** Material antes del hinchamiento (a) y después del hinchamiento (b). Presentados a la misma escala



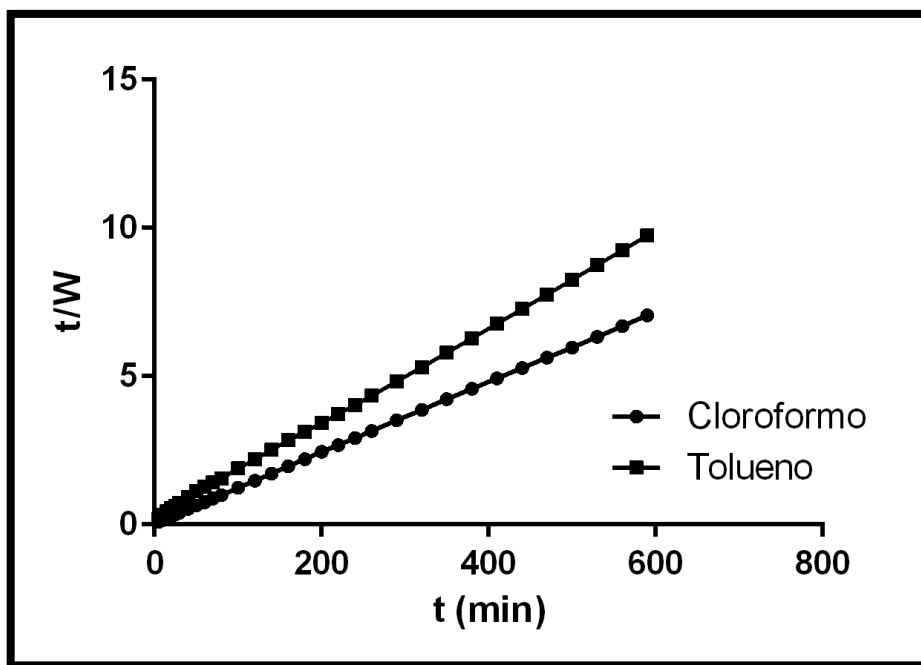
**Gráfica 7.** Cinética de hinchamiento del material con A-1,2-CDC 75%.



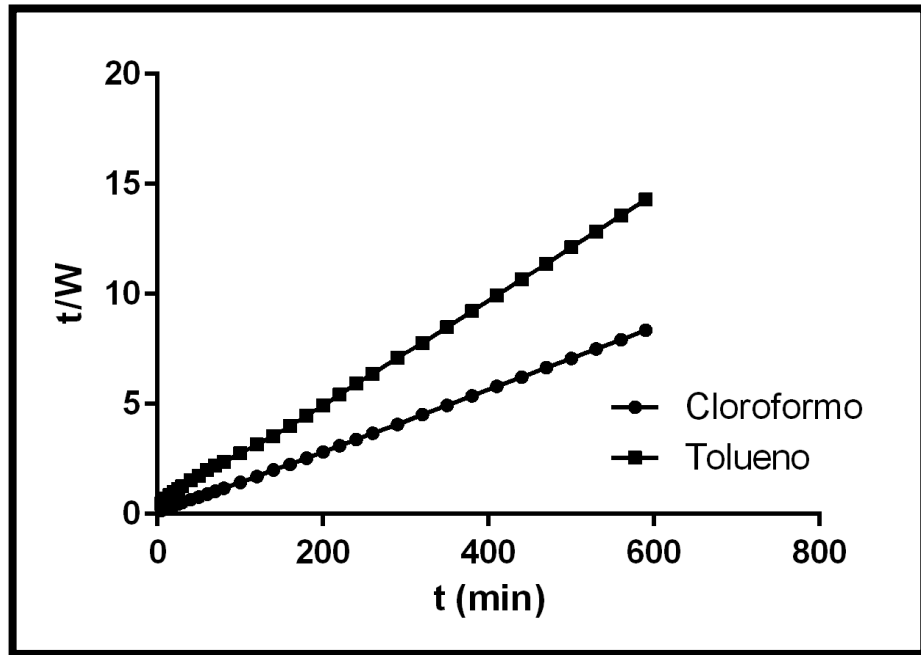
**Gráfica 8.** Cinética de hinchamiento del material con A. maleico 100 %.



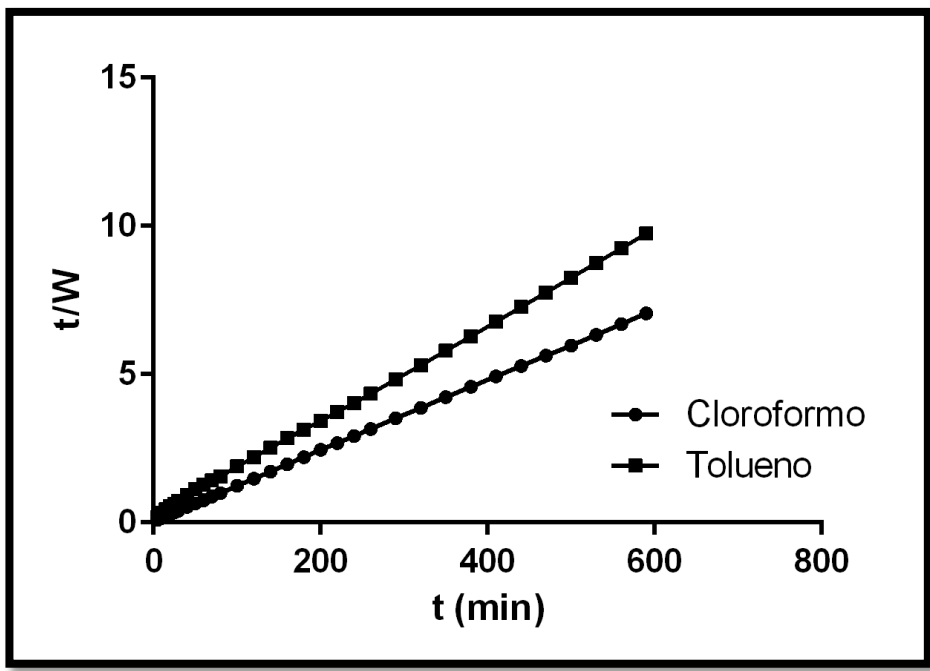
**Gráfica 9.** Cinética de hinchamiento del material con A. maleico 75 %.



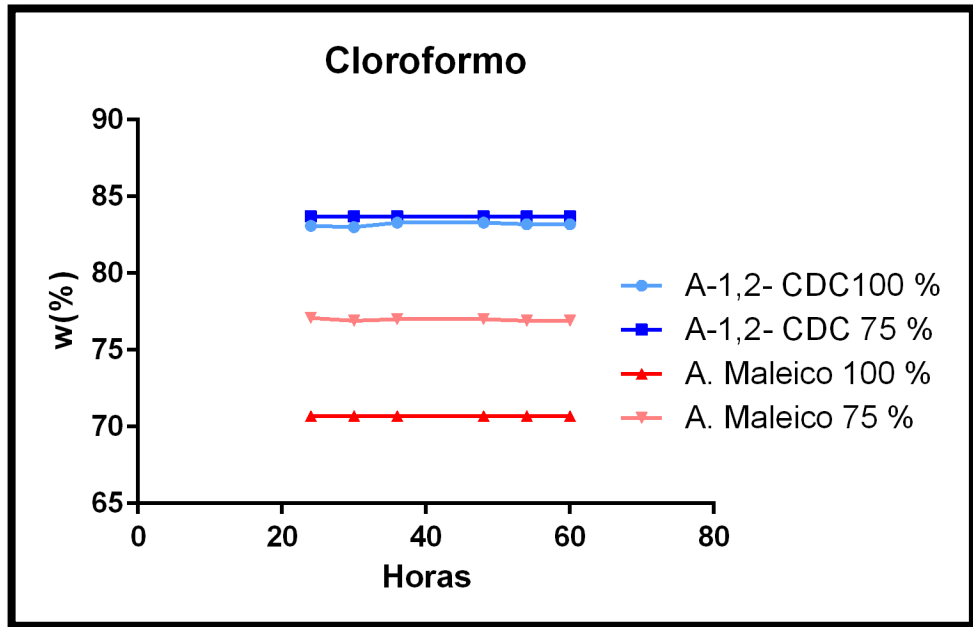
**Gráfica 10.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento del A-1,2-CDC 75%.



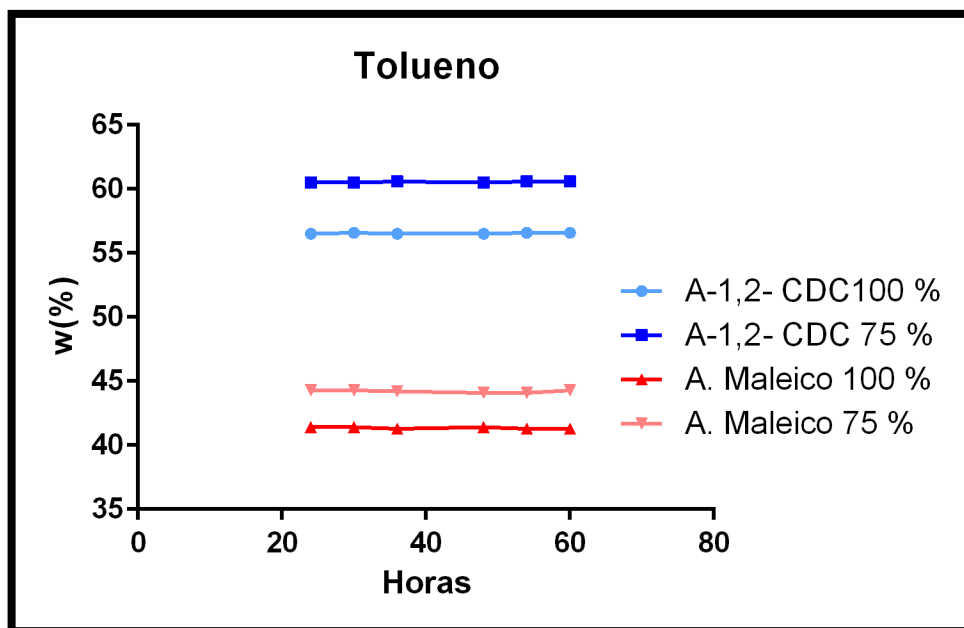
**Gráfica 11.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento del A. maleico 100%



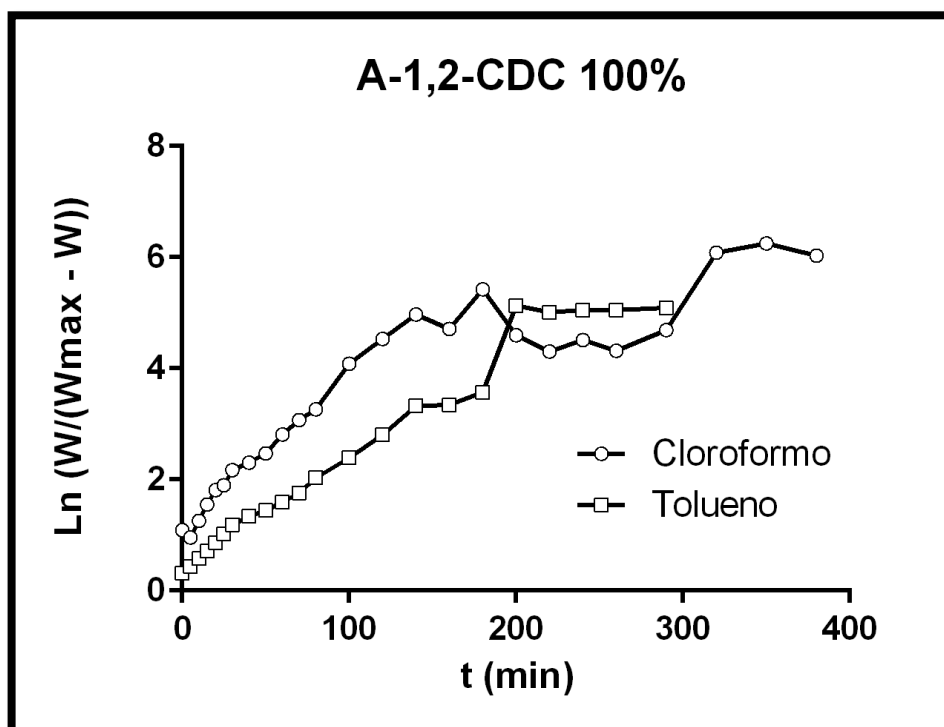
**Gráfica 12.** Tratamiento de segundo orden para la cinética de hinchamiento del A. maleico 75%



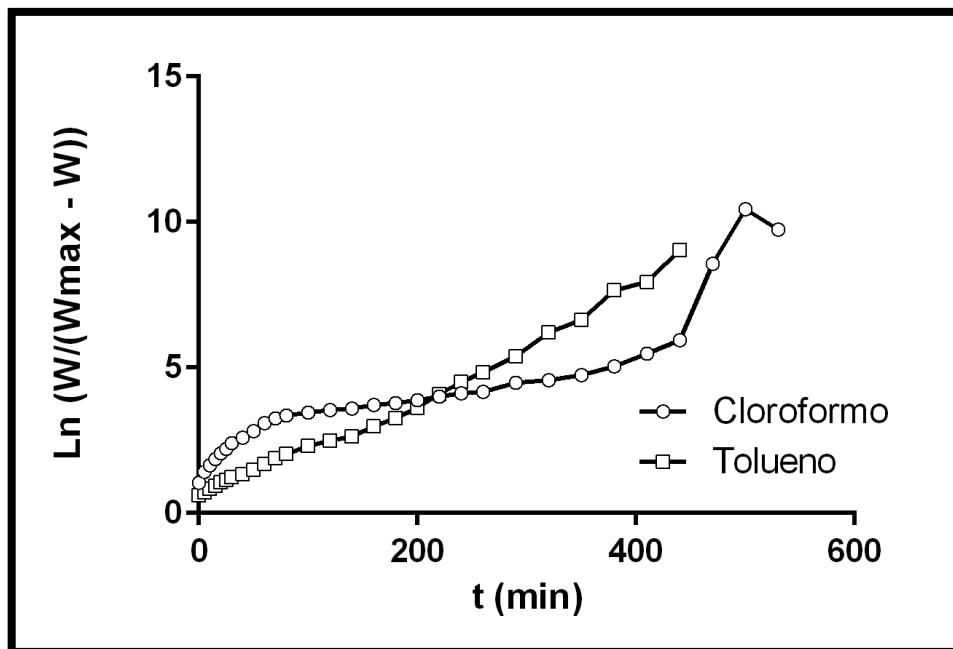
**Gráfica 13.** Estabilización del peso de los materiales en cloroformo durante las 60 horas siguientes.



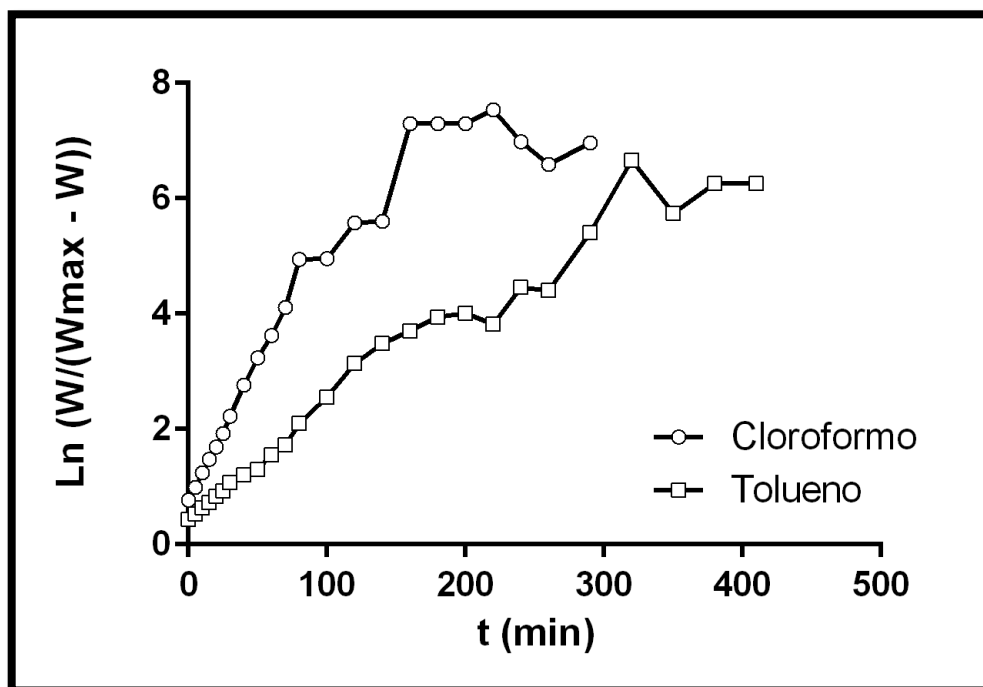
**Gráfica 14.** Estabilización del peso de los materiales en tolueno durante las 60 horas siguientes.



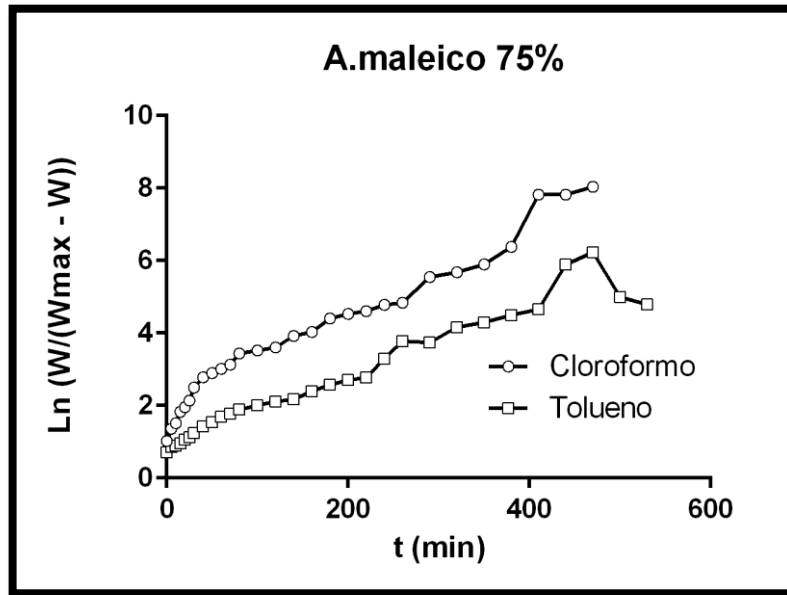
**Gráfica 15.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento del A-1,2-CDC 100%.



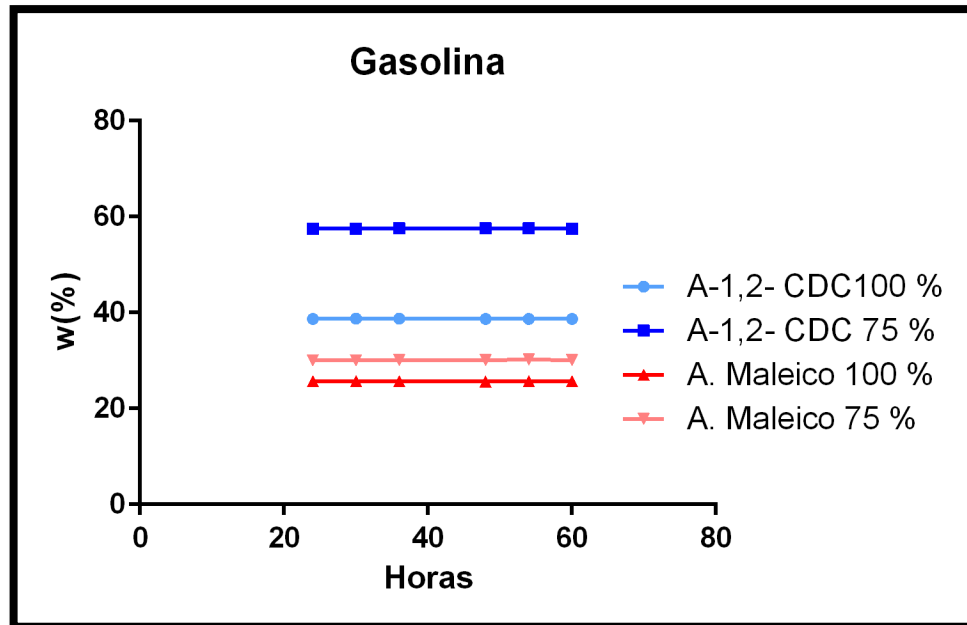
Gráfica 16. Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento del A-1,2-CDC 75%.



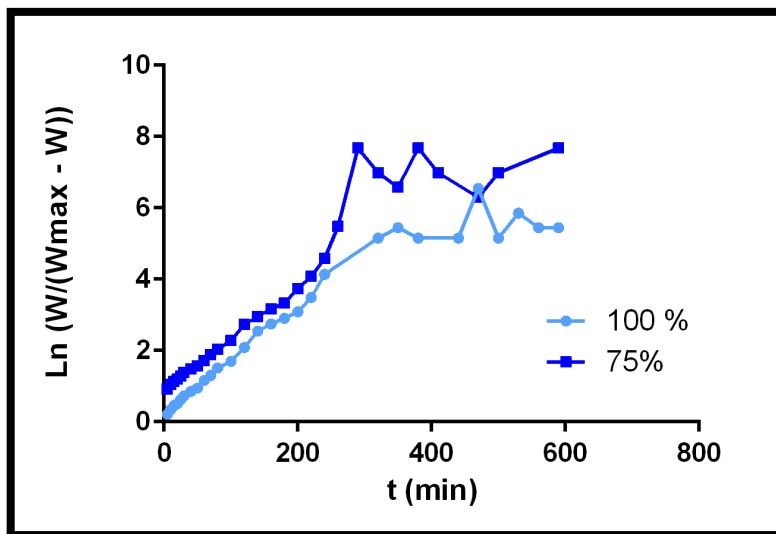
Gráfica 17. Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento del A. maleico 100%.



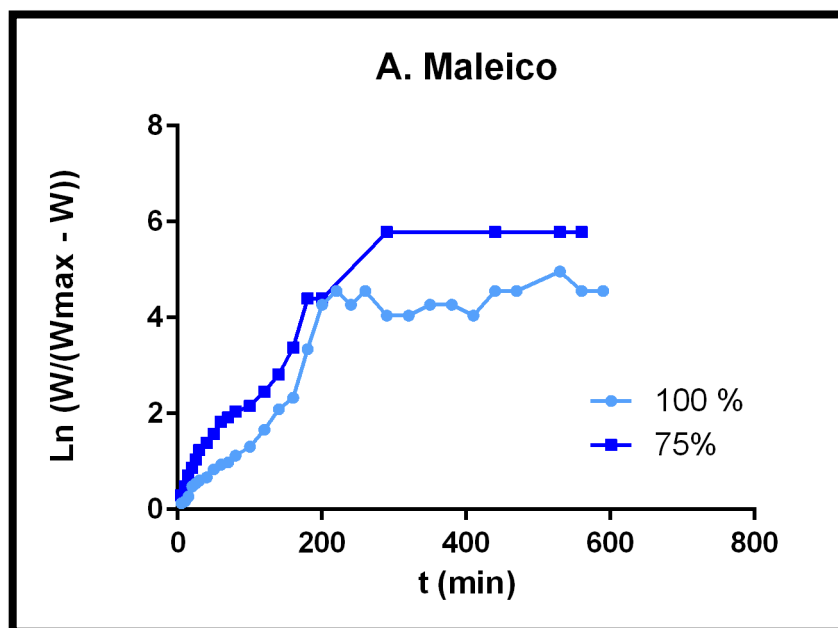
**Gráfica 18.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento del A. maleico 75%.



**Gráfica 19.** Estabilización del peso de los materiales en gasolina durante las 60 horas siguientes.



**Gráfica 20.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento de los materiales con A-1,2-CDC en gasolina.



**Gráfica 21.** Tratamiento de primer orden para la cinética de hinchamiento de los materiales con anhídrido maleico en gasolina.

## 2.9. Bibliografía

- Andreia, C., & Vilela, C. (2012). *Síntesis de nuevos materiales poliméricos derivados de aceites vegetales*. Tesis de pregrado: Universidad de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- Araújo, S., Rocha, B., Murillo, F., Luna, T., Rola, E., Azevedo, D., & Calvacante, C. (2011). FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. *Fuel Processing Technology*, 1152-1155.
- Bach, R. D., Canepa, C., Winter, J. E., & Blanchette, P. E. (1997). Mechanism of Acid-Catalyzed Epoxidation of Alkenes with Peroxy. *The Journal of Organic Chemistry*, 62(15), 5191-5197.
- Bassam, N. (1998). *Energy plant species*. London: James & James.
- Bera, R., Dey, A., & Chakrabarty, D. (2013). Studies on Gelling Characteristics of N-Tertiary Butylacrylamide–Acrylic Acid Copolymer. *Advances in Polymer Technology*, 1-12.
- Borugadda, V., & Goud, V. (2014). Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogeneous ion-exchange resin (IR-120) as a catalyst. *Energy Procedia*, 75-84.
- Botánico, R. J. (2 de 12 de 2014). *Flora Vascular*. Obtenido de <http://www.floravascular.com/index.php?genero=Ricinus>
- Braun, D., Cherdon, H., Rehaln, M., Ritter, H., & Voit, V. (2010). *Polymer Synthesis: Theory and practice*. Germany: Springer.
- Bruice, P. (2008). *Organic Chemistry*. México: Pearson.
- Davis, F. J. (2004). *Polymer Chemistry*. New York: Oxford University Press.
- Douglas, A., James, F., & Stanley, R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. México D.F.: Cengage Learning.
- Fawcett, A. H. (1996). *Polymer Spectroscopy*. New York: Wiley.
- Fischer, R. F. (1960). Polyesters from Epoxides and Anhydrides. *Journal of polymer science* , 155-172.
- Fred W. Billmeyer, J. (2004). *Ciencia de los polímeros*. Barcelona: Reverté.

- Kajsa, M. (2000). *Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture*. Doctoral Thesis: Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Katime, I., Katime, O., & Katime, D. (2005). Materiales inteligentes: Hidrogeles macromoleculares, algunas aplicaciones biomédicas. *Real sociedad española de química*, 35-50.
- Lligadas, G., Ronda, J. C., & Galia, M. . (2013). Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials Today*, 337-343.
- Mafi, R., Mirabedini, s., Attar, M., & Moradian, S. (2005). Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) . *Progress in Organic Coatings*, 164-169.
- Mano, J. (2003). Propiedades térmicas de los polimeros en la enseñanza de la ciencia de materiales e ingeniería - Estudios DSC sobre Poli-tereftalato de etileno. *Journal of materials education*, 155-170.
- Miao, S., Wangc, P., Su, Z., & Zhang, S. (2013). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 1-13.
- Muñoz, G., & Zuluaga, F. (2009). Síntesis de hidrogeles a partir de acrilamida y ácido alimalónico y su utilización en la liberación controlada de fármacos. *Academica Colombiana de Ciencias*, 539-548.
- Mutlu, M., & Meier, M. (2010). Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Lipid Sci. Technol*, 10-30.
- 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*, 452-457.
- Nicolau, A., Samios, D., Piatnick, C. M., 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*, 1266-1278.
- Ogunniyi, D. (2006). Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology* 97, 1086–1091.
- Painter, P., & Coleman, M. (1996). *Fundamentos de ciencia de polímeros*. Basel. Switzerland: Technomic.

- 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*, 2302-2311.
- Romero, E. (2011). Obtención de hidrogeles de quitosano a partir del micelio de *Aspergillus niger* y su estudio en la liberación controlada de cefalexina. *Tesis de grado*, 78.
- Ruiz, M., & Schmidt, S. (2014). Determination of glass transition temperatures during cooling and heating of low-moisture amorphous sugar mixtures. *Journal of Food Engineering*, 36-43.
- Sawyer, L. C., Grubb, D. T., & Meyers, G. F. (2008). *Polymer Microscopy*. New York: Springer.
- Seniha Güner, F., Yağcı, Y., & Tuncer Erciyes, A. (2006). Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 633-670.
- Sergiy, O., Leonid, G., & Jerzy, L. (2002). A reinvestigation of the mechanism of epoxidation of alkenes by peroxy acids. A CASSCF and UQCISD study. *Tetrahedron Letters*, 4215–4219.
- Sperling, L. (2006). *Introduction to physical polymer science*. New Jersey: Wiley.
- Sun, X., Zhao, X., Du, W., & Liu, D. (2011). Kinetics of Formic Acid-autocatalyzed Preparation of Performic Acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19(6), 964-971.
- Zhang, L., Zhang, M., Hu, L., & Zhou, Y. (2014). Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flameretardant polyols. *Industrial Crops and Products*, 380-388.
- 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.

