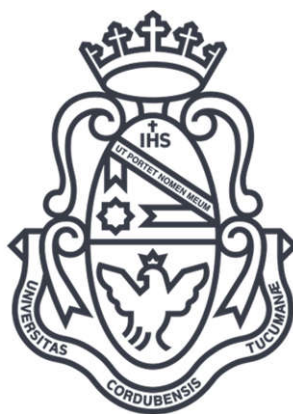


OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE MATERIALES ENTRECruzADOS DERIVADOS DE POLIÉSTERES INSATURADOS A PARTIR DE ACEITES VEGETALES (SOJA)



Ingeniera Mariana Bernard

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ciencias Químicas
Marzo de 2020

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL FACULTAD REGIONAL SAN FRANCISCO

Directora de Tesis por UNC:
Directora de Tesis por UTN:

Dra. Miriam Strumia
Dra. Verónica Nicolau

Miembros del Jurado:

Dr. Cesar G. Gomez
Dra. Silvia Kivatinitz
Dra. María Dolores Rubianes

Evaluador Externo:

Dr. Pablo M. Stefani

*Dedicado a:
Paula y Facundo, mis hijos,
Fernando, mi compañero de viaje,
a mis padres, mis ejemplos de vida.*

Agradecimientos

Luego de un intenso período de crecimiento, he alcanzado el momento de escribir estas palabras, al fin he concluido con la redacción de mi tesis. En medio de la madrugada, café en mano, es que vienen a mi memoria muchas situaciones, algunas buenas otras quizás no tanto, atravesadas en estos cinco años; pero desde esta perspectiva, puedo entender que cada situación me dejó una gran carga de aprendizaje, y particularmente cada persona asociada a cada situación, ha dejado huellas en esta etapa de mi vida.

En este camino que me acerca hacia la formación profesional he descubierto que lo que hace grande a un científico, es particularmente la actitud, la actitud hacia el trabajo, hacia la disciplina, hacia las personas. He encontrado en este proceso personas que me enseñaron lo que quiero, y lo que no quiero ser como científica. A todos ellos, va mi profundo agradecimiento. Quiero destacar aquí, todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron a lograr este preciado sueño.

En primer lugar quiero dar gracias a Dios, porque a lo largo de las idas y vueltas de la vida, me fue ubicando en el camino correcto para mí, el camino que me permite compatibilizar mis sueños, mis expectativas, mi desarrollo personal, familiar y espiritual.

En segundo lugar quiero dar gracias a mi esposo, Fernando, que me impulsó a continuar con mi carrera, y me sostuvo frente a cada uno de los inconvenientes que se pusieron en mi camino, brindándome siempre su amor, una palabra, un abrazo y unos mates en las largas tardes y noches de trabajo.

A mi hija Paula, que creció junto a mi doctorado, y me acompañó sacrificando algunas horas de juegos, regalándome dibujos de “mamá en el laboratorio”, que me hacían sentir como una heroína, y por la que secretamente me enorgullezco, cuando dice que de grande va a ser “científica”.

A mis cuatro ángeles, que vinieron para traerme perseverancia, fuerza, y se fueron dejándome más valiente.

A Facundo, que llegó mientras escribía estas páginas, me acompañó entre pataditas en las noches de insomnio y ahora me espera dormido en la cuna, para hacerme sentir que se puede lograr esto aun siendo mamá. Todos ellos son el motor de mi vida, quienes me hacen sentir que todo es cuestión de esfuerzo, de perseverancia y de pasión.

Quiero dar gracias a mis padres y a mis hermanos, que estuvieron y están en cada desafío, apoyándome, guiándome, siendo el faro hacia el que volver.

No puedo dejar de pensar en que sería de mí sin la Universidad pública, nunca podría haber alcanzado esta instancia. Gracias a cada uno de los docentes, de los compañeros, de las personas que trabajan para que la educación sea el medio para cambiar el mundo, en UTN, FCQ-UNC, y en cualquier institución donde estudiar sea un sueño cumplido.

Gracias a la Dra Verónica Nicolau, mi directora de UTN, ya que la posibilidad de trabajar en su grupo me permitió acceder a una beca doctoral que facilitó este camino, y me aportó desde San Francisco, un lugar de trabajo donde pude desarrollar este proyecto.

Gracias a la Dra. Miriam Strumia, mi directora por UNC, que sin conocerme y con muchísimos becarios, me aceptó como uno más, guiándome con certeza y transmitiéndome tranquilidad cada vez que se me caía el mundo sobre los hombros. Sus consejos me ayudaron a centrarme, a analizar, a seguir creyendo en la calidad de las personas por sobre todas las cosas.

Gracias a FCQ, por la posibilidad de realizar un doctorado cooperativo, que me permitió desarrollar mi tesis en parte desde mi lugar de trabajo, sin tener que abandonar las obligaciones de mi familia y mis pequeños hijos.

Gracias a UTN, que me brindo mediante una beca doctoral la posibilidad de capacitarme, de crecer, y trabajar más y mejor en el espacio de la investigación.

Al Mg Ing. Omar Gallo, una especie de padre académico, quien me involucró en el camino de la investigación cuando apenas iniciaba mis estudios de grado, y me alentó permanentemente para continuar en él.

Gracias a Paula Garnero, Andrea Caula, Lucio Chiappero, Eugenia Taverna y Diego Ferreyra. Cada uno de ellos compartió conmigo sus aprendizajes, sus charlas y experiencias. Juntos nos dimos consejos, intercambiamos opiniones, y contribuimos a mejorar el trabajo del otro. Son mis compañeros doctorales, aquellos con los que transitamos los espacios de UTN, aquellos que conformamos el equipo de los nuevos investigadores en esta facultad regional.

Gracias a Laura Forte, sus aportes y su actitud observadora y prolija, han sido una gran ayuda en mi trabajo.

Gracias a Matías Molinaro, y a Wind SA por la colaboración en la realización de los ensayos mecánicos y SEM, a la Dra. Gloria Bonetto, del laboratorio de RMN, por la paciencia en el estudio y análisis de mis muestras y a la Dra Mariana Yossen del INTEC (UNL), por el detallado análisis de las muestras de SEC.

Al doctor César Gomez, que con paciencia me enseñó los primeros pasos de análisis de espectroscopia, y se involucró en mi tesis más de lo que su obligación de asesor le exigía.

A la comisión asesora de tesis, Dra Dolores Rubianes, Dra Silvia Kivatinitz y Dr Cesar Gomez, por sus atinados consejos, sugerencias y su apoyo durante el desarrollo de esta tesis.

A cada uno de los que han contribuido de diversas maneras durante estos años, y quizás ahora no pueda recordar, todos han sido importantes en mi camino.... Gracias.

Resumen

La producción de polímeros amigables con el medio ambiente en reemplazo de polímeros derivados del petróleo, es un área en pleno desarrollo. En este sentido, el aceite de soja (SO) es un recurso renovable, abundante y económico de la región centro del Argentina, que puede emplearse en la síntesis de resinas del tipo poliéster para la producción de polímeros termoestables por copolimerización con estireno (St). Los nuevos copolímeros poseen un alto potencial tecnológico e industrial.

Los triglicéridos que abundan en el SO, tienen un promedio de 4,6 enlaces $-C=C-$ por molécula; y pueden ser funcionalizados mediante diversas vías de reacción tales como hidroxilación-maleinización y epoxidación-acrilación-maleinización, a fin de mejorar las propiedades finales y estudiar las condiciones de degradación en de los materiales obtenidos, con el objeto de evaluar el potencial reemplazo de resina poliéster insaturada (PI) en aplicaciones industriales.

En el presente trabajo, el estudio de la funcionalización de SO por la vía hidroxilación-maleinización, se desarrolló mediante la evaluación de la reacción a distintas temperaturas (40, 60 y 70 °C), en ausencia/presencia de catalizadores (ácido fórmico y ácido sulfúrico) y en ausencia/presencia de atmósfera inerte. Las hidroxilaciones se llevaron a cabo por reacción entre el SO, ácido fórmico 97% p/p (CH_2O_2), y peróxido de hidrógeno 30% p/v (H_2O_2) con relaciones en moles iniciales de reactivos $-C=C-/CH_2O_2/H_2O_2$ igual a 1/4/1. Los aceites hidroxilados reaccionaron luego con anhídrido maleico (AM) para dar el producto de esterificación a la temperatura de 85 °C, durante 8,0 h, en presencia de un inhibidor de la polimerización. La conversión de los grupos hidroxilo en grupos maleato, resultó superior a 60 °C y en ausencia de catalizadores. No se observaron diferencias apreciables con el empleo de atmósfera inerte. Los resultados sugieren que la adición de catalizador externo durante la hidroxilación en las condiciones planteadas, favorece el desarrollo de reacciones secundarias en detrimento de la hidroxilación-maleinización.

Por otro lado, en la vía que involucra epoxidación-acrilación-maleinización, se estudió la funcionalización del SO por reacción entre CH_2O_2 97% p/p y H_2O_2 30% p/v con relaciones en moles iniciales $\text{C}=\text{C}/\text{CH}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/1,27/1,90, 1/1/1,90 y 1/0,56/1,90 a 55 °C durante 7,0 h. El aceite epoxidado se acriló y maleinizó con ácido acrílico (AA) a 90 °C durante 7,0 h y AM a 85 °C durante 6,0 h; respectivamente, empleando hidroquinona (HQ) como inhibidor. Los resultados mostraron que la conversión de grupos epóxido en grupos acrilato, y su posterior conversión en grupos maleato, aumentan con la concentración inicial de CH_2O_2 .

Para el seguimiento de las reacciones se emplearon técnicas espectroscópicas (FT-IR y RMN ^1H) y volumétricas (IA), mientras que las muestras finales fueron analizadas por RMN ^1H y por cromatografía de exclusión molecular (SEC).

Los aceites hidroxilados y maleinizados (HMSO) y los epoxidados acrilados y maleinizados (MAESO) se copolimerizaron con 33% de St empleando 1,5% de peróxido de metiletilcetona y 0,3% de octoato de cobalto como iniciador y acelerante respectivamente, a una temperatura de 100 °C durante 2,0 h. Seguidamente, estos productos fueron sometidos a poscurado a 130 °C durante 2,0 h. Las propiedades mecánicas de los productos obtenidos fueron examinadas antes y después de un proceso de degradación química y microbiana, y se compararon con los valores obtenidos para una resina PI. En cuanto a las propiedades mecánicas de las muestras sin degradar, se determinó dureza, flexión e impacto y así como su comportamiento termogravimétrico (TGA).

Los resultados mostraron que existe una relación entre la estructura molecular del HMSO y su comportamiento mecánico, lo que genera polímeros más flexibles y resistentes al impacto pero con disminución en su módulo de flexión y su capacidad de degradación térmica. Los materiales con reemplazo parcial de hasta un 25% de PI por HMSO, mostraron incrementos en sus propiedades flexibles y su resiliencia respecto de PI. Por otro lado, la presencia de los grupos acrilatos en MAESO sin degradar contribuyó a incrementar las propiedades mecánicas, mejorando la resistencia a la

flexión sin detrimento de la dureza, así como la resiliencia y la resistencia al impacto, permitiendo reemplazar completamente PI por MAESO.

Los procesos de degradación in vitro, fueron desarrollados durante un período de 240 días en presencia de un caldo basal inoculado con *Aspergillus niger* y *Alternaria alternata* para la degradación microbiana, y en presencia de agua para el estudio de la hidrólisis química. Se observó que, en el período evaluado, PI no mostró signos de degradación, mientras que HMSO mostró una pérdida de peso del material del 7,5%, impulsado por la acción sinérgica de la hidrólisis química y microbiana liderada por *A. niger*. MAESO mostró una pérdida de peso de 3,3%, generada principalmente por la acción de la hidrólisis química sobre el material.

Los ensayos mecánicos luego de la degradación, evidenciaron un incremento en el módulo y la dureza de los materiales obtenidos a partir de SO, producto de la pérdida de flexibilidad causada por los primeros estadios del proceso de degradación.

Los resultados de este trabajo permiten pensar en la posibilidad de utilizar estos polímeros potencialmente biodegradables, obtenidos a partir de aceites vegetales, en sustitución de polímeros derivados de origen fósil. En concreto, MAESO puede utilizarse como reemplazo de resina PI en aplicaciones que requieran de elevada dureza, resistencia y mejorada flexibilidad, como podrían ser las superficies sólidas, mientras que HMSO, podría convertirse en un reemplazo parcial de esta aplicación o utilizarse en aquellas en las que se requieran compuestos biodegradables con elevada flexibilidad, como la producción de laminados posformados, masillas de carrocerías, o productos de uso cotidiano derivados de resinas poliéster ortoftálicas.

La generación de los macropolímeros MAESO y HMSO propone el desarrollo de productos industriales que resulten eficientes durante la vida útil, pero que al momento de desecharse, se degraden rápidamente y con una menor liberación de residuos peligrosos para el medio ambiente.

Tabla de Contenidos

1-Introducción	23
1.1 Conceptos generales de Polímeros	25
1.1.1 Contexto económico de la industria de polímeros	25
1.1.2 Características químicas de los polímeros	28
1.2 Polímeros Biodegradables	30
1.3 Aceite de Soja (SO)	33
1.3.1 Producción local de SO, relevamiento	33
1.3.2 Técnicas para la obtención del SO	34
1.3.3 Características	37
1.3.4 Propiedades fisicoquímicas	38
1.3.5 Aplicaciones	39
1.3.6 Antecedentes del uso del SO en polímeros	41
1.4 Resinas poliéster y aplicaciones, tipos, características etc.	44
1.4.1. Generalidades	44
1.4.2. Características y aplicaciones	47
1.5 Alcances y Objetivos de esta Tesis	48
1.6 Bibliografía	50
2- Metodología Experimental	55
2.1-Técnicas de caracterización	60
2.1.1 Métodos espectroscópicos de análisis	60
2.1.1.1 FT-IR	60
2.1.1.2 RMN ¹ H	63
2.1.2 Cromatografía por exclusión de tamaños	65
2.1.3 Índice de acidez	66
2.1.4 Índice de Iodo	67
2.1.5 Propiedades mecánicas	68
2.1.5.1 Ensayos de Flexión en 3 puntos	70
2.1.5.2 Ensayos de Impacto por Charpy	72
2.1.5.3 Ensayos de Dureza Shore	74
2.1.6 Termogravimetría	75
2.1.7 Microscopía electrónica de barrido	76
2.2- Modificación del SO	76
2.2.1 Vía Hidroxilación-Maleinización	76
2.2.1.1 Materiales	76
2.2.1.2 Parámetros de Reacción	77
2.2.1.3 Condiciones Experimentales	79
2.2.1.4 Equipos	80
2.2.1.5. Copolimerización y curado	82

2.2.2 Vía Acrilación-Maleinización	84
2.2.2.1 Materiales	84
2.3.2.2 Parámetros de Reacción	85
2.3.2.2 Condiciones Experimentales	88
2.2.2.3 Equipos	89
2.2.2.4 Copolimerización y Curado	89
2.3-Propiedades mecánicas	90
2.3.1 Preparación de probetas y medición de propiedades mecánicas	90
2.3.1.1 Flexión en 3 puntos	90
2.3.1.2. Impacto Charpy	92
2.3.1.3. Dureza Shore D	93
2.3.14. Termogravimetría	94
2.4-Biodegradación	95
2.4.1 Preparación de probetas	95
2.4.2 Materiales	95
2.4.3. Parámetros de reacción	95
2.4.3.1. Hidrólisis microbiana	95
2.4.3.2. Hidrólisis química	98
2.4.4 Equipos	99
2.5-Bibliografía	99
3- Resultados y Discusiones	101
Resultados y Discusiones – Sección I	105
3.1 Uso del SO modificado como reemplazo de Resinas poliéster	107
3.2 Modificación del SO	108
3.2.1 Generalidades	108
3.2.1.1. Mecanismo de Epoxidación y Epoxidación/hidroxilación	115
3.2.1.2. Mecanismo de Acrilación	122
3.2.1.3. Mecanismo de Maleinización	124
3.2.2 Caracterización del SO	127
3.3 Modificación del SO Vía Hidroxilación – Maleinización	132
3.3.1. Hidroxilación- Maleinización	132
3.4. Modificación del SO Vía Epoxidación - Acrilación – Maleinización	157
3.4.1. Epoxidación	158
3.4.2. Acrilación	163
3.2.3. Maleinización	171
3.5. Caracterización estructural de los productos obtenidos	173
Resultados y discusiones – Sección II	185
3.6. Ensayos Mecánicos	187
3.6.1. Flexión en 3 puntos	187
3.6.2. Impacto Charpy	195
3.6.3. Dureza Shore D	197
3.7. Ensayos Termo mecánicos	200

3.7.1 Termogravimetría	200
Resultados y Discusiones – Sección III	205
3.8 Biodegradación de materiales Obtenidos	207
3.8.1. Generalidades	207
3.8.1.1 Mecanismo de Hidrólisis Química	209
3.8.1.2 Mecanismo de biodegradación microbiana	210
3.8.2 Crecimiento de biomasa fúngica	216
3.8.3 Pérdida de peso de los materiales degradados	219
3.8.4. Ensayos Mecánicos de materiales degradados	222
3.8.4.1. Observación macroscópica	222
3.8.4.2. SEM	227
3.8.4.3. Flexión en 3 puntos	229
3.8.4.4. Dureza Shore D	231
3.9. Bibliografía	233
4 - Conclusiones Generales	241
5 – Proyecciones	247
Anexos	251

Lista de tablas

Tabla 1.1 - Composición de ácidos grasos promedio de SO procesado en Argentina ...	38
Tabla 2.1 - Condiciones experimentales para la vía de reacción 1, Hidroxilación/Maleinización	79
Tabla 2.2 - Formulaciones para el curado de materiales	84
Tabla 2.3 - Condiciones experimentales para la vía de reacción 2, Epoxidación/Acrilación/Maleinización	88
Tabla 2.4 - Formulaciones para el curado de materiales	90
Tabla 2.5 - Composición de Caldo Basal	97
Tabla 3.1 – Relaciones de señales en FT-IR para HSO (40,60,70 °C –12,0 h)	141
Tabla 3.2 – Relaciones de señales en FT-IR para HMSO	142
(85 °C ; 5,0-6,0 h)	142
Tabla 3.3 – Relaciones de señales de FT-IR para HSO 2 y HSO 5	148
Tabla 3.4 – Relaciones de señales de FT-IR para HMSO 2 y HMSO 5	148
Tabla 3.5 - Relaciones molares de grupos funcionales para SO y HSO obtenidas por RMN ¹ H	152
Tabla 3.6 - Relaciones molares de grupos funcionales para HMSO	153
obtenidas por RMN ¹ H	153
Tabla 3.7 - Relaciones de señales para ESO obtenidas por FT-IR	161
Tabla 3.8 - Relaciones molares para ESO obtenidas por RMN ¹ H	163
Tabla 3.9 - Relaciones de Señales para AESO obtenidas por FT-IR	165
Tabla 3.10 - Relaciones molares para AESO 1 2 y 3 obtenidas por RMN ¹ H	168
Tabla 3.11 - Relaciones de Señales para AESO obtenidas por FT-IR	170
Tabla 3.12 - Relaciones molares para HSO/HMSO obtenidas por RMN ¹ H	178
Tabla 3.13 - Relaciones molares para ESO/MAESO obtenidas por RMN ¹ H	178
Tabla 3.14 - Masas molares calculadas en base a los estándares de PS	181
Tabla 3.15 - Masas molares Globales	181
Tabla 3.16 - Características de prepolímeros obtenidos	182
Tabla 3.17 - Flexión en 3 puntos	188
Tabla 3.18 - Impacto Charpy	195
Tabla 3.19- Dureza Shore D	198
Tabla 3.20 - Propiedades Termogravimétricas	200
Tabla 3.21 – Flexión en 3 puntos en probetas degradadas enzimáticamente	229
Tabla 3.22 – Dureza Shore D de muestras degradadas por hidrólisis química y microbiana de PI; HMSO y MAESO	231

Lista de figuras

Figura 1.1: Distribución de empresas transformadoras de polímeros en Argentina	27
Figura 1.2: Ácidos grasos del TG de SO.....	37
Figura 1.3: Representación esquemática de la estructura molecular promedio del SO.	38
Figura 1.4: Policondensación entre diol y anhídrido maleico.	45
Figura 1.5: Reacción de copolimerización de PI con estireno.....	47
Figura 2.1. Mecanismo de reacciones para la modificación del SO: 1) Vía Hidroxilación/Maleinización; 2) Vía Acrilación/Maleinización	59
Figura 2.2 - Microscopio Infrarrojo Nicolet IN 10 con Macromódulo para ATR	62
Figura 2.3 - RMN Bruker UltraShield 400.....	64
Figura 2.4 - Esquema de SEC.....	65
Figura 2.5 - Curva Esfuerzo/Deformación para ensayos mecánicos.....	69
Figura 2.6 - Esquema de cargas en ensayo de Flexión en 3 puntos.....	71
Figura 2.7 - Esquema de péndulo Charpy	73
Figura 2.8 - Curva modelo TGA en función de la temperatura	75
Figura 2.9 – Extracción de Aceite Hidroxilado (HSO)	78
Figura 2.10 – Reactor de laboratorio para la modificación de SO.	80
Figura 2.11 – Bomba Peristáltica Apema PC25-3-F-F	81
Figura 2.12 – Rotavapor Figmay RV1	81
Figura 2.13 – Bomba de Vacío Arcano XZ-1B	82
Figura 2.14 – Estufa de Secado/esterilización TecnoDalvo TDE/30 Digital.....	82
Figura 2.15 – Equipo de mezclado para copolimerización y curado	83
Figura 2.16 - Moldes de silicona para: i) Flexión en 3 puntos ii) Charpy iii) Degradación	83
Figura 2.17 – Extracción de Aceite Epoxidado (ESO)	86
Figura 2.18 - Molde de Silicona para probetas de Flexión según ASTM D790.....	90
Figura 2.19 - probetas para Flexión en 3 puntos según ASTM D790.....	91
Figura 2.20 - Equipo de ensayos Universales Shimadzu AGS-X.....	92
Figura 2.21 - Molde de Silicona para probetas Charpy según ISO 179.....	92
Figura 2.22 - Péndulo Charpy, Tinius Olsen IT-504	93
Figura 2.23 - Durómetro Mecánico Shore D Rholl.	94
Figura 2.24 - Esquema de reactivación de Hongos conservados.....	96
Figura 2.25 - Esquema de procedimiento de preparación de inóculo.	97
Figura 3.1 – Vías químicas de obtención de polímeros a partir de TG	110
Figura 3.2 - Vías de modificación de TG por A) Introducción de grupos reactivos, B) glicerólisis	111
Figura 3.3 – Modificación química del SO vía 1)hidroxilación-maleinización 2)acrilación- maleinización	114
Figura 3.4 – Oxidación de alquenos sin rotura del enlace σ	119

Figura 3.5 – Generación de ácido per fórmico.....	116
Figura 3.6 – Reacción De Prileschajew	117
Figura 3.7 – Ataque nucleofílico del agua sobre anillo oxirano.	118
Figura 3.8. Reacciones de Epoxidación de doble enlaces y apertura de anillo en ácidos grasos en procesos convencionales de Prileschajew.	119
Figura 3.9 – Mecanismo de sustitución del nucleófilo sobre el anillo oxirano en medio ácido.	122
Figura 3.10– Mecanismo de acrilación de un TG epoxidado.....	123
Figura 3.11 – Reacción de Esterificación de AM con alcoholes.	125
Figura 3.12 - Mecanismo de formación de Carbocatión.	125
Figura 3.13: Espectro IR de SO estándar.	128
Figura 3.14: Espectro IR de SO industrial obtenido por prensado directo.	128
Figura 3.15: Espectro RMN ¹ H de SO industrial obtenido por prensado directo (SO).	130
Figura 3.16 – Espectros FT-IR de HSO de A a D obtenidos para el análisis de las variables i) y ii).	134
Figura 3.17 – Ampliación de espectro FT-IR para insaturaciones HSO-A a D	135
Figura 3.18 – Ampliación de espectro FT-IR para hidroxilos HSO-A a D	135
Figura 3.19 – Espectros FT-IR de HMSO de A y B obtenidos para el análisis de las variables i) y ii).	136
Figura 3.20 – Ampliación de espectro FT-IR para C=C de maleatos en HMSO A y B....	137
Figura 3.21 - Secuencia de FT-IR etapas de Hidroxilación-Maleinización a para reacción 1 (40 °C).	139
Figura 3.22: Secuencia de FT-IR etapas de Hidroxilación-Maleinización a para reacción 2 (60 °C)	139
Figura 3.23: Secuencia de FT-IR etapas de Hidroxilación-Maleinización a para reacción 3 (70 °C)	140
Figura 3.24 – Espectros FT-IR para HSO 1 a 3 obtenidos para el análisis de la variable iii)	140
Figura 3.25 – Espectros FT-IR para HMSO 1 a 3 obtenidos para el análisis de la variable iii)	142
Figura 3.26 - HSO catalizado con H ₂ SO ₄	144
Figura 3.27 - HSO catalizado con H ₂ SO ₄ luego de 4,5 h de reacción.....	144
Figura 3.28 - Evolución de reacción de hidroxilación con ácido fórmico catalizada con H ₂ SO ₄ (2%),	145
Figura 3.29 - Evolución de reacción de Hidroxilación – Maleinización con ácido Fórmico catalizada con H ₂ SO ₄ (2%), temperatura 60 °C, 3,5 h – HSO/HMSO 5.....	146
Figura 3.30 - Espectros FT- IR de HSO 2/HSO 5 obtenidos para el análisis de la variable iv)	147
Figura 3.31 - Espectros FT- IR de HMSO 2/HMSO 5 obtenidos para el análisis de la variable iv).....	147
Figura 3.32 – Apariencia del producto HMSO 5.....	149

Figura 3.33 - Purificación del producto HSO 5	149
Figura 3.34 - Espectros RMN ¹ H de a) HSO 2 y b) HMSO 2.....	150
Figura 3.35 - Ampliación de estructura del HSO	150
Figura 3.36 - Gráfico de IA para la reacción de maleinización en diversas condiciones	155
Figura 3.37 - Evolución de espectros FT-IR para ESO 1.....	159
Figura 3.38 - Evolución de ESO 2 en el tiempo.....	159
Figura 3.39 - Evolución de ESO 3 en el tiempo.....	160
Figura 3.40 - Espectros de FT-IR de ESO a diversas relaciones molares.....	161
Figura 3.41 - Espectro RMN ¹ H para ESO 1.....	162
Figura 3.42 - Espectros FT-IR de AESO 1 2 y 3 a relación molar ESO/C ₃ H ₄ O ₂ igual a 1/10.	164
Figura 3.43 - Curvas de IA para AESO 1 2 y 3.....	165
Figura 3.44 - Espectros RMN ¹ H para AESO 1 2 y 3.....	166
Figura 3.45 - Ampliación de la estructura de AESO.....	167
Figura 3.46 - Espectros FT-IR Superpuestos para AESO 1 y 4.....	169
Figura 3.47 - Curvas de IA para AESO 1' y 4.....	170
Figura 3.48 - Espectros FT-IR para MAESO 1	172
Figura 3.49 - Curva de IA para MAESO 1.....	172
Figura 3.50 - Espectro RMN ¹ H para MAESO 1.....	173
Figura 3.51 - FT-IR para prepolímeros de MAESO y HMSO	175
Figura 3.52 - IA durante la maleinización para prepolímeros de MAESO y HMSO.....	176
Figura 3.53 - RMN ¹ H para prepolímeros de MAESO y HMSO	176
Figura 3.54 - Cromatograma DR de SO	180
Figura 3.55 - Cromatograma DR curvas individuales y curva suma de HMSO	180
Figura 3.56 - Cromatograma DR curvas individuales y curva suma de MAESO	180
Figura 3.57: - a) HMSO, b) MAESO	183
Figura 3.58 - Valores promedios de a) Módulo en Flexión b) Max. Tensión y c) Desplazamiento.....	189
Figura 3.59 - Gráfica Tensión/Deformación para a) PI b) HMSO c) MAESO.....	194
Figura 3.60 - Valores promedios resistencia al impacto Charpy.....	196
Figura 3.61 - Valores promedios Dureza Shore D	198
Figura 3.62 - Curvas TGA/DTG para a)PI b) HMSO c)MAESO	201
Figura 3.63 - Microscopía de <i>A niger</i> ATCC 16404, 20 X,.....	214
Figura 3.64 - Microscopía de <i>A Alternata</i> LMFIQ058, 20 X,	215
Figura 3.65 - Probetas en proceso de degradación con a) <i>A. niger</i> b) <i>A. alternata</i>	216
Figura 3.66 - Crecimiento húmedo para a) <i>Aspergillus niger</i> b) <i>Alternaria alternata</i> y Crecimiento seco para c) <i>Aspergillus Niger</i> d) <i>Alternaria alternata</i>	217
Figura 3.67 - % de pérdida de peso por a) <i>A. alternata</i> b) <i>A. niger</i> c) Hidrólisis química	221
Figura 3.68 - Materiales a) Sin degradar y degradados con b) <i>A. alternata</i> c) <i>A. niger</i> y d) Hidrólisis química	222

Figura 3.69 – Microfotografías de PI antes y después de degradación a 3000X.....	223
_Toc27507594	
_Toc27507595	
Figura 3.70 – Microfotografías de PI degradada enzimáticamente con <i>A. alternata</i> a 340X, 3000X y 9000X	224
Figura 3.71 – Microfotografías de PI degradada enzimáticamente con <i>A. niger</i> a 340X, 3000X y 9000X.....	224
Figura 3.72 – Microfotografías de HMSO antes y después de degradación a 3000X ..	225
Figura 3.73 – Microfotografías de HMSO degradada enzimáticamente con <i>A. alternata</i> a 340, 3000 y 6000X	232
Figura 3.74 – Microfotografías de HMSO degradada enzimáticamente con <i>A. niger</i> a 340, 3000 y 9000X	226
Figura 3.75 – Microfotografías de MAESO antes y después de degradación a 3000X.	227
Figura 3.76 – Microfotografías de MAESO degradada enzimáticamente con <i>A. alternata</i> a 340, 3000, 9000 y 4100X	228
Figura 3.77 – Microfotografías de MAESO degradada enzimáticamente con <i>A. niger</i> a 340, 3000 y 9000X	228

Listado de Abreviaturas

RMN ¹ H	resonancia magnética nuclear de protones
<i>A. alternata</i>	<i>Alternaria alternata</i>
<i>A. niger</i>	<i>Aspergillus niger</i>
AA	ácido acrílico
AESO	aceite epoxidado acrilado de soja
AF	ácido fórmico
AM	anhídrido maleico
ANOVA	análisis estadístico de varianza
ASTM	American Society for Testing and Materials
Atm	atmósfera
ATR	reflectancia total atenuada
C ₆ H ₄ COOHCOOK	biftalato de potasio
C ₆ H ₅ CH ₃	tolueno
CB	caldo basal
CH ₃ CH ₂ OH	etanol
CuSO ₄ .5H ₂ O	sulfato de cobre pentahidratado
DGC	Prueba de Direnzo, Guzmán y Casanoves.
DIN	Deutsches Institut für Normung
DR	índice de refracción
ESBR	caucho de estireno butadieno en emulsión
ESO	aceite epoxidado de soja
F	fuerza de rotura
FeSO ₄ .7H ₂ O	sulfato de hierro heptahidratado
FT-IR	espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
H ₂ O ₂	peróxido de hidrógeno
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
HMSO	aceite hidroxilado maleinizado de soja
HQ	hidroquinona
HSO	aceite hidroxilado de soja
IA	índice de acidez
II	índice de iodo
ISO	Organización Internacional de Normalización
K ₂ HPO ₄	hidrógeno fosfato de dipotasio
KH ₂ PO ₄	fosfato de potasio
KOH	hidróxido de potasio
MAESO	aceite epoxidado acrilado maleinizado de soja
ME	extracto de malta
MEA	agar extracto de malta

MEK	peróxido de metilacetona
MgSO ₄ .7H ₂ O	sulfato de magnesio heptahidratado
MM	masa molar
Mn	masa molar en número
MnSO ₄ .H ₂ O	sulfato de manganeso monohidratado
Mw	masa molar en peso
N ₂	nitrógeno gaseoso
NaCl	cloruro de sodio
NaHCO ₃	bicarbonato de sodio
NH ₄ NO ₃	nitrate de amonio
OC _o	octoato de cobalto
PA	poliamida
PBI	producto bruto interno
PE	polietileno
PET	polietilentereftalato
PHB	polihidroxibutirato
PI	poliéster insaturado
PP	polipropileno
PS	poliestireno
PVC	cloruro de polivinilo
PyMES	pequeñas y medianas empresas
R	módulo de flexión
RMN	resonancia magnética nuclear
SEC	cromatografía de exclusión molecular
SO	aceite de soja
St	estireno
TG	triglicérido
TGA	termogravimetría
THF	tetrahidrofurano
UV	ultravioleta
ZnSO ₄ .7H ₂ O	sulfato de zinc heptahidratado
τ	resistencia tensil

1- INTRODUCCIÓN

1.1 Conceptos generales de polímeros

1.1.1 Contexto económico de la industria de polímeros

Los polímeros son compuestos formados por unidades repetidas de moléculas, que conforman una cadena de gran tamaño. Su importancia es tan elevada, que sería inconcebible el desarrollo de la vida actual sin el uso de los mismos. Debido a su gran tamaño, las conformaciones y combinaciones que estas moléculas pueden presentar son prácticamente infinitas, así como sus características y aplicaciones.

La industria de polímeros sintéticos encuentra sus orígenes a mediados del 1800 con el descubrimiento industrial del caucho y la celulosa; pero no fue sino hacia el año 1930 que el desarrollo de la ciencia de altos polímeros comenzó a tomar auge, y con él la revolución de los materiales que modificó la industria y la vida cotidiana. Esos años, el desarrollo del policloruro de vinilo, el poliestireno, las poliolefinas y el polimetacrilato de metilo, sumado al desarrollo de la tecnología de procesado de los termoplásticos sentaron las bases para un nuevo tipo de industria, que sería la responsable de la gran cantidad de productos que cambiaron la vida y el consumo de la gente (Arredondo et al, 1976; Gallardo Montero, 1997).

En esta misma década, otro hecho importante marca un cambio en la industria, y es el desarrollo de las investigaciones de poliésteres para ser aplicado a pinturas y barnices. A partir de allí, surgieron posteriormente los plásticos reforzados con fibras de vidrio, materiales compuestos y, en 1937, la resina poliéster insaturada, inventada por Carleton Ellis, que se obtuvo por adición de monómeros insaturados a los poliésteres, iniciando entonces, una familia de materiales que pueden curar sin uso de altas presiones (Lokensgard, 2002).

La ciencia de las macromoléculas orgánicas, se divide en materiales biológicos y no biológicos, ambos de gran importancia. Los polímeros biológicos forman la base de la vida, y forman parte de los alimentos de los que vive el hombre (Billmeyer, 2004). Los polímeros no biológicos, que conforman plásticos, fibras y elastómeros se sintetizan en base a compuestos orgánicos derivados de la industria petroquímica.

Existen además polímeros semisintéticos o híbridos que se fabrican a partir de fuentes renovables modificando la estructura química de los materiales de origen.

Entre los polímeros sintéticos derivados del petróleo crudo se distinguen siete grupos de polímeros –poliolefinas como polietileno y polipropileno (PE y PP), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), caucho de estireno-butadieno en emulsión (ESBR), poliamidas (PA), y resinas de poliéster insaturadas (PI)– que representan, aproximadamente, el 80% del consumo total de polímeros (Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino, 2009).

Según el último informe de la cadena manufacturera petroquímica-plástica, publicado por la subsecretaría de programación microeconómica del Ministerio de hacienda de la República Argentina, la producción de materias primas plásticas derivadas de la petroquímica crece por encima de la economía mundial, con un incremento del 24,7% en los últimos 6 años, superando el ritmo de crecimiento del PBI mundial (Ministerio de hacienda, 2019).

El comercio mundial de materias primas plásticas para la producción de polímeros, está dominado por un desequilibrio entre la demanda local y la capacidad instalada de producción de cada país. Alrededor de la tercera parte de la producción de materias primas, es consumida fuera del país de producción, y tan solo los países de Medio Oriente y Norteamérica muestran superávit en la producción de las mismas.

En la región latino y centroamericana, existe un potencial de crecimiento en la demanda de materias primas, que podría ser aprovechado por aquellos países que cuentan con ella. La capacidad instalada de producción de materia prima en los países de esta región está liderada por Brasil (48%), luego le siguen México (29%), Argentina (10%), Colombia (8%) y Venezuela (5%). El consumo de materia prima en estos países se encuentra sostenido por las importaciones, Brasil ocupa el puesto 19 en el ranking de importadores mundiales, mientras que Argentina se encuentra en el 35.

En los últimos 10 años, el crecimiento de la capacidad de plantas productoras de materias primas para la industria plástica en Argentina se encuentra estancado. Este fenómeno ocurre por las restricciones operativas de tipo estacional vinculadas a

la escasez de materia prima, ya que durante los meses de invierno el polo petroquímico de Bahía Blanca ve reducido el suministro de líquidos de gas natural para la elaboración de PE y PVC. En 2017 la producción tuvo un crecimiento de 0,7%, uno de los factores que influyó fue el mayor suministro de gas para el sector petroquímico debido a un consumo menor para la calefacción ya que el invierno fue más benigno que otros años. Sin embargo, durante los últimos 10 años no ha habido crecimientos significativos en la capacidad instalada en las empresas, dado que las últimas grandes expansiones se dieron a principio de los 2000 (Ministerio de hacienda, 2019). Aunque el consumo interno se encuentre estancado, se ha mantenido por encima de la producción, por lo que las necesidades de abastecimiento del mercado local se han cubierto en buena medida por la importación.

En Argentina, las empresas transformadoras de materias primas en polímeros, son en mayor medida PyMES, y los segmentos de mayor producción corresponden a materiales semiterminados (láminas, films, preformas), materiales para la construcción (caños, sanitarios, tuberías) y algunos rubros de envases y embalajes. La mayoría de estas empresas se encuentran ubicadas en la región central de Argentina (figura 1.1).

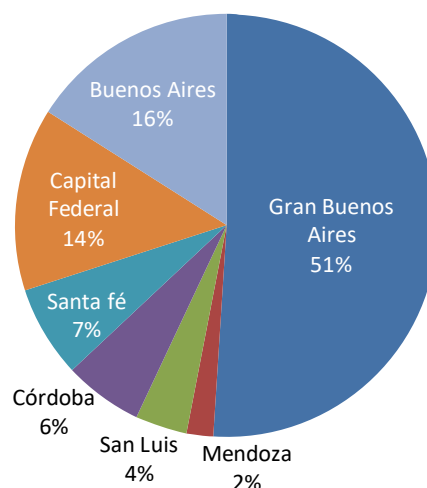


Figura 1.1: Distribución de empresas transformadoras de polímeros en Argentina

Fuente: (Ministerio de hacienda, 2019)

En Argentina, el consumo anual per cápita de polímeros se ubica en torno a los 40 kg/habitante. En 2017 se produjeron 1.650.410 toneladas de plástico, lo que representó un crecimiento interanual del 3,3%; sin embargo, el Índice de producción industrial de manufacturas de plástico tuvo un retroceso de 9,1% en 2018, vinculado a la retracción de los sectores demandantes. La caída se explica no solo por la menor demanda sino también por la sustitución de envases rígidos por otros más flexible para ahorrar costos (Ministerio de hacienda, 2019).

El comportamiento y la evolución de la industria de los polímeros involucran no solo aspectos económicos, sino también aquellos intrínsecamente ligados a las características del material ya que las particularidades que mejoren el desempeño de los mismos, pueden incentivar su participación en la cadena de valor. Es preciso entonces, conocer aquellas que distingan a los productos poliméricos disponibles en el mercado actual; y es por ello que se introducirán a continuación.

1.1.2 Características químicas de los polímeros

Desde el punto de vista químico, las macromoléculas poliméricas están formadas por unidades químicas simples denominadas unidades monoméricas o monómeros, que se repiten generando cadenas que pueden ser lineales o ramificadas con cadenas laterales. Además, las cadenas pueden estar entrecruzadas generando un retículo tridimensional. Los polímeros pueden estar formados por de un único tipo de monómero (homopolímeros), o por varios de ellos (copolímeros). La composición y disposición de los distintos monómeros en un copolímero influyen en sus propiedades fisicoquímicas (Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino, 2009).

Los procesos de polimerización se dividen básicamente en procesos de condensación, o de adición. En los primeros, la reacción es análoga a las reacciones de condensación de compuestos de bajo peso molecular, ya que tiene lugar entre dos moléculas polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la eliminación de una molécula pequeña como el agua. En las reacciones de adición, o reacciones en cadena, participan monómeros con un radical libre que reacciona con un

determinado grupo químico, para generar otra especie radicalaria de mayor masa molar. Este proceso se repite de manera cíclica y corresponde a la etapa de propagación de la polimerización. Con algunas excepciones, los polímeros formados por adición, contienen solamente átomos de carbono, mientras que los polímeros de condensación pueden contener algún otro tipo de átomos como parte de los monómeros que conforman la cadena (Billmeyer, 2004).

Las reacciones de polimerización, son procesos condicionados aleatoriamente, por lo que debe hablarse estadísticamente de distribuciones de pesos moleculares de polímeros (distribución de peso molecular en número, M_n y distribución de peso molecular en masa, M_w); y no de un único peso molecular.

Los polímeros pueden clasificarse también en función de cómo varían sus propiedades mecánicas con la temperatura, en termoplásticos y termoestables. Los polímeros termoplásticos son aquellos que a elevadas temperaturas adquieren comportamiento plástico, deformándose o fluyendo, proceso que se revierte al disminuir la temperatura. A nivel molecular, el incremento de la temperatura debilita las fuerzas de los enlaces secundarios, lo que facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar una fuerza. La degradación irreversible de los mismos se alcanza cuando la temperatura se eleva al punto en que las vibraciones moleculares son tan grandes que se rompen los enlaces covalentes.

Los polímeros termoestables o termorrígidos, al calentarse se endurecen de manera irreversible, y no evidencian un punto de fusión como en el caso de los polímeros termoplásticos. Esto se logra porque el calentamiento genera enlaces covalentes entre cadenas contiguas que dificulta los movimientos vibracionales y rotacionales de las cadenas. El nivel de entrecruzamiento de las cadenas adyacentes en estos polímeros es elevado. Cuando la temperatura se aumenta estos enlaces entrecruzados se rompen y se dice que se ha producido la degradación térmica y mecánica del polímero (Callister, 1996).

1.2 Polímeros biodegradables, polímeros derivados de recursos naturales

Se define biodegradación como la acción de degradar por medio de una actividad biológica. El término, degradar, proviene del latín *degradare*, que significa bajar de rango, con lo cual en el marco que comprende a los polímeros, la derivación “degradable”, implica que puede perder una cualidad o estado característico, transformándose en una sustancia más sencilla (RAE, 2014).

El resultado de la biodegradación es la eliminación de compuestos simples como dióxido de carbono, metano, agua, o sales inorgánicas (Greene et al, 2007).

En general, la biodegradación de un compuesto está definida principalmente por su estructura química, que habitualmente contiene la presencia de enlaces ésteres, amidas y éteres que influyen en la capacidad de ser susceptibles a biodegradarse.

Con la evolución de la industria se acuñó el término “bioplástico”, para referirse a una gama de nuevos materiales que provienen de materias primas de origen renovable como productos o subproductos vegetales (aceites, féculas, o procesados de residuos agrícolas, como suero de leche). En el ambiente industrial, se suele utilizar el término “biopolímeros” como sinónimo de “bioplástico” aunque un biopolímero es aquel polímero generado por un ser vivo, o presente en su organismo. Si bien los conceptos resultan diferentes, se tratarán en esta Tesis como equivalentes, haciendo alusión en ambos casos a materiales poliméricos obtenidos a partir de recursos naturales renovables.

Los bioplásticos, al ser producidos a partir de materias primas de origen biológico, serían factibles de degradación.

Dada la creciente demanda en materiales menos nocivos con el medio ambiente, y los potenciales peligros para la salud que involucra el uso de algunos polímeros de origen fósil (North et al, 2014), existe la tendencia de buscar reemplazos a tales materiales, modificando las estructuras químicas de compuestos naturales para

conformar polímeros menos dañinos, potencialmente biodegradables, y con adecuadas propiedades físicas y mecánicas.

Los primeros bioplásticos se sintetizaron a principios de siglo XX, con la invención del celuloide; sin embargo se conoce como primer bioplástico al polihidroxibutirato (PHB), que se sintetiza a partir del metabolismo de determinadas bacterias, y se caracterizó por primera vez en 1925. Recién en 1983 el PHB se comercializó bajo la marca “Biopol” como el primer plástico completamente degradable, aunque su elevado costo de fabricación no resultó competitivo con el mercado de polímeros derivados del petróleo (Braunegg, 2002). En los años siguientes, el impacto de los materiales en el medio ambiente empieza a tomar importancia, por lo que se comenzaron a involucrar diversos investigadores en la producción de nuevos materiales a partir de recursos naturales. Actualmente, existen biopolímeros utilizados en diversas aplicaciones como tintas, resinas, barnices y pinturas basadas en aceite vegetal; suturas quirúrgicas e implantes basados en ácido poliláctico; o juguetes, alfombras, componentes electrónicos y demás artículos que comienzan a fabricarse con biopolímeros del tipo poliésteres, entre otros. (Chiellini et al, 2002)

El desarrollo de los bioplásticos, se comprende mejor desde la óptica de la “química verde” o “química sustentable”. Desde hace varios años, este concepto es impulsado en gran medida, por la necesidad de generar compuestos que utilicen fuentes de carbono provenientes de sustancias renovables, para reducir la explotación de las reservas de petróleo y a su vez por la posibilidad de desarrollar procesos de producción más limpios que eviten perturbar el ecosistema (ACS, Green Chemistry Institute, 2018).

Existen diversas metodologías para sintetizar biopolímeros a partir de cultivos y recursos agroindustriales, la producción de monómeros a partir de enzimas, microbios o plantas, representa una forma más limpia y segura de hacer química. Incluso, los avances en la ingeniería genética de las rutas metabólicas, han modificado microorganismos que convierten de manera más eficiente materias primas de bajo costo, en monómeros básicos para la construcción de biopolímeros (Gross et al, 2002).

El uso de materiales renovables para la producción de biopolímeros, posibilita además la disminución de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) y derivados de combustibles fósiles, sin embargo, para evitar perturbar el ecosistema, los procesos deben generarse sin crear desequilibrios químicos o biológicos en el medioambiente. Este tipo de prácticas, difieren de las prácticas agroindustriales actuales, donde la producción de productos agrícolas amigables con el medio ambiente, tienen alto costo y escaso valor agregado; por lo que los biopolímeros obtenidos a partir de ellos, deben competir en costo y rendimiento con productos más económicos de origen fósil. Esta desigual competencia, resulta difícil de subsanar, ya que para que los biopolímeros resulten económicamente atractivos se requieren de investigaciones y grandes inversiones de capital, por lo que resulta importante el desarrollo de biomateriales que aporten atributos únicos de manera que resulten en alternativas interesantes (Gross et al, 2002).

Finalmente, los esfuerzos realizados para generar este tipo de productos deben ser impulsados y sostenidos por sociedades comprometidas con el proceso de modificación/recuperación del ambiente en el que vivimos. Para que los sistemas de degradación de polímeros biodegradables sean efectivos, es necesario modificar las metodologías de tratamiento de residuos, e invertir en infraestructura. Las instalaciones sofisticadas de compostaje, permitirían el reprocesamiento de biopolímeros junto a otros desechos biológicos, favoreciendo los mecanismos de degradación microbiana y acelerando el proceso de descomposición.

Dado que los biopolímeros son diseñados específicamente para resistir condiciones adversas durante su vida útil, la degradación de los mismos depende de condiciones adecuadas de compostaje. Si estas condiciones no son alcanzadas, la degradación y por ende la inversión científica y económica realizada sobre el desarrollo es inútil. Este es un tópico fundamental, sobre el que deben trabajar en conjunto los estados, el sistema científico y los industriales.

1.3 Aceite de Soja (SO)

1.3.1 Producción local de soja, relevamiento

La planta de soja es una leguminosa de ciclo anual, de porte erguido, que alcanza entre 0,50 y 1,50 metros de altura. Posee hojas grandes, trifoliadas y pubescentes. Su nombre científico es *Glycine Max (L.)* y pertenece a la familia de las papilionáceas (fabáceas). Sus flores se ubican en las axilas de las hojas, son pequeñas, de color blanco-amarillento o azul-violáceo y se encuentran agrupadas en inflorescencias. Esta planta herbácea posee vainas cortas, que contienen en su interior entre uno y cuatro granos que contienen aproximadamente 20% de aceite (Ridner, 2006).

Es una oleaginosa extensamente cultivada en Argentina y el resto del mundo. A partir de ella se pueden obtener productos de variada aplicación, que alcanzan desde el rubro alimenticio hasta el metalmecánico. Sus subproductos, son susceptibles de ser modificados por diversas vías químicas o biológicas para convertirse en combustibles, pinturas, aditivos, alimentos, suplementos, polímeros y otras tantas aplicaciones.

La producción mundial de soja asciende a 327 millones de toneladas anuales (promedio del trienio 2014/2016), cifra que acumula un crecimiento del 27% respecto a los años 2010-2012. Esta tendencia de crecimiento es acompañada con una expansión del 4% anual en el área cosechada.

Las cosechas del hemisferio sur tienen como principales participantes a Brasil y Argentina, localizados en puestos de liderazgo a nivel mundial, junto con Bolivia, Paraguay y Uruguay, estos dos últimos países con altas tasas de crecimiento en el siglo XXI. La soja es el principal cultivo de Argentina, con un volumen de producción en la campaña 2018/2019 de 54.250.000 toneladas. La expansión de la siembra de soja comprende a la región pampeana, compuesta por las provincias de Buenos Aires; Córdoba, Santa Fe, Entre Ríos y La Pampa, las que en conjunto contribuyen con el 87% del total sembrado. (Ministerio de hacienda, 2017).

La industrialización mundial de soja asciende a 275 millones de toneladas (Ciani et al, 2018). Argentina es el país con mayor participación de industrializados, dedicando el 76% del total de su producción. De este porcentaje, el 19% se destina a la producción de aceites (Ciani et al, 2018). La producción mundial de SO alcanzó en 2015 los 49 millones de toneladas. Los dos principales productores de SO son China y EE.UU. que representan el 27,2% y 19,8%, respectivamente. Le siguen Argentina y Brasil, con una producción muy similar de 7,7 millones de toneladas, representando ambos cerca del 16% del total mundial (Ministerio de hacienda, 2017).

La producción de SO en Argentina se concentra en grandes empresas de capital nacional y extranjero, que se localizan en general en zonas portuarias, con terminales propias. La provincia de Santa Fe, y particularmente las localidades de San Martín, San Lorenzo, Arroyo Seco y Timbúes junto a otras en la ribera del río Paraná, constituyen uno de los polos aceiteros más grandes del mundo (Ministerio de hacienda, 2017).

1.3.2 Técnicas para la producción del SO

La producción de SO en Argentina se diferencia en función de las tecnologías aplicadas en las plantas productivas. La industria tradicional realiza la extracción de aceite con solvente (concentrando la mayor producción en grandes industrias); mientras que las pequeñas y medianas empresas realizan extracción por prensado y extrusión.

Industria aceitera tradicional – proceso de extracción por solventes

El proceso de extracción por solventes involucra el procesamiento de las semillas de soja que deben estar limpias y contener una humedad máxima del 14%. Estas ingresan a un molino de rodillos donde son quebradas para facilitar el laminado. Los granos quebrados se calientan a 60 °C para inactivar enzimas y se laminan para romper los vacuolos que contienen el aceite, y facilitar así la extracción. Las láminas de aproximadamente 0,25 mm de espesor se expanden a continuación por medio de vapor de agua, y se transforman en cartuchos porosos, facilitando el ingreso del

solvente a la matriz del grano. A partir de allí, el material expandido ingresa al extractor donde se realiza un lavado con hexano a alta temperatura para obtener una mezcla de aceite/solvente de 25/75. Como subproducto del proceso se obtiene harina desgrasada. El solvente es evacuado del aceite por destilación al vacío. El aceite debe someterse a un proceso de desgomado para eliminar residuos fosforados. Finalmente el aceite desgomado, debe ser refinado mediante un proceso que involucra neutralización, decoloración y desodorización (Grasso et al, 2006).

En 2016 la industria aceitera argentina procesó por este método un total de 8,5 millones de toneladas en 43 plantas, pertenecientes a 33 firmas comerciales, correspondiendo el 88% a la provincia de Santa Fe (Ministerio de hacienda, 2017).

En Santa Fe se concentra el procesamiento de soja del sector aceitero tradicional, y la mayor parte de las plantas productoras registran niveles de procesamiento anual mayor al millón de toneladas, constituyendo mega-plantas que son referencia a nivel mundial. Este sector industrial se caracteriza por disponer de alta tecnología, alta escala productiva y gran estructura logística (Ciani et al., 2018).

Industria extrusora – proceso de extracción por prensado

La extracción de aceite por prensado, se realiza mediante el uso de equipos de extrusión en pequeñas plantas procesadoras que, en Argentina, tienen una limitada producción de entre 24 y 48 toneladas diarias. Se extrae mediante este proceso expeller y SO (INTA, 2017).

Durante el proceso de extrusión, el poroto de soja previamente quebrado, avanza por un tornillo helicoidal hacia el extremo opuesto de la extrusora, calentándose a su paso como consecuencia del aumento de la presión interior y de la fricción entre la semilla y el tornillo. Este calentamiento rompe las paredes celulares del grano, lo que facilita la extracción del aceite. A la salida del proceso de extrusión, el expeller se extrae a una temperatura mayor a 130 °C. Al abandonar la extrusora se produce una brusca caída de la presión, lo cual induce la evaporación instantánea del agua, reduciendo la humedad de la masa extruida. En esta descompresión, las celdas

que contienen el aceite se rompen, y se libera no solo el aceite sino también diversos compuestos antioxidantes. La masa extruida pasa a una prensa de tornillo donde se separa el aceite de la torta de expeller. El aceite se deja decantar y se extrae por separación el aceite desgomado crudo de soja. El aceite obtenido en la extrusión, tiene las mismas características que el producido por la industria tradicional a partir de la extracción por solvente. El rendimiento industrial del proceso de extrusión es inferior que en el de extracción por solventes. En el caso del extruido por cada tonelada de soja procesada se obtiene alrededor de 150 kilogramos de aceite, mientras que en la extracción por solvente este rendimiento puede superar los 180 kilogramos (Ciani et al., 2018).

Este sector de la industria, está integrado básicamente por pymes que se desarrollaron a partir del año 2005. La producción de aceite extruido participa en sólo el 1,5% de la producción de aceite total, la que se destina en magnitudes similares a la exportación, ventas internas a grandes firmas exportadoras, o a la producción de biodiesel en plantas propias o de otras empresas de la industria del biocombustible. Las empresas están localizadas en las zonas de producción de soja, normalmente a una distancia mayor a 100 km del puerto de Santa Fe. La distribución de las plantas procesadoras se encuentran en un 33% en Buenos Aires, 22% en cada una de las provincias de Córdoba y Santa Fe, y el 23% restante entre las provincias de Entre Ríos, Salta, Tucumán, Santiago del Estero, Chaco, La Pampa, Mendoza y Misiones (Ciani et al., 2018).

El SO utilizado para el desarrollo de esta Tesis, es aceite crudo obtenido por proceso de extrusión en la aceitera ERI COTAGAITA SRL, ubicada en Estación Cotagaita, departamento San Justo, Provincia de Córdoba, a 64 km de la localidad de San Francisco, y 300 km de la zona portuaria de San Lorenzo, Santa Fe.

1.3.3 Características

El SO originalmente es de color ámbar y luego del proceso de neutralización al que se lo somete, se vuelve color amarillo claro, con un contenido de ácidos grasos libres del 0,5% p/p. Tiene olor y sabor a la semilla de soja. Este aceite luego de su desodorización revierte su olor/sabor debido al alto contenido de ácido linolénico.

El aceite se encuentra compuesto por diversos ácidos grasos, que pueden encontrarse en distintas proporciones. La fecha de siembra y la temperatura son factores que impactan en la composición de los nutrientes del grano, por ejemplo, las altas temperaturas y la siembra más temprana disminuyen el contenido de ácidos linolénico y el linoleico; y por otra parte, incrementan el de oleico. En el caso de la proteína y el aceite, el contenido de proteínas en el grano aumenta en relación directa con fechas de siembra tardías, mientras que la presencia de aceite es mayor en las fechas de siembra temprana (Ridner, 2006).

Cada molécula contiene 3 ácidos grasos unidos mediante enlaces éster a los grupos $-OH$ del triglicérido (TG). Las moléculas de ácidos grasos en el SO son principalmente cadenas alifáticas de 18 carbonos y resultan diferentes entre sí, pudiendo ser completamente saturadas, o insaturadas con 1, 2 o 3 insaturaciones. El SO puede contener además ácidos grasos no unidos a la molécula de glicerol, denominados ácidos grasos libres. La figura 1.2 muestra los TG más comunes encontrados en diversas moléculas de ácidos grasos.

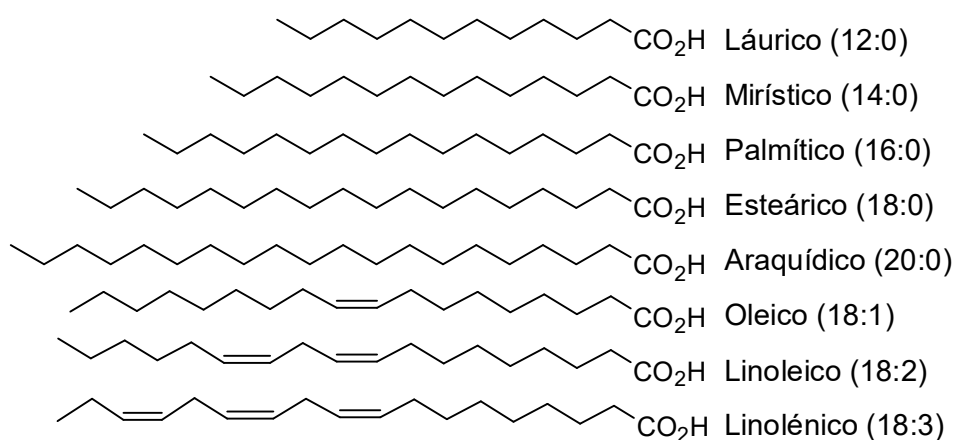


Figura 1.2: Ácidos grasos del TG de SO.

(Perkins. 1995)

La tabla 1.1, muestra el promedio de los ácidos grasos contenidos en los aceites de soja procesados en Argentina.

Tabla 1.1 - Composición de ácidos grasos promedio de SO procesado en Argentina

(Perkins. 1995)

Palmítico (16:0)	Estearico (18:0)	Oleico (18:1)	Linoleico (18:2)	Linolénico (18:3)
11,2	4,2	17,0	53,8	11,1

1.3.4 Propiedades fisicoquímicas

El SO tiene un peso molecular promedio de 871 g/mol, con un grado de insaturación promedio de 4,6 dobles enlaces C=C por molécula (Bailey, 1984). La figura 1.3 muestra una representación de la estructura molecular promedio del SO.

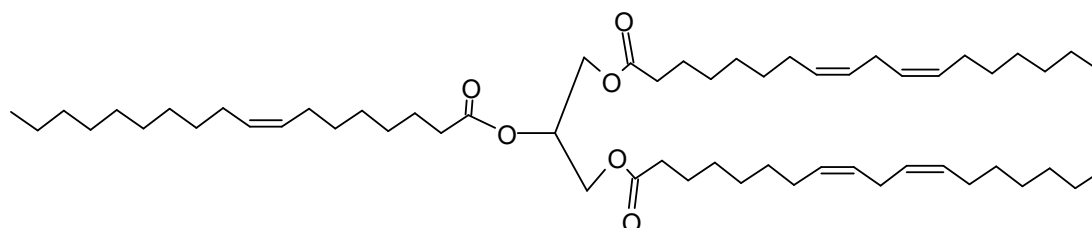


Figura 1.3: Representación esquemática de la estructura molecular promedio del SO.

Sus parámetros fisicoquímicos se detallan a continuación (Gunstone et al, 1995).

- Densidad relativa a 25 °C	0,9180 a 0,9225
- Punto de humo	> 234 °C
- Pérdida por calentamiento	< 0.05%
- Índice de peróxido	< 10 (meq O ₂ /kg)
- Humedad	0,10% p/p
- Ácidos grasos libres	< 0,5% p/p
- Índice de iodo (Método de Wijs)	125-137 (g I ₂ /100 g SO)

- Índice de refracción 1,472-1,474
- Índice de saponificación 188-195 (mg KOH/g SO)
- Materia insaponificable < 1,5% p/p

1.3.5 Aplicaciones

Aproximadamente el 4% de la producción mundial de SO, es consumida como materia prima para la elaboración de otros productos (Schmitz et al, 2008).

En 2016, de los 8,7 millones de toneladas de SO producidas en Argentina, 5,9 millones se exportaron y 2,6 se destinaron a la producción de biodiesel. El resto se destinó a refinación, en parte para el uso de la industria alimentaria y en parte para la mezcla de aceites con el de girasol, para consumo familiar (Ministerio de hacienda, 2017).

El SO a menudo se considera demasiado viscoso y reactivo al oxígeno como para ser utilizado en muchas aplicaciones industriales como cosméticos, combustibles y lubricantes, pero no lo suficientemente reactivo para las aplicaciones de pinturas y recubrimientos. En el uso industrial, las principales aplicaciones de las que se tienen datos comerciales involucran, pinturas y barnices, plásticos y resinas, productos de aceite secante y otros. Entre ellas, el 50% del SO consumido para la elaboración de productos industriales se destina para la producción de aceite epoxidado (ESO) y como vehículos de pigmentos en pinturas y barnices (Schmitz et al., 2008).

Si bien el SO ofrece una alternativa interesante a la generación de productos de consumo derivados de combustible fósil, sus costosos procesos de transformación lo vuelven poco competitivo frente a los anteriormente mencionados. Sin embargo, las constantes mejoras en el rendimiento y la rentabilidad en los procesos de conversión del aceite en productos industriales, están posicionando de manera paulatina pero creciente a este producto en el mercado.

La mayor industrialización del SO a nivel global, se destina hacia el mercado de alimentos como materia prima para la elaboración de margarinas, aderezos, estabilizantes, cremas para café, etc. Por otro lado, la industria farmacéutica utiliza SO

y sus derivados como agentes de administración dermatológica, formulados en cremas o emulsiones para proporcionar una aplicación más uniforme y eficaz transporte de agentes activos. Los productos emulsionados también pueden incluir agentes tensioactivos, tales como mono y diglicéridos de soja. En algunos casos, el uso del SO puede otorgar beneficios bioquímicos, como por ejemplo, el aporte de ácidos grasos esenciales como el ácido linoleico, que no es sintetizado por mamíferos y su conversión en la piel en ácido gamma linoleico tiene propiedades antiinflamatorias (Tao, 2007). En cosmética, los aceites y lípidos naturales se usan para varios propósitos. La acción de los emolientes, por ejemplo, que imparten suavidad y flexibilidad, es causada por la interacción entre la piel y los lípidos cosméticos.

Los aceites vegetales se usan como detergentes y como agentes suavizantes del cuero. Así mismo, una combinación de aceites, grasas y sus derivados se usa como lubricantes y agentes antiestáticos en el hilado y texturizado de fibras textiles (Schmitz et al., 2008).

En el área de los oleoquímicos, el SO ha tomado auge en el campo de los lubricantes, dado que posee, frente a los de origen fósil, excelentes propiedades como baja volatilidad, alta viscosidad, excelente adhesión a superficies metálicas, buena miscibilidad con solventes, biodegradabilidad, son seguros de manipular y no generan derrames dañinos para el medio ambiente. Aun así, los fluidos basados en SO, tienen poca estabilidad oxidativa, y pueden polimerizar o generar compuestos ácidos y corrosivos (Campanella et al, 2010; Del Campo López, 2006; Johnson et al, 1995).

Otros usos industriales involucran vehículos para agentes insecticidas, supresores de polvo en el almacenamiento de granos, tintas de impresión, combustibles, agentes surfactantes, como antiespumante en fermentaciones, y para retrasar la floración en árboles frutales reduciendo la susceptibilidad al daño por heladas.

1.3.6 Antecedentes del uso del SO en la síntesis de polímeros

Se tiene conocimiento concreto del uso de SO en aplicaciones de polímeros en la edad media, cuando los antiguos egipcios utilizaban aceites secantes, como el de linaza, para sus revestimientos y pinturas. Aquellos aceites utilizados antiguamente contenían alto grado de insaturación (aceites secantes), y gracias a ello, polimerizaban por acción del aire y la luz. Sin embargo, en épocas de escasez de plantaciones de lino y tung, se comenzaron a utilizar aceites provenientes de otros cultivos, entre ellos la soja (Myers, 1981).

En la década del 1950, con el desarrollo de las resinas sintéticas, y particularmente de las resinas alquídicas, los aceites de soja, girasol y cártamo, tomaron auge, ya que su incorporación mejoraba las propiedades de secado, adherencia y color. Henry Ford utilizó SO y derivados en sus esmaltes para automóviles, y DuPont creó un esmalte de secado en cuatro horas basados en resinas alquídicas de soja. Estos eventos se consideran los orígenes del uso de aceites vegetales en polímeros (Schmitz et al., 2008).

Tanto pinturas, como barnices o recubrimientos, son variantes del mismo tipo de mezcla, que en general contienen combinaciones de aceites, resinas y solventes. Los pigmentos están vehiculizados en las resinas, y estas a su vez disueltas en solventes volátiles que pueden ser tanto alifáticos como aromáticos. La evaporación del solvente deja una fina película de resina sobre la superficie, que polimeriza mediante la oxidación de sus insaturaciones para solidificar. La polimerización puede acelerarse por diversos métodos, uno de ellos es utilizar aceites con mayor cantidad de insaturaciones y catalizadores de la polimerización como sales metálicas.

El término resina alquídica se utiliza para definir el producto de una reacción entre polialcoholes y diácidos, dando como resultado poliésteres que contienen además ácidos monobásicos de cadena larga (ácidos grasos). Los ácidos grasos del SO son adecuados para la conformación de este tipo de compuestos y su aplicación se volvió popular dado que es el menos costoso de los aceites insaturados. Contienen un alto porcentaje de ácido linoleico y baja proporción de ácido linolénico, que le

imparten buena resistencia al amarilleo (Johnson et al, 1995). Por otro lado, los dobles enlaces en el SO pueden reaccionar con monómeros reactivos como ciclopentadieno, estireno, metilmetacrilato o viniltolueno, formando películas de mayor dureza, alto brillo y mayor velocidad de secado.

Otros productos como las resinas alquil-epóxi, típicamente compuestas por Bisfenol A y epíclorhidrina, tienen los grupos epoxi esterificados con ácidos grasos insaturados de SO, lo que les provee mejor rendimiento, mayor resistencia y mejor adherencia sobre diversos materiales. Estas características promueven el desarrollo de pinturas dispersables en agua (Johnson et al, 1995; Schmitz et al., 2008). Actualmente, las pinturas basadas en resinas alquídicas aún permanecen entre las más utilizadas en el mercado de la construcción o mantenimiento industrial.

Las insaturaciones presentes en las moléculas del SO no son lo suficientemente reactivas para desarrollar homo o copolimerización directa, es por ello que todos los reportes de la literatura sobre su polimerización, refieren productos viscosos, sin ser geles entrecruzados, que nada tienen que ver con sólidos rígidos similares a los polímeros convencionales (Del Campo López, 2006).

Desde principios de la década del '90 se han desarrollado métodos para modificar la estructura del SO, convirtiéndolo en un producto polimerizable. Estos métodos implican diversas vías de síntesis que involucran la reacción de los dobles enlaces en la cadena de los ácidos grasos, o la reacción de los hidroxilos obtenidos a partir de la transesterificación de la molécula de glicerol contenida en la estructura del SO. De esas maneras, se pueden obtener estructuras de SO modificadas, verdaderos monómeros, capaces de polimerizar y conformar estructuras tridimensionales con características diversas.

En cuanto a las aplicaciones en polímeros sólidos, el uso más extendido del SO es el ESO, que se utiliza extensivamente como plastificante secundario de PVC, para proveer estabilidad al calor, a la luz y reducir el costo de producción.

Los TG contenidos en el SO, en virtud de sus dobles enlaces, pueden ser derivatizados, epoxidados y/o convertidos en hidroxilos para incrementar su

reactividad (Plochocka, 2016). El producto de la transesterificación del glicerol del SO, posteriormente esterificado con AM para convertirse en un monómero reactivo, puede ser copolimerizado con St por vía radicalaria, formando resinas termorrígidas (Khot et al., 2001; Wool et al., 2002).

Los SO parcialmente epoxidados proporcionan propiedades similares al aceite de vernonia (*V. galamensis*) y son aptos para la preparación de formulaciones de recubrimiento alquídico y epoxídico de compuestos orgánicos poco volátiles (Johnson et al, 1995). Los biopolímeros constituidos a partir de ESO, exhiben buenas propiedades sólidas viscoelásticas similares al caucho sintético y, por lo tanto, tienen el potencial de reemplazar algunos cauchos sintéticos y/o plásticos.

Los dobles enlaces en el SO, pueden ser convertidos mediante hidroxilación, en polioles útiles en las reacciones de entrecruzamiento de polímeros a partir de la reacción con diisocianatos para generar poliuretanos, controlando mediante el nivel de entrecruzamiento la estructura rígida o flexible de las espumas de poliuretano (Altuna et al, 2015; Firdaus, 2011; Schmitz et al., 2008; Narine et al, 2005). Por su parte, los polioles obtenidos por hidroxilación de los dobles enlaces en el SO, pueden ser además acrilados, formando un material adecuado para recubrimientos brillantes y adhesivos para madera, aluminio y acero. Estos ésteres de acrilato polimerizan fácilmente a través de los restos de acrilato de vinilo, pero los polímeros resultantes de estos son amorfos y flexibles, debido a su baja densidad de entrecruzamiento y grado de cohesividad. Es por esto que, el AESO se utiliza principalmente como plastificante en la producción de polímeros termoestables incrementando la resistencia a la fractura, y como agente reticulante en las resinas líquidas termoestables para moldeo. En todas estas aplicaciones, el AESO se utiliza como aditivo sin ser parte de la matriz polimérica estructural (Del Campo López, 2006).

Las estructuras obtenidas por modificación y entrecruzamiento del SO, resultan en productos que reúnen características adecuadas para potenciales y novedosas aplicaciones industriales, como por ejemplo los polímeros con memoria. Algunos de

estos materiales han sido testeados mostrando excelente biocompatibilidad, y suponiendo potencialidades en el área de la bioingeniería (Miao et al , 2014).

1.4 Resinas poliéster

1.4.1 Generalidades

Un poliéster es un polímero que contiene al menos un enlace éster entre sus monómeros. Ellos pueden obtenerse mediante diversas técnicas, pero la más importante es la poliesterificación entre ácidos di básicos y dioles o sus derivados.

Entre los poliésteres, aquellos cuyos ácidos di básicos, glicoles o ambos contienen dobles enlaces carbono, se denominan poliésteres insaturados. Los poliésteres insaturados tienen una gran aplicación en diversas ramas de la industria debido a su amplia versatilidad, otorgada tanto como por las posibilidades de variación en la composición de la resina, como por sus métodos de fabricación, lo que permite que el producto satisfaga los requisitos de su aplicación (Billmeyer, 2004).

Los compuestos que componen básicamente una resina de poliéster insaturada se detallan a continuación (Billmeyer, 2004).

- *Ácidos dibásicos o policarboxílicos*: Estos compuestos son generalmente los que proporcionan la inclusión de insaturaciones al poliéster, y lo logran mediante el uso de anhídridos como el maleico o su isómero el ácido fumárico. Junto a estos, se utilizan además anhídridos de ácidos saturados, tales como el anhídrido ftálico, el ácido adípico, azeláico o isoftálico. Una mayor proporción de ácido insaturado genera una resina más reactiva, con una rigidez a altas temperaturas mejorada; en tanto que más cantidad de los componentes saturados da polimerizaciones menos exotérmicas y resinas menos rígidas. El ácido insaturado aporta los puntos para que se genere la reacción con el monómero vinílico que luego conformará la estructura tridimensional.

- *Alcohol dihídrico o di alcohol:* los glicoles de etileno y propileno, son los más utilizados, aunque también son comunes los glicoles de 1,3 y 2,3-butileno, dietileno y dipropileno.
- *Monómero reactivo:* El St es el más utilizado en estos sistemas, aunque pudiera utilizarse metacrilato de metilo, dialilftalato y trialilcianurato, donde cada uno aporta sus diversas características a las propiedades finales del sistema.

Las formulaciones de las resinas poliéster, requieren de proporciones equivalentes equimoleculares de ácido y alcohol. La teoría indica que la reacción ocurre con un mol de anhídrido maleico, un mol de anhídrido ftálico y con dos moles de dietilglicol, produciendo un mol de agua por cada mol de anhídrido. En la práctica se utiliza un leve exceso de alcohol, que permanece formando parte del poliéster. En algunos casos las moléculas de anhídrido ftálico y anhídrido maleico pueden permanecer sin reaccionar. A esta mezcla se añade el monómero reactivo, en una proporción del 30-40% para alcanzar una buena viscosidad de trabajo (Patel, 2010).

De forma general, la reacción de esterificación que tiene lugar entre el anhídrido de un diácido carboxílico y un dialcohol, durante el proceso de policondensación, puede verse en la figura 1.4.

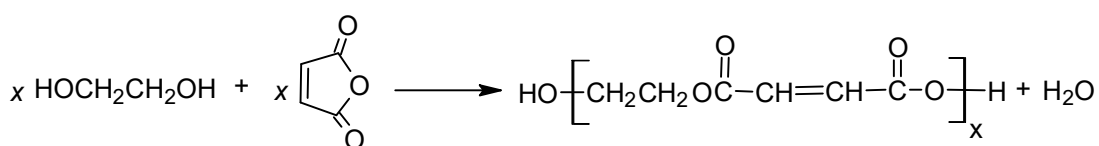


Figura 1.4: Policondensación entre diol y anhídrido maleico.

Fuente: Trivedi et al (1982)

La reacción planteada anteriormente, genera un poliéster insaturado, que al ser disuelto en el monómero reactivo se conoce como resina poliéster insaturada (PI).

La polimerización de una PI, debe realizarse en presencia de inhibidores de la polimerización, para evitar entrecruzamientos no deseados. Un inhibidor es una

especie química, cuya alta velocidad de reacción con los radicales libres provenientes del catalizador, evitan la polimerización de la cadena, hasta que éstos hayan sido agotados, después de lo cual, la polimerización transcurre normalmente. Existen dos tipos de inhibidores. Algunos inhiben fuertemente la polimerización, por lo que deben eliminarse antes de la catálisis para obtener una velocidad de curado adecuada. Otros, se ven desactivados cuando por acción del calor, promotores de la polimerización u otra circunstancia se inicia el proceso de polimerización. Entre estos últimos, se encuentran los más utilizados para las resinas PI, como el terbutilcatecol y la HQ, y son efectivos en concentraciones que varían desde $5,0 \cdot 10^{-4}$ al $1,5 \cdot 10^{-1}$ % p/p (López, 2001; Patel, 2010).

La reacción de curado de una resina PI, es un proceso complejo, que sigue un mecanismo del tipo radicalario. Los radicales libres para iniciar el proceso, son suministrados por un iniciador, normalmente un peróxido orgánico, que puede descomponerse por rotura homolítica del enlace O-O por acción del calor o de un promotor o acelerante. Estos últimos se utilizan para provocar la descomposición química del iniciador a bajas temperaturas. Los más habituales son las sales orgánicas de cobalto o aminas terciarias.

El curado se da en tres etapas, la iniciación, la propagación y la terminación. Los radicales libres provenientes del iniciador, reaccionan con el inhibidor en primer lugar, hasta agotarlo. A partir de allí, el número de radicales libres se utilizan para romper los dobles enlaces de la molécula de polímero, formando nuevos radicales libres que reaccionarán con el St, o con otros dobles enlaces del poliéster, propagando la reacción, generando así el crecimiento y entrecruzamiento del polímero. Pueden darse situaciones de entrecruzamiento entre el St y el poliéster, entre dos residuos o grupos St, o entre dos grupos poliéster (homopolimerización). La terminación implica que los radicales libres presentes se recombinen finalizando el crecimiento de las cadenas, mediante reacciones de desproporción, acoplamiento, o transferencia de cadena. Estos procesos de terminación se ven favorecidos por el incremento de la viscosidad

del medio (Patel, 2010). La figura 1.5 muestra una reacción general de curado en una PI con monómero St.

Para la producción de PI en este trabajo, se utilizó HQ como inhibidor, peróxido de metiletilcetona (MEK) como iniciador y octoato de cobalto (OCo) como acelerante.

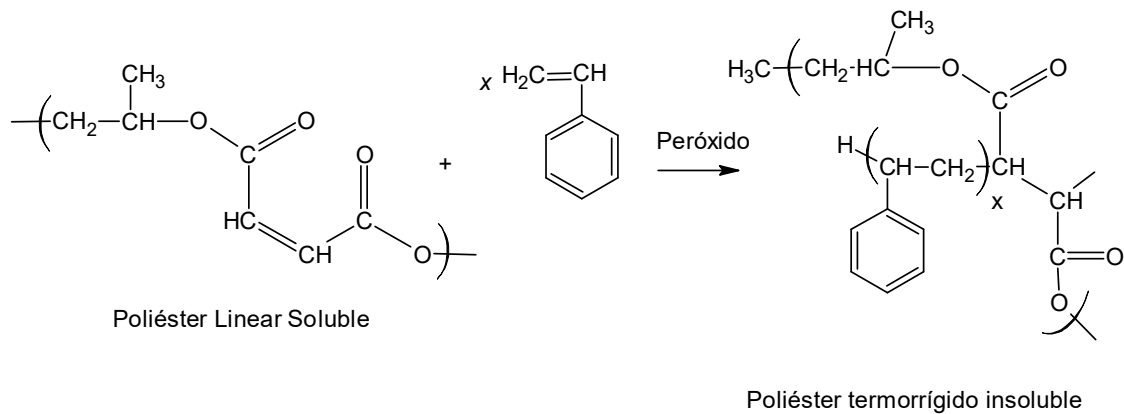


Figura 1.5: Reacción de copolimerización de PI con estireno.

1.4.2. Características y aplicaciones

Las PI son claras y traslúcidas, fáciles de manejar y curan rápidamente. Son resinas estables dimensionalmente y tienen buenas propiedades físicas y eléctricas (Ramis, 1994). Otorgan dureza, resistencia a la tracción y resistencia a la corrosión química en las superficies sobre las que se las aplica. Son termoestables y de fácil adherencia.

Su principal campo de aplicación comprende refuerzos de componentes para aplicaciones marinas, transporte, construcción y productos eléctricos o de consumo cotidiano. Se utilizan para la fabricación de embarcaciones recreativas así como de grandes barcos comerciales a partir de compuestos moldeados en láminas. En transportes, son utilizadas para la construcción de autopartes y estructuras de colectivos, cabinas de camionetas y carrocerías para tratar de reducir peso. Son usadas principalmente como láminas y paneles, pero también en tuberías, cabinas de ducha y tubos en la industria de la construcción. Los productos de uso cotidiano fabricados con

poliéster incluyen equipaje, sillas, cañas de pescar y bandejas. Otros usos involucran aplicaciones eléctricas, electrodomésticos, equipamiento de oficina y productos resistentes a la corrosión (Ebewele, 2000).

1.5 Alcances y objetivos de esta Tesis

El desarrollo de esta Tesis, se dio en el marco del grupo GPol, de la UTN, desde donde surgen, a partir de trabajos de vinculación con el ambiente productivo, determinadas necesidades en cuanto a la disposición final y propiedades mecánicas de productos industriales derivados de poliésteres insaturados.

Los resultados alcanzados, fueron producto de la posibilidad que ofrece la FCQ, de desarrollar doctorados cooperativos, que posibilitan a docentes e investigadores de universidades alejadas, el desarrollo de un posgrado de alto nivel que involucra y potencia los proyectos de ambas instituciones. Por otro lado, y en este caso en particular, este trabajo involucra las condiciones de especificidad académica y científica que caracteriza a la FCQ, y la orientación productiva de la investigación aplicada, que promueve la UTN.

En este marco, se estudió el desarrollo de biopoliésteres que representan una alternativa real a los materiales utilizados tradicionalmente, donde sus conocidas propiedades juegan un papel fundamental a la hora de su selección, pero cuyas características de descomposición durante la puesta en servicio, y debido a las aplicaciones en las que se incorporan, podrían generar inconvenientes.

La obtención de biopoliésteres a partir de aceites vegetales modificados busca mejorar las propiedades mecánicas los materiales ofreciendo buenas condiciones de trabajo durante su vida útil y planteando la posibilidad de ser biodegradables en condiciones adecuadas de compostaje al momento de su descarte. Por esto la investigación del SO modificado que pretende reemplazar resinas poliéster mediante nuevas resinas de alto rendimiento, con características fisicoquímicas particulares, es una oportunidad tecnológica, productiva y de desarrollo para nuevos mercados, que

busca mejorar la cadena agroindustrial dándole valor agregado a la producción regional.

Fue necesario entonces, conocer más profundamente que alcance tienen los nuevos materiales sintetizados y evaluar si estos resultan en reemplazos efectivos de los poliésteres tradicionales y en que aplicación encuentran su mejor desempeño. Teniendo especial interés en el reemplazo de resinas poliéster insaturadas por biopoliésteres menos contaminantes y biodegradables para la producción de materiales compuestos, es que se plantea el objeto de estudio de este trabajo.

Por todo lo mencionado hasta aquí, el objetivo general de la investigación reflejada en esta Tesis fue el estudio y optimización de metodologías sintéticas de bajo impacto ambiental que permitan el reemplazo de componentes de origen sintético por otros de origen natural. Específicamente, se estudió la obtención de materiales compuestos a partir del empleo de SO en reemplazo parcial o total de PI. Se prestó especial atención al estudio de su relación estructura/propiedad para conocer las potenciales aplicaciones de los materiales compuestos obtenidos mediante dos vías sintéticas: I) resinas obtenidas a partir de aceite de soja modificado vía hidroxilación maleinización; y II) resinas obtenidas a partir de aceite de soja modificado vía epoxidación acrilación maleinización (figura 2.1).

Los objetivos específicos que se plantearon fueron:

- i. Sintetizar, optimizar y caracterizar aceite de soja modificado vía Hidroxilación-Maleinización, y sus condiciones óptimas de curado.
- ii. Sintetizar, optimizar y caracterizar el aceite de soja modificado vía Epoxidación-Acrlación-Maleinización y sus condiciones óptimas de curado.
- iii. Investigar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales reticulados generados.
- iv. Evaluar la relación estructura/propiedad de los productos sintetizados para conocer sus potenciales aplicaciones tecnológicas.
- v. Estudiar los elementos que promueven la descomposición del material en un proceso de degradación *in vitro*, desde un aspecto tanto químico como

biológico, evaluando del efecto del sistema de degradación sobre las propiedades mecánicas de los materiales.

Cabe destacar que el objetivo general de esta Tesis está en relación directa con los objetivos 2020 de UNESCO, y contribuirán potencialmente al desarrollo económico sostenible de la región.

Tanto la UNC como la UTN incorporan en su planificación estratégica participativa (PEP) actividades que impulsen el desarrollo sostenible de las comunidades en las que participan y a partir de estas estrategias, se gestan vínculos entre las universidades y con las industrias, desde las cuales surgen las necesidades tecnológicas que motivaron este trabajo.

1.6 Bibliografía

- ACS, American Chemical Society, Green Chemical Institute, (2018), Química Verde. Recuperado de <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry.html>
- Altuna, F., Ruseckaite, R. & Stefani, P. (2015), Biobased Thermosetting Epoxy Foams: Mechanical and Thermal Characterization,. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(7), 1406–1411.
- Arredondo, F., & Soria, F. (1976). *Estudio de Materiales*, C.S.I. Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, Ed. (4th ed.). Madrid.
- Bailey, A. E. (2009). *Aceites y Grasas Industriales*, Editorial Reverté. SA. (2da ed.). España. ISBN 9788429179019
- Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los Polímeros*, Editorial Reverté SA. España. ISBN 9788429170481
- Braunegg G.(2002) Sustainable poly(hydroxyalkanoate) (PHA) production in *Degradable Polymers Principles and Applications* (2nd Edition), Scott G Ed, Springer science+Business media, B.V., ISBN 978-90-481-6091-4.
- Callister, W. D. (1996). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, Editorial

- Reverté SA. (2da ed), España. ISBN 8429172548
- Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari, A., & Baltanás, M. A. (2010). Bioresource Technology Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresource Technology*, 101(1), 245–254.
- Ciani, R., Reus, A., & Aramayo, M. (2018). Destino de la producción argentina de soja. Subsecretaría de Mercados Agropecuarios, Ministerio de hacienda, Presidencia de la Nacion Argentina.
- Chiellini E, Chiellini F and Cinelli P. (2002) Polymers from Renewable Sources in *Degradable Polymers Principles and Applications* (2nd Edition), Scott G Ed, Springer science+Business media, B.V., ISBN 978-90-481-6091-4.
- Del Campo López, E. M. (2006). Polimerización de aceite de soya vía radiación gamma, caracterización morfológica y estructural. Universidad Autónoma Del Estado De México.
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*, C. P. LLC, Ed. New York: CRC Press. ISBN 978-0849389399
- Firdaus, F. E. (2011). Optimization of Soy Epoxide Hydroxylation to Properties of Prepolymer Polyurethane. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Material and Metallurgical Engineering*, 5(9), 754–757.
- Gallardo Montero, P. P. (1997). Aspectos técnicos, teóricos y fundamentos del policloruro de vinilo (PVC) como soporte artístico e industrial, C. de E. Ed., Madrid.
- Grasso, F. V., Maroto, B. G., & Camusso, C. C. (2006). Pretratamiento Enzimático de Expandido de Soja para la Extracción de Aceite con Solvente. *Inf. Tecnol.*, 17(3), 41–46.
- Greene, J., & Ph, D. (2007). Biodegradation of Compostable Plastics in Green Yard-Waste Compost Environment *Journal of Polymers and the Environment*, 15(4), 269–273.
- Gross, R. A., & Kalra, B. (2002). Biodegradable Polymers for the Environment. *Green Chemistry*, 297(4), 803–808.
- Gunstone, F. D., Harwood, J. L., & Padley, F. B. (1995). *The lipid Handbook*, E. C. y Hall,

- Ed. (2nd ed.). Gran Bretaña.
- INTA. (2017). Extrusado de soja_ cuando la calidad hace la diferencia - INTA Informa. Recuperado de <http://intainforma.inta.gov.ar/?p=40735>
- Johnson, L. A., & Myers, D. (1995). Industrial Uses for Soybeans. In, *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*. D. R. Erickson Ed. AOCS Press , United States of America, 380–427.
- Khot, S. N., La Scala, J. J., Can, E., Morye, S. S., Williams, G. I., Palmese, G. R., Wool, R. P. (2001). Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 703–723.
- Lokensgard, R. (2002). *Industria del plástico*, Paraninfo Ed., Madrid, España.
- López, C. G. (2001). Mejora de las propiedades mecánicas de piezas de marmol crema marfil, mediante la incorporación de recubrimientos de resina de poliéster insaturado. Universidad de Alicante.
- Miao S., Wang P., Su Z., & Zhang S. (2014). Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials, *Acta Biomaterialia*, 10(4), 1692–1704.
- Ministerio de hacienda, Presidencia de la nación Argentina. (2019). *Informe de cadena de valor Petroquímica-Plástica*.
- Ministerio de hacienda, Presidencia de la nación Argentina. (2017). *Informes de cadenas de valor - Oleaginosas*.
- Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino, gobierno de España. (2009). *Mejores Técnicas Disponibles de referencia europea Producción de Polímeros*.
- Myers, R. R. (1981). History of Coatings Science and Technology, Part A - Chemistry. *Journal of Macromolecular Science*., 15(6), 1133–1149.
- Narine, S. S., & Kong, X. (2005). Vegetable Oils in Production of Polymers and Plastics. In I. John Wiley & Sons (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Australia. 279–306.
- North Emily J.& Halden Rolf U, (2013). Plastics and Environmental Health: The Road Ahead, *Rev Environ Health*, 28(1) 1-8.
- Patel, R. B. (2010). Synthesis and characterization of unsaturated polyester resin for

- some speciality application. V. P. & R. P. T. P. Science College.
- Perkins E. (1995), Composition of Soybeans and Soybean Products in *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*,. Erickson David R Ed, AOCS Press, ISBN 978-0-935315-63-9.
- Plochocka K., L. X. (2016). The quintessential alternating copolymer family: Alkyl vinyl ether co-maleic anhydride copolymers. In, *Handbook of Maleic Anhydride Based Materials: Syntheses, Properties and Applications*, Springer International Publishing Switzerland Ed, United States of America, 1–35
- RAE. (2014). Diccionario RAE LXXIV.
- Ramis, Juan Xavier, (1994) Estudio de la eficiencia de sistemas químicos del curado de resinas de poliéster insaturado, Universidad Politécnica de Catalunya. Departamento de máquinas y motores térmicos.- ISBN:846902339
- Ridner, E. (2006). *Soja, Propiedades Nutricionales y su impacto en la salud*, G. Q. S. A. S. A. de Nutrición Ed., (1st ed.). Buenos Aires.
- Schmitz, J. F., Erhan, S. Z., Sharma, B. K., Johnson, L. A., & Meyers, D. J. (2008). Biobased Products from Soybeans. *Soybeans Chemistry, Production, Processing, and Utilization*, AOCS Press Ed., United States of America. 539–612.
- Tao, B. Y. (2007). Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources *Industrial Applications for Plant Oils and Lipids*. Elsevier B.V. 611–627.
- Trivedi, B. C. et al. (1982). Maleic anhydride in condensation polymers. In *Maleic Anhydride*. S. S. M. N. York Ed., United States of America
- Wool, R. P., Khot, S. N., Lascala, J. J., Bunker, S. P., Lu, J., Thielemans, W., Morye, S. S. (2002). Affordable composites and plastics from renewable resources : Part I : Synthesis of monomers and polymers. *ACS Symposium Series*, 823, 177–204.

2- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente capítulo presenta en primer lugar el marco teórico de las metodologías experimentales y de análisis utilizadas para la caracterización de los compuestos obtenidos. Luego de ello, se describen los procedimientos, variables y equipos necesarios para realizar las modificaciones planteadas sobre la estructura de la molécula y su copolimerización y entrecruzado, así como el detalle de la realización de probetas y el destino de cada una respecto de las técnicas planteadas en 2.3. Se detallan finalmente las condiciones experimentales generales que se usaron para evaluar el proceso de degradación.

La síntesis de los aceites modificados se desarrolló en los laboratorios de UTN-FRSFco, y la caracterización de los mismos y de los materiales entrecruzados se realizó en los laboratorios de FCQ-UNC.

El SO utilizado para la generación de polímeros no puede ser utilizado como tal dada la baja reactividad de sus grupos funcionales, por lo que fue necesario realizar modificaciones en su estructura para la incorporación de grupos reactivos adecuados para el entrecruzamiento. En este sentido, en el presente capítulo se mencionan las vías sintéticas seleccionadas para llevar a cabo la modificación de SO para alcanzar un mejor desempeño en la reacción de polimerización (figura 2.1). El contexto teórico que fundamenta dichas reacciones, su tratamiento conceptual y las bases de su selección, dan origen a determinadas consideraciones involucradas en el análisis de los resultados, es por este motivo que se tratarán en profundidad en el capítulo 3 del presente trabajo.

El mecanismo general de reacción a partir del SO crudo, comprende dos vías de reacción diferentes, que constan de diversas etapas. Por una parte, el aceite se modificó realizando una reacción de epoxidación de dobles enlaces y apertura de epóxidos, que se denominó como “Hidroxilación” y cuyo producto fue HSO. A partir de allí la reacción continuó con una maleinización del HSO, para generar aceite hidroxilado maleinizado (HMSO). Esta vía se denominó vía Hidroxilación/Maleinización, señalada en la figura 2.1 como 1. Por otro lado, se modificó al SO mediante una reacción de epoxidación para obtener ESO, que luego se modificó por incorporación de

AA dando lugar al AESO en una reacción de acrilación, y finalmente se condujo una reacción de maleinización para la generación de MAESO. Esta segunda vía de reacción de denominó vía Acrilación/Maleinización y es señalada en a figura 2.1 como 2.

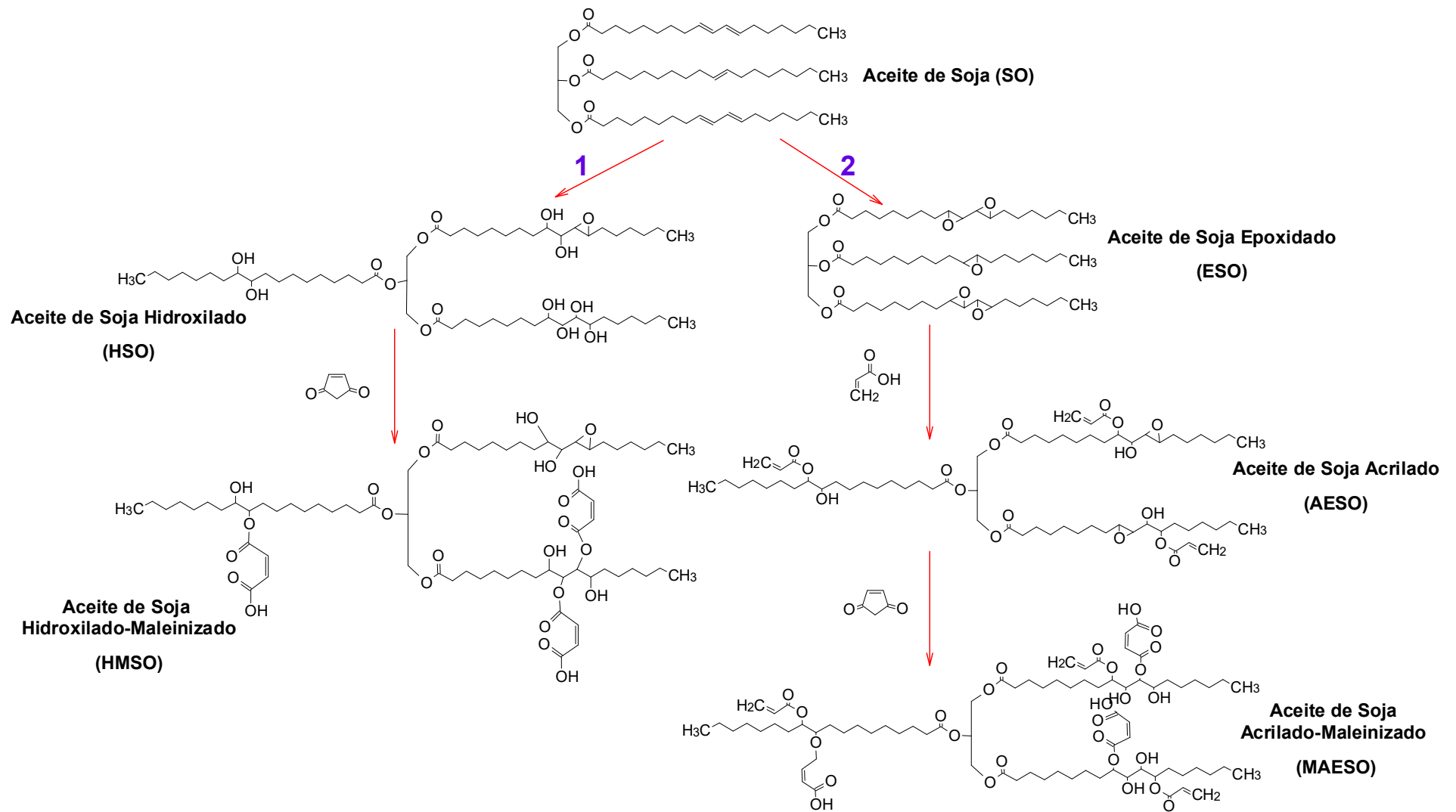


Figura 2.1. Mecanismo de reacciones para la modificación del SO: 1) Vía Hidroxilación/Maleinización; 2) Vía Acrilación/Maleinización

2.1-Técnicas de caracterización

2.1.1 Métodos espectroscópicos de análisis

Los métodos espectroscópicos de análisis son un amplio grupo de métodos analíticos que utilizan las distintas interacciones de la radiación de la materia para identificar una gran variedad de especies químicas por medio de la absorción/emisión de sus grupos funcionales. Las técnicas abarcan la absorción de energía en diversos niveles espectrales, siendo las más comunes la absorción en el Ultravioleta/Visible y en el Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Dadas las características complejas de las sustancias a determinar, la técnica de espectroscopia adecuada para una elucidación más aproximada de las estructuras se orientará hacia el uso de espectroscopia por absorción en el infrarrojo y RMN ^1H .

2.1.1.1 FT-IR

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es un método de análisis que involucra el examen de los modos vibracionales y rotacionales de torsión y flexión de los átomos en una molécula entre las longitudes de onda del espectro infrarrojo medio desde 400 a 4000 cm^{-1} . Esta metodología es utilizada para estudiar la estructura de las moléculas y analizar los grupos funcionales presentes en ellas. En el campo de los polímeros, es una de las técnicas más usadas ya que su aplicación permite dilucidar estructuras, grupos funcionales y tipos de interacciones entre las moléculas que conforman la red polimérica.

El método se basa en la interacción de la materia con la radiación infrarroja. Parte de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda específicas, la multiplicidad de vibraciones resultantes producen un espectro de absorción muy complejo que es característico solamente de los grupos funcionales que están presentes en la molécula y de la configuración global de la misma (Willard, 1991).

En el espectro generado, las señales originadas por transición entre los estados vibracionales-rotacionales de las moléculas o grupos de átomos dentro de las

moléculas, están asociadas a una cierta energía de absorción y por lo tanto a una determinada longitud de onda característica y bien definida; permitiendo la identificación de los grupos funcionales presentes en la molécula. Un análisis más profundo y detallado de la estructura se vuelve necesario, particularmente en aquellas moléculas complejas, donde la influencia de grupos químicos adyacentes puede modificar levemente la longitud de onda específica de absorción del grupo funcional. Esta particularidad exige la observación detallada del espectro completo de la molécula y resulta necesaria para la identificación específica de esa sustancia, razón por la cual, el espectro se considera como una “huella dactilar” de la molécula en estudio, y permite determinar sutiles cambios y diferencias entre compuestos.

La energía que absorbe cada grupo se expresa como longitud de onda (nm) o número de onda (cm^{-1}). La intensidad de esta energía, es proporcional a la concentración de los grupos funcionales en la muestra, por lo cual, un adecuado tratamiento matemático de los espectros obtenidos permitirá cuantificar de manera relativa los grupos funcionales estudiados frente a muestras estándares y curvas de trabajo conocidas.

El equipo utilizado en este trabajo para realizar las mediciones de infrarrojo en todas las muestras, fue un microscopio Infrarrojo Thermo Scientific Nicolet IN 10 (figura 2.2) y está ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Cada espectro se obtuvo al promediar 64 scan en el rango entre 4000 y 400 cm^{-1} con una resolución normal de 16 cm^{-1} .

Para el análisis de todas las muestras tomadas a lo largo de las reacciones se utilizó el análisis de FT-IR por reflectancia especular. Este es un método que utiliza la reflexión sobre una superficie brillante y la medición se produce cuando los ángulos de incidencia y reflexión son iguales. La cantidad de luz reflejada, depende del ángulo de incidencia, del índice de refracción, de la rugosidad de la superficie y de las propiedades de absorción de la muestra. Este método es particularmente útil en el análisis de superficies, barnices, pinturas y polímeros.



Figura 2.2 - Microscopio Infrarrojo Nicolet IN 10 con Macromódulo para ATR
FCQ - UNC

Las características de las muestras estudiadas en este trabajo, permiten que el estudio de FT-IR por reflectancia especular sea el más conveniente. Se estudiaron de esta manera, las muestras extraídas en las diversas etapas de la reacción y sobre los productos finales obtenidos y purificados. Las mediciones de cada muestra se realizaron por triplicado.

En determinadas ocasiones, resulta interesante obtener mediciones de materiales sólidos, como en el caso de polímeros entrecruzados. Esta situación requiere del uso de un módulo especial, conocido como reflectancia total atenuada (ATR), que se acopla al equipo de FT-IR, y que permite obtener medidas de la estructura superficial del material en estudio.

La medición por ATR se genera a partir de una reflexión interna que se produce cuando una radiación infrarroja impacta en un cristal transmisor y de alto índice de refracción. Este cristal, está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del mismo. En las regiones del espectro de infrarrojo en las que se absorbe energía, la onda evanescente se atenúa. El haz atenuado vuelve al cristal, sale por el extremo opuesto y se dirige al detector, que lo registra como una señal del interferograma y la usa para generar un espectro de IR del analito. La profundidad de penetración de la onda evanescente dentro de la muestra es función del material del cristal y del ángulo de incidencia del haz. A menor índice de refracción y menor ángulo de incidencia, mayor penetración se consigue. La absorción

de la muestra depende entonces del espesor de la misma, dado que la penetración de la radiación es de unos pocos micrómetros. Para que los resultados sean comparativos, se trabaja generando muestras de dimensiones semejantes, cuyas superficies medidas sean análogas. Los espectros de FT-IR por ATR así obtenidos, son similares a los espectros obtenidos por transmitancia o reflectancia especular.

Los espectros obtenidos se recogieron y procesaron con el Software OMNIC 8.3.103[®] de Thermo Fisher Scientific Inc (1992-2010). Los espectros se exportaron luego mediante el software Origin pro 8SRO[®] v 8.0724 (B724), de OriginLab corporation (1991-2007) para la normalización, superposición y comparación de las curvas.

2.1.1.2 RMN ¹H

Las técnicas de RMN son fundamentales en el estudio y la elucidación de las estructuras de los compuestos. Los núcleos atómicos poseen un movimiento giratorio en torno a un eje, lo que les permite orientarse bajo la acción de un campo magnético.

La absorción característica de energía por algunos núcleos que tienen un momento magnético asociado (spin nuclear) como ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, y ³¹P; permite identificar las configuraciones atómicas en las moléculas. La absorción ocurre cuando estos núcleos participan en transiciones desde un estado alineado al campo aplicado hasta otro diferente. En el caso del ¹H, que contiene un solo protón, cuando este es expuesto a la fuerza de un campo magnético externo puede adoptar dos orientaciones: i) puede alinearse con el campo magnético, (posición energéticamente favorecida) o, ii) puede alinearse de manera opuesta al campo magnético, (posición de mayor energía). Estas posiciones son los estados α y β de spin, respectivamente. La diferencia energética entre estos estados, proporciona las condiciones necesarias para generar la señal, dado que al irradiar la muestra con ondas de radio a una frecuencia adecuada, los núcleos pasarán del estado α al β , produciéndose una resonancia del spin con el campo magnético. Esta resonancia se registra como un desplazamiento

químico (δ) respecto de la orientación original, lo que conlleva una absorción de energía a determinadas frecuencias, que se expresa en partes por millón (ppm).

La cantidad de energía requerida para producir la realineación de un núcleo particular depende de factores como: intensidad de campo aplicado, configuración electrónica que rodea a ese núcleo particular, anisotropía, tipo de molécula e interacciones moleculares.

La preparación de las muestras para las mediciones de RMN ^1H se realizó mediante pesaje de entre 0,0050 y 0,0090 g de muestra líquida, en balanza analítica de precisión, y diluyendo con 0,5 mL de cloroformo deuterado. La solución se trasvasó a los tubos de medición de RMN y se analizaron en un equipo Bruker UltraShield 400 (figura 2.3).

Los espectros obtenidos se procesaron con el software MestReC[®] de MestreLab Research Corporation para el análisis de las señales y desplazamientos.



Figura 2.3 - RMN Bruker UltraShield 400

2.1.2 Cromatografía de exclusión molecular (SEC)

La cromatografía de exclusión de tamaños, cromatografía de permeación en gel o cromatografía de exclusión molecular, es un tipo de cromatografía sólido-líquido que permite la separación de polímeros polidispersos en fracciones, por tamizado en un gel, normalmente de poliestireno, empaquetado dentro de una columna que hace las veces de fase estacionaria. Esto permite separar las partículas por tamaño, ya que las partículas más pequeñas ingresarán más fácilmente en el interior poroso del gel y las de mayor tamaño eluirán más rápidamente ya que el recorrido por la columna será menor. La figura 2.4 detalla un esquema de funcionamiento del sistema.

Dado que el peso molecular del polímero es función del volumen de su cadena en disolución, es decir del volumen hidrodinámico, esta técnica se utiliza a menudo acoplada a otro tipo de equipos como espectrofotómetros para analizar las fracciones separadas. Sin embargo, la técnica incluye la posibilidad de comparar los tamaños moleculares con patrones de tamaño molecular conocidos, calibrando así los tiempos de elución respecto de estos, y permitiendo estimar la distribución de tamaño molecular del compuesto a determinar (Saymour, 2002).

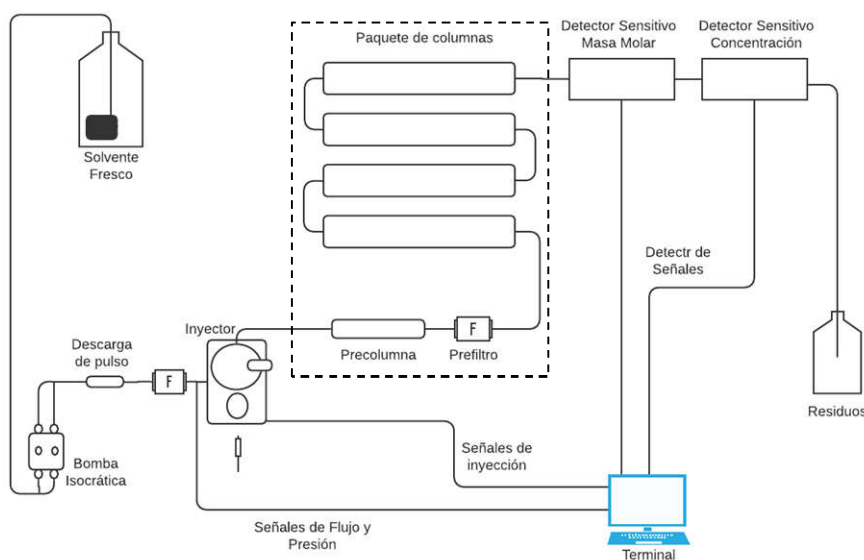


Figura 2.4 - Esquema de SEC

Fuente: Elaboración propia

Para la determinación de la distribución del tamaño molecular de las partículas, se tomaron muestras de los productos finales obtenidos. Las muestras se disolvieron en tetrahidrofurano (THF) a temperatura ambiente y se analizaron en un cromatógrafo Waters Breeze Modelo 1525, con inyector automático Waters Modelo 717 a 1 mL/min, detector de índice de refracción W2414 y una columna Waters Styragel HR 4E (7,8 × 300 mm). La disolución en THF fue de 0,1% p/p, y los volúmenes de inyección fueron de 50 µL. El cromatógrafo está ubicado en las instalaciones de INTEC II, CCT Conicet UNL, Santa Fe.

2.1.3 Índice de acidez o Número de acidez (IA)

El índice de acidez o número ácido, es una técnica utilizada para la medición de la acidez libre en diversas reacciones, y se manifiesta mediante el número de miligramos de hidróxido de potasio necesario para neutralizar 1,00 g de muestra (mg KOH/g).

La técnica, estandarizada por la norma ASTM D3644-15, implica la disolución de 0,70 a 0,80 g de muestra en 25 mL de una solución 30/70 de tolueno/etanol absoluto, y titulación con KOH alcohólico 0,1 N, en presencia de fenofaleína etanólica. El cambio de color del indicador, de transparente a rosado indica la neutralización de los protones libres en la muestra.

En el presente trabajo, esta técnica se utilizó para el seguimiento de las reacciones de acrilación y maleinización, que implican la incorporación de grupos ácidos a la molécula y que se contabilizan por medida indirecta de los protones libres del ácido en exceso. Un valor constante de IA durante el desarrollo de la reacción, implica que se alcanzó el punto final de la misma respecto de la incorporación de ácido. El valor de IA se obtiene mediante la ecuación 2.1.

$$IA = \frac{56,1 \times A \times C}{G} = [mgKOH/g] \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Siendo A los mL de solución KOH consumidos hasta el cambio de coloración del indicador, C la concentración de la solución de KOH y G el peso de la muestra.

Cuando el seguimiento de la reacción monitorea la incorporación de anhídrido maleico (AM) a la molécula, es necesario previamente convertir este anhídrido a ácido maleico, y dado que el ácido maleico es un ácido diprótico, se detiene la titulación en el viraje del primer punto final, lo cual representa un pH entorno a los 3,70; valor que asegura la determinación del AM libre y no de los protones de ácido carboxílico incorporados a la molécula.

2.1.4 Índice de iodo (II)

El índice de iodo es una técnica utilizada para determinar el grado de insaturaciones presentes en las grasas. Se define como los gramos de Iodo absorbidos por 100 g de grasa, cuando se determina usando una solución de monoclóruo de iodo en ácido acético glacial, conocida como solución de Wijs. Los resultados son expresados como g de iodo/100 g muestra.

La técnica consiste en tratar una muestra disuelta en tetracloruro de carbono, con un exceso de una solución Wijs. El exceso de monoclóruo de iodo, es tratado con ioduro de potasio y se determina el iodo liberado por titulación con solución de tiosulfato de sodio en presencia de una solución de almidón.

Para la determinación de dobles enlaces en SO, o sus productos de reacción, se pesan entre 0,25 y 0,30 g de aceite en un frasco con tapa esmerilada y se le adicionan 15 mL de tetracloruro de carbono. Se agregan desde bureta 25 mL de reactivo de Wijs, y se almacena por 60 minutos en un ambiente oscuro a 20 °C. Se realiza en paralelo la determinación del blanco en idénticas condiciones.

Se agregan 20 mL de solución acuosa de ioduro de potasio al 15% p/v y 100 mL de agua destilada hervida y fría. Inmediatamente se procede a titular el iodo libre y el blanco, con tiosulfato de sodio 0,1M hasta desaparición del color amarillo. Se agregan 2 mL de solución de almidón al 1% y se titula hasta viraje a color azul. La determinación del índice de iodo se calcula mediante la ecuación 2.2.

$$II = \frac{12,69 \times c \times (Vb - Vm)}{m} = [g/100 g muestra] \quad \text{Ecuación 2.2}$$

c es el valor numérico de la concentración exacta, expresada en moles por litro, de la solución volumétrica patrón de tiosulfato sódico utilizada; Vb, el valor numérico del volumen, expresado en mililitros de la solución de tiosulfato sódico utilizada para el ensayo en blanco; Vm, el valor numérico del volumen, expresado en mililitros, de la solución de tiosulfato sódico utilizada para la determinación de la muestra y m el peso expresado en gramos, de la muestra a determinar.

2.1.5 Propiedades mecánicas

Los materiales se encuentran sometidos a distintos estados de carga en sus diversas aplicaciones, por lo que la selección del mismo debe ser adecuada a cada una de ellas y se basa, entre otras consideraciones, en sus propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen fundamentalmente de su composición, estructura y condiciones de procesado (Beltrán Rico et al, 2012).

Algunos polímeros presentan un carácter viscoelástico, lo que representa un comportamiento particular de los mismos cuando se aplica un esfuerzo a una velocidad elevada. Estas situaciones pueden emularse mediante la realización de ensayos a corto plazo, que permiten estudiar el comportamiento del material sin tener en cuenta el tiempo de aplicación del esfuerzo; y que generan curvas de tensión/deformación (figura 2.5) que permiten comparar propiedades mecánicas. Este tipo de ensayos son los más frecuentemente utilizados para analizar el comportamiento de materiales y entre ellos se incluyen los ensayos de tracción, flexión, compresión e impacto.

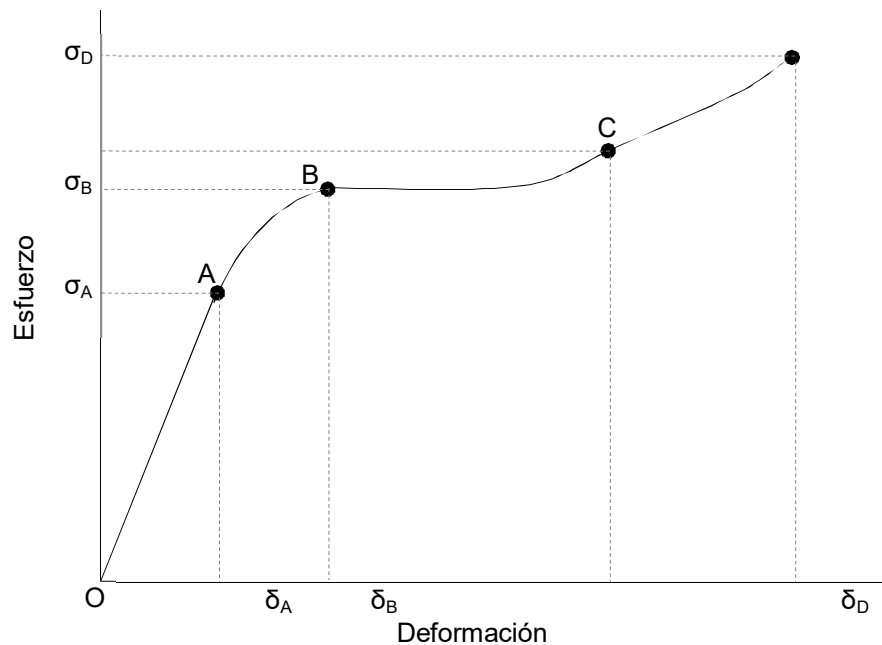


Figura 2.5 - Curva Esfuerzo/Deformación para ensayos mecánicos

Fuente: Elaboración Propia; basado en Beltrán Rico et al (2012)

La figura 2.5 muestra la curva tensión/deformación y sus diversas regiones. El primer tramo del gráfico (OA) es lineal y muestra una proporcionalidad entre el esfuerzo aplicado y la deformación obtenida, es decir el material se comporta de manera perfectamente elástica, lo que significa que responde deformándose frente a la fuerza aplicada en forma reversible, de acuerdo a la Ley de Hooke. El cálculo de la relación tensión/deformación entre OA da el Módulo elástico, Módulo de Young, o simplemente Módulo (E). A partir del punto A la curva pierde su proporcionalidad hasta el punto B o “punto de fluencia”. El área bajo la curva OB representa el módulo de Resiliencia, que indica la cantidad de energía/unidad de volumen [N/mm³] que puede absorber un material sin dañarse, pero el comportamiento del material continúa siendo elástico.

Las deformaciones por debajo del punto A son relativamente pequeñas y se asocian a la extensión de los enlaces existentes entre los átomos de las moléculas plásticas, este tipo de deformación es instantánea y totalmente recuperable. La deformación que tiene lugar entre los puntos A y B, es consecuencia del estiramiento de las moléculas que se encuentran “enrolladas” sobre sí mismas. Si bien esta

deformación es recuperable, esta recuperación no se da de manera instantánea (Beltrán Rico et al, 2012).

En el punto de fluencia (B) se miden esfuerzos y deformaciones límites, valores sumamente representativos para el análisis de los materiales, ya que a partir de allí, el material comienza a tener deformaciones permanentes debidas al deslizamiento de unas moléculas respecto de otras. En este punto, se obtiene el valor de Resistencia Tensil (τ) que indica la máxima tensión, medida en [N], que puede soportar un material sin deformarse. Puede apreciarse que la curva entre B y C, es poco dependiente de la tensión aplicada, ya que el material se vuelve dúctil y fluye prácticamente sin esfuerzo. A partir de allí, el material puede seguir deformándose a medida que aumenta el esfuerzo hasta la ruptura total. Este punto de rotura, punto D, representa el valor de resistencia a la rotura, y el área comprendida bajo la curva OD se conoce como tenacidad, es decir, el trabajo que debe hacerse para romper el material.

Un material será más tenaz, cuanto mayor energía pueda absorber, experimentando grandes deformaciones plásticas sin fractura. La falta de tenacidad, se reconoce como fragilidad. La tenacidad también se relaciona con la resistencia al impacto, y resulta de un balance entre una alta resistencia tensil y una alta ductilidad.

Los equipos utilizados para los ensayos mecánicos se describirán en 2.3.

2.1.5.1 Ensayos de Flexión en 3 puntos

La prueba de flexión en un material es una prueba cuasiestática que determina el módulo, el esfuerzo y la deformación por flexión en una muestra del mismo. Los resultados de esta prueba describen el comportamiento de un material a través del diagrama de esfuerzo-deformación, al igual que las pruebas de tracción y compresión.

Un material tiene resistencia a la flexión si es capaz de soportar cargas que provoquen momentos flectores en su sección transversal. La resistencia a la flexión es entonces la habilidad de un material para resistir fuerzas aplicadas perpendicularmente a su eje longitudinal. El objetivo de este tipo de prueba es determinar la resistencia y el módulo de flexión de una barra de un material cuando es

sujeta a cargas en flexión. Esta prueba es ampliamente usada para estimar las propiedades mecánicas de polímeros rígidos, debido a la simplicidad del procesamiento de los datos obtenidos de la prueba. En este ensayo, una probeta plana rectangular es soportada simplemente cerca de cada extremo y sujeta a flexión en tres puntos con aplicación continua de carga en el punto medio, generando entonces una tracción en la mitad inferior de la probeta y una compresión en la mitad superior (figura 2.6).

A partir de las curvas esfuerzo-deformación se puede calcular la resistencia a la flexión o el esfuerzo de cedencia a la flexión dependiendo del modo de falla.

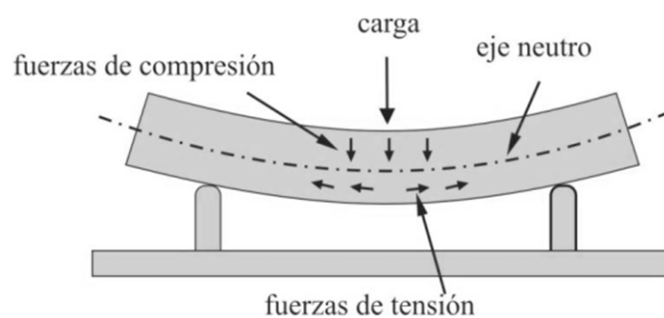


Figura 2.6 - Esquema de cargas en ensayo de Flexión en 3 puntos

Fuente: Beltrán Rico, et al (2012).

Las probetas requeridas para realizar los ensayos de tracción son paralelepípedos de material y presentan ventajas respecto de las de tracción ya que su forma es más sencilla y el alineamiento de las probetas en el equipo se realiza más fácilmente, sin provocar concentración de esfuerzos en ciertos puntos como pudieran ocurrir en los ensayos de tracción. El valor obtenido para el módulo en los ensayos de flexión puede coincidir en ocasiones con el módulo obtenido en tracción, y la forma de calcularlo y el efecto de las diferentes variables es el mismo (Beltrán Rico et al, 2012).

Los valores de módulo de flexión se obtienen mediante las ecuaciones 2.3 y 2.4, siendo F la fuerza de rotura expresada en Newton, obtenida al multiplicar la carga de

la rotura (S) por la relación entre la separación de los rodillos de apoyo (l) y el ancho de la probeta, (e), ambos expresados en mm.

$$F [N] = S \times \frac{l}{e} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$R [N/mm^2] = \frac{3F}{2h^2} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

El módulo de flexión o resistencia a la flexión (R), se deduce mediante la relación entre F y el cuadrado del espesor mínimo de la probeta en la sección de rotura (h). La relación se expresa en N/mm².

Las probetas realizadas para este ensayo y detalles del equipo utilizado se describen en 2.3.1.1.

2.1.5.2 Ensayos de Impacto por Charpy

Un material es más susceptible a producir una falla cuando es sometido a un impacto que cuando esa misma carga se aplica más lentamente, debido a que en el impacto el material no tiene oportunidad para compensar el esfuerzo con movimiento molecular, es decir no puede relajarse ni orientarse. Este tipo de comportamiento suele generar problemas en los polímeros termorrígidos durante el transporte o mecanizado. Para evaluar este déficit, es conveniente analizar el comportamiento del material en experiencias de choque o impacto.

Los ensayos de choque determinan la fragilidad o incapacidad de un material, para absorber una carga instantánea generada por el esfuerzo necesario al introducir la fractura de la probeta de un solo choque, referida a una unidad de área específica. Esto refleja un valor de resiliencia.

Este concepto, tampoco ofrece una propiedad definida del material, sino que constituye un índice comparativo de su plasticidad con respecto a los obtenidos en ensayos realizados en idénticas condiciones sobre diversos materiales de interés.

Los ensayos dinámicos de choque se realizan generalmente en máquinas denominadas péndulos o martillos pendulares. Esta determinación verifica el comportamiento de los materiales al ser golpeados por una masa conocida a la que se deja caer desde una altura determinada, realizándose la experiencia en la mayoría de los casos, según el método Izod o el método Charpy. En ambos casos la rotura se produce por flexión de la probeta entallada, la diferencia radica en la posición de la misma.

El péndulo de Charpy, utilizado en este estudio, es un dispositivo como el que se representa en la figura 2.7.

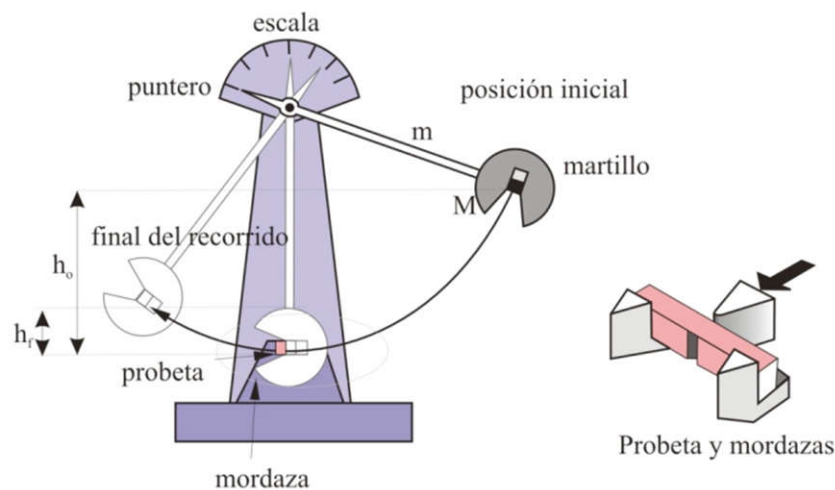


Figura 2.7 - Esquema de péndulo Charpy

Fuente: Beltrán Rico, et al (2012).

El péndulo consta de un martillo de masa M unido a un eje de giro mediante un brazo de masa m . En su posición inicial, el péndulo posee una energía potencial $E_p = m_o \cdot g \cdot h_o$ donde m_o y h_o son la masa y la altura del centro de masas formado por el péndulo y el brazo. En el ensayo se deja caer el péndulo, y cuando este alcanza el punto más bajo de su recorrido, toda su energía potencial se habrá transformado en energía cinética, por lo cual el péndulo se moverá a una velocidad $v = \sqrt{2g2h_o}$. En este punto, se produce el impacto sobre la probeta entallada, que absorberá esa

energía. El péndulo seguirá su recorrido elevándose hasta una altura h_f que dependerá de la cantidad de energía remanente tras el impacto.

La diferencia de las energías potenciales entre el punto inicial y final, es la energía transferida por el péndulo durante el ensayo, y representa la energía necesaria para flexionar la probeta, iniciar la fractura, propagarla y acelerar la parte de la probeta despedida tras el impacto. El resultado del ensayo es la resistencia al impacto, expresada como la energía gastada por el péndulo dividida por la sección de la probeta. [J/mm^2] (Beltrán Rico et al, 2012).

Las probetas realizadas para este ensayo y detalles del equipo utilizado se describen en 2.3.1.2.

2.1.5.3 Ensayos de Dureza Shore

La dureza es una condición de la superficie del material, y está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas del mismo. Involucra conceptos como la resistencia a la penetración bajo cargas de impacto o por rebote, resistencia a la abrasión y al rayado.

Existen diversos métodos para medir dureza, pero en general consisten en producir una deformación local mediante un indentador. Los valores obtenidos son siempre dependientes del método y las condiciones de ensayo. Entre los métodos de medición de dureza pueden clasificarse dos tipos:

i) Ensayos estáticos o cuasi estáticos, donde el indentador se presiona contra la superficie con una carga que se aplica en forma relativamente lenta. La medida de la dureza se determina entre el cociente de la carga aplicada y el área de la huella que deja el indentador en la superficie. Entre éstos se encuentran el método Brinell, Vickers, Knoop y Rockwell.

ii) Ensayos dinámicos, donde la carga se aplica en forma de impacto, lanzando el indentador con una energía conocida y midiendo el valor de dureza a partir de la energía del rebote del penetrador luego de impactar en la muestra. Estos son el método Shore y Leeb.

En el campo de los polímeros, los métodos por rebote son los más utilizados (Gonzales Arias, 1973 y Troxell et al, 1964).

Las probetas realizadas para este ensayo y detalles del equipo utilizado se describen en 2.3.1.3.

2.1.6 – Análisis Termogravimétrico (TGA)

El TGA es un método de análisis dinámico en el que se evalúa la pérdida de peso en función del tiempo o la temperatura de un material cuando este es expuesto a un incremento continuo de la variable seleccionada. El ensayo se realiza en una cápsula cerrada con una determinada atmósfera. La derivada de los valores obtenidos, se conoce como DTG y da idea del gradiente de la variación del peso respecto de la temperatura o el tiempo.

Los resultados obtenidos proporcionan información respecto de la estabilidad térmica del material y sus etapas de descomposición, así como la pérdida de masa y la temperatura a la cual se dan estos eventos.

Los análisis pueden realizarse en atmósfera inerte, oxidante (aire), u otros gases corrosivos en casos particulares. A continuación, se muestra un ejemplo de la curva obtenida para un análisis TGA, donde se grafica pérdida de masa en función del tiempo. Detalles del equipo utilizado se describen en 2.3.1.4.

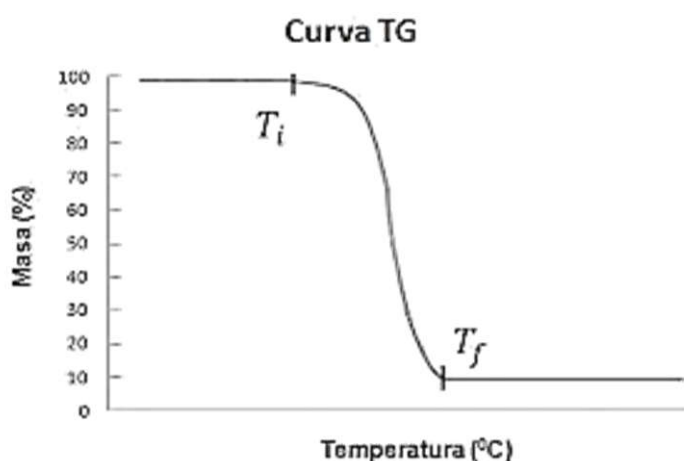


Figura 2.8 - Curva modelo TGA en función de la temperatura

Fuente: Hatakeyama, et al (1995).)

2.1.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido, hace uso de un haz de electrones para barrer una muestra conductora punto a punto, y generar una imagen de la morfología superficial de la misma. Los microscopios electrónicos de barrido, tienen un cañón electrónico en una columna de alto vacío, en la cual se genera un haz de electrones a partir de un filamento emisor, los que son luego acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable de entre 5 y 30 kV. Este haz es luego colimado por una serie de lentes electrónicas hasta que es focalizado sobre la superficie de la muestra. Una serie de bobinas desvía el haz de manera tal que una zona de la superficie de la muestra es continuamente escaneada, y las señales resultantes son registradas por detectores que convierten la interacción entre el haz y los átomos que componen la muestra, en señales eléctricas (Ipohorski, 2013).

La imagen obtenida es una construcción virtual a partir de las señales electrónicas emitidas por la muestra, y se visualizan en un tubo de rayos catódicos donde las bobinas de deflexión del haz están sincronizadas con el barrido de electrones en el microscopio. Modulando la intensidad del haz en el tubo de rayos catódicos se obtiene un registro punto a punto en la pantalla, que es la imagen proporcionada por el microscopio (Lozano et al, 2014).

La observación de los materiales obtenidos, fue realizada con un microscopio de sobremesa Phenom Pure, con capacidad de ampliación de 20 a 20000X, voltaje de iluminación de 5 kV y resolución \leq a 30 nm.

2.2 Condiciones de Modificación del SO

2.2.1 Vía Hidroxilación-Maleinización

2.2.1.1 Materiales

SO obtenido por prensado directo en aceitera ERI Cotagaita. Ácido fórmico 98% p/p (CH_2O_2); peróxido de hidrógeno 30% p/v (H_2O_2), e hidroquinona 99,5% p/p (HQ) - ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) de Cicarelli; anhídrido maleico 99% p/p (AM) - ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) Merck; ácido sulfúrico 98% p/p (H_2SO_4), Cicarelli, como catalizador externo; estireno 99,85% p/p (St) de Pemex, como solvente reactivo; peróxido de metiletilcetona (MEK), como catalizador

de la polimerización y octoato de cobalto 2,5% p/v (OCo), como iniciador de la polimerización, de Poliresinas San Luis. Los reactivos utilizados para los lavados y técnicas auxiliares fueron: etanol absoluto 99,5% V/V ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Biopack, hidróxido de potasio 98% p/p (KOH), solución de fenolftaleína alcohólica 1% p/v, tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), biftalato de potasio 99,5% p/p ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHCOOK}$), éter de petróleo pro análisis 30-65°, bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y cloruro de sodio (NaCl) 99.5% p/p de Cicarelli.

2.2.1.2 Parámetros de la reacción

Las reacciones constan de 2 etapas, epoxidación/hidroxilación y maleinización, separadas por un proceso de lavado y extracción intermedio. Para evaluar la influencia de las variables se tomaron muestras de los aceites cada 3 horas a lo largo de la reacciones de hidroxilación y maleinización. Durante la etapa de hidroxilación se estudió el efecto de cuatro parámetros durante la reacción de conversión de las insaturaciones en grupos hidroxilos: i) influencia de la atmosfera durante la hidroxilación, ii) influencia de la agitación, iii) temperatura de reacción y iv) presencia de catalizador externo. El listado de reacciones y variables se muestra en la tabla 2.1.

Epoxidación/Hidroxilación: 40 g de SO fueron colocados en un balón de 3 vías junto a 40 g de ácido fórmico con agitación. Se inició el goteo de 22 mL H_2O_2 al 30% y se prolongó durante 1,0 h. La temperatura seleccionada se mantuvo constante durante el período de reacción y se mantuvo la reacción de epoxidación/hidroxilación durante 12,0 horas. Las reacciones se evaluaron a 40, 60 y 70 °C. El desarrollo de las reacciones para alcanzar la optimización de variables requirió del uso de atmósfera de aire e inerte (N_2). También se evaluó la evolución de las mismas tanto bajo agitación mecánica a 300 rpm, como magnética a 150 rpm. Para la evaluación del uso de catalizador, se agregó 0,8 g de ácido Sulfúrico concentrado (98%) lo que representa el 2% p/p de la masa de SO. El catalizador se agregó disuelto en 10 mL de éter etílico, por goteo mediante bureta.

La evolución de las reacciones de epoxidación/hidroxilación se evaluó por medio de FT-IR para el seguimiento de los grupos funcionales a lo largo de los procedimientos de reacción. Los productos de hidroxilación obtenidos (HSO) en cada caso, se analizaron además por RMN ^1H .

Lavado y Purificación: El HSO se extrajo por disolución en éter de petróleo en ampolla de decantación de 500 mL (figura 2.9). Además se lavó y neutralizó para eliminar restos de ácido, utilizando H_2O destilada, solución diluida de bicarbonato de sodio (3%) y solución saturada de NaCl, hasta obtener pH 7,0. El solvente restante fue evaporado en un rotavapor conectado a la bomba de vacío. Se obtuvieron en todos los casos, 40 g de HSO.



Figura 2.9 – Extracción de Aceite Hidroxilado (HSO)

Maleinización: 40 g de HSO se calentaron hasta 60 °C con el agregado del 0,02 g de HQ (0,05%) en un balón de 3 vías de 250 mL, y se adicionaron 14,4 g AM en relación molar HSO:AM igual a 1:4. Luego de alcanzada la disolución total del AM se elevó la temperatura de trabajo hasta 85 °C. Toda la reacción se desarrolló en atmósfera inerte (N_2) y con agitación mecánica. El seguimiento de la reacción se realizó mediante el control del IA del producto, hasta alcanzar un valor constante, lo que determinó el punto final de la reacción. El aceite HMSO obtenido se evaluó por FI-TR y RMN ^1H .

2.2.1.3 Condiciones experimentales

Tabla 2.1: Condiciones experimentales para la vía de reacción 1, Hidroxilación/Maleinización (presión=1 atm)

	<i>Variable Optimizada</i>							
	<i>Atmósfera</i>	<i>Agitación</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Tpo (h)</i>	<i>Catalizador</i>	<i>Inhibidor</i>	<i>Producto</i>	
Hidroxilaciones	<i>Atmósfera</i>	Aire	Mecánica	40	12			HSO-A
		N ₂						HSO-B
	<i>Agitación/Atm</i>	Aire	Magnética	40	12			HSO-C
		N ₂						HSO-D
	<i>Temperatura</i>			40				HSO 1
		Aire	Mecánica	60	12			HSO 2
			70				HSO 3	
<i>Catalizador</i>	Aire	Mecánica	60	12	H ₂ SO ₄ 2%		HSO 5	
Maleinizaciones					8			HMSO-A
					8			HMSO-B
	-	N ₂	Mecánica	85	6	-	HQ 0,05%	HMSO 1
					6			HMSO 2
					6			HMSO 3
				4			HMSO 5	

2.2.1.4 Equipos

Para el desarrollo de la reacción se utilizó un reactor de laboratorio compuesto por un balón de 3 vías de 250 mL en baño de agua con control automático de temperatura. El balón contó con ingreso para control de temperatura interno e ingreso de nitrógeno y salida de gases. Estaba provisto de agitación mecánica o magnética (figura 2.10). El agregado de reactivos se realizó por goteo, con bureta de 50 mL o bomba peristáltica según el volumen final de producto alcanzado en la reacción. La bomba dosificadora peristáltica utilizada es marca Apema modelo PC25-3-F-S, con un caudal máximo de 3 L/h, presión máxima de 2,5 bar y tubos de bombeo de santoprene de 3/16" de diámetro interno (figura 2.11). Los restos de solvente se evaporaron en un rotavapor Figmay RV1 (figura 2.12).



Figura 2.10 – Reactor de laboratorio para la modificación de SO₂.



Figura 2.11 – Bomba Peristáltica Apema PC25-3-F-F



Figura 2.12 – Rotavapor Figmay RV1

Para el proceso de curado se utilizó una bomba de vacío Arcano XZ-1B de 1/6 HP, presión de 50 Pa y caudal de aspiración de 2,34 m³/h. (figura 2.13). Para la agitación se utilizó un agitador mecánico acoplado a un motor de 1/4 HP, mesa vibratoria, y moldes de silicona.

La estufa de secado fue un equipo Tecno Dalvo TDE/30 digital, de 36 L, 990 W, rango de temperatura 25 a 200 °C +/- 0,5 °C, con controlador digital de parámetros (figura 2.14).



Figura 2.13 – Bomba de Vacío Arcano XZ-1B



Figura 2.14 – Estufa de Secado/esterilización TecnoDalvo TDE/30 Digital

2.2.1.5 Copolimerización y Curado

El HMSO optimizado se disolvió en St en una proporción de 67:33 p/p. El St actúa como disolvente e interviene como agente entrecruzante entre las moléculas de HMSO. Se utilizó además como catalizador peróxido de metiletilcetona (MEK) en una proporción del 1,5% p/p y como iniciador 0,8% de una solución al 2,5% de OCo. Los reactivos se mezclaron en agitador magnético a bajas revoluciones con St y con OCo, cuando la mezcla estuvo homogénea se realizaron 2 minutos de vacío durante la agitación. Luego se agregó MEK y se conectó el recipiente de mezcla a la bomba de vacío durante 5 minutos bajo agitación constante, hasta mezcla completa (figura 2.15).



Figura 2.15 – Equipo de mezclado para copolimerización y curado

Se trasvasó la mezcla a moldes de silicona con forma de probetas estándar (figura 2.16). Los moldes se llevaron a mesa vibradora durante 5 minutos para eliminar burbujas que pudieran quedar ocluidas. Luego, las resinas fueron llevadas a estufa de secado, con una rampa de temperatura de 1 °C/min desde temperatura ambiente hasta 100 °C, y se mantuvieron a 100 °C durante 2,0 h hasta alcanzar un curado adecuado. Después fueron poscurados a 130 °C por 2,0 h como mínimo.

Los ensayos se realizaron utilizando la resina HMSO pura o mezclada en diferentes proporciones con resinas PI comerciales, tal como se indica en la tabla 2.2.

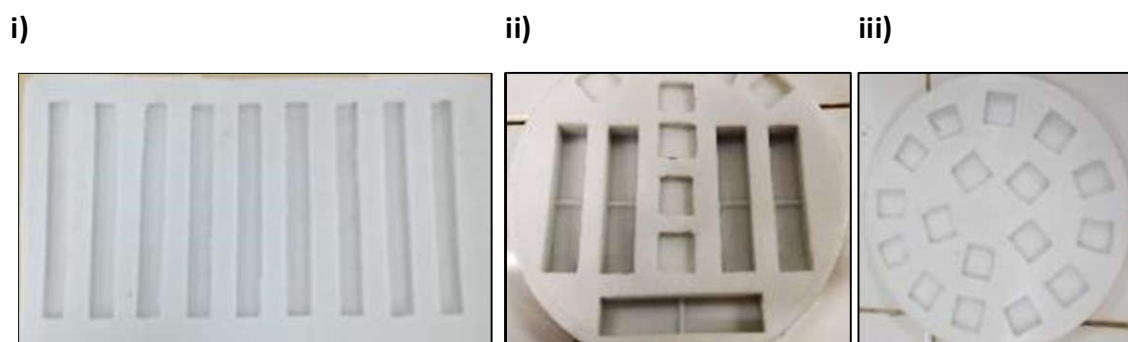


Figura 2.16 - Moldes de silicona para: i) Flexión en 3 puntos ii) Charpy iii) Degradación

Tabla 2.2: Formulaciones para el curado de materiales

Materiales	PI		HMSO	
	100%	100%	50%	25%
HMSO	-	94,8	47,45	24,07
Resina PI I	46,77	-	23,42	35,04
Resina PI II	5,35	-	2,68	4,01
Resina PI III	42,76	-	21,41	32,05
Metilmetacrilato	2,40	2,40	2,40	2,40
Protector de UV	0,42	0,42	0,42	0,42
OCo	0,80	0,80	0,80	0,80
MEK	1,50	1,50	1,50	1,50
Total	100	100	100	100

2.2.2 Vía Acrilación-Maleinización

2.2.2.1 Materiales

SO obtenido por prensado directo en aceitera ERI Cotagaita. Ácido fórmico 98% p/p (CH_2O_2); peróxido de hidrógeno 30% p/v (H_2O_2), e hidroquinona 99,5% p/p (HQ) - ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) de Cicarelli; AA 99% p/p ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) y AM 99% p/p ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) de Merck; estireno 99,85% p/p (St), Pemex, como solvente reactivo; peróxido de metiletilcetona (MEK), como catalizador de la polimerización y octoato de Cobalto 2,5% p/v (OCo), como iniciador de la polimerización, de Poliresinas San Luis. Los reactivos utilizados para los lavados y técnicas auxiliares fueron: etanol absoluto 99,5% v/v ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Biopack, hidróxido de potasio 98% p/p (KOH), solución de fenolftaleína alcohólica 1%, tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), biftalato de potasio 99,5% ($\text{C}_6\text{H}_4\text{COOHCOOK}$), éter de petróleo pro análisis 30-65°, bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y cloruro de sodio (NaCl) 99.5% p/p, Cicarelli.

2.2.3.2 Parámetros de reacción

Las reacciones constan de 3 etapas. Los productos entre cada etapa de reacción fueron purificados mediante extracción con solvente y separación de fases en ampolla de decantación. Para evaluar las reacciones se tomaron muestras cada 3 horas a lo largo de todas las reacciones para realizar análisis de FT-IR, y estudios de RMN ^1H de los productos finales de cada etapa. Además se evaluaron durante las etapas de acrilación y maleinización el Índice de Acidez, extrayendo muestras cada una hora, con el objetivo de determinar el punto final de las reacciones.

Se estudiaron como variables la relación molar de $\text{C}=\text{C}/\text{CH}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ durante la epoxidación, de manera de maximizar la epoxidación de los dobles enlaces y la incorporación de acrilatos a la molécula a través de relación molar de aceite epoxidado de soja (ESO)/ácido acrílico (AA). Las reacciones de obtención de aceite epoxidado acrilado de soja (AESO) prosiguieron con la reacción de maleinización para generar aceite epoxidado, acrilado y maleinizado de soja (MAESO).

Epoxidación: 50 g SO fueron colocados en un balón de 3 vías de 250 mL junto al contenido total de ácido fórmico y se inició la agitación mecánica a 300 rpm. Las relaciones molares evaluadas para $\text{C}=\text{C}/\text{CH}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ fueron de 1/1,27/1,9; 1/1/1,9 y 1/0,5/1,9 (tabla 2.3). Se inició el goteo de 48,5 mL H_2O_2 30% v/v mediante bureta o bomba peristáltica y se prolongó durante 1,0 h. La temperatura se mantuvo constante durante el período de reacción e igual a 60 °C mediante baño maría con regulación de temperatura automática, y se mantuvo la reacción de epoxidación durante 6,0 h. La reacción se desarrolló en atmósfera de aire, con las bocas del balón cerradas, y con control interno y externo de temperatura.

La evolución de la epoxidación se evaluó durante toda la reacción, cada 3,0 h, por medio de FT-IR para el seguimiento de los grupos funcionales. Los productos finales de hidroxilación se analizaron además por RMN ^1H

El macromonomero ESO se extrajo por disolución en éter de petróleo en ampolla de decantación de 500 mL (figura 2.17).



Figura 2.17 – Extracción de Aceite Epoxidado (ESO)

Además se lavó y neutralizó para eliminar restos de ácido, utilizando H₂O destilada, solución diluida de bicarbonato de sodio (3%) y solución saturada de NaCl, hasta obtener pH = 7,0. El solvente restante fue evaporado en un rotavapor conectado a la bomba de vacío. Se obtuvieron en todos los casos 50 g de ESO.

Acrilación: A los 50 g de ESO obtenidos se agregaron entre 40 y 80 g de AA 99%, en las relaciones molares expresadas en la tabla 2.3 y 0,025 g (0.05%) de HQ. Se utilizó para esto un balón de 250 mL de 3 vías. La mezcla se calentó hasta 95 °C bajo agitación mecánica a 300 rpm y atmósfera de aire, y mantuvo en estas condiciones durante 7,0 h mediante baño maría con control interno y externo de temperatura. Para realizar el seguimiento de la reacción se extrajeron muestras cada hora para medir el IA. Todas las reacciones alcanzaron su acidez constante a las 7,0 h, marcando el punto final de la reacción. También se extrajeron muestras cada 3,0 h para realizar análisis de FT-IR. El producto obtenido al final de cada reacción se analizó además por RMN ¹H

El compuesto AESO obtenido se lavó y purificó con el mismo procedimiento que el ESO descrito en el punto anterior. Se obtuvieron en todos los casos 50 g de AESO.

Maleinización: 50 g de AESO se calentaron en balón de 3 vías hasta 60 °C con el agregado del 0.05% de hidroquinona, y se adicionaron 12,25 g de AM en relación molar AESO:AM igual a 1:3. (Lu et al, 2005). El balón fue purgado con N₂ para desplazar el aire, y toda la reacción se desarrolló en atmósfera inerte. Luego de alcanzada la disolución total del AM se elevó la temperatura de trabajo hasta 85 °C y se mantuvo entre 85 y 87 °C para evitar la sublimación del AM. La reacción se desarrolló con agitación mecánica. El seguimiento de la reacción se realizó mediante el control del IA del producto, hasta alcanzar un valor constante, lo que determinó el punto final de la reacción. El MAESO obtenido se evaluó por FI-TR y RMN ¹H tal como en los procedimientos anteriormente descritos.

2.2.2.3 Condiciones experimentales de Epoxidación/Acrilación/Maleinización

Tabla 2.3: Condiciones experimentales para la vía de reacción 2, Epoxidación/Acrilación/Maleinización
(presión=1 atm, Agitación Mecánica, atmósfera epoxidación: aire, atmósfera acrilación: aire, atmosfera maleinización: N₂)

	Variable Optimizada	C=C/CH₂O₂/H₂O₂	ESO/C₃H₄O₂	AESO/C₄H₂O₃	T °C	Tpo h	Inhibidor	Producto
Epoxidaciones	Relación Molar	1/1,27/1,9			55	7		ESO 1
	C=C/CH ₂ O ₂ /H ₂ O ₂	1/1/1,9						ESO 2
		1/0,56/1,9						ESO 3
Acrilaciones	Relación Molar ESO/C ₃ H ₄ O ₂	1/1,27/1,9			95	7	HQ 0,05%	AESO 1
		1/1/1,9	1/10					AESO 2
		1/0,56/1,9						AESO 3
		1/1,27/1,9	1/20					AESO 4
Maleinizaciones	-	1/1,27/1,9			85	6	HQ 0,05%	MAESO 1
		1/1/1,9	1/10	1/3				MAESO 2
		1/0,56/1,9						MAESO 3

2.2.2.4 Equipos

Los equipos utilizados para el desarrollo de esta reacción son los mismos que los utilizados para el desarrollo de la reacción de hidroxilación/maleinización, por lo cual fueron descritos en el punto 2.2.2.4.

2.2.2.5 Copolimerización y Curado

El macromonómero MAESO optimizado se disolvió en St en una proporción de 67:33 p/p. Al igual que en la reacción de hidroxilación/maleinización, el St actúa como disolvente e interviene como agente entrecruzante. Se utilizó además como catalizador 1,5% de MEK y como iniciador 0,8% de una solución al 2,5% de OCo. El MAESO se mezcló en agitador magnético a bajas revoluciones con estireno y con OCo, cuando la mezcla estuvo homogénea se realizaron 2 minutos de vacío durante la agitación. Luego se agregó MEK y se conectó el recipiente de mezcla a la bomba de vacío durante 5 minutos bajo agitación constante, hasta mezcla completa (figura 2.15).

Se trasvasó la mezcla a moldes de silicona con las formas de probetas estandarizadas (figura 2.16). Los moldes se llevaron a mesa vibradora durante 5 minutos para eliminar burbujas que pudieran quedar atrapadas. Luego de esto, las resinas fueron llevadas a estufa de secado, con una rampa de temperatura de 1 °C/min desde temperatura ambiente hasta 100 °C, y se mantuvieron a 100 °C durante 2,0 h hasta alcanzar un curado adecuado. Después fueron poscuradas a 130 °C por 2,0 h.

Los ensayos se realizaron utilizando la resina MAESO pura o mezclada en diferentes proporciones con resinas PI comerciales, tal como se indica en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 - Formulaciones para el curado de materiales

Materiales	PI		MAESO	
	100%	100%	50%	25%
MAESO	-	94,8	47,45	24,07
Resina PI I	46,77	-	23,42	35,04
Resina PI II	5,35	-	2,68	4,01
Resina PI III	42,76	-	21,41	32,05
Metilmetacrilato	2,40	2,40	2,40	2,40
Protector de UV	0,42	0,42	0,42	0,42
OCo	0,80	0,80	0,80	0,80
MEK	1,50	1,50	1,50	1,50
Total	100	100	100	100

2.3-Propiedades mecánicas

2.3.1 Preparación de probetas

2.3.1.1 Ensayo de Flexión en 3 puntos

Las probetas para el ensayo de flexión en 3 puntos y la metodología de ensayo se realizaron según la norma ASTM D790. Para realizar las probetas, se generaron moldes de silicona con depresiones de 127mm x 12,7mm x 3,6mm (figura 2.18).

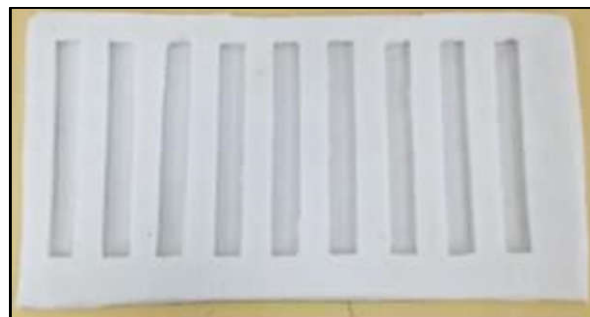


Figura 2.18 - Molde de Silicona para probetas de Flexión según ASTM D790

Los moldes se llenaron por colado y se llevaron a plataforma vibratoria para eliminar burbujas de aire por 5 min. Tal como se describió anteriormente, las probetas se llevaron a estufa para curado y poscurado. Se obtuvieron probetas del tipo de las que se muestran en la figura 2.19



Figura 2.19 - probetas para Flexión en 3 puntos según ASTM D790

Las probetas obtenidas se pulieron con lija orbital n° 400, se lavaron con una solución de agua/etanol (70:30) para eliminar restos de polvo y se secaron con paño limpio. Los ensayos de flexión en 3 puntos se realizaron con un equipo de ensayos universales marca Shimadzu AGS-X con celda de carga de 20 kN perteneciente al Laboratorio de Ensayos de materiales poliméricos (LEMP) de la UTN - Facultad Regional San Francisco (figura 2.20).

Las mediciones de flexión en 3 puntos se realizaron a una velocidad de desplazamiento de 10 mm/min, con una separación entre rodillos de 60 mm. Los gráficos y resultados fueron procesados y analizados automáticamente por el software Trapezium X[®], versión 1.4.5, perteneciente a Shimadzu Corporation (2007-2016), instalado en el controlador del equipo de ensayos universales.



Figura 2.20 - Equipo de ensayos Universales Shimadzu AGS-X

2.3.1.2 Ensayo de impacto Charpy

Las probetas para los ensayos de impacto se realizaron mediante colado directo en moldes de silicona con depresiones de 100 mm² de área por 55 mm de largo, con un entalle central en una cara de 2 mm de profundidad con laterales a 45° (Figura 2.21). Se realizaron 5 probetas de cada material. Las probetas obtenidas se pulieron con lija orbital N° 400 por la cara opuesta al entalle y se limpiaron con solución etanólica para eliminar restos de polvo. El procedimiento de ensayo se realizó bajo las especificaciones de la norma ASTM D 6110 / ISO 179.



Figura 2.21 - Molde de Silicona para probetas Charpy según ISO 179

El equipo utilizado es un péndulo Charpy marca Tinius Olsen IT-504, con una capacidad pendular de entre 2 y 50 Joule. La captación y análisis de datos se realizó mediante el software Horizon[®] de la compañía Tinius Olsen, incorporado en el controlador del equipo (figura 2.22). Se encuentra ubicado en el Laboratorio de Ensayos de materiales poliméricos (LEMP) de la UTN - Facultad Regional San Francisco.

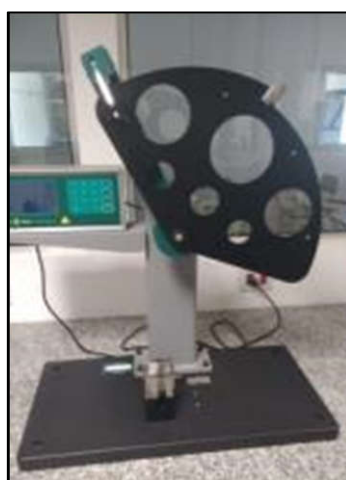


Figura 2.22 - Péndulo Charpy, Tinius Olsen IT-504

2.3.1.3 Ensayo de Dureza Shore D

En el presente estudio se seleccionaron ensayos de dureza Shore-D, de acuerdo al tipo de material y al rango de dureza de los polímeros estudiados. Se utilizó para esta medición un durómetro mecánico Rholl compuesto por un dispositivo con cabezal de medición y un reloj antideslumbrante de 360°, con una precisión de lectura de 0,5 unidades de dureza; en concordancia con las normas DIN 53505, ISO 868, ISO 7619 y ASTM D 2240. El equipo pertenece al Laboratorio de Ensayos de materiales poliméricos (LEMP) de la UTN - Facultad Regional San Francisco (figura 2.23).



Figura 2.23 - Durómetro Mecánico Shore D Rholl.

Las probetas utilizadas para las mediciones de dureza, consistieron en prismas cuadrangulares de 10 x 10 x 3mm, que fueron obtenidas por colado en moldes de silicona, y luego pulidas con lija orbital n° 400, finalmente se lavaron con una solución de agua/etanol (70:30) para eliminar restos de polvo y se secaron con paño limpio. Probetas idénticas y obtenidas simultáneamente, se sometieron a ensayos de degradación previo a una nueva medición de dureza (2.4.1).

2.3.1.4 Análisis Termo gravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los materiales obtenidos se analizó en un equipo detector Shimadzu DTG-60 perteneciente a la FCQ de la UNC. El ensayo se realizó en atmósfera de N₂, utilizando aire como gas de purga a un caudal de 60 mL/min y una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C. Se utilizaron muestras de entre 6 y 12 mg, colocadas en crisoles de aluminio.

Las muestras se obtuvieron desde probetas curadas en las condiciones planteadas en 2.2.1.5 y 2.2.2.5, pulverizándolas con una escofina de acero plana de mordida fina. El polvo de las diferentes muestras se recogió en tubos eppendorf, se pesó y conservó en desecador a temperatura ambiente hasta el momento del análisis. Se analizaron mediante esta técnica muestras de resina PI, HMSO y MAESO.

2.4-Biodegradación

2.4.1 Preparación de Probetas

El estudio de biodegradación de los materiales se desarrolló sobre muestras de PI, HMSO y MAESO obtenidos mediante los procedimientos descritos en 2.2.1 y 2.2.2, copolimerizados y curados según las condiciones planteadas para cada caso. A partir de los materiales curados se generaron probetas de 100 mm² y 3 mm de espesor que se pulieron con lija orbital n° 400 para eliminar imperfecciones. Las probetas obtenidas se lavaron con una solución de etanol:agua (50:50) v/v, se secaron en estufa hasta peso constante. Las muestras se esterilizaron en seco durante 6,0 h a 120 °C.

2.4.2 Materiales

Se utilizaron peptona de carne, extracto de malta y agar de laboratorios Britania, glucosa anhidra 99,5% p/p, glicerol 99,9% p/p, fosfato de potasio (KH₂PO₄), hidrogeno fosfato de di potasio (K₂HPO₄), nitrato de amonio (NH₄NO₃), sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO₄.7H₂O), sulfato de zinc heptahidratado (ZnSO₄.7H₂O), sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O), sulfato de hierro heptahidratado (FeSO₄.7H₂O), y sulfato de manganeso monohidratado (MnSO₄.H₂O) de Cicarelli. Etanol 96% v/v de Biopack.

2.4.3 Parámetros de reacción

2.4.3.1. Hidrólisis microbiana

Para el estudio de la degradación por hidrólisis microbiana se emplearon cepas de *Aspergillus niger* (ATCC 16404) y *Alternaria alternata* (LMFIQ058) provistas por Ceprococ y FIQ-UNL respectivamente, conservadas en tubos con agar extracto de malta (MEA) en forma de pico de flauta, cubriendo el micelio con glicerol.

Las cepas fueron reactivadas para ser utilizadas, mediante tres siembras consecutivas en forma de estría con ansa en MEA pico de flauta, se incubaron a 30 °C

durante 96,0 h entre los repiques (figura 2.24). El MEA está compuesto de la siguiente manera: peptona de carne 1000 mg/L, extracto de malta 20000 mg/L, glucosa 20000 mg/L, agar 20000 mg/L y agua.

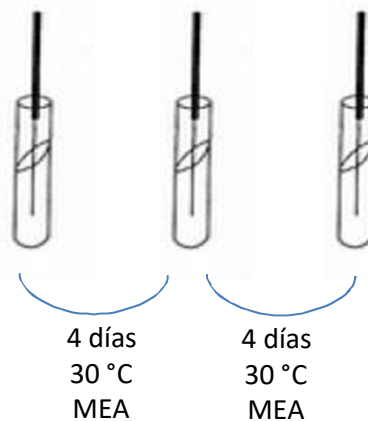


Figura 2.24 - Esquema de reactivación de Hongos conservados.

Los microorganismos reactivados fueron utilizados para la preparación de inóculos en extracto de malta líquido (ME). Para esto se sembró con ansa ojal desde el último repique conservado, en un tubo con ME. El tubo se agitó en vortex y de allí se sembró con 1 mL de la solución en un tubo con 9 mL de ME. Este tubo se incubó durante 4 días a 30 °C y luego de esto, se volcó el tubo completo a un frasco con 90 mL de ME. Esta solución de microorganismos es el inóculo con el que se sembraron los ensayos (figura 2.25). El ME está compuesto de la siguiente manera: peptona de carne 1000 mg/L, extracto de malta 20.000 mg/l, glucosa 20.000 mg/L, y agua.

Los inóculos se sembraron al 5% v/v con micropipeta en frascos que contenían la probeta estéril, con 20 mL de caldo basal. Por cada material y por cada tipo de microorganismo se prepararon 7 frascos con muestras inoculadas y 14 blancos. Esto genera un total de 28 frascos con inóculo de *A. niger* y 28 con *A. alternata*.

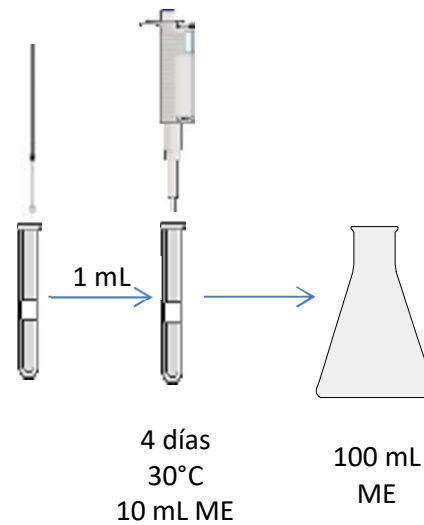


Figura 2.25 - Esquema de procedimiento de preparación de inóculo.

Se prepararon además 9 tubos de cultivo con 25 mL de caldo basal inoculado al 5% v/v por cada uno de los microorganismos, para degradar probetas destinadas a los ensayos de flexión en 3 puntos luego de la etapa de degradación. La composición del caldo basal se lista en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. - Composición de Caldo Basal

COMPONENTE	CANTIDAD
K_2HPO_4	7000 mg/L
KH_2PO_4	2000 mg/L
NH_4NO_3	1000 mg/L
Glucosa	3000 mg/L
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	100 mg/L
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1 mg/L
$CuSO_4 \cdot 7H_2O$	0,1 mg/L
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10 mg/L
$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	2 mg/L

Todos los frascos se incubaron durante 240 días en estufa de cultivo a 30 °C. Se extrajeron muestras a los 5, 10, 30, 60, 90, 180 y 240 días. El monitoreo de la degradación se realizó mediante el seguimiento de la pérdida de peso de los materiales y del crecimiento de biomasa húmeda y seca.

Para la medición de pérdida de peso, los materiales fueron lavados con solución etanol:agua (1:1) con el fin de remover de la superficie productos de degradación, enzimas, sales o impurezas, y secados a estufa a 105 °C hasta peso constante. La pérdida de peso se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Pérdida de peso (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

donde A y B son la masa inicial y la masa final de la muestra, respectivamente (Azevedo et al, 2005).

Para los ensayos de crecimiento de biomasa, se filtró el contenido del frasco con filtro de seda enjuagando el frasco de cultivo y lavando la muestra sobre el mismo con agua destilada. El líquido obtenido se filtró nuevamente utilizando membrana de nitrato de celulosa Microclar, de diámetro de poro 0,45 µm en un filtro de vacío. Las membranas y la tela de seda se pesaron antes y después del filtrado para registro del crecimiento biomasa húmeda. Luego se secaron en estufa a 105 °C durante 24,0 h y se registró el peso de la biomasa seca.

2.4.3.2. Hidrólisis Química

El estudio de hidrólisis química se desarrolló en frascos de cultivo que contenían agua destilada estéril. Se incubaron 3 frascos en los que se colocaron 7 muestras en cada uno. Los frascos se incubaron a 30 °C durante 240 días. Se extrajeron muestras de cada frasco a los 5, 10, 30, 60, 90, 180 y 240 días. Las muestras extraídas se limpiaron con solución etanol:agua (1:1) y se secaron en estufa a 105 °C hasta peso constante. Se realizó el registro de pérdida de peso según la ecuación 2.5.

Para los ensayos de hidrólisis química y microbiana, las muestras fueron identificadas y marcadas previo al ensayo. Las muestras destinadas a la extracción final (240 días) se realizaron por triplicado. Se controló además el nivel de humedad absoluta constante del 28% en las estufas, y se controló el nivel de evaporación de los frascos de cultivo, manteniendo en ellos la concentración constante mediante el agregado de agua estéril.

2.4.4 Equipos

Para realizar en ensayo de degradación se utilizaron estufas de cultivo independientes con control automático de temperatura, una para cada microorganismo de manera de evitar la contaminación cruzada entre las cepas. Se utilizó además una cabina de seguridad de flujo laminar para la realización de las siembras y extracción de muestras.

Para las siembras se utilizaron ansas de punta y ojal, micropipetas automáticas, material de vidrio y pinzas de acero inoxidable. Todo el material se esterilizó en seco a 160 °C durante 2,0 h, o en autoclave a 121 °C durante 15 min, según corresponda. El filtrado se realizó utilizando un filtro de vidrio conectado a una bomba de vacío

2.5 Bibliografía:

Azevedo, H. S., & Reis, R. L. (2005). Understanding Enzymatic Degradation of Biodegradable Polymers and Strategies to Control Their Degradation Rate. In *Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine* . 177–202.

Beltran Rico, A & Marcilla Gomis, M.2012 (2012) Tecnología de Polímeros. Ed Publicacions Universitat Alacant, España. ISBN 978-84-9717-232-5

Gonzales Arias, Ay Palazon, A. C. A., (1973) , Ensayos Industriales. Ediciones Litenia

Hatakeyama, T & Quinn, F. X. (1995). *Thermal analysis: fundamentals and applications*

to polymer science. National Institute of Materials and Chemical Research, Ibaraki, Japan, p. 38.

Ipohorski, M., & Bozzano, P. B. (2013). Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, 63(3), 43–53.

Lozano, V., Yañez, M. J., & Morales, A. (2014). *Principios y práctica de la microscopía electrónica*. V. Lozano, Ed. (1st ed.). Bahía Blanca.

Lu, J., Khot, S., & Wool, R. P. (2005). New sheet molding compound resins from soybean oil . I . *Synthesis and characterization*, 46, 71–80.

Seymour, R. .& Carraher, (2009) *Introducción a la química de los polímeros*, 1 ed. Ed Reverté ISBN 10-8429179267

Troxell G, Davis, Davis; H & Wiskocil, C (1964) *Testing and inspection of engineering materials*. Cecsa (Compania Editorial Continental)

3- RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos de las diferentes experiencias realizadas en las cuales se variaron las condiciones de reacción y el estudio de los macromonómeros obtenidos mediante las diferentes técnicas para caracterizar los productos generados, tanto en relación a su estructura como a sus características mecánicas y degradación. Para analizar en detalle los productos obtenidos y entender su síntesis es preciso profundizar en los mecanismos que influyen en el desarrollo de la reacción. Es por esto que este capítulo se divide en 3 secciones, en concordancia con los objetivos específicos (OE) planteados en esta Tesis:

- I) El SO y sus productos modificados, mecanismos y generalidades, optimización de variables y caracterización estructural de los productos obtenidos (OE i y ii)
- II) Propiedades térmicas y mecánicas de materiales entrecruzados (OE iii y iv)
- III) Biodegradación de materiales entrecruzados (OE v).

Resultados y Discusiones, Sección I

El SO y sus productos modificados, mecanismos y generalidades, optimización de variables y caracterización estructural de los productos obtenidos.

3.1. Uso del SO modificado como reemplazo de resinas poliéster

El SO, por sus particulares características, ha sido estudiado desde hace años por diversos autores. Sin embargo, sus aplicaciones en el ámbito de los termorrígidos, se ven limitadas hacia la industria de los recubrimientos y del poliuretano. En la mayoría de los trabajos publicados, se reporta el estudio y uso del ESO para la generación de compuestos termorrígidos. En este sentido, España (2012) estudió las propiedades de copolímeros de ESO/AM como sustituyente de resinas epoxi y Öztürk (2007) obtuvo copolímeros termorrígidos de ESO comercial con una mezcla de AM/St con buenas propiedades mecánicas, alcanzando un brusco incremento del módulo cuando el curado se da por encima de 190 °C (España et al., 2012; Öztürk et al., 2007). Haq (2008) realizó una sustitución parcial de poliéster insaturado con ESO comercial, para generar materiales reforzados con fibra de caña y nanoarcillas con propiedades mecánicas mejoradas, mientras que Akesson (2008) estudió esta misma sustitución pero utilizando AESO comercial en la impregnación de compuestos moldeados en láminas (Akesson et al, 2009; Haq et al, 2008). Wu (2017) utilizó AESO comercial como reemplazo de estireno en resinas poliéster insaturadas en compuestos reforzados con fibra de vidrio, obteniendo mejoras en la flexibilidad resistencia a la tensión (Wu et al., 2017).

Otros investigadores reportaron la producción de copolímeros derivados de SO por diferentes vías de síntesis. Entre ellos, Eren (2002) evaluó las condiciones de reacción entre SO y AM vía ene reacción para la generación de SO maleinizado (SOMA), Sakina (2014) y Jasinska (2010) estudiaron la copolimerización de HSO y del AM con aceite de semilla de algodón y con diversos comonomeros; obteniendo con St propiedades mecánicas mejoradas (Eren et al., 2002; Jasinska et al., 2010; Sakina et al., 2014). Por otro lado, Costa (2016) evaluó las propiedades termomecánicas de una resina del tipo poliéster basada en la reacción de SO y aceite de coco con AM, vía policondensación con propilenglicol, y copolimerizada con St (Costa et al., 2016).

Can (2000) estudió la generación de termorrígidos basados en la maleinización de monoglicéridos de SO copolimerizados con St para ser aplicados en resinas de moldeo (Can et al., 2006).

Lu, (2005; 2007) estudio la optimización de copolímeros de HMSO y MAESO con St para optimizar la producción de compuestos moldeados en láminas, evaluando la viscosidad y el efecto del comonomero en la relación estructura propiedades, y evaluaron el efecto del MgO como agente viscosante. Los prepolímeros fueron obtenidos por ataque a las insaturaciones del SO (Lu et al., 2005; Lu et al., 2007).

Xu (2018) preparó poliésteres derivados de monoglicéridos de SO por polimerización con dietanolamina y diferentes diácidos para reemplazo de resinas epoxi. Kalita (2018) logró generar diversos polivinilésteres basados en diferentes aceites vegetales, entre ellos el de soja, por vía policondensación, para ser aplicados en recubrimientos y películas termoendurecibles (Kalita et al., 2018; Xu et al., 2018).

Cabe destacar que no se encontraron antecedentes en cuanto a la modificación de SO de origen industrial. Por otro lado, los autores que trabajaron en la optimización de las variables de reacción, no estudiaron la evolución completa de las reacciones desarrollando un protocolo a partir de SO industrial. El estudio del protocolo de reacción de las vías completas de modificación del SO, permitiría predecir las variables que inciden en el manejo de las propiedades mecánicas de los productos obtenidos y su degradación. Estos aportes, son los que se procurarán profundizar en este capítulo.

3.2- Modificación del SO

3.2.1 Generalidades

La estructura molecular del SO, presenta disponibilidad de sitios potencialmente reactivos que permiten la polimerización directa, haciendo uso de los estos grupos naturales de la molécula o por medio de reacciones que modifican la estructura química de la misma, introduciendo grupos funcionales que cambian la

reactividad del macromonómero que participa en la generación de polímeros. Es así que mediante diversas vías de reacción, las estructuras moleculares obtenidas sirven de base para la generación de polímeros entrecruzados con variadas aplicaciones (figura 3.1).

Como se planteó en los objetivos (1.5) del presente trabajo, se estudiaron las modificaciones químicas del SO que generaran prepolímeros del tipo poliéster, que pudiesen dar origen, por una vía posterior de polimerización a copolímeros entrecruzados con St.

Además, se buscó que las propiedades mecánicas de estos polímeros, se asocien a la de los poliésteres insaturados comerciales, con el objeto de reemplazarlos total o parcialmente en algunas aplicaciones y mejorando las condiciones de descarte.

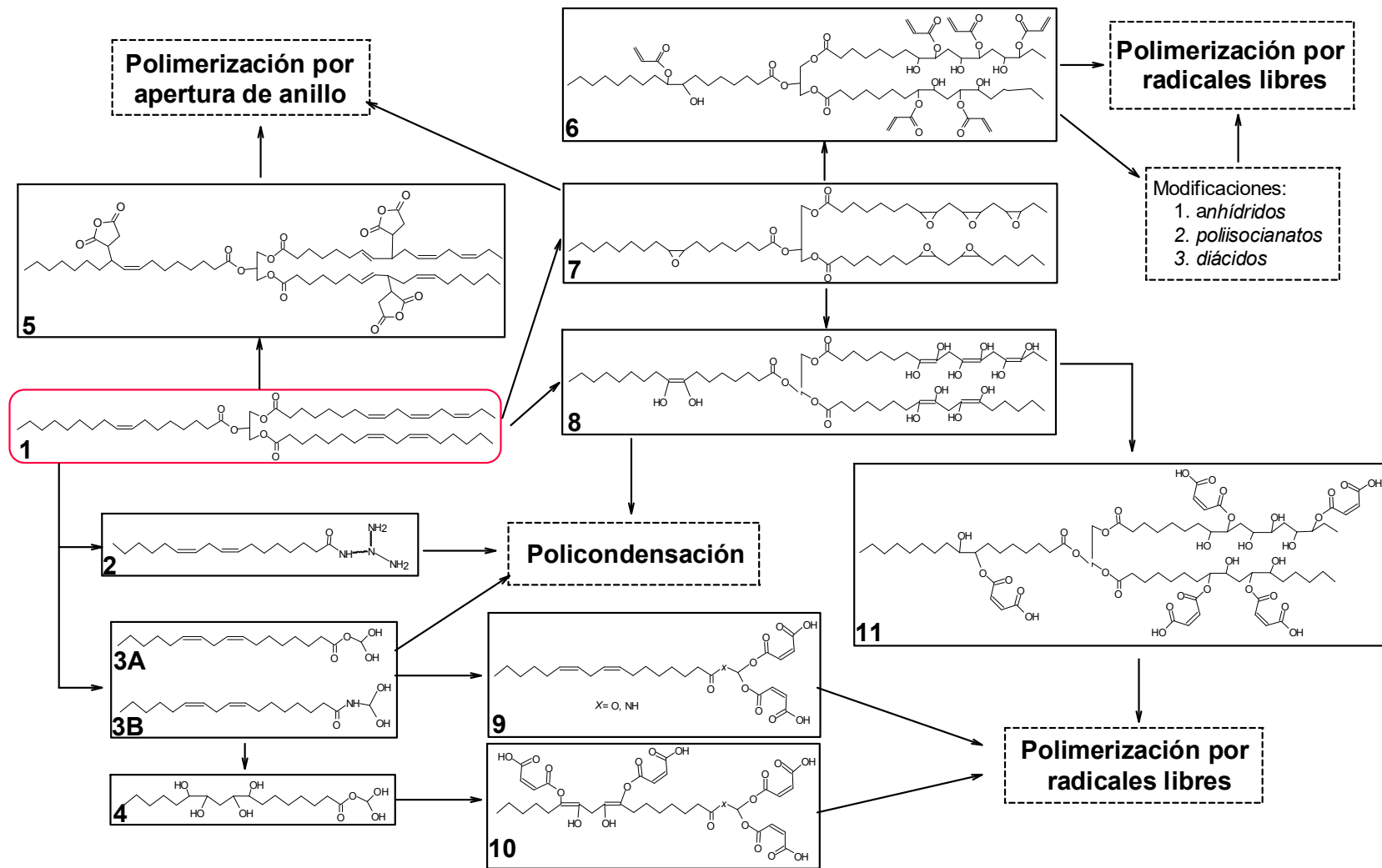


Figura 3.1 – Vías químicas de obtención de polímeros a partir de TG

(Richard Wool, 2005)

El alto contenido en insaturaciones del SO sugiere un gran potencial para polimerizar, pero la disposición de estas en la estructura de la molécula, hace que no sean lo suficientemente reactivas como para lograr una reacción de polimerización directa eficiente, excepto por medio de una vía de polimerización catiónica. Por este motivo es que se están realizando gran cantidad de estudios en cuanto a las modificaciones de estos grupos funcionales presentes naturalmente en el SO, que podrían mejorar la polimerización posterior para la producción de sólidos (Lligadas I Puig, 2006). Estas modificaciones son:

- a) Introducción de grupos reactivos en las insaturaciones de las cadenas alifáticas que exhiban alta aptitud para polimerizar (figura 3.2 A)
- b) Reducción de los triglicéridos a monoglicéridos mediante la reacción de glicerólisis. (figura 3.2 B)

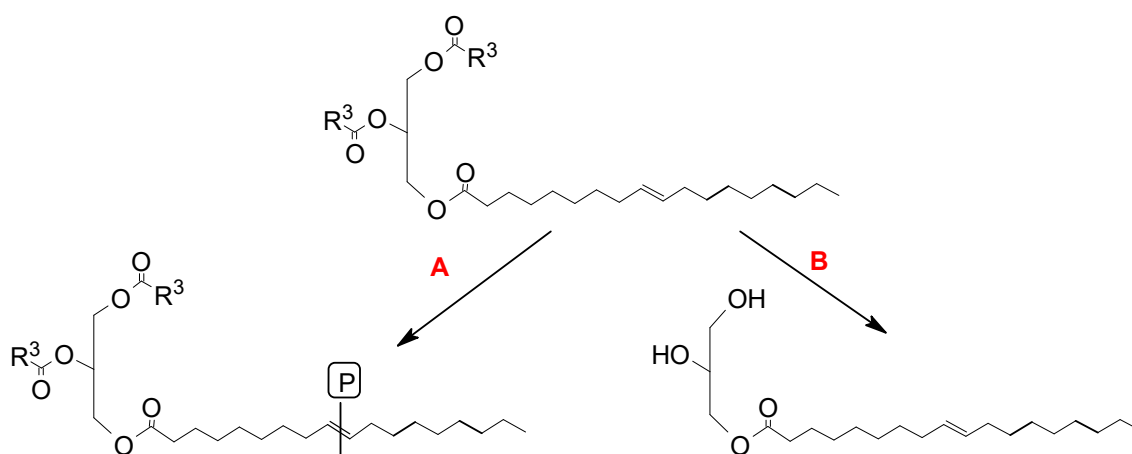


Figura 3.2 - Vías de modificación de TG por A) Introducción de grupos reactivos, B) glicerólisis

(Lligadas G, 2006)

La introducción de grupos funcionales a la molécula de TG (A) involucra diversos tipos de reacciones, cuyos productos y aplicaciones han sido abordados por diversos autores (Armylisas et al, 2017). Utilizando los dobles enlaces como sitio

reactivo natural del TG, es posible la conversión de los mismos en grupos epóxidos o la introducción de grupos hidroxilos. Estas transformaciones dotan al TG con la capacidad de reaccionar vía apertura de anillos o polimerizar por policondensación. Es posible además, adicionar grupos vinílicos como acrilatos o maleatos, que permiten copolimerizar estos monómeros generados con diluyentes reactivos y entrecruzar vía polimerización por radicales libres (Wool, 2005).

La segunda vía de modificación (B), consiste en generar monoglicéridos a partir de la glicerólisis del aceite o mediante reacciones de amidación (Agach et al, 2012; Echeverri et al, 2013; Valerio et al, 2015). Los monoglicéridos obtenidos pueden ser usados como recubrimientos junto a resinas alquídicas, principalmente debido a su bajo costo y versatilidad. Los dobles enlaces que permanecen en el monoglicérido, tienden a reaccionar con la superficie para formar el recubrimiento, sin embargo, puede también ser utilizado junto a un comonómero para generar reacciones de policondensación (Wool, 2005).

Los compuestos obtenidos por incorporación de grupos funcionales a la molécula de SO, han demostrado ser candidatos prometedores para ser utilizados en la generación de materiales compuestos, y en el campo de ingeniería de plásticos. Estos macromonómeros, cuando son usados como componentes mayoritarios en resinas de moldeo y en compuestos reforzados con fibras, muestran propiedades comparables a los polímeros tradicionales. (Richard Wool, 2005)

Este trabajo centró sus esfuerzos en la modificación de grupos funcionales del SO mediante la incorporación de enlaces vinílicos, provenientes de grupos acrilatos y maleatos, y el estudio de sus características estructurales y propiedades mecánicas y térmicas.

Las modificaciones que se realizaron sobre la molécula de TG, se centraron en el ataque de los dobles enlaces presentes en la molécula de SO, con el propósito de introducir grupos reactivos que estén disponibles para una polimerización. Se realizó una etapa intermedia en la cual se optimizó la inclusión de grupos -OH en el SO que permitieran la incorporación de grupos polimerizables en una etapa posterior.

La figura 3.3 muestra las vías de reacción que se estudiaron a partir de la molécula de SO. La vía de reacción 1, involucró la modificación de los dobles enlaces por un mecanismo de hidroxilación con generación y apertura de anillos oxiranos sobre las insaturaciones. Estos grupos hidroxilos fueron luego esterificados con AM, para generar HMSO. La vía de reacción 2, incorporó una molécula de AA a partir de su esterificación mediante la reacción con los grupos oxiranos. Posteriormente, se hizo reaccionar los grupos hidroxilos de AESO para obtener así un macromonómero acrilado y maleinizado (MAESO).

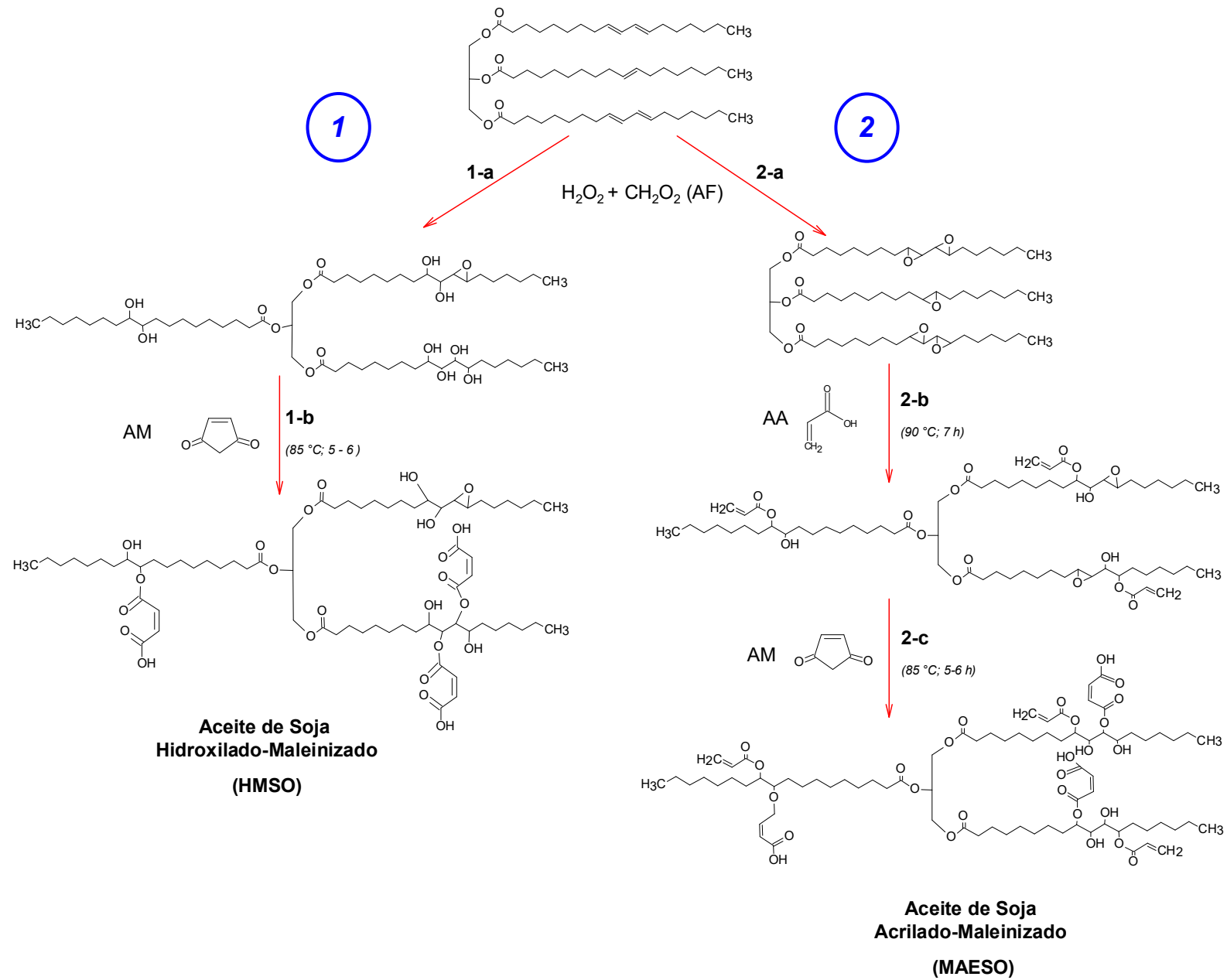


Figura 3.3 – Modificación química del SO vía 1)hidroxilación-maleinización 2)acrilación-maleinización

3.2.1.1 Mecanismo de Reacción de Epoxidación y Epoxidación/Hidroxilación

La reacción de hidroxilación, es una reacción habitual en la síntesis orgánica que involucra inicialmente alquenos. El principio de esta reacción es romper el doble enlace del alqueno para dar lugar a la generación de un alcohol. Existen diversas vías para obtener este tipo de reacción, todas ellas involucran un compuesto oxidante fuerte, como ácidos o bases fuertes, oxígeno, peróxidos, etc. De la selección del agente oxidante dependerán las condiciones de la reacción y el rendimiento en la obtención del producto deseado.

La reacción de oxidación del doble enlace, puede desarrollarse con o sin rompimiento del enlace σ . La reacción sin rompimiento del enlace σ , genera epóxidos o polioles (figura 3.4)

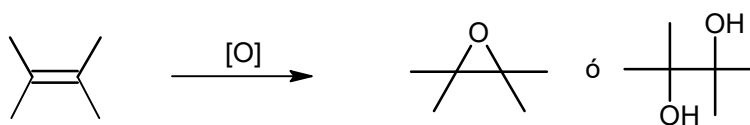


Figura 3.4 – Oxidación de alquenos sin rotura del enlace σ

El tipo de oxidante que se utiliza define no solo el producto a obtener, sino también las características de la reacción y la reactividad de los productos obtenidos. Todos los mecanismos de reacción generan mezclas de alcoholes primarios, secundarios o terciarios, excepto mediante la reacción de hidroformilación que generaría alcoholes estrictamente primarios (Ionescu et al, 2008).

En esta Tesis, la reacción de hidroxilación se desarrolló procurando lograr preponderancia de alcoholes secundarios frente a los terciarios sobre los dobles enlaces, ya que dada su mayor reactividad, podrán ser más fácilmente sustituidos en las posteriores etapas de reacción. A este fin, la mejor opción para generar la hidroxilación de ácidos grasos del TG, es por una vía de síntesis que contempla la formación de epóxidos y posterior apertura de los anillos oxiranos para generar alcoholes. Este tipo de reacción es preferida a escala industrial por su simpleza y bajo costo (Gamage et al, 2009).

La literatura en este campo utiliza dos mecanismos para la generación de alcoholes a partir de epóxidos, por uso de ácido (Li et al, 2014; Okieimen et al, 2005) y/o por uso de agua o alcohol (Syafiq et al, 2013; Firdaus, 2011). Este último involucra etapas de separación y purificación intermedias, que dificultan el proceso y su rendimiento, en particular si se piensa en la producción a gran escala (Gamage et al., 2009).

La reacción de hidroxilación directa de ácidos grasos consta de tres etapas, que ocurren en el proceso de reacción de manera simultánea. Se describirán a continuación los mecanismos que conforman las mismas.

La primera etapa de la reacción se desarrolla sobre el agente oxidante, y consiste en la transformación de ácidos carboxílicos en perácidos. Luego la formación de epóxidos se dará mediante una oxidación con estos perácidos formados, que son oxidantes relativamente fuertes, y atacan al doble enlace mediante la transferencia del oxígeno del peróxido directamente sobre el alqueno.

Existen diversos ácidos orgánicos que pueden ser seleccionados para la obtención del perácido que atacará al doble enlace, los mayormente utilizados en la literatura son ácido acético, benzoico y fórmico. La reacción inicia mediante la formación del perácido "in situ" por acción de un oxidante fuerte, como el peróxido de hidrógeno, sobre el ácido seleccionado. Esta primera etapa, se esquematiza en la figura 3.5, y corresponde a la formación in situ de ácido perfórmico.

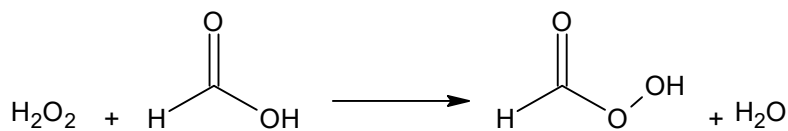


Figura 3.5 – Generación de ácido perfórmico

La formación del perácido, conduce a la reacción de Prileschajew, que involucra una adición electrofílica del oxígeno del perácido sobre el doble enlace del alqueno, este proceso genera un reordenamiento intermedio de las cargas, que dan como

producto un epóxido y un ácido carboxílico (figura 3.6). Este tipo de reacción es una “adición sin”, dado que si la epoxidación se hace a un alqueno cis o trans, se generará el oxirano respectivo. Este proceso conforma la segunda etapa de la reacción. El mecanismo de reacción de esta etapa, responde en general a una reacción de segundo orden, sin embargo Gamage reporta que, para el SO en particular, la cinética de esta reacción es de pseudo primer orden tanto para el doble enlace como para la formación del peroxiácido (Gamage et al, 2009).

La epoxidación es conducida en un sistema de dos fases, Acuoso(ácido- H_2O_2)/Orgánico(SO); sin embargo, la solución acuosa del peróxido concentrado usado para generar el ácido percarboxílico, se diluye progresivamente a medida que avanza la reacción, por lo cual, el ácido orgánico esta siempre solvatado e influirá con mayor preponderancia sobre la reacción (Campanella et al II, 2005).

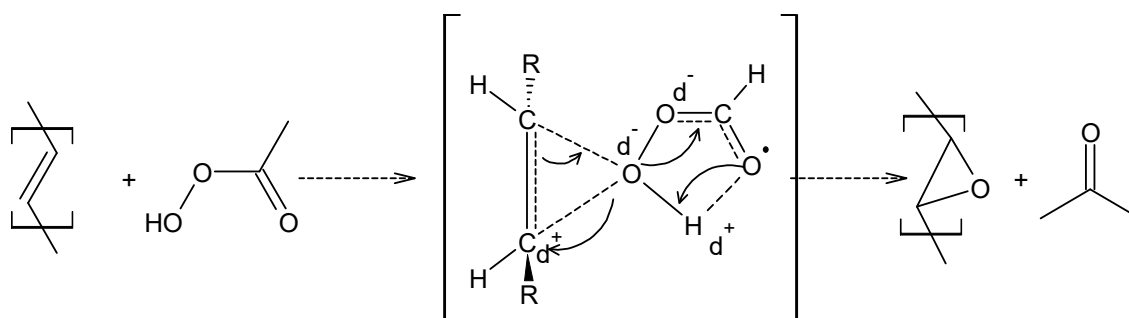


Figura 3.6 – Reacción De Prileschajew

En la tercera etapa, la protonación del epóxido en el medio ácido de la disolución, eleva la polaridad del enlace C-O y facilita el ataque nucleofílico de una molécula de agua. Por razones estéricas, este ataque se producirá únicamente por la cara opuesta, es decir en posición trans. La pérdida final de un protón genera el di alcohol correspondiente (Beyer H, 1987). La figura 3.7 muestra este mecanismo.

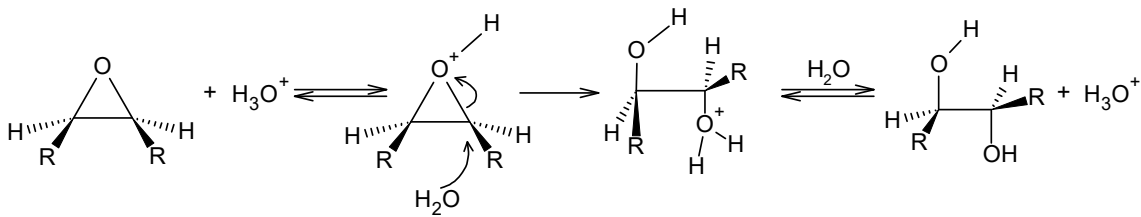


Figura 3.7 – Ataque nucleofílico del agua sobre anillo oxirano.

La literatura reporta habitualmente solo la reacción de epoxidación de Prileschajew, es decir minimizando la generación de hidroxilos por apertura del anillo oxirano. Los epóxidos generados mediante estas reacciones son adecuados para la obtención de pinturas, plastificantes, lubricantes, u otros compuestos, dado que los anillos oxiranos resultan fácilmente funcionalizables. En este sentido Kim, Manthey, Firdaus y Dinda, entre otros, utilizaron ácido acético para la obtención de epóxido (Dinda et al, 2008; Firdaus, 2011; Kim et al, 2015; Manthey, 2013). Por otro lado, Campanella y Kim, utilizaron ácido fórmico para generar epóxidos, sin embargo, entre estos últimos, los productos generados fueron posteriormente hidroxilados (Campanella et al, 2010; Kim, 2014). Lu y Okieimen utilizaron ácido fórmico para la generación de epóxidos e hidrólisis de oxiranos, en un solo paso (Lu et al, 2007; Okieimen et al, 2005).

Cuando la reacción se desarrolla en presencia de un ácido más suave, como lo es el acético, o en menores concentraciones de ácido, es posible separar estas etapas, y obtener una mayor cantidad de anillos oxiranos minimizando la hidroxilación (Zaher et al, 1990); un adecuado control de los parámetros de la reacción contribuye a este fin. Sin embargo, los epóxidos de ácidos grasos, son moléculas altamente inestables, que tienden a reaccionar con diversos compuestos que pudieran estar presentes en el medio, o reaccionar de manera lateral con los propios compuestos formados. En este punto, Campanella y Baltanás evaluaron las diversas reacciones laterales que se pueden dar entre los productos presentes a lo largo de la reacción (figura 3.8), así como la cinética involucrada en cada una de ellas (Campanella et al, 2005b).

Las reacciones de apertura de anillos más extensamente estudiadas son aquellas que involucran al ataque del ácido carboxílico hacia los oxiranos del aceite vegetal, lo que se da en fase orgánica exclusivamente. Sin embargo, bajo condiciones más prácticas, un medio polar acuoso siempre está presente, e involucra un verdadero impacto sobre la reacción, por lo que es necesario considerar el ataque por la hidrólisis de los anillos en el medio ácido solvatado, así como el ataque del peróxido de hidrógeno en el mismo medio. Este tipo de hidrólisis procede en la interfase líquido-líquido, por lo cual el grado de dispersión de la fase orgánica es altamente relevante, y en particular, cuando el pH es inferior a 3, ya que se aceleran los procesos de hidrólisis (Campanella et al, I, 2005).

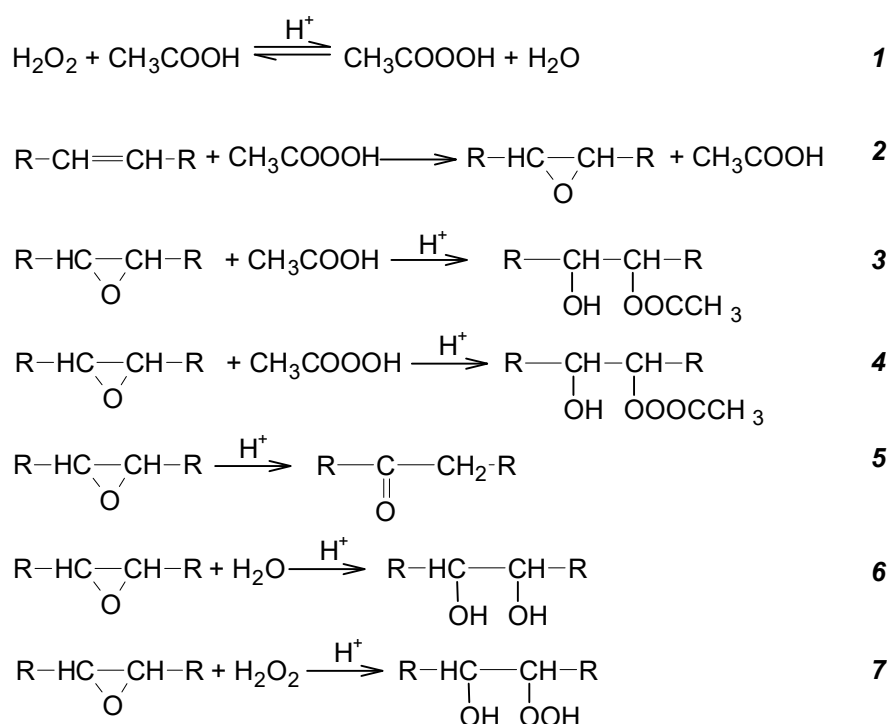


Figura 3.8. Reacciones de Epoxidación de doble enlaces y apertura de anillo en ácidos grasos en procesos convencionales de Prileschajew.

(Campanella et al, 2005b)

Respecto de la apertura del anillo oxirano por hidrólisis (reacciones 5 y 6 de la figura 3.8), la reacción muestra un período de inducción, de aproximadamente 4,0 h en condiciones moderadas de temperatura, durante el cual no se observa hidrólisis apreciable; y luego del cual, se da un punto de ruptura que permite que la reacción proceda de manera “pseudohomogénea”. Cuando la concentración de protones en el medio o la temperatura de reacción se elevan, este período de inducción disminuye, favoreciendo la hidrólisis de los anillos. Lo planteado muestra que, condiciones moderadas de reacción en cuanto a tiempos, temperaturas, y pH, favorecen la conservación de los epóxidos, minimizando las reacciones laterales. Aun así, el mecanismo de degradación por hidrólisis es despreciable frente a las condiciones de degradación promovidas por ataque de ácidos carboxílicos (Campanella et al I, 2005).

El ataque al anillo generado por acción del peróxido de hidrógeno, (reacción 7, figura 3.8), muestra un comportamiento independiente de la concentración de peróxido cuando esta es baja, reacción de orden “0”, donde la degradación depende fuertemente de la acidez del medio. Cuando la concentración de peróxido supera el 40% en peso, la reacción pasa a tener un comportamiento de orden 2, y la velocidad de hidrólisis del anillo se incrementa sustancialmente. Aun así, en los sistemas de reacción de este tipo, se procura generar condiciones estables de reacción, particularmente cuando se piensa en reacciones de escala industrial, por lo cual el agregado de peróxido de hidrógeno, debe darse de manera paulatina, por goteo o por etapas, lo que hace que la concentración de peróxido de hidrógeno en la interfase de reacción sea prácticamente inexistente, ya que, cuando este ingresa al sistema, reacciona inmediatamente con los ácidos carboxílicos para generar el ácido percarboxílico que inicia la reacción de epoxidación. Esto hace que la degradación por ataque de H_2O_2 en estas condiciones sea mínima (Campanella et al I, 2005).

La presencia de ácido y perácido (reacciones 2 y 3 de la figura 3.8) compiten por la apertura del anillo oxirano, pero existen buenas razones para asumir que el ataque por perácido se da en mucho menor proporción en el sistema de reacción. Existen dos grandes diferencias entre la reacción de producción de perácido (reacción 1, figura 3.8)

y el ataque del mismo al epóxido. Mientras que la producción de perácido es lenta, el ataque de éste sobre el doble enlace es muy rápido, por lo cual, el perácido formado es consumido inmediatamente para generar la epoxidación; esto indicaría que no existen concentraciones altas de perácido acumulada en la interfase de reacción. Por otro lado, el ácido es permanentemente regenerado, por lo que se puede especular que su concentración se mantiene aproximadamente constante en el tiempo. Lo planteado permite suponer que, aunque el perácido atacaría más eficientemente al anillo oxirano, el más importante mecanismo de degradación se desarrollaría por ataque del ácido dada su mayor concentración en el sistema de reacción (Campanella et al II, 2005).

En función de las condiciones descritas anteriormente, puede inferirse entonces que, en una reacción de epoxidación desarrollada en condiciones moderadas de temperatura y tiempo; durante la primera etapa de la reacción se favorece la epoxidación cuando la concentración de ácido es relativamente baja, ya que el principal mecanismo de degradación, se generaría por la incidencia del mismo sobre la reacción. Esta reacción de degradación impulsada por el ácido fórmico o acético (mecanismo 3), conlleva a la generación de formiatos o acetatos pendientes de la cadena del ácido graso además de la generación de hidroxilos. Por otro lado, el mecanismo de conversión de ácido en perácido, genera H_2O que puede atacar al anillo oxirano según el mecanismo planteado en 6, de la figura 3.8. Estos mecanismos se controlan con la presencia de exceso de ácido, tipo de ácido utilizado, y presencia y concentración de catalizador.

La utilización de ácido fórmico por sobre el uso de acético, al ser un ácido más fuerte, promueve estos mecanismos de reacción planteados, en particular si es utilizado en exceso, lo que otorga la posibilidad de generar hidroxilos de manera directa, controlando cuidadosamente las condiciones de la reacción. Esto es adecuado para la apertura controlada de anillos oxiranos en grupos hidroxilos, de manera de generar un balance entre la maximización de los epóxidos generados, y la maximización de apertura controlada de los mismos.

3.2.1.2 Mecanismo de acrilación

Los polímeros epoxidados-acrilados, son producidos a partir de TG epoxidados de diversos orígenes, naturales o sintéticos, como el descrito en las etapas de reacción 1 y 2 de la sección 3.2.1.1. La reacción consiste en introducir al SO grupos acrilatos mediante el uso de ácido acrílico, de manera que el ácido ataque al anillo oxirano para producir un hidroxi-éster. Dado que la reacción se da en medio ácido, el ataque del nucleófilo sobre los carbonos, ambos secundarios, debiera darse indistintamente en cualquiera de ellos (McMurray, 2008). La secuencia de reacción de apertura del epóxido en medio ácido puede observarse en la figura 3.9.

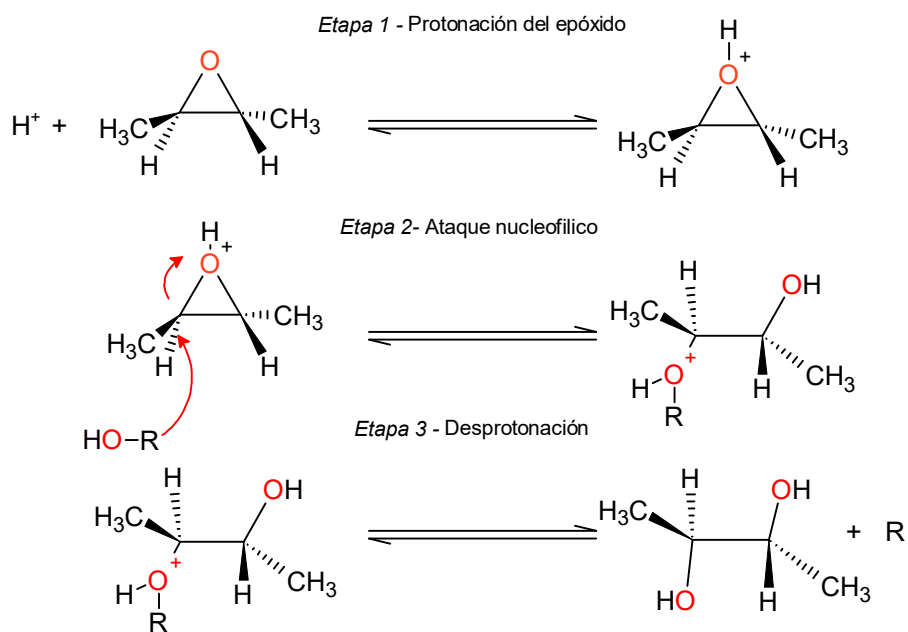


Figura 3.9 – Mecanismo de sustitución del nucleófilo sobre el anillo oxirano en medio ácido.

La reacción ocurre por un mecanismo estándar de sustitución de primer orden respecto del anillo oxirano y de segundo orden respecto del ácido carboxílico (Wool, 2005). El mecanismo indica que probablemente uno de los grupos ácidos realice el ataque nucleofílico al grupo CH_2 , mientras que el otro funcione como electrófilo, colaborado en la apertura del anillo acomplejando al oxígeno del anillo oxirano (figura 3.10). La dependencia del segundo orden de la reacción respecto de la concentración

de ácido, resulta en una tasa de conversión que disminuye rápidamente, exacerbando la dificultad de alcanzar altos rendimientos en la reacción (Wicks, 2007).

En esta reacción el ácido acrílico cataliza parcialmente la reacción, sin embargo es común catalizar externamente la reacción mediante otros catalizadores como N-N dimetilaminas, que tienden a disminuir la homopolimerización de los epóxidos (Wool, 2005).

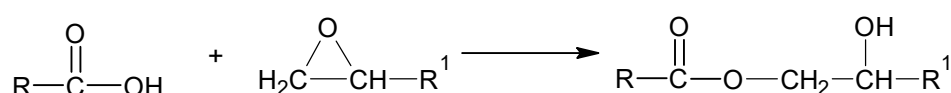


Figura 3.10– Mecanismo de acrilación de un TG epoxidado

Bassett (2016), Lu (2005) y otros autores estudiaron el proceso de acrilación de diversos aceites naturales epoxidados como el de soja, oliva, maíz, lino y otros. Los estudios se orientaron a determinar el efecto de la estructura molecular del aceite epoxidado en la viscosidad del sistema, concluyendo que los niveles de modificación química de los TG incrementan las interacciones moleculares lo cual resulta en un incremento de la viscosidad. Pudo observarse además, que las viscosidades de los TG epoxidados acrilados también aumentaron a medida que disminuye la distancia promedio del grupo acrilato desde los extremos de la cadena de ácidos grasos o a medida que aumenta la distancia del grupo acrilato desde el centro de glicerol.

Viscosidades demasiado bajas (menores a 2000 cP) o altas (mayores a 100000 cP) no resultan apropiadas para el uso en polímeros compuestos (Bassett et al 2016; Lu et al, 2005).

El desarrollo de viscosidad en este tipo de polímeros, se asocia con formaciones de “geles” insolubles, que responden a la homopolimerización incipiente y que interfieren en la utilización de estos productos para generar copolímeros de diversos tipos.

3.2.1.3 Mecanismo de Maleinización

El compuesto AM es utilizado frecuentemente en la generación de polímeros dada su alta reactividad, originada tanto por su enlace olefínico deficiente en electrones, como por la funcionalidad del anhídrido cíclico presente. Esta deficiencia electrónica lo convierte en un potente aceptor de electrones, característica particularmente importante en las reacciones de polimerización por radicales libres.

La molécula de AM participa en varios tipos de reacciones con diversos grupos funcionales como las reacciones de Diels Alders, ene reacciones, esterificaciones, reacciones nucleofílicas y de Michael, entre otras., que generan compuestos con variadas aplicaciones.

En presencia de alcoholes el AM participa en reacciones de esterificación, cuyo mecanismo puede proceder fácilmente a temperaturas moderadas, para generar ésteres mono alquílicos (figura 3.11). Los alcoholes presentes en TG modificados, resultan adecuados para la reacción de esterificación con AM, siendo necesaria una relación mínima estequiométrica equimolar de AM en relación al contenido de grupos -OH. La presencia de estos hidroxilos en las cadenas del aceite modificado, provienen de una reacción de apertura de oxiranos mediante hidroxilación o mediante acrilación. Después de la reacción de hidroxilación, los grupos -OH se encuentran en mayor proporción y con menor impedimento estérico, por lo cual la esterificación o maleinización se dará con un mejor desempeño. De manera general, la mayor reactividad del AM ocurre con los alcoholes primarios, seguidos de los alcoholes secundarios y, por último, los terciarios, debido en gran parte a factores estéricos. Los alcoholes primarios reaccionan más rápido a temperaturas más bajas, pero también son los menos estables a la hidrólisis o transesterificación, degradándose a temperaturas de 20 a 40 °C en el transcurso de varios meses (Tallon, 2016).

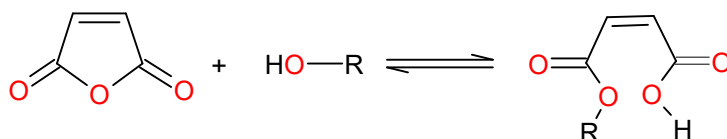


Figura 3.11 – Reacción de Esterificación de AM con alcoholes.

(Hook David K., 2016)

Larez (1989) ha demostrado una relación entre la isomerización cis-trans de los grupos maleatos, y la presencia de reacciones laterales que conducen a la ciclación de la molécula, con el consecuente consumo de grupos funcionales necesarios para la polimerización. Esta serie de estudios sobre la influencia de diversos alcoholes en la reacción de polimerización del glicol con AM, demuestra que la isomerización del maleato a fumarato promueve además el desarrollo de reacciones laterales debida a la mayor reactividad del fumarato que está menos impedido estéricamente. Estas reacciones laterales se asocian al ataque de los terminales hidroxilos sobre las insaturaciones mediante un mecanismo carbocatiónico de β -adición durante las etapas iniciales de la reacción (Larez V et al, 1989). Una vez que el mecanismo alcanza su equilibrio (figura 3.12), el carbocación se forma continuamente, lo que promueve las reacciones de gelación.

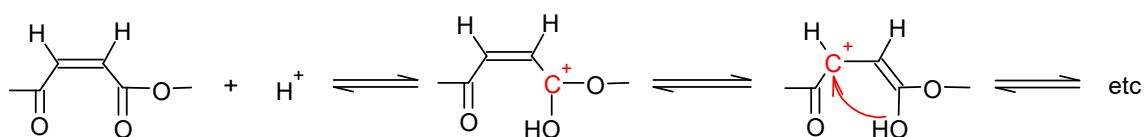


Figura 3.12 - Mecanismo de formación de Carbocación.

Larez V. Cristóbal 1989

Este proceso se ve favorecido cuando los glicoles contienen grupos voluminosos en cercanía de los hidroxilos, pero los resultados sugieren además la existencia de interacción espacial intramolecular entre grupos éster en estrecha proximidad, y particularmente cuando los glicoles contienen número par de átomos de carbono (Larez, 1991 (III); Larez et al, 1991 (IV)). Estas reacciones de gelación,

compiten con el mecanismo de esterificación que es, en comparación, un proceso bastante lento, y dan como resultados polímeros con elevada viscosidad y formación de geles que no se disuelven completamente pero se hinchan. Así mismo el proceso de isomerización, que pareciera incentivar estos mecanismos mencionados, alcanza su punto crítico cuando la temperatura es elevada, y conlleva además a reacciones de homopolimerización entre las insaturaciones de los fumaratos, lo cual en condiciones normales, consume hasta un 15% de los C=C. La tendencia para evitar este tipo de procesos es mantener la reacción por debajo de sus condiciones críticas, esto se logra utilizando temperaturas de reacción no tan elevadas, en torno a los 90 °C, y seleccionando glicoles de cadenas más largas con mayor flexibilidad, lo que llevaría a disminuir las reacciones de isomerización que a su vez inducen a las de gelación. Estos procesos si bien pueden disminuirse, no pueden evitarse completamente (Larez, 1991 (V); Larez et al, 1991 (IV)). Existen además otras reacciones que pudieran consumir dobles enlaces, como la ene-reacción entre un hidrógeno alílico del éster graso y el AM (Eren, 2003) o mediante reacción de Diels Alder sobre los H⁺ alílicos, la cual se favorece a temperaturas menores a 80 °C (Teeter, 1948).

La reacción de maleinización puede transcurrir con o sin el agregado de catalizador, debido a la débil acidez que los medio éster carboxílicos resultantes generan. Si la reacción transcurre sin catalizador, se vuelve lenta. Catalizadores ácidos inorgánicos fuertes suelen utilizarse para protonar el oxígeno carbonílico del AM, lo que promueve el ataque nucleofílico del grupo hidroxilo sobre el anillo, generando mayor eficiencia en la incorporación del medio éster maleato (Wu, 2016). Sin embargo la presencia de este tipo de catalizadores promueve el desarrollo de reacciones de polimerización indeseadas, que generan un incremento considerable de la viscosidad, y promueven la formación de geles anteriormente mencionada. Por otro lado, la separación de estos catalizadores del producto final, genera severos problemas ambientales en su disposición final. Por esta razón, el uso de catalizadores ácidos se supedita a la necesidad en las condiciones específicas de reacción o se reemplaza por el uso de otro tipo de catalizadores como las metilaminas (Lu et al, 2005). Echeverri

(2013) evaluó el proceso de maleinización en presencia o ausencia de catalizador (2-methylimidazole) mediante el seguimiento del IA, concluyendo que a temperaturas moderadas de reacción, 80-90 °C, si bien la disminución del IA respecto de temperaturas mayores resultó más lenta, los resultados fueron equivalentes (Echeverri et al, 2013).

3.2.2 Caracterización del SO

Las muestras de SO utilizadas en el presente trabajo se obtuvieron a partir del prensado directo de granos de soja, sin agregado de conservantes ni solventes. El mismo se conservó en botellas de vidrio al abrigo de la luz y en ambiente fresco. En primera instancia se determinó el contenido de ácidos grasos libres y el grado de insaturación a partir de los ensayos químicos correspondientes y cuyos resultados se muestran a continuación.

- Índice de Iodo: 145 mg I₂/100 g SO
- Índice de Acidez: 0,4536 mg KOH/g
- Insaturaciones promedio por molécula teórica: 4,6 mol C=C/mol TG
- Insaturaciones medidas por RMN ¹H: 4,4 mol C=C/mol TG
- PM Teórico: 871 g/mol
- Espectro FT-IR de referencia del compuesto puro (estándar)/FT-IR SO (figuras 3.13 y 3.14)

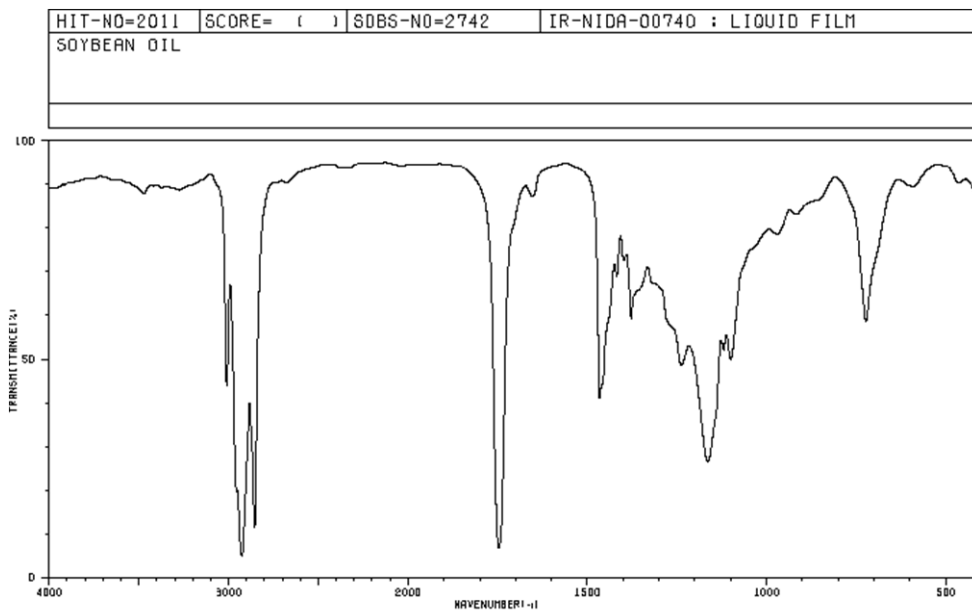


Figura 3.13: Espectro IR de SO estándar.

Spectral Database for organic compounds (SDBS)

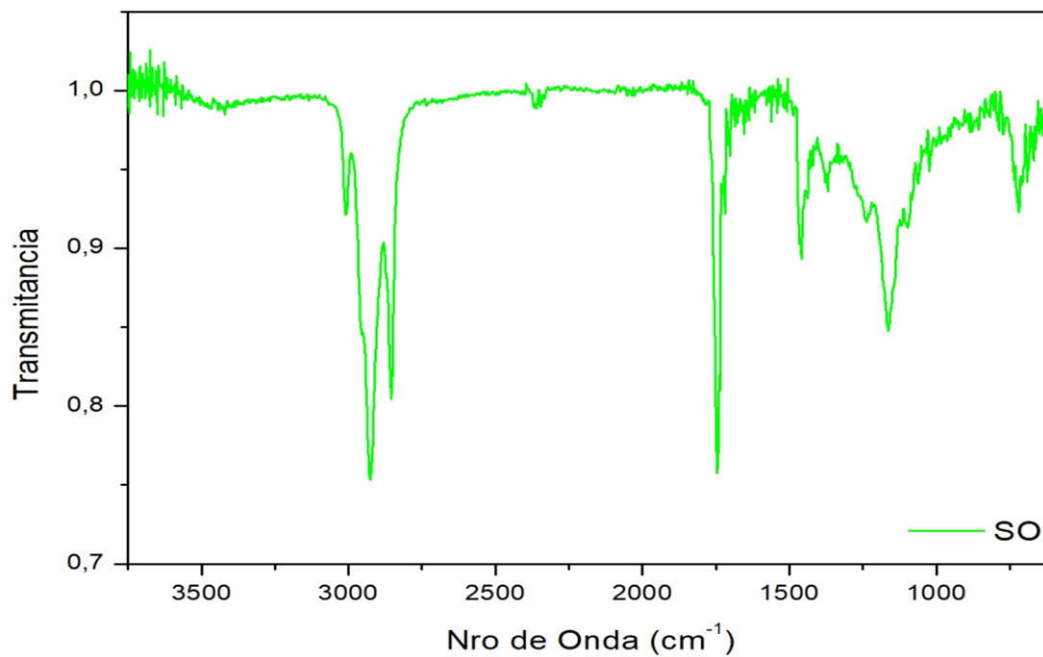


Figura 3.14: Espectro IR de SO industrial obtenido por prensado directo.

Los FT-IR obtenidos para la muestra de SO, revelan un perfil de bandas similares a las observadas en el espectro referencia, lo cual evidencia que SO industrial posee un alto grado de pureza.

El espectro FT-IR de SO posee aquellas bandas características informadas por Del Campo López (2006), tales como:

- 3010 cm^{-1} absorción de vibración por estiramiento de los enlaces carbono-hidrógeno de los -HC=CH-
- 2927 cm^{-1} absorción de vibración por estiramiento del enlace carbono-hidrógeno en -CH_3
- 2855 cm^{-1} absorción de vibración por estiramiento del enlace carbono-hidrógeno en cadenas alifáticas $\text{-CH}_2\text{-}$
- 1745 cm^{-1} absorción de vibración por estiramiento del enlace carbono-oxígeno en los grupos carbonilos de esteres alquílicos.
- 1650 cm^{-1} absorción de vibración por estiramiento carbono-carbono del grupo -HC=CH-
- 1460 cm^{-1} absorción de vibración por deformación de tijera en el plano, característica de los metilenos $\text{-CH}_2\text{-}$ y absorción de vibración por deformación anti-simétrica del metilo -CH_3 (traslape de señales)
- 1375 cm^{-1} absorción de vibración por deformación simétrica del metilo -CH_3
- 1240, 1170 y 1100 cm^{-1} absorción de vibración por estiramiento asimétrico carbono-oxígeno-carbono en ésteres
- 720 cm^{-1} absorción de vibración por deformación de oscilación en las cadenas metilénicas $\text{-(CH}_2\text{)}_n$ y absorción de vibración por deformación fuera del plano carbono-hidrógeno del grupo -HC=CH- en alquenos disustituidos

Se realizaron también espectros RMN ^1H para SO, cuyo análisis se detalla a continuación en la figura 3.15.

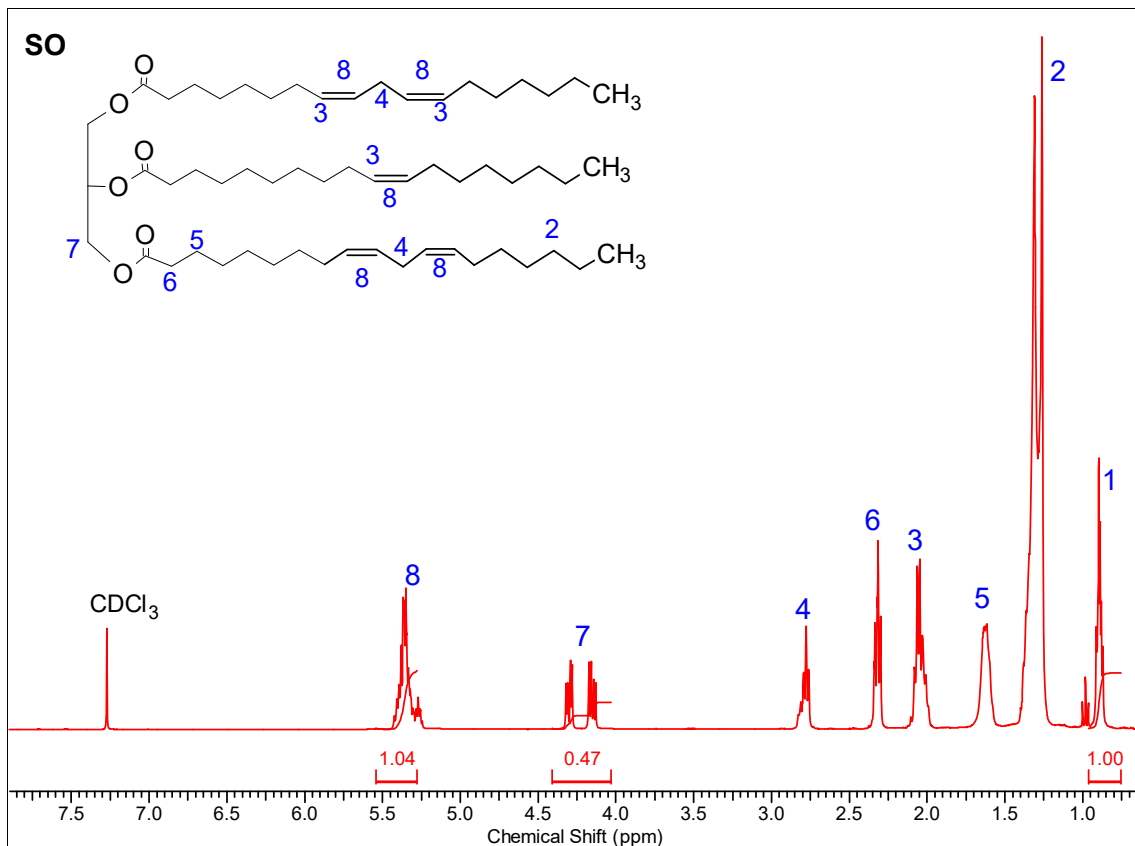


Figura 3.15: Espectro RMN ¹H de SO industrial obtenido por prensado directo (SO).

En el espectro de la molécula de SO se observan los protones de los metilos terminales de las cadenas alifáticas de los ácidos grasos esterificados (1), que pueden verse como un multiplete con desplazamiento químico a 0,88 ppm, los cuales que se eligieron como referencia interna para la integración de señales. Los grupos metilenos saturados que se encuentran a lo largo de la cadena carbonada (2), se observan entre 1,10 y 1,40 ppm también como un multiplete.

Las insaturaciones pueden identificarse mediante las señales de los H alílicos externos (3), los H alílicos internos (4) y los protones olefínicos (8). Las señales correspondientes a los protones alílicos internos presentan desplazamiento químico entre 2,00-2,30 ppm, dado que están ubicados en posición α a los carbonos con doble enlace, razón por la cual su desplazamiento se corre hacia campos magnéticos más bajos que los metilenos de los sistemas saturados. Por otro lado, los H metilénicos

ubicados entre carbonos con dobles ligaduras, o protones alílicos internos, se observan como una señal triplete a 2,76 ppm, lo que resulta de la interacción de éstos con los protones equivalentes alojados en carbonos con hibridación sp² (Saithai et al, 2013; Wang et al, 2013).

Los protones correspondientes a los hidrógenos olefínicos (8) se observan entre 5,20 y 5,50 ppm. El desplazamiento de esta señal se debe al movimiento de los electrones pi (π) que generan un campo magnético inducido que se opone al campo aplicado en la parte media del doble enlace, pero como los protones vinílicos están en la periferia de este campo, el campo inducido refuerza al campo externo, dando como resultado un efecto de protección paramagnética (Del Campo López, 2006). Estos protones forman un sistema complejo ABX₂ donde ambos tienen desplazamiento semejante y sus señales se superponen, lo que se observa como una multiplicidad en la banda (multiplete). Los protones α y β carboxílicos (6 y 5) pueden observarse, como un triplete a 2,32 ppm y como una señal simple a 1,60 ppm respectivamente. Los protones metilénicos del glicerol (7) se observan entre 4,00 y 4,50 ppm. Estos protones originan una dupla de señales dobles cuyo desplazamiento responde a la presencia de un grupo electronegativo vecino al carbono donde se alojan dichos protones. Esta señal doble en el espectro de RMN ¹H es resultado de la libertad conformacional entre los enlaces simple de carbono del glicerol.

Además, a partir de los espectros RMN ¹H se analizaron mediante el programa Mestre-C, las integrales del área bajo la curva en los picos de interés, en relación con el área de los metilenos del glicerol (4,00-4,50 ppm) tomada como referencia. A partir de la relación de áreas se pudo calcular el contenido de grupos vinilos promedio presente en la molécula de SO. La ecuación 3.1 ejemplifica el cálculo de los moles de C=C en el SO.

$$\frac{\text{Área HC=CH} / 2 \text{ H}}{\text{Área H}_2\text{C-Glicerol} / 2 \text{ H}} \times \frac{\text{mol HC=CH}}{\text{mol H}_2\text{C-Gli}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}}{\text{mol TG}} = \frac{\text{mol HC=CH}}{\text{mol TG}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Al introducir los valores de las áreas de la figura 3.14, medidas por Mestre-C en la ecuación 3.1, se tiene un valor de 4,4 mol de HC=CH/mol TG. Este valor difiere levemente de los valores teóricos informados como promedio por Bailey (1984), ya que como se mencionó oportunamente, el contenido de insaturaciones depende de varios factores relacionados con la especie, región, fecha de la siembra, clima, etc. Sin embargo, mediciones hechas sobre diversos lotes del aceite utilizado, mantienen este resultado.

3.3 Modificación del SO Vía Hidroxilación – Maleinización

3.3.1 Hidroxilación- Maleinización

Se desarrollaron numerosas reacciones con el objetivo de estudiar la influencia de diversas variables que optimizan el rendimiento para su futura aplicación a escala industrial, de las cuales se seleccionaron aquellas variables cuya influencia resulta relevante para el análisis de resultados y desarrollo de conclusiones. Las variables optimizadas se describen en la presente sección (tabla 2.1, pág. 79). Las reacciones desarrolladas constaron de 2 etapas, Epoxidación/Hidroxilación y Maleinización, separadas por un proceso de lavado y extracción intermedio. Para evaluar la influencia de las variables se tomaron muestras de los aceites cada 3 horas a lo largo de la reacciones de hidroxilación y maleinización. En la etapa de hidroxilación se estudió el efecto de cuatro parámetros durante la reacción de conversión de las insaturaciones en grupos hidroxilos: i) influencia de la presencia o no de oxígeno durante la hidroxilación, ii) influencia de la agitación, iii) temperatura de reacción y, iv) presencia de catalizador externo.

En todas las reacciones de hidroxilación la relación en moles de $C=C/CH_2O_2/H_2O_2$ se mantuvo constante e igual a 1/4/1 (Lu et al., 2005). En relación a la maleinización se emplearon las condiciones adoptadas por Lu (2005), manteniendo una relación molar de HSO/AM igual a 1/4. Estas condiciones aseguraron un exceso de

AM frente a la relación equimolar, para mejorar la incorporación de grupos maleatos a la estructura del HSO.

En la tabla 2.1 se listaron las reacciones estudiadas para la optimización del producto hidroxilado, su nomenclatura y las condiciones de reacción. El estudio de las variables se desarrolló por etapas, y la optimización de cada etapa origina los fundamentos para el análisis de la variable posterior. Se describirán a continuación, las condiciones que derivaron en la optimización de las mismas.

Es preciso destacar que las conclusiones a las que se arribó para la optimización de las variables durante la hidroxilación, se obtuvieron del análisis de las técnicas de caracterización aplicadas tanto en la etapa de hidroxilación como a la de maleinización, ya que ambas etapas están concatenadas y su análisis por separado resulta incompleto.

Se realizó el seguimiento de los grupos funcionales por FT-IR a lo largo de la reacción y por RMN ^1H para los productos finales de las mismas. Por esta razón, los resultados se describen de manera conjunta para la vía completa de reacción Hidroxilación-Maleinización, iniciando el estudio de variables con FT-IR y reforzando las conclusiones con el análisis de las gráficas RMN ^1H .

Es preciso destacar que los cálculos de relaciones de áreas, obtenidas a partir de las señales de los espectros FT-IR son relativos, por lo que las conclusiones parciales obtenidas a partir de ellos se analizaron en contexto con los resultados de otras técnicas de apoyo como IA y RMN ^1H . Es por esto que la selección definitiva de variables, se realizó tomando en cuenta la congruencia de todos los resultados obtenidos. Estas discusiones se reportan a continuación del estudio por FT-IR para su mejor comprensión.

Optimización de Variables por FT-IR

i y ii) Influencia de la atmósfera de reacción y el tipo de agitación.

El análisis de estas variables involucró el desarrollo de 4 reacciones de HSO-A a HSO-D (tabla 2.1, pág. 79). Estas reacciones se desarrollaron en las condiciones planteadas por Lu (2005); manteniendo, durante el proceso de hidroxilación, la temperatura de reacción por debajo de 40 °C en baño de agua-hielo. Nótese que el agregado de ácido fórmico se realizó directamente junto al aceite, mientras que el agregado de peróxido de hidrógeno se hizo en tres alícuotas iguales, separadas por un período de 15 min entre ellas. Las reacciones se condujeron de manera idéntica, y se extrajeron muestras cada 3,0 h para su evaluación por FT-IR. Los productos finales de las reacciones se evaluaron además por RMN ¹H.

Los resultados superpuestos y normalizados de los espectros FT-IR para los aceites hidroxilados en estas condiciones, se muestran a continuación en las figuras 3.16 a 3.18. Estos y todos los espectros FT-IR en esta Tesis se normalizaron respecto de la banda de vibración por estiramiento del C-H a 2927 cm⁻¹.

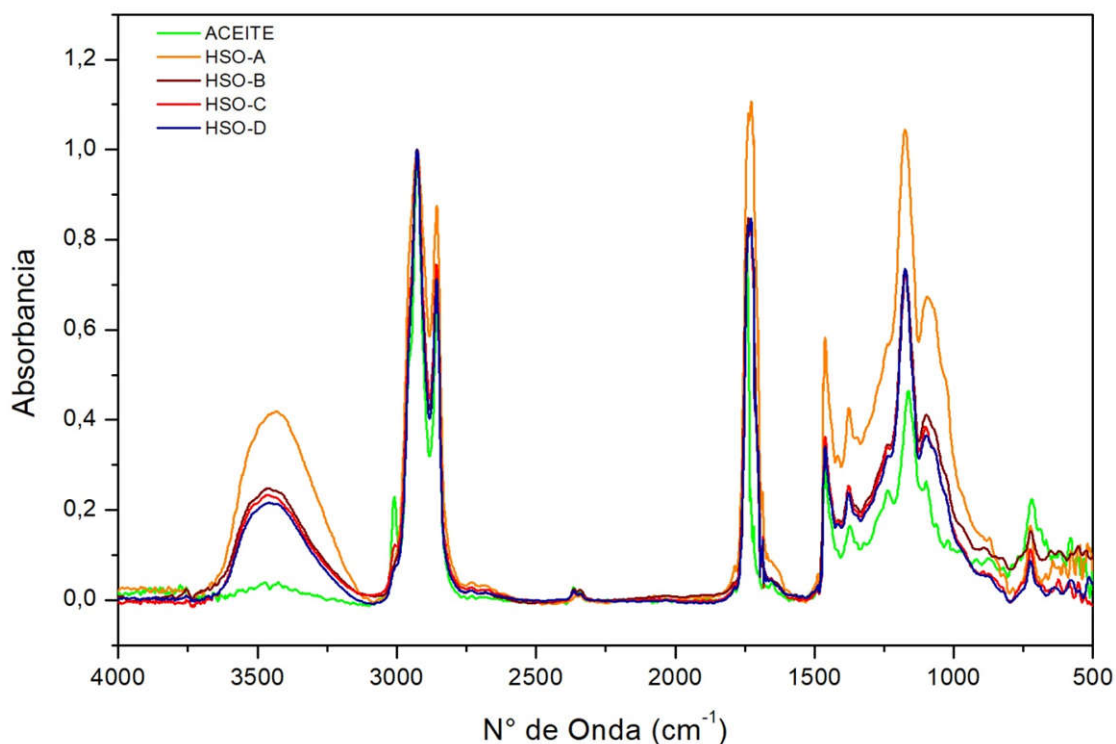


Figura 3.16 – Espectros FT-IR de HSO de A a D obtenidos para el análisis de las variables i) y ii).

La figura 3.16 muestra el perfil de los espectros FT-IR superpuestos y normalizados de los productos obtenidos. De manera general, se observó la disminución de las señales relacionadas con el estiramiento C-H de los C con hibridación sp^2 en los dobles enlaces a 3010 cm^{-1} , mientras que en la zona de absorción del estiramiento del enlace O-H a 3500 cm^{-1} las curvas muestran un incremento en la señal. Estas observaciones se muestran ampliadas en las figuras 3.17 y 3.18 respectivamente. Es importante destacar además, que HSO-A exhibe una mayor absorción en la región entre 1660 y 1871 cm^{-1} , en relación a intensidad de los picos de las demás bandas, la cual está asociada al estiramiento del grupo C=O, y entre los 1000 y 1270 cm^{-1} , asociadas al estiramiento del grupo C-O-C.

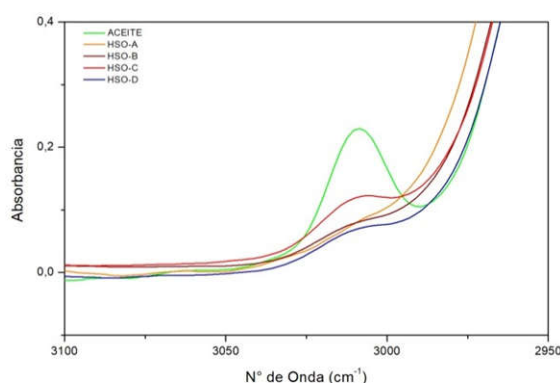


Figura 3.17 – Ampliación de espectro FT-IR para insaturaciones HSO-A a D

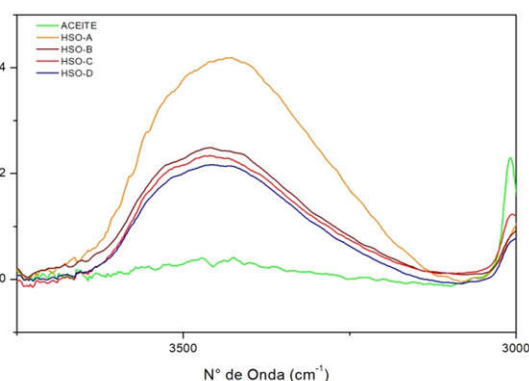


Figura 3.18 – Ampliación de espectro FT-IR para hidroxilos HSO-A a D

En la figura 3.17, puede observarse en los espectros de los productos de las reacciones C y D la presencia de la señal en 3010 cm^{-1} , lo que sugiere que las insaturaciones del aceite no reaccionaron completamente. En las reacciones A y B donde la agitación se dio en forma mecánica, estas señales fueron menores o desaparecieron. Así mismo, en la figura 3.18 puede apreciarse que las reacciones A y B mostraron mayor señal en torno a los 3500 cm^{-1} sugiriendo una mayor hidroxilación de los grupos oxiranos intermedios de la reacción. Esta situación sugiere que los productos A y B serían más fácilmente maleinizados.

Los resultados de los espectros de hidroxilación mostraron un mayor consumo de dobles enlaces derivados en incorporación de grupos hidroxilos cuando las reacciones se desarrollaron en atmósfera de aire y de N₂ bajo agitación mecánica, lo que correspondió a los hidroxilados HSO-A y HSO-B. Estas son las mejores condiciones de hidroxilación que se tomarán, para evaluar sobre ellas, el proceso de maleinización.

En la figura 3.19 y 3.20 se puede observar que los perfiles de los espectros de HMSO-A y B son similares, lo cual sugiere que la composición de ambos productos es muy parecida. En estos espectros, el detalle de las señales de los grupos insaturados pueden observarse a 1636 cm⁻¹ (figura 3.20), y corresponden a la vibración de estiramiento del C=C proveniente de la incorporación de AM, como señales agudas y de baja intensidad. Estas se correlacionaron con el doble enlace presente en los grupos maleatos incorporados a la molécula de HSO. Su presencia e intensidad dio idea de la funcionalidad que tiene el compuesto para reaccionar, mediante este doble enlace, con diversos grupos que pudieran generar entrecruzamiento o copolimerizaciones.

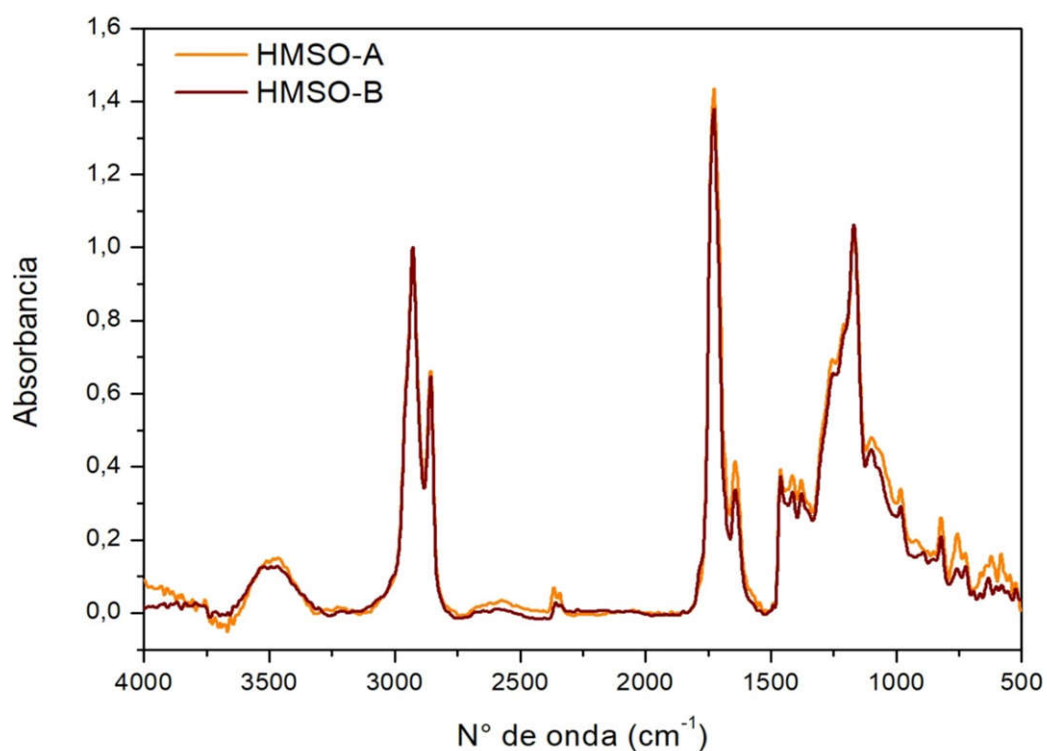


Figura 3.19 – Espectros FT-IR de HMSO de A y B obtenidos para el análisis de las variables i) y ii).

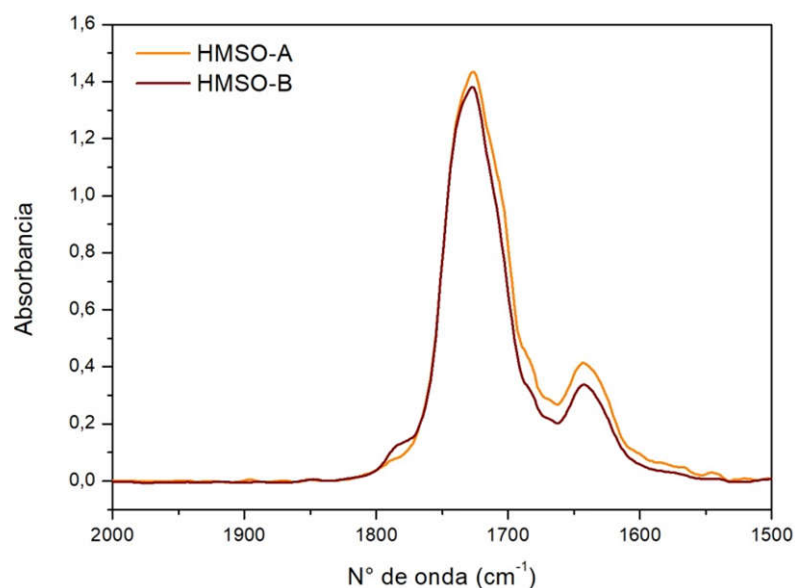


Figura 3.20 – Ampliación de espectro FT-IR para C=C de maleatos en HMSO A y B

El análisis de la figura 3.20 muestra que las bandas de tensión de C=C para la reacciones HMSO-A y HMSO-B son similares, sugiriendo que la incorporación de una atmósfera de N₂ durante el desarrollo de la reacción de epoxidación/hidroxilación en relación al sistema expuesto a atmósfera terrestre, no aporta beneficios.

En función de lo planteado se decide el uso de agitador mecánico en todas las reacciones así como el armado del equipo con atmósfera de aire durante la hidroxilación.

iii) Temperatura de Reacción

Partiendo de los parámetros definidos en i) y ii) se estudió la optimización de la temperatura de reacción con el objeto de alcanzar una mayor epoxidación/hidroxilación, en detrimento de reacciones simultáneas indeseadas. Dichos parámetros se evaluaron en las reacciones 1 a 3.

La temperatura de reacción es un parámetro que debe ser considerado con cuidado, ya que los grupos epóxidos generados, son susceptibles a aperturas de anillo por diversos medios que llevan a la generación de grupos no reactivos indeseados para esta reacción (Campanella et al, 2005a).

Las reacciones HSO 1 a HSO 3 desarrolladas en condiciones de atmósfera de aire, agitación mecánica, y con agregado de peróxido de hidrógeno por goteo para un mejor control de la temperatura, se llevaron a cabo manteniendo la temperatura de reacción seleccionada como variable, 40, 60 o 70 °C. Durante el período de reacción se mantuvo la agitación y la temperatura constante, y se fueron extrayendo muestras cada 3,0 h para monitorear la evolución de la reacción a lo largo del tiempo.

Las figuras 3.21 a 3.23 muestran la evolución de las curvas de FT-IR en función del tiempo para las reacciones de hidroxilación y maleinización de 1, 2 y 3 respectivamente (tabla 2.1, pág. 79).

Tal como se mencionó anteriormente, es preciso tener en cuenta el proceso global de reacción para la extracción de conclusiones. Esto se vuelve particularmente importante en los análisis de FT-IR, donde los espectros de las etapas de hidroxilación mostraron señales intensas que pudieran estar vinculadas no solo a la apertura del doble enlace en el grupo deseado, sino también a otros grupos que se observan a la misma longitud de onda. Es decir que, aunque la desaparición de los dobles enlaces a los 3010 cm^{-1} fue apreciable en todos los casos, la intensidad de la señal de los hidroxilos a los 3500 cm^{-1} pudo estar o no afectada por la presencia de residuos de humedad o reacciones paralelas de aperturas de dobles enlaces que deriven en otros grupos terminales no alcohólicos. Este análisis se completa entonces con el estudio de las reacciones de maleinización, ya que solo las terminaciones $-\text{OH}$ reaccionan para permitir el acople del grupo maleato, incrementando así no solo la presencia de carboxilatos terminales, sino también a la de sus insaturaciones.

En función de esto, pudo observarse de manera general en las etapas de hidroxilación, una evolución en el área de los grupos $-\text{OH}$ (señal ancha a 3500 cm^{-1}), que luego disminuyó para dar lugar a la incorporación del AM. Al final de la maleinización, esta señal volvió a incrementar por la presencia de los grupos $-\text{COOH}$, pero se observó además, un aumento en la banda 1636 cm^{-1} , perteneciente a los dobles enlaces del grupo maleato incorporado a la molécula.

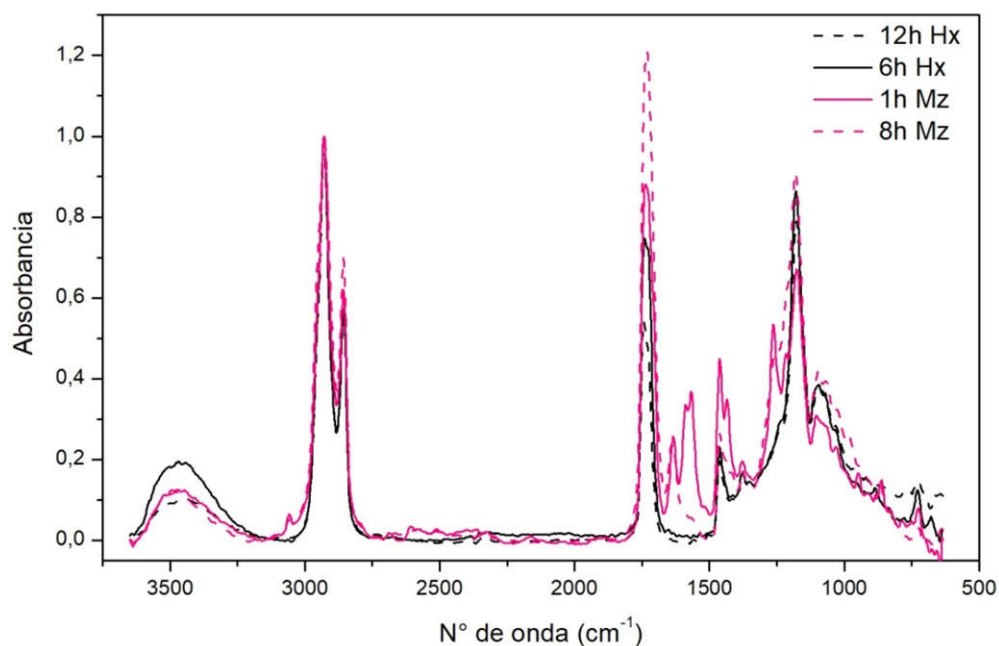


Figura 3.21 - Secuencia de FT-IR etapas de Hidroxilación-Maleinización a para reacción 1 (40 °C).
 Hx: hidroxilación; Mz: maleinización.

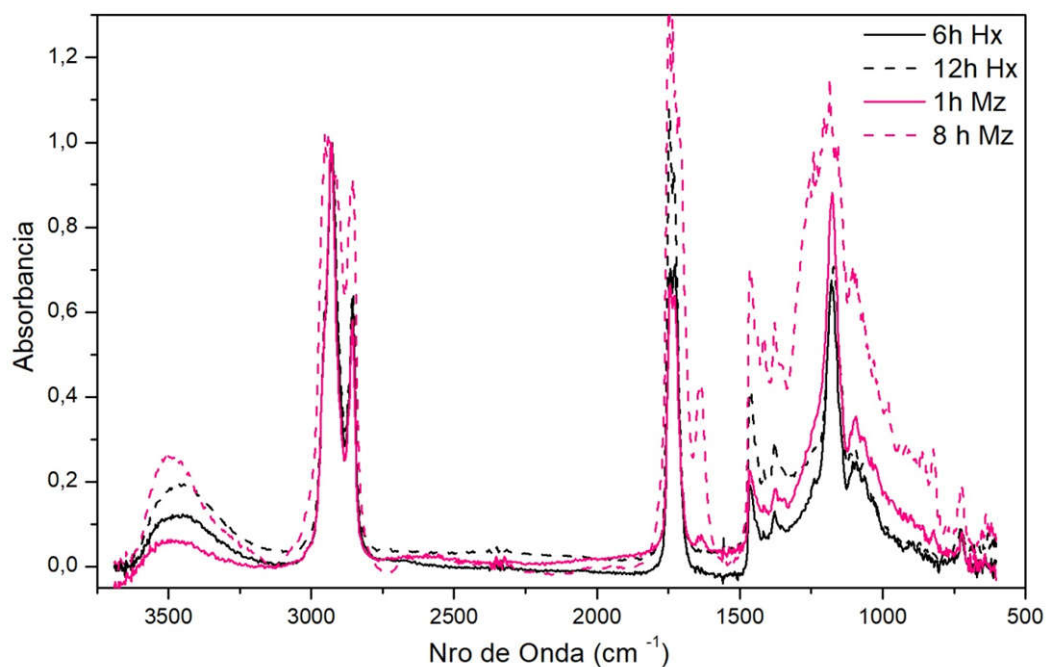


Figura 3.22: Secuencia de FT-IR etapas de Hidroxilación-Maleinización a para reacción 2 (60 °C)
 Hx: hidroxilación; Mz: maleinización.

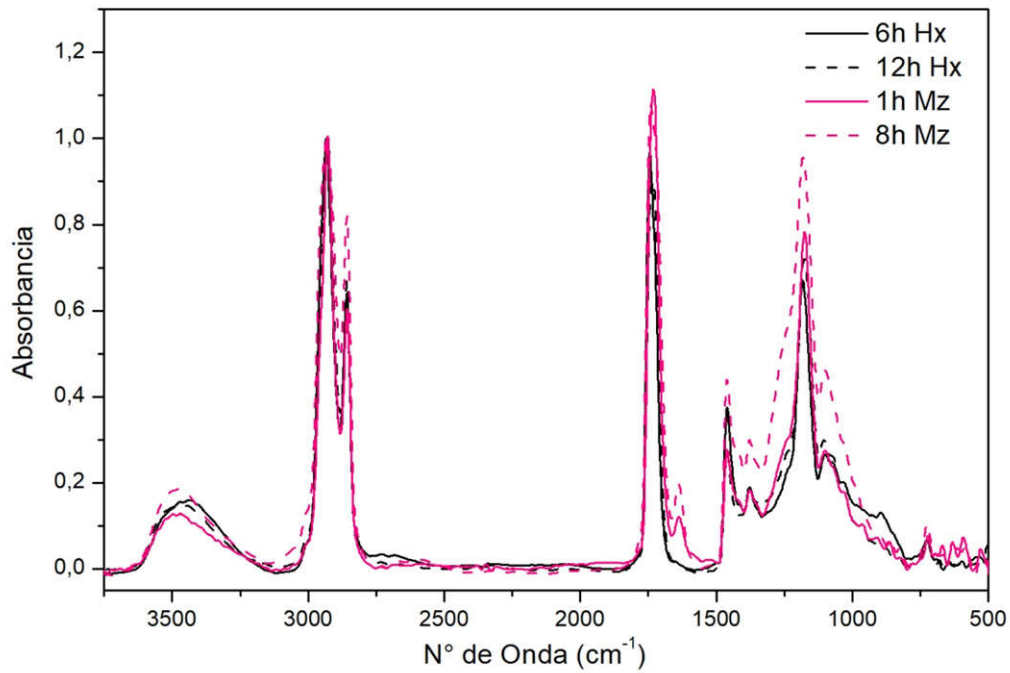


Figura 3.23: Secuencia de FT-IR etapas de Hidroxilación-Maleinización a para reacción 3 (70 °C)
Hx: hidroxilación; Mz: maleinización.

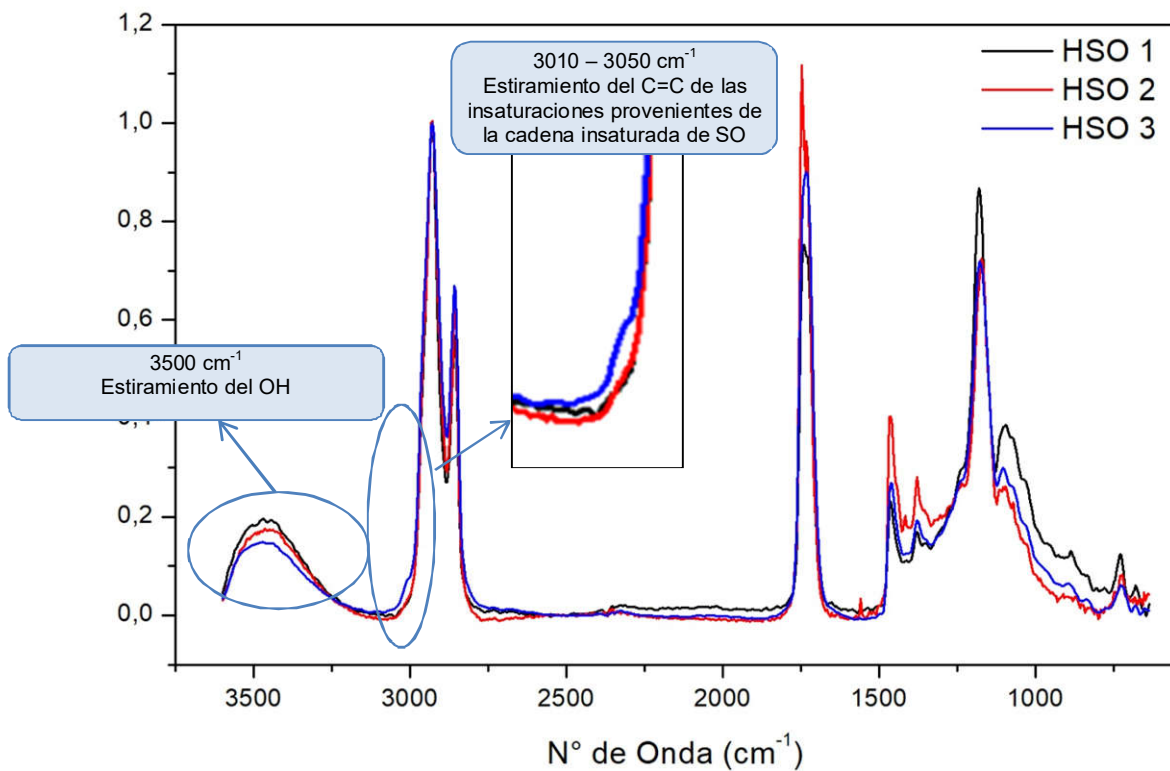


Figura 3.24 – Espectros FT-IR para HSO 1 a 3 obtenidos para el análisis de la variable iii)

La figura 3.24 muestra el perfil de los espectros para los productos hidroxilados 1 a 3. Al analizar la banda a 3500 cm^{-1} correspondiente a la tensión O-H se puede observar que la señal disminuyó con el incremento de la temperatura de reacción, mientras que la señal de la tensión C-H de vinilos a 3010 cm^{-1} aumentó con el incremento de la temperatura de reacción, lo cual sugiere la existencia de un menor grado de hidroxilación.

Para evaluar los datos de los espectros infrarrojos comparados, se utilizó un análisis relativo entre las áreas de las señales obtenidas en la figura 3.23. Estos valores se muestran en la tabla 3.1. El cálculo de áreas se realizó con el software Omnic 8.3.103[®].

Tabla 3.1 – Relaciones de señales en FT-IR para HSO
(40,60,70 °C –12,0 h)

	HSO1	HSO2	HSO3
OH/CH₂	0,153	0,182	0,149
COC/C=O	0,713	0,642	0,790

Las comparación de los resultados de las reacciones 1 a 3 mostraron una mayor hidroxilación para la reacción 2 dada tanto por la superposición de los espectros como por la relación de señales -OH/CH₂, en conjunto con una menor relación COC/C=O. Esta condición demostró además, una menor proporción de ésteres provenientes de reacciones de polimerización intra o intercadenas.

El análisis de las reacciones 1 a 3 confirmaron las condiciones evaluadas por Firdaus y Goud para la optimización de las reacciones de epoxidación (Firdaus, 2011; Goud et al, 2006). La presencia de una mayor y más controlada epoxidación, con su consecuente hidroxilación, permitió la incorporación de mayor cantidad de grupos maleatos en el producto final.

Al analizar la relación de bandas características a partir de los espectros de los productos HMSO 1 a 3, se evidenció que a 60 °C (HMSO 2) la reacción contiene más

grupos C=C visibles en la señal de 1636 cm^{-1} , los que provienen de grupos maleatos incorporados en la cadena. Esto puede observarse en los gráficos superpuestos de la figura 3.25, y en las relaciones de señales de la tabla 3.2.

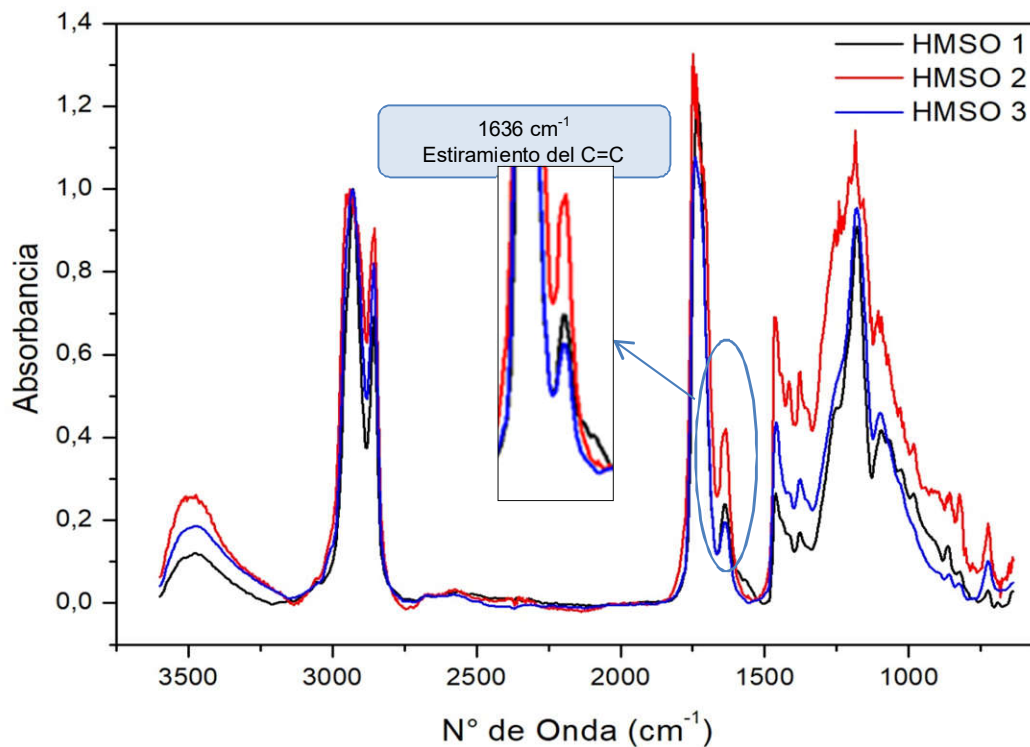


Figura 3.25 – Espectros FT-IR para HMSO 1 a 3 obtenidos para el análisis de la variable iii)

Tabla 3.2 – Relaciones de señales en FT-IR para HMSO (85 °C ; 5,0-6,0 h)

	HMSO1	HMSO2	HMSO3
C=C/CH ₂	0,236	0,414	0,187
COC/C=O	0,757	0,855	0,889

Los datos evaluados a partir de los espectros FT-IR planteados hasta aquí, indicaron que cuando la reacción de hidroxilación se desarrolló a una temperatura de 60 °C , se obtuvo un proceso de epoxidación/hidroxilación más controlado, asegurando

una mayor conversión de los dobles enlaces del SO y controlando el desarrollo de reacciones laterales indeseadas. Esto generó las condiciones adecuadas para la incorporación posterior de grupos maleatos a la molécula, generando consecuentemente, aceites hidroxilados-maleinizados con mayor cantidad de grupos maleatos disponibles para la copolimerización.

iv) Presencia de Catalizador.

En el punto 3.1.1.1, donde se describió el mecanismo general para la reacción de hidroxilación, se observó que gran cantidad de autores utilizan ácidos débiles, como el acético para el desarrollo de la epoxidación, y en función de ello, utilizan catalizadores de reacción. La selección de catalizadores en la reacción de hidroxilación con ácido acético, varía entre el uso de catalizadores homogéneos como el uso de ácidos concentrados (Boyacá et al, 2010; Dinda et al., 2008), resinas de intercambio iónico (Petrovic et al, 2002) o catalizadores enzimáticos (Saithai et al, 2013). Sin embargo, dada la escasa cantidad de trabajos que promueven el uso de ácido fórmico, resulta necesario evaluar la importancia de utilizar o no un catalizador para el desarrollo de la reacción, y de ser así, cuáles y en que concentraciones serían adecuados. A este fin se consideraron las variables optimizadas en los puntos i) a iii) y se plantearon las reacciones de hidroxilación en atmósfera de aire, con agitación mecánica constante e igual a 300 rpm y a una temperatura de reacción constante e igual a 60 °C. El agregado de reactivos se realizó tal como se describió en las etapas anteriores.

A fin de evaluar el uso de catalizadores y en función de la literatura valorada, se tomaron aquellos que arrojaron mejores resultados para la realización de la reacción de hidroxilación in situ, y cuyas concentraciones fueron optimizadas en presencia de ácido acético (Dinda et al., 2008). Así se seleccionó el uso de H₂SO₄ al 2% p/p calculado sobre la masa de SO de la reacción.

Tal como se mencionó en el capítulo anterior, el agregado de catalizador se vehiculizó en éter etílico por goteo, y el aceite tomó una coloración verdosa que fue tornándose amarillenta a medida que avanzaba la epoxidación (figura 3.26).



Figura 3.26 - HSO catalizado con H_2SO_4

Durante el desarrollo de estas reacciones, se pudo observar que en un determinado momento de la reacción, entre las 4,5 y 6,0 h de reacción, la resina cambió bruscamente de color, de amarillo pálido a marrón oscuro, volviéndose extremadamente viscosa (figura 3.27).



Figura 3.27 - HSO catalizado con H_2SO_4 luego de 4,5 h de reacción

Mediante espectrometría FT-IR se realizó el seguimiento de la reacción catalizada en función del tiempo. Las curvas de FT-IR a medida que transcurría la reacción catalizada (figura 3.28) mostraron una evolución semejante a las anteriormente mostradas, hasta las 3,0 horas y un gran incremento en la zona de los -OH en torno a las 6,0 h, cuando la reacción ya se había oscurecido. Así mismo, las

señales de los C-O-C se vieron incrementadas a partir de las 3,0 h de reacción, indicando la evolución de reacciones laterales que consumen los grupos hidroxilos, formando enlaces inter e intramoleculares con formación de alta viscosidad y compuestos coloreados. Estos grupos hidroxilos que se incrementaron en torno a las 6,0 h, volvieron a consumirse a partir de las 9,0 h.

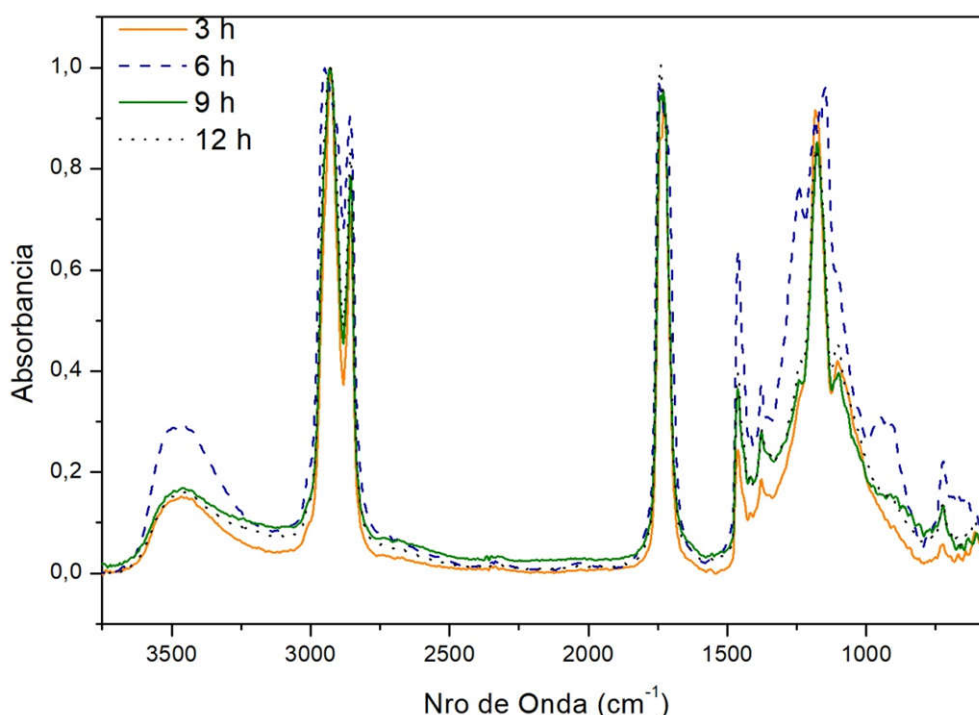


Figura 3.28 - Evolución de reacción de hidroxilación con ácido fórmico catalizada con H_2SO_4 (2%), temp. 60 °C, 12,0 h

Esta reacción de manera idéntica se realizó en simultáneo utilizando ácido acético en reemplazo de ácido fórmico. Los resultados de los espectros de esta última fueron semejantes a los obtenidos en HSO 2, y no se observaron cambios en su coloración ni viscosidad.

En función de lo planteado hasta aquí, se infiere que el uso de catalizador H_2SO_4 cuando la reacción se realiza con ácido fórmico, disminuye el tiempo de hidroxilación por debajo de las 4,5 h, punto en el que se apreció el cambio de coloración.

La figura 3.29 muestra la evolución de los espectros FT-IR para el desarrollo de una reacción en idénticas condiciones planteadas, que finaliza a las 3,5h de iniciada, manteniendo características visuales de coloración y viscosidad semejantes a las realizadas sin catalizador.

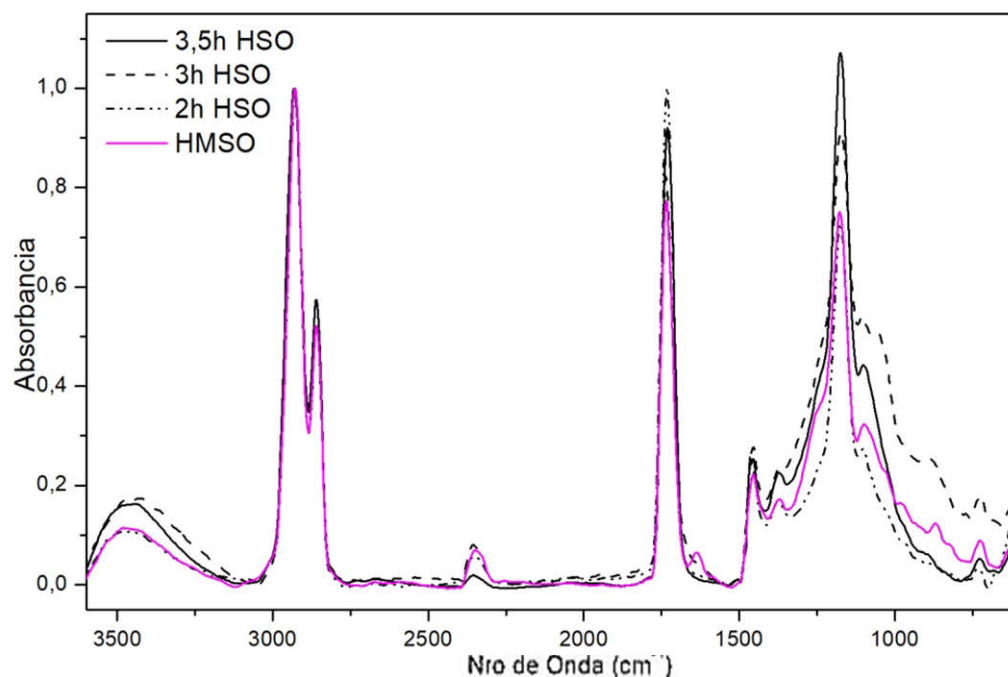


Figura 3.29 - Evolución de reacción de Hidroxilación – Maleinización con ácido Fórmico catalizada con H_2SO_4 (2%), temperatura 60 °C, 3,5 h – HSO/HMSO 5

Puede observarse que la señal característica de la hidroxilación (3500 cm^{-1}), disminuyó al incorporarse AM, dando lugar a la aparición de la señal de dobles enlaces en los 1636 cm^{-1} . Así mismo, en la región comprendida entre los $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$, los picos se incrementaron a medida que avanza la reacción de hidroxilación en el tiempo, lo cual se asoció al incremento de puentes C-O-C entre las moléculas.

Finalmente, se considera que los mejores resultados de la catálisis se observaron cuando se detuvo la reacción a las 3,5 h y son estos los parámetros que se utilizan para la comparación entre las variables. Así, las figuras 3.30 y 3.31, muestran la superposición de las curvas FT-IR para la reacción de hidroxilación y de hidroxilación-maleinización optimizadas por la variable temperatura respecto de la reacción catalizada respectivamente.

Al comparar el perfil de las curvas espectrales de las muestras HSO a 60 °C con y sin catalizador (HSO 5 y HSO 2 respectivamente), se puede observar que HSO 2 evidencia una levemente mayor intensidad a 3500 cm^{-1} (figura 3.30), y como consecuencia la maleinización se vio favorecida y un pico mayor es obtenido a 1636 cm^{-1} (figura 3.31). El análisis de las relaciones numéricas entre las señales, que se muestran en la tabla 3.4, reflejaron este proceso.

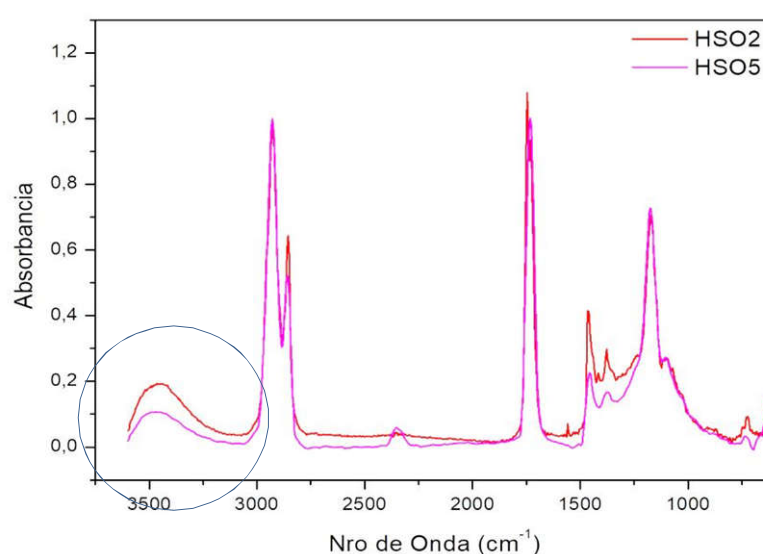


Figura 3.30 - Espectros FT- IR de HSO 2/HSO 5 obtenidos para el análisis de la variable iv)

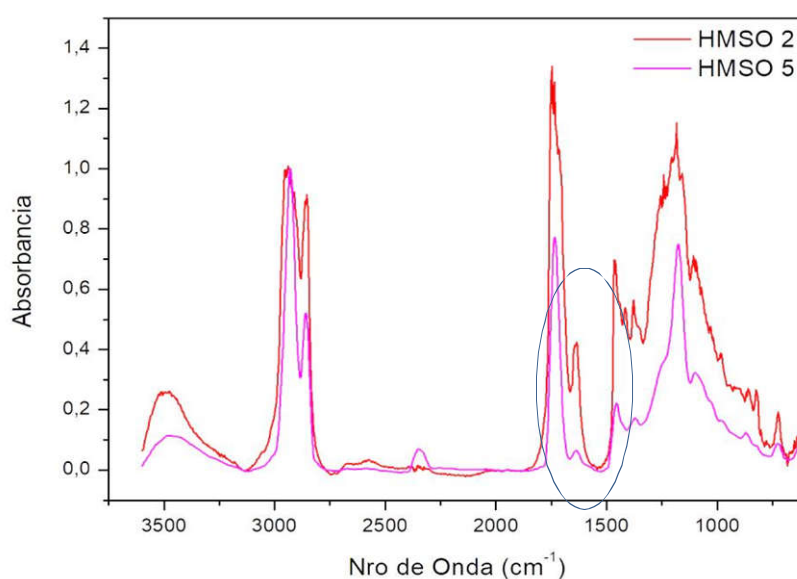


Figura 3.31 - Espectros FT- IR de HMSO 2/HMSO 5 obtenidos para el análisis de la variable iv)

Tabla 3.3 – Relaciones de señales de FT-IR para HSO 2 y HSO 5 (60 °C; 12h)

	HSO2	HSO5
OH/CH₂	0,182	0,110
COC/C=O	0,642	0,740

Tabla 3.4 – Relaciones de señales de FT-IR para HMSO 2 y HMSO 5 (85 °C; 5-6h)

	HMSO2	HMSO5
C=C/CH₂	0,414	0,069
COC/C=O	0,855	0,992

Puede observarse que las tablas 3.3 y 3.4 muestran una mayor relación OH/CH₂ para la reacción 2 con una menor relación COC/C=O, lo que indica que la hidroxilación fue mejor y que tuvo un menor contenido de reacciones laterales indeseadas. Así mismo, la incorporación de C=C/CH₂ en la maleinización resultó evidentemente mayor para HMSO 2 respecto de la reacción catalizada, manteniendo menor la proporción entre COC/C=O.

Lo planteado a partir de los análisis de FT-IR de la reacción catalizada, evaluado en los párrafos precedentes indican que, en la relación molar en que se está utilizando el ácido fórmico, el mismo ya actúa como catalizador, por lo cual la incorporación de un catalizador externo como el H₂SO₄ en la concentración utilizada no solo resulta innecesario, sino además contraproducente, ya que dispara el desarrollo de reacciones indeseadas que consumen grupos reactivos como los dobles enlaces de los grupos maleatos en detrimento de un posterior entrecruzamiento.

Por otro lado, el producto obtenido en HMSO 5 (figura 3.32) resultó menos translúcido, más viscoso, con apariencia semejante a un gel, que fluye con dificultad y cuya purificación resultó dificultosa (figura 3.33).



Figura 3.32 – Apariencia del producto HMSO 5



Figura 3.33 - Purificación del producto HSO 5

En la Figura 3.34 se muestran los espectros de RMN ^1H de los aceites hidroxilados y maleinizados para la reacción 2. Se realizaron los RMN ^1H para todas las muestras de HSO y HMSO, pero se analizarán en principio las señales obtenidas en esta reacción, y se evaluarán los resultados obtenidos entre ellas mediante comparación de las áreas de las dichas señales. Los demás espectros se adjuntan en los anexos A1, A2 y A3.

El análisis de las señales de los protones correspondientes al SO, se realizó en el punto 3.1.2 del presente capítulo.

Para el espectro del HSO 2, las señales que cambian se registraron mediante la disminución de los protones relacionados a los grupos olefínicos (8) y la aparición de múltiples picos pertenecientes a los metilenos adyacentes a los grupos hidroxilos (9) en la región de 3,40 a 4,00 ppm. En esta región se observan tres grupos de señales; para comprender mejor su ubicación se ampliará la estructura correspondiente en la figura 3.35.

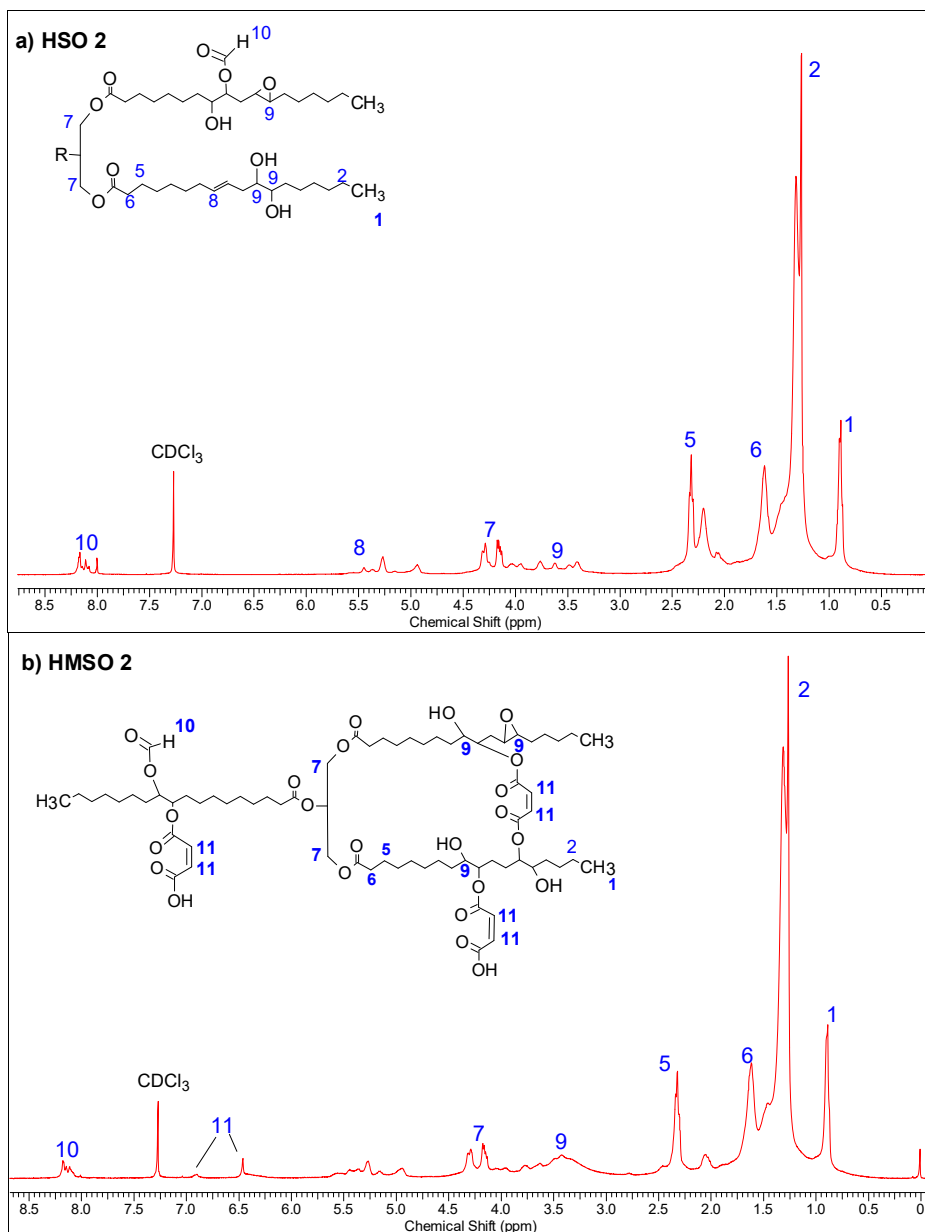


Figura 3.34 - Espectros RMN ^1H de a) HSO 2 y b) HMSO 2

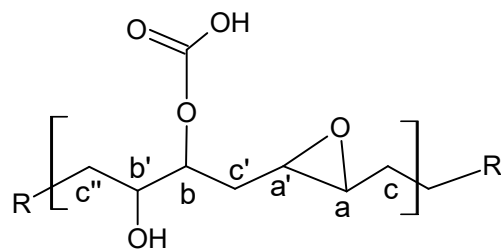


Figura 3.35 - Ampliación de estructura del HSO

Los protones a y a' tienen desplazamientos químicos similares, y sufren la misma desprotección paramagnética del átomo de oxígeno. Ambos forman parte de un sistema complejo del tipo ABX, por lo que la superposición de sus señales originan una señal quintuple o cuádruple. El cuádruple con desplazamiento químico de 3,40 ppm es entonces del protón metínico (CH) a'; así mismo, el cuádruple con desplazamiento químico de 3,47 ppm corresponde al protón a del otro grupo metino (CH) a (Del Campo López, 2006).

Dadas las cercanías de estas señales y su baja intensidad, las áreas de los protones se solapan entre sí, generando interpretaciones erróneas en los valores de integración. Es por esto que para evaluar la presencia de grupos oxiranos, se utiliza la señal correspondiente a los protones c y c', cuyo desplazamiento químico se encuentra entre 2,70 y 3,20 ppm.

Otro tipo de protones que hay en la molécula, pero que también integran sistemas ABX₂, son los protones b y b'. El multiplete con desplazamiento químico de 3,75 ppm es de los protones metínicos b', estos protones presentan resonancia a campos magnéticos bajos, debido a que la electronegatividad del oxígeno en los grupos hidroxilo les resta densidad electrónica. El multiplete con desplazamiento químico de 4,01 ppm, corresponde a los protones b que están alojados en los átomos de carbono donde se enlazan los grupos carboxilatos, el desplazamiento de este tipo de protones a campos magnéticos de menor intensidad se da por la desprotección paramagnética que sufren, debido a la proximidad que tienen con los átomos de oxígeno (Del campo López, 2006). Las áreas de estos grupos suelen estar solapadas en algunos espectros, razón por la cual se integrarán de manera conjunta.

Puede observarse finalmente un pico (10) entre los 8,20 y 8,70 ppm, señal que representa los protones de los carboxilatos presentes debido a reacciones laterales de la hidroxilación.

En el espectro del HMSO 2, las señales relacionadas a la incorporación del grupo maleato (11) se observaron a los 6,30 ppm, y a los 6,80 ppm para el isómero fumarato con una muy baja intensidad. Los protones del anillo del AM sin reaccionar,

si bien no son apreciables en gran medida en la figura 3.34 b, sí pueden medirse con mayor intensidad en los RMN ^1H de los productos de reacción 1 y 3 (anexos 1 y 2), y tienen un desplazamiento químico de 7,02 ppm.

Al igual que para el espectro del SO analizado en 3.1, los espectros de HSO y HMSO para todas las reacciones se analizaron mediante el programa Mestre-C, y la relación de áreas se calculó tomando como referencia el área de los grupos metilenos del glicerol (4,00-4,50 ppm). Ecuaciones semejantes a la 3.1, fueron utilizadas para el cálculo de relaciones de áreas que se muestran en las tablas 3.5 y 3.6 y se detallan en el anexo 5.

Tabla 3.5 - Relaciones molares de grupos funcionales para SO y HSO
obtenidas por RMN ^1H

	SO	HSOA	HSOB	HSOC	HSOD	HSO1	HSO2	HSO3	HSO5
mol $\underline{\text{CH}}\text{-HCOCH-HC/mol TG}$	-	2,30	0,52	0,34	0,32	5,55	0,00	0,00	0,00
mol $\underline{\text{HCOCH}}\text{/mol TG}$	-	1,27	1,06	1,40	1,58	0,93	0,90	1,12	3,36
mol $\text{CH-OR}^*\text{/mol TG}$		3,16	2,69	2,47	2,88	3,75	4,19	4,88	4,48
mol $\underline{\text{HC=CH}}\text{/mol TG}$	4,42	0,41	1,21	1,10	0,90	0,28	0,28	0,48	0,38
mol $\text{H-COOH}\text{/mol TG}$	-	1,45	0,95	1,02	0,65	2,45	1,23	2,32	2,80

*R= H u O-R

La tabla 3.5 muestra los resultados de las relaciones molares para los grupos funcionales presentes en el SO y los aceites hidroxilados. El análisis de los valores obtenidos por RMN ^1H indican que las insaturaciones disponibles para la hidroxilación, 4,42 moles presentes en el SO, en las reacciones HSO-A a HSO-D disminuyeron más para las condiciones planteadas en A, confirmando los resultados obtenidos por FT-IR. Además puede apreciarse un mayor contenido de enlaces hidroxilados y epoxidados, susceptibles para ser reactivos en una posterior maleinización. Durante el segundo período de reacciones, de HSO 1 a HSO 5, el contenido de doble enlaces que no reaccionaron fue igual para las reacciones HSO 1 y 2 y mayor para las reacciones

conducidas a mayor temperatura y en presencia de catalizador (HSO 3 y 5). Puede observarse también que la reacción 1, mostró un contenido importante de moles de epóxidos que no se hidroxilaron, lo que pareciera indicar que la hidroxilación fue incompleta.

Tabla 3.6 - Relaciones molares de grupos funcionales para HMSO obtenidas por RMN ¹H

	HMSOA	HMSOB	HMSO1	HMSO2	HMSO3	HMSO5
mol <u>HC-OR*</u> /mol TG	2,15	2,50	5,58	9,00	2,87	20,00
mol maleato/mol TG	1,18	0,50	0,28	0,39	0,25	0,08
mol fumar/ mol TG	0,30	0,12	0,26	0,04	0,10	0,03
mol AM / mol TG	0,62	0,02	0,37	0,00	0,15	0,00
mol H-COOH/mol TG	1,74	0,22	1,60	0,19	0,51	0,68

*R= H u O-R

La tabla 3.6 exhibe las relaciones molares de grupos funcionales obtenidas a partir de los espectros RMN ¹H de las resinas maleinizadas. Puede observarse que, en concordancia con la tabla 3.5, los menores valores de dobles enlaces no reaccionados y mayor contenido de grupos hidroxilos de la reacción HSO A, mostraron ahora, para HMSO A un mayor porcentaje de incorporación de grupos maleatos y fumaratos. Así mismo, puede verse un gran contenido de AM sin reaccionar. Esto confirma aquellos resultados encontrados para la optimización de las variables i) e ii) para la reacción A, evaluadas por FT-IR.

Las reacciones que continúan a esta serie, de la 1 a la 5 (tabla 2.1, pág. 79), muestran una mayor incorporación de grupos maleatos para la reacción HMSO 2 así como menor isomerización de maleato a fumarato. Si se tienen 4,42 dobles enlaces por moléculas, luego de una hidroxilación completa, debieran tenerse 8,84 grupos -OH por molécula. No todos los dobles enlaces se hidroxilan, y esto puede observarse en

las señales correspondientes a los grupos que permanecen presentes luego de la hidroxilación. Así, de los 4,42 dobles enlaces, aún permanecen en la mejor de las condiciones (reacciones 1 y 2) 0,28 dobles enlaces que no reaccionaron (6%), por lo cual reaccionaron 4,12 dobles enlaces, que generarían, 8,24 grupos hidroxilos, epóxidos, u otros grupos no reactivos como carboxilatos. Es conocido que los grupos epóxidos generados como intermediarios de reacción, en el medio ácido en que se desarrolla la misma, podrían generar productos indeseados secundarios (Campanella et al, 2005). En cualquiera de los casos, la presencia de grupos hidroxilos debiera dar lugar a la posterior incorporación del grupo maleato, y cualquier reacción indeseada conduce a disminuir el rendimiento de la maleinización posterior. Sumado a lo anterior, es habitual también encontrar reacciones laterales de polimerización interna que generan grupos éteres entre dos grupos hidroxilos de cadenas adyacentes. Estas reacciones consumen grupos hidroxilos disponibles, formando productos de reacción con viscosidad incrementada y poca capacidad de incorporación de grupos maleatos. Este tipo de reacciones se ven favorecidas en condiciones de temperatura y acidez extrema (condiciones 3 y 5) así como en presencia de agua. El incremento en los grupos éteres puede verse claramente en las relaciones de FT-IR, donde se observó aumentada la región mencionada en HMSO 3 y HMSO 5.

El cálculo de la cantidad de insaturaciones de los grupos maleato y fumarato incorporados en las moléculas de HSO, a partir de la relación de áreas de los RMN ^1H correspondientes a las insaturaciones fue de 0,43 moles (tabla 3.6), inferior de los 2,06 moles que deberían haberse incorporado para una maleinización completa de los dobles enlaces hidroxilados, y se da en HMSO 2. Este valor es sustancialmente más bajo que el predicho en base al AM utilizado en la reacción, sugiriendo la existencia de reacciones parásitas que consumen este grupo durante la reacción.

Por su parte, la caracterización de las insaturaciones se llevó a cabo a partir de la evolución del IA a medida que progresa la esterificación de grupos hidroxilos con AM. La figura 3.36 muestra la evolución del mismo en función del tiempo para las reacciones de maleinización.

Se tomaron muestras cada hora desde el inicio de la reacción, cuando el AM se encontraba disuelto. Al principio de la reacción el valor del IA disminuye más rápidamente durante los primeros 60 minutos debido probablemente a la alta concentración de AM en el medio y a la reacción con los hidroxilos menos impedidos de la cadena de HSO. A partir de allí, las reacciones HMSO 1, 2 y 3 continúan un marcado decremento en el IA hasta las 4,0 h. Luego de esto el IA permanece constante o disminuye muy lentamente para todas las reacciones.

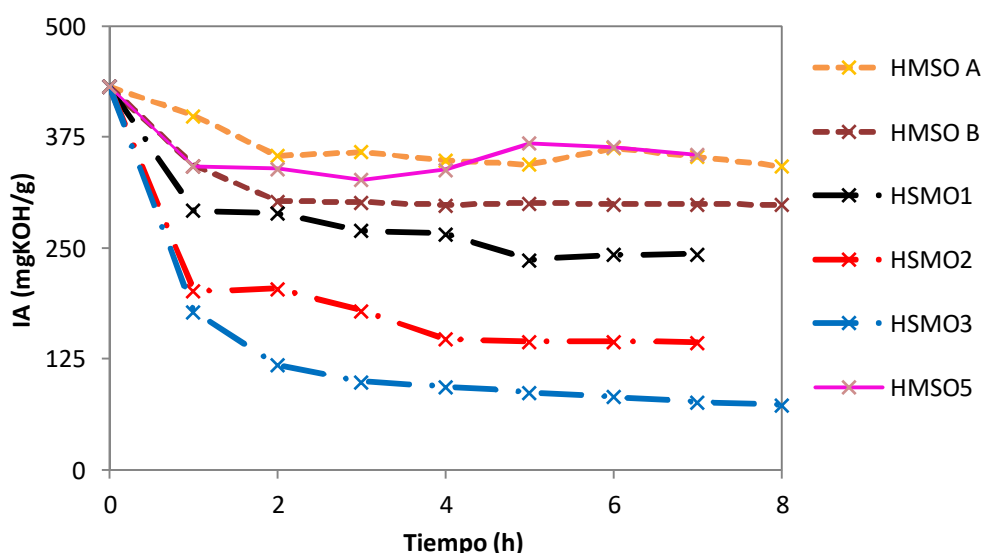


Figura 3.36 - Gráfico de IA para la reacción de maleinización en diversas condiciones

Puede observarse que los valores de IA en las reacciones involucradas en este trabajo, disminuyeron hasta permanecer constante, pero no alcanzaron la nulidad. Esto se debe al exceso de AM en las relaciones estequiométricas utilizadas para la optimización de las reacciones, razón por la cual los valores obtenidos se utilizan solamente como monitoreo de avance de la reacción y las mediciones cuantitativas se sustentan en el estudio de otras técnicas previamente analizadas como FT-IR y RMN ^1H .

La disminución en el IA representa el consumo de AM a lo largo de la reacción dado que el AM residual se convierte en ácido maleico antes de la titulación (Echeverri

et al., 2013); por lo que, al titular con KOH reaccionan los protones primarios del ácido indicando la cantidad de AM que no reaccionó con HSO, dando una idea del grado de esterificación de la reacción (Mazo et al, 2011). Así mismo, dadas las altas temperaturas de la maleinización existe la posibilidad de que el AM reaccione de manera colateral mediante Diels Alders o por reacciones de ciclación intra o intermoleculares (Mazo et al, 2011), lo que implicaría la reducción de los protones libres del AM, con una consecuente disminución del IA. (Echeverri et al., 2013). La mayor reducción del IA se da para HMSO 3 y HMSO 2. La mayor disminución de IA en HMSO 3, debido a la menor presencia de insaturaciones de AM mostradas por FT-IR y RMN ^1H se atribuye a la presencia de reacciones colaterales, mientras que para HMSO 2, en concordancia con los resultados presentados anteriormente, la disminución de IA se da por una mayor esterificación de la molécula con AM.

En función de lo planteado, se procuró la selección de aquellas reacciones que presentaron mayor contenido de insaturaciones, menor proporción de isomerización cis-trans y la menor relación posible de grupos éteres/ésteres, ya que estas características sugieren la mayor capacidad de incorporación de grupos reactivos para la copolimerización con St.

Luego del análisis de los resultados se seleccionó la reacción HMSO 2, (agitación mecánica a 300 rpm, 12,0 h, atmósfera de aire, 60 °C y sin presencia de catalizador externo durante la etapa de hidroxilación, y 85 °C, 6,0 h de reacción y atmósfera inerte durante la etapa de maleinización).

A la luz de lo planteado en esta sección, es posible pensar en la presencia de reacciones laterales que consumen los grupos funcionales principales, como los grupos hidroxilos y los C=C, necesarios para la copolimerización con St. El procedimiento descrito para la reacción, contempla el uso de temperaturas moderadas, pero lo suficientemente elevadas como para asegurar la solubilización del AM y adecuadas para prevenir la isomerización. Sin embargo, es pertinente decir que las reacciones de ciclación que no pudieron ser completamente evitadas, como se evidencia en los resultados obtenidos tanto por FT-IR como por RMN ^1H , sugieren bajas cantidades de

insaturaciones y altas cantidades de grupos éteres que surgen del entrecruzamiento entre cadenas poliméricas adyacentes mediante reacciones intra e intermoleculares.

El conjunto de todos los resultados señalan que la optimización se logra mediante un exceso de ácido fórmico ($C=C/CH_2O_2/H_2O_2$ igual a 1/4/1) que actúa como reactivo y catalizador, cuando la reacción se mantiene en condiciones de temperatura moderadas, en torno a los 60 °C, durante 12 h, en atmósfera de aire, bajo agitación mecánica a 300 rpm y sin agregado de catalizador.

El producto de la reacción optimizada, HMSO 2, se utilizó para la generación de copolímeros destinados a ensayos mecánicos y de degradación. De aquí en adelante y para simplificar la nomenclatura en los capítulos posteriores, será denominado HMSO.

3.4- Modificación del SO Vía Epoxidación - Acrilación – Maleinización

Para el estudio de esta vía de síntesis, se realizaron 5 reacciones (tabla 2.3, pág. 88) con el objetivo de evaluar la influencia de la relación molar de los reactivos durante la etapa de epoxidación. De la reacción optimizada durante la epoxidación se evaluó también la influencia de la relación molar de ESO/AA de manera de maximizar la incorporación de acrilatos a la molécula. Los productos acrilados (AESO) prosiguieron con la reacción de maleinización, utilizando las condiciones de reacción detalladas en 2.2.2.

Para evaluar las reacciones se tomaron muestras cada 3 horas a lo largo de las mismas, para realizar análisis de FT-IR, y de RMN 1H de los productos finales de cada etapa. Además, se determinó durante las etapas de acrilación y maleinización el IA extrayendo muestras cada una hora, con el objetivo de determinar el punto final de las reacciones.

Las condiciones de reacción (temperatura, atmósfera, tiempo óptimo y tipo de agitación) fueron utilizados durante la epoxidación, de acuerdo a los estudios previos realizados para la reacción de hidroxilación, cuya primera etapa coincide con la epoxidación, y que ya fueron analizadas en 3.2.

Las condiciones de las posteriores reacciones, se definieron a partir de los trabajos realizados por Dinda, Firdaus, Goud, y Saithai para la etapa de acrilación y por Lu para la etapa de maleinización, que evaluaron esta reacción a partir de SO y AESO comercial grado reactivo, y cuyos valores se detallaran en los puntos siguientes (Dinda et al., 2008; Firdaus, 2011; Goud, et al, 2006; Saithai, et al, 2013; Lu et al., 2005).

3.4.1 Epoxidación

La reacción de epoxidación mediante el mecanismo de Prileschajev, tal como se mencionó anteriormente (3.1.1.1), es ampliamente utilizada y muchos autores la han involucrado en sus procesos. Sin embargo, no está definida la proporción de reactivos más adecuada para la maximización en la generación de epóxidos en relación a las insaturaciones del reactante, ya que los reportes no coinciden respecto de este parámetro en la bibliografía. En función de los diversos antecedentes encontrados, se decidió optimizar la relación molar de ácido fórmico respecto de los demás componentes de la reacción, ya que su exceso actuaría como catalizador de la apertura del anillo oxirano mientras que su defecto podría resultar en una insuficiente apertura de los dobles enlaces del TG de soja. Es preciso destacar que, respecto del mecanismo de la reacción planteado en 1 de la figura 3.1, en la reacción de epoxidación en particular, fue necesario detener la misma cuando se alcanzó la máxima generación de epóxidos, inhibiendo su apertura, mientras que para la hidroxilación se requirió la maximización de la apertura de los mismos en pos de la generación de hidroxilos. Esta diferencia hizo necesaria una nueva optimización de las relaciones molares, evaluado esta variable como mecanismo de catálisis de la apertura de oxiranos.

Este estudio evaluó mediante técnicas espectroscópicas, la mayor relación de oxiranos generados en los productos a partir de las relaciones molares de $C=C/CH_2O_2/H_2O_2$ 1/1,27/1,9 (ESO 1); 1/1/1,9 (ESO 2) y 1/0,5/1,9 (ESO 3), (tabla 3.4, pág. 91). Las figuras 3.37 a 3.39 muestran la evolución de los espectros de FT-IR para la epoxidación 1, 2 y 3 a lo largo del tiempo.

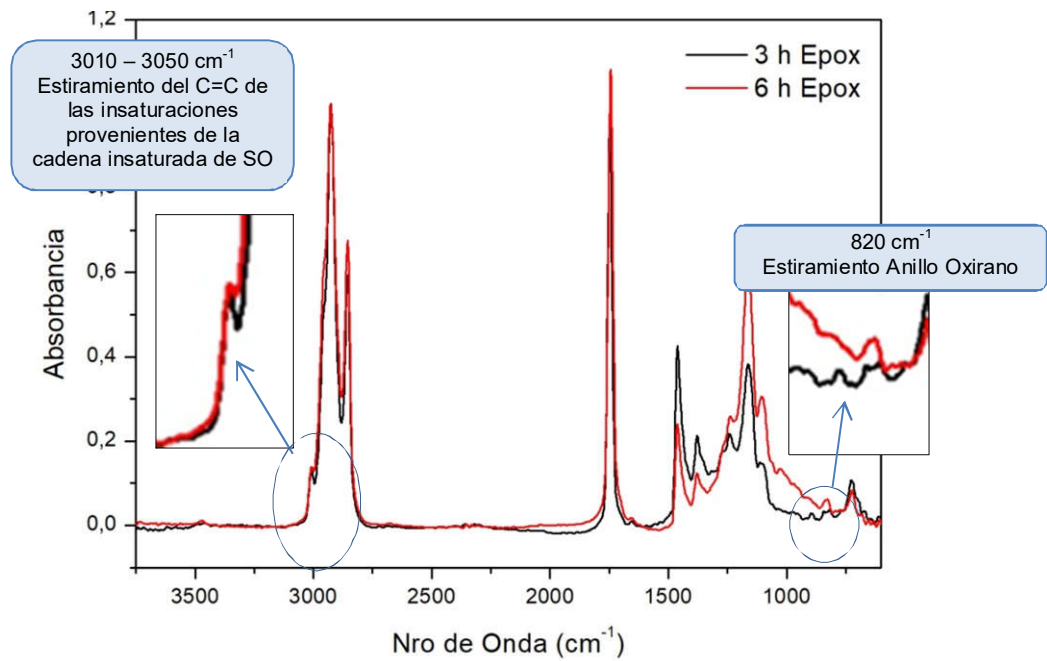


Figura 3.37 - Evolución de espectros FT-IR para ESO 1
(Epox: Epoxidación)

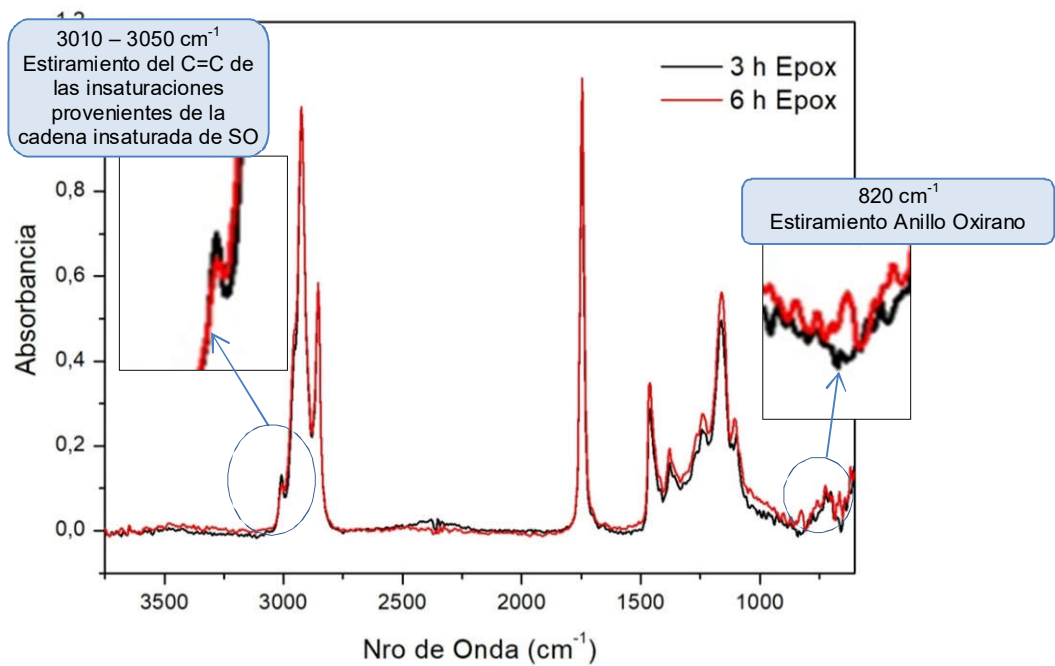


Figura 3.38 - Evolución de ESO 2 en el tiempo
(Epox: Epoxidación)

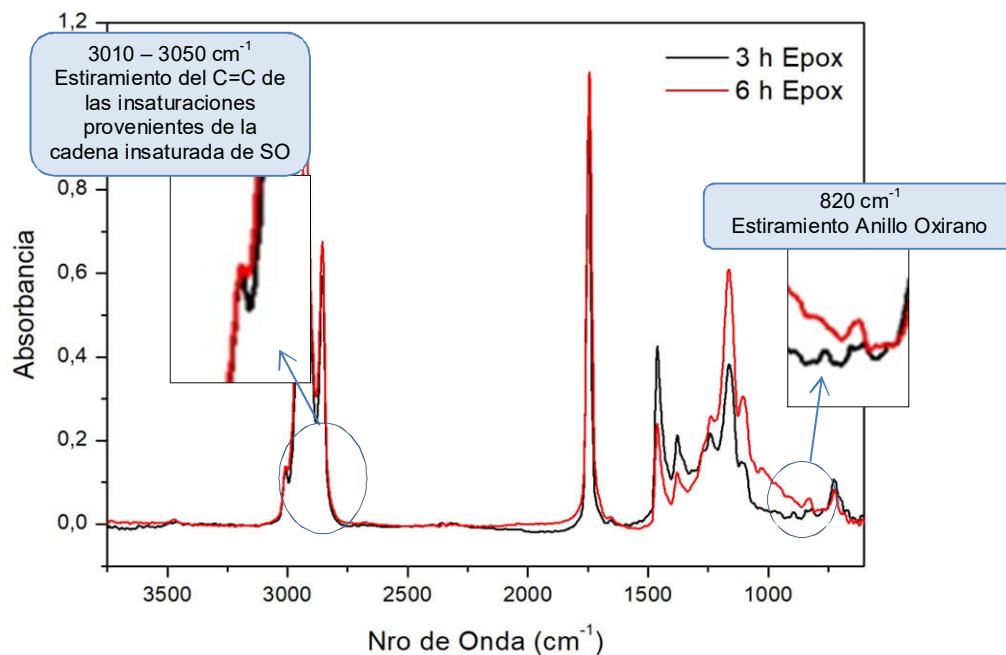


Figura 3.39 - Evolución de ESO 3 en el tiempo
(Epo: Epoxidación)

Se observó en las figuras presentadas, que después de las 3,0 h de epoxidación aún se detectaban señales de dobles enlaces provenientes de las insaturaciones, que disminuyeron con el tiempo de reacción para dar lugar a la formación de oxiranos, cuya señal aparece a los 820 cm^{-1} . Cuando la reacción se prolongó por más tiempo, estos oxiranos tendieron a abrirse para generar grupos hidroxilos, y su banda se evidencia en torno a los 3500 cm^{-1} , razón por la cual, es necesario alcanzar un balance entre la maximización de apertura de dobles enlaces en oxiranos, y la menor generación de señales -OH. La figura 3.40 muestra las curvas espectrales de los productos obtenidos a las 6,0 h de epoxidación, mientras que la tabla 3.7 exhibe la relación de bandas de insaturaciones y grupos oxiranos.

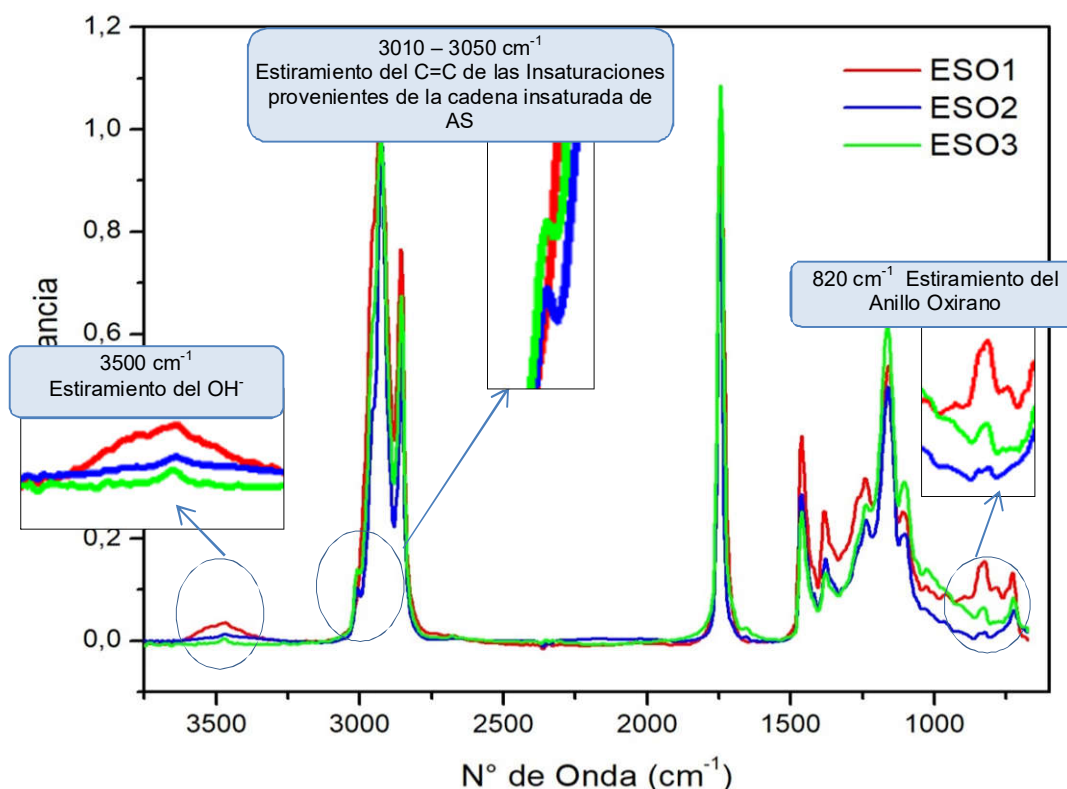


Figura 3.40 - Espectros de FT-IR de ESO a diversas relaciones molares

Tabla 3.7 - Relaciones de señales para ESO obtenidas por FT-IR
(55 °C; 6,0 h)

	ESO 1	ESO 2	ESO 3
$\text{C}=\text{C}/\text{CH}_2$	-	0,100	0,140
$\triangle / \text{C}=\text{O}$	2,561	1,770	1,729
OH/CH_2	0,047	0,014	0,010

La figura 3.40 muestra una banda más intensa, correspondiente a los anillos oxiranos en la reacción de ESO 1, donde también puede apreciarse que no hay señal de dobles enlaces sin reaccionar, aunque algunos grupos comenzaron a mostrar hidroxilación. Esto puede sustentarse además observando la tabla 3.7, que muestra claramente que el contenido de dobles enlaces sin reaccionar (3010 a 3050 cm^{-1})

incrementa en el siguiente orden: ESO 1 < ESO 2 < ESO 3, con una relación máxima de C=C/CH₂ de 0,140 para ESO 3; en correlación con la banda de grupos oxiranos (820 cm⁻¹) que decrecen en orden inverso alcanzando para este una relación de Δ /C=O de 1,729.

La figura 3.41 muestra el espectro protónico de resonancia magnética nuclear realizado para ESO 1.

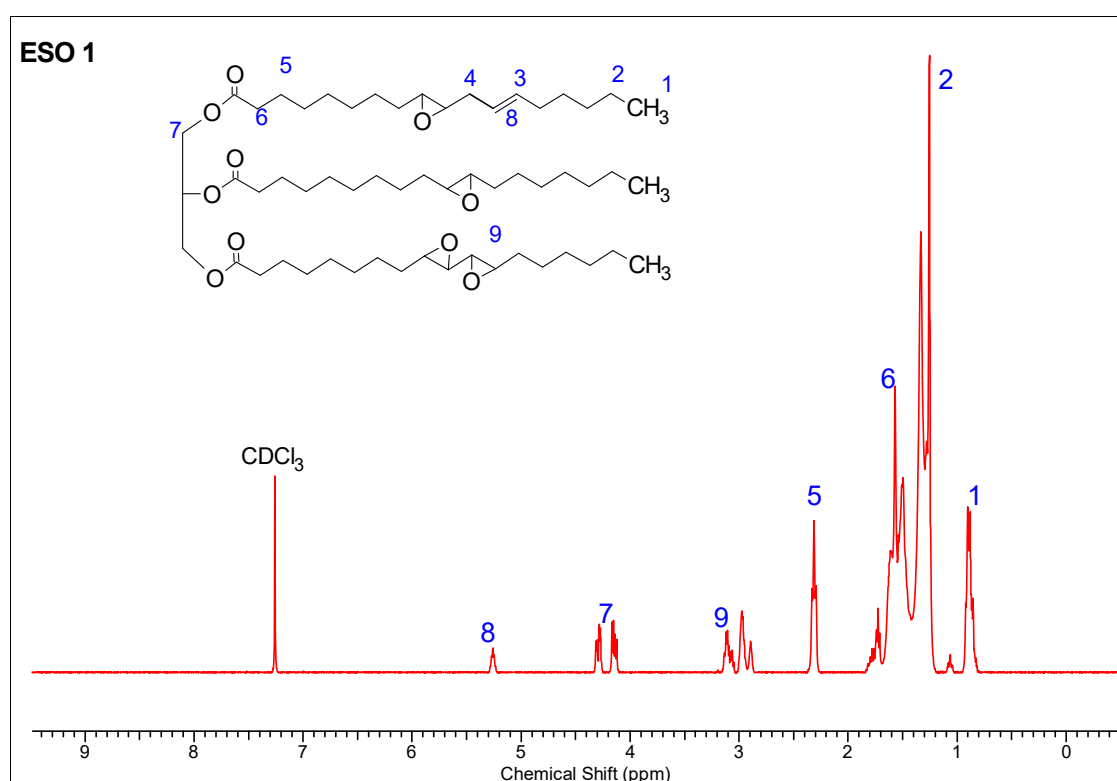


Figura 3.41 - Espectro RMN ¹H para ESO 1

El análisis de los picos del espectro de ESO, muestran las señales de los grupos característicos de la molécula de SO que ya fueron analizadas en los espectros del SO y del HSO mostrados en las figuras 3.15 y 3.34 a). Las relaciones molares de las señales obtenidas se calculan en función de la integración de las áreas tomando como referencia, para los cálculos como los de la ecuación 3.1, el área de las señales de los protones del glicerol (7).

En el análisis de ESO en particular, toman relevancia las señales de los HC=CH que no reaccionaron (8) que se observan como una señal con desplazamiento químico entre 5,20 y 5,50 ppm, y los grupos oxiranos generados (9) cuyos protones se observan entre 3,40 y 4,00 ppm.

Las relaciones molares obtenidas a partir del espectro RMN ^1H de ESO 1 pueden observarse en la tabla 3.8.

Tabla 3.8 - Relaciones molares para ESO obtenidas por RMN ^1H

	SO	ESO 1
mol $\text{H}\triangle\text{H}$ /mol TG	-	3,4
mol $\text{HC}=\text{CH}$ /mol TG	4,4	0,31

En función de la cantidad de dobles enlaces de la molécula de SO (4,4 moles - Ecuación 3.1), y de lo descrito hasta aquí, se seleccionó al ESO obtenido mediante la reacción 1, que tuvo una conversión de dobles enlaces en oxiranos del 77,3%, un 7 % de dobles enlaces sin reaccionar, y un 15,3 % de dobles enlaces que se abrieron en otros grupos no deseados, como el más adecuado para la generación de AESO, y es entonces la relación molar de $\text{C}=\text{C}/\text{CH}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ de 1/1,27/1,9 (ESO 1) la seleccionada para este trabajo. Estos datos corroboran los valores obtenidos a partir de FT-IR.

3.4.2 Acrilación

Para evaluar la reacción de acrilación, se realizaron 4 reacciones, partiendo de los productos obtenidos durante la epoxidación, y modificando la relación molar de ESO/ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ incorporado. La tabla 2.3, en la pág. 88 del capítulo II, mostró las condiciones de reacción utilizadas en cada una de ellas. Los productos de reacción de ESO 1 a ESO 3 reaccionaron con AA en exceso, en una relación molar ESO/ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ igual a 1/10. Del resultado de esta etapa se comparó el producto obtenido frente a un exceso mayor de AA resultando ESO/ $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ igual a 1/20. (AESO 4)

Los resultados de las gráficas de AESO 1, 2 y 3 superpuestas a partir de los espectros FT-IR obtenidos pueden observarse en la figura 3.42.

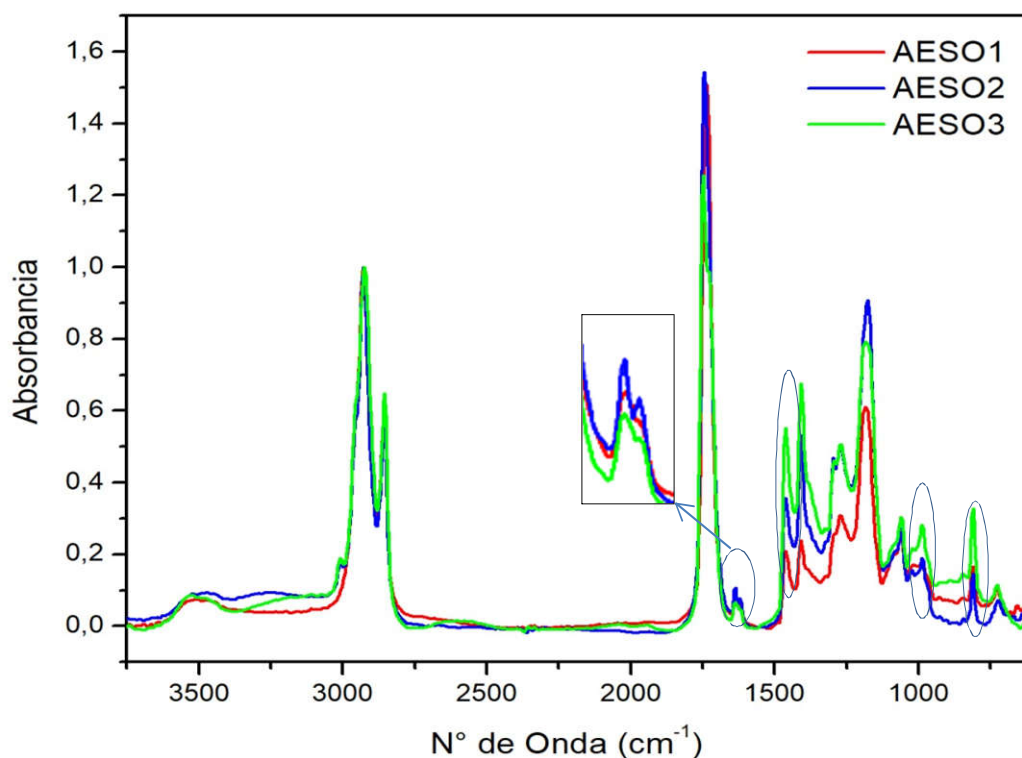


Figura 3.42 - Espectros FT-IR de AESO 1 2 y 3 a relación molar ESO/C₃H₄O₂ igual a 1/10.

La ampliación de la figura 3.42 en 1636 cm⁻¹ (absorción por la banda del C=C) mostró la incorporación, en todos los casos, de dobles enlaces correspondientes al éster acrilato en la molécula de ESO por apertura del anillo epóxido. Pueden observarse además, grupos de señales características como el estiramiento de C-H del acrilato a los 810 cm⁻¹; el estiramiento de HC=C del vinilo del acrilato a los 985 cm⁻¹ y la vibración de C-H del acrilato a los 1400 cm⁻¹. La tabla 3.9 muestra la cantidad relativa de grupos funcionales en relación a grupos metilenos de los productos AESO.

Cabe recordar, que la cuantificación relativa de las áreas se realizó sobre los espectros normalizados en función de la señal en 2927 cm⁻¹ correspondiente a la absorción de vibración por estiramiento del enlace carbono-hidrógeno en CH, CH₂ y CH₃.

Tabla 3.9 - Relaciones de Señales para AESO obtenidas por FT-IR
(90 °C; 7,0 h; ESO/AA 1/10)

	AESO 1	AESO 2	AESO 3
C=C/CH ₂	0,088	0,079	0,052
estiramiento C-H del acrilato /CH ₂	0,169	0,125	0,351
estiramiento C=C vinilo/CH ₂	0,183	0,190	0,305
vibración C-H del acrilato /CH ₂	0,237	0,532	0,693
COC/C=O	0,408	0,660	0,841

Las relaciones de señales de la tabla 3.9 mostraron una mayor incorporación de dobles enlaces en la señal 1636 cm⁻¹ para AESO 1, y una mayor relación de señales de los grupos acrilatos para AESO 3, marcadas por las vibraciones y estiramientos del grupo vinílico. Sin embargo, existe para AESO 2 y particularmente para AESO 3 una amplia relación de señales entre COC/C=O, lo que se interpretó como el desarrollo indeseado de reacciones de polimerización intramolecular entre las terminaciones acrilatos y los hidroxilos de las cadenas vecinas, generando productos con alto peso molecular lo que podría afectar la capacidad para copolimerizar en condiciones apropiadas, con monómeros vinílicos entrecruzantes.

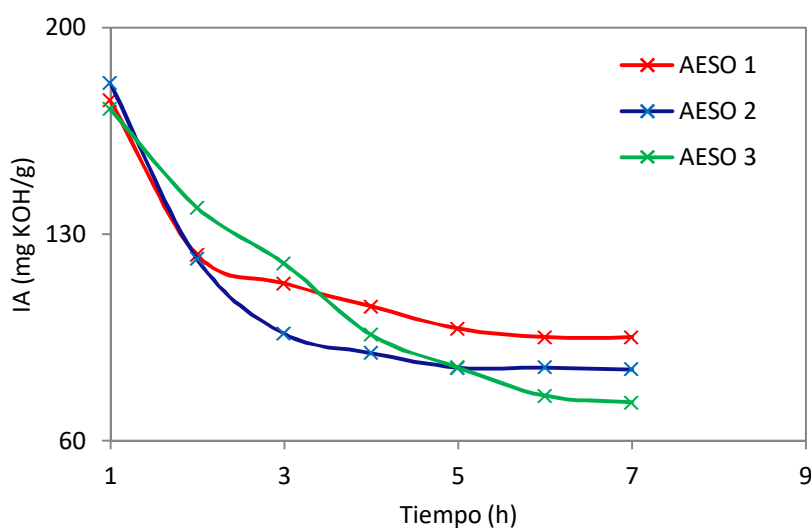


Figura 3.43 - Curvas de IA para AESO 1 2 y 3

La figura 3.43 muestra las curvas de IA obtenidas durante la reacción de acrilación en relación al tiempo de reacción. Puede observarse que las reacciones 1 y 2 alcanzan su estabilidad en el valor de IA en torno a las 5,0 h, mientras que el valor de IA en la reacción 3 continúa descendiendo, aunque la velocidad de consumo de grupos ácidos resulta semejante para las 3 reacciones. Los valores alcanzados por el IA para las reacciones de acrilación mostrarían que la esterificación disminuye en el siguiente orden AESO 3>AESO 2>AESO 1. Estos resultados se contraponen con las cuantificaciones relativas de grupos vinilos alcanzados por FT-IR, por lo que los productos de acrilación obtenidos fueron estudiados además por RMN ^1H (figura 3.44).

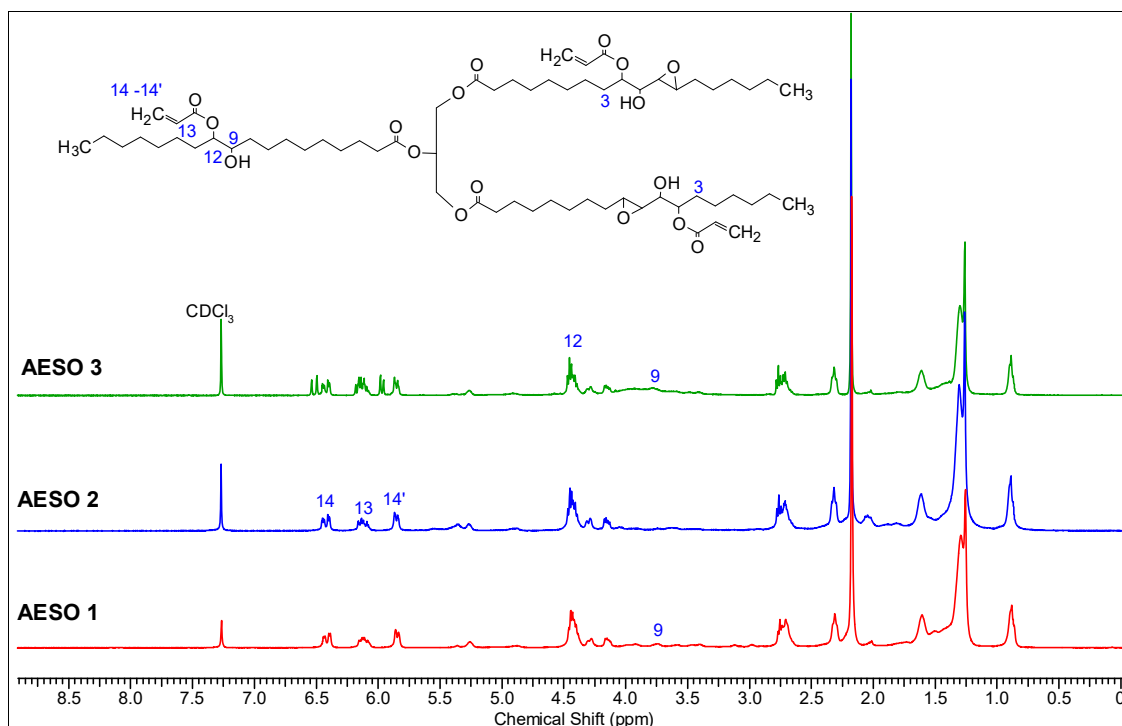


Figura 3.44 - Espectros RMN ^1H para AESO 1 2 y 3

El análisis de los espectros protónicos por RMN para las estructuras de AESO 1, 2 y 3, además de mostrar las señales características de la estructura molecular del núcleo del SO y ESO mencionadas anteriormente en este capítulo (figura 3.15 y 3.41),

mostró señales propias de la incorporación de ésteres acrilatos, cuya interpretación requirió de cierta profundidad para completar la elección de la reacción utilizada.

Los espectros de AESO, muestran una muy débil señal con desplazamiento químico de 3,75 ppm, correspondientes protones metínicos de los carbonos adyacentes a los grupos -OH (9). Por otro lado los protones que están alojados en los átomos de carbono donde se introducen los grupos acrilatos (12), exhiben un multiplete con desplazamiento químico de 4,40 ppm. Todos estos protones presentan resonancia a campos magnéticos bajos, debido a que la electronegatividad del oxígeno en los grupos hidroxilo les resta densidad electrónica.

Por otro lado, se observa un grupo de señales correspondientes a los protones vinílicos terminales del grupo acrilato (13, 14 y 14'). Estos tres protones no son equivalentes, pero interaccionan formando un sistema complejo de señales que se detalla a continuación (figura 3.45).

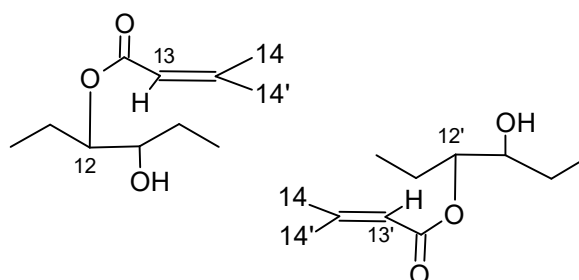


Figura 3.45 – Ampliación de la estructura de AESO
(Del Campo López, 2006)

Puede apreciarse un doblete de dobletes con desplazamiento químico de 6.42 ppm que corresponden a los protones (14) de los metilenos terminales en los grupos acrilato, el desplazamiento de estos protones se debe a su ubicación en la zona de desprotección de la doble ligadura. El multiplete con desplazamiento químico de 6,14 ppm es de los protones metinos (13) ya que los mismos resuenan a una intensidad de campo magnético bajo, debido a que los carbonos a los que se encuentran unidos tienen doble ligadura y están en posición α a los carbonilos (C=O) de los grupos acrilato. Finalmente, otro doblete de dobles señales, con desplazamiento químico de

5,85 ppm, corresponde a los protones (14') de los metilenos terminales (=CH₂) en los grupos acrilato (Del Campo López, 2006).

Se pueden observar además, en AESO 3, dos señales a desplazamiento en 5,90 ppm y entre 6,50 y 6,60 ppm (4 y 5 respectivamente) que no se aprecian en AESO 1 y AESO 2. Estas señales tienen relación de áreas 1 a 1, lo que indica que corresponden a señales del grupo acrílico sin reaccionar.

La tabla 3.10 muestra las relaciones molares para los productos AESO evaluados. El cálculo de las integrales que derivan en las relaciones molares se hizo tomando en cuenta las 3 señales generadas para los protones vinílicos (13, 14 y 14') y la señal del protón donde se incorporó el grupo acrilato (12).

Es preciso destacar que en la señal 12 pueden estar incluidos, además, protones correspondientes a otras uniones entre cadenas por medio de puentes ésteres o éteres, tal como se señaló en los mecanismos planteados al inicio del presente capítulo. Esto puede generar una señal alterada, ya que estaría contabilizándose no solo la incorporación de acrilatos sino también la presencia de polimerización incipiente, y es por esto que se considerarán prioritariamente las señales de los grupos vinílicos del acrilato para la comparación.

Tabla 3.10 - Relaciones molares para AESO 1 2 y 3 obtenidas por RMN ¹H

	ESO	AESO1	AESO2	AESO3
mol <u>H</u> COCH/mol TG	3,40	-	-	0,31
mol <u>CH</u> -OR*/mol TG	-	8,24	7,26	5,91
mol <u>HC</u> = <u>CH</u> ₂ /mol TG	-	2,82	2,50	2,37

*R= Acrilatos, H', etc.

Las relaciones molares obtenidas a partir de los espectros RMN ¹H indican que de los 3,4 moles de epóxidos presentes en ESO, se incorporaron 2,82 moles de acrilato, representando un 83% de rendimiento el cual corresponde al rendimiento más alto. Estos valores se obtienen a partir de AESO 1, donde además no se observaron epóxidos residuales.

A partir de estos resultados, se fortalece la selección de la relación molar de ESO 1 como la más adecuada.

En las tres reacciones planteadas para AESO mencionadas hasta aquí, la relación molar utilizada de ESO/C₃H₄O₂ fue de 1/10. Por otra parte, se evaluó si un exceso mayor de C₃H₄O₂ pudiera incrementar el rendimiento de la incorporación de grupos acrilatos a la molécula de ESO, por lo que se planteó el estudio de una relación molar ESO/C₃H₄O₂ igual a 1/20.

Para analizar este nuevo parámetro, se compararon las reacciones AESO 1 con AESO 4, según las condiciones de la tabla 2.3, pág. 88.

La figura 3.46 muestra el perfil de los espectros de FT-IR para AESO 1 y AESO 4, y la tabla 3.11 la relación de señales para los mismos.

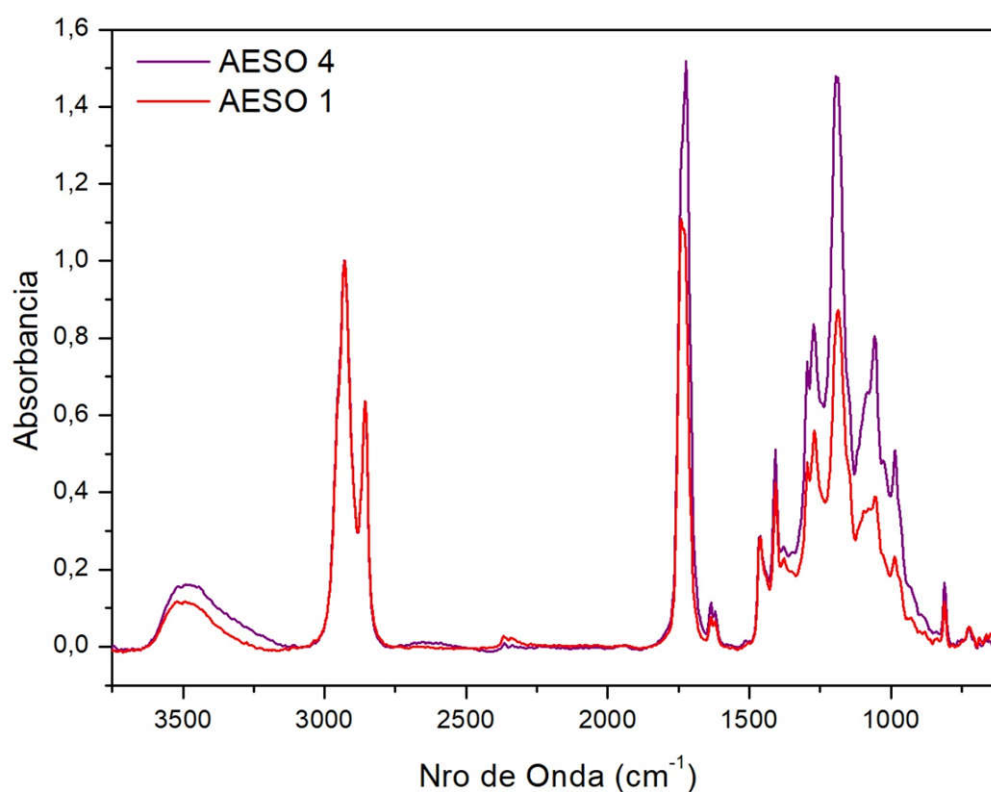


Figura 3.46 - Espectros FT-IR Superpuestos para AESO 1 y 4

Tabla 3.11 - Relaciones de Señales para AESO obtenidas por FT-IR (90 °C, 7,0 h)

	AESO 1	AESO 4
C=C/CH ₂	0,112	0,115
estiramiento C-H del acrilato /CH ₂	0,117	0,135
estiramiento C=C vinilo/CH ₂	0,235	0,505
vibración C-H del acrilato /CH ₂	0,426	0,511
COC/C=O	0,786	0,971

Tanto en la superposición de espectros de la figura 3.46 como en la tabla 3.11, puede apreciarse que la cantidad de dobles enlaces incorporados a la molécula de ESO es semejante para las dos reacciones, aunque el exceso de AA conduce a un incremento en la relación de COC/C=O. Esto pudo ser provocado por la polimerización indeseada de los acrilatos, extendiendo así la longitud los grupos poliacrílicos unidos a la cadena de TG, o polimerizando entre cadenas adyacentes del TG.

En la figura 3.47 se muestran los IA de ambas reacciones.

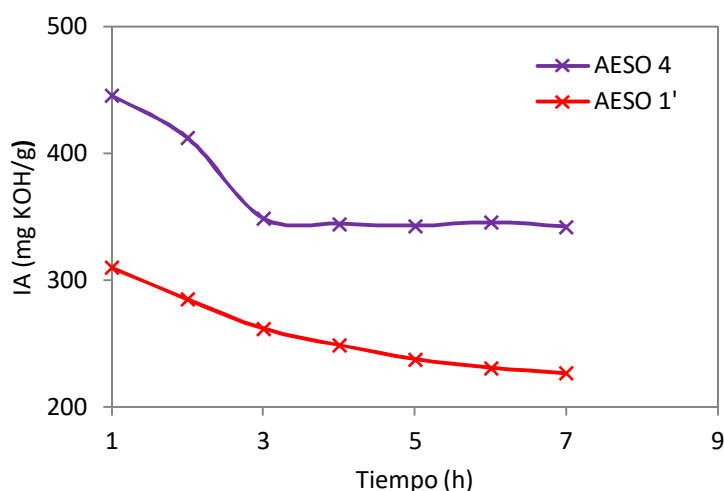


Figura 3.47 - Curvas de IA para AESO 1' y 4

La variación de la disminución del IA en ambas reacciones fue semejante, aunque para AESO 4, con un exceso molar de AA mucho mayor, la acidez general durante la reacción se mantuvo más alta, lo cual podría haber resultado en reacciones adversas para la continuidad de la reacción de maleinización.

En función de la similitud de los resultados obtenidos por FT-IR e IA, se definió que la mejor relación molar de ESO/ $C_3H_4O_2$ es de 1/10, ya que el exceso de ácido no justifica el incremento en la incorporación de los dobles enlaces y genera dificultades operativas y gasto de reactivo innecesario a estos fines. Se seleccionó entonces como reacción de acrilación optimizada a AESO 1.

3.4.3 Maleinización

La reacción de maleinización se desarrolló para todos los productos propuestos pero se analizará en profundidad para el producto obtenido a partir de sus precursores optimizados, es decir para MAESO 1. Los parámetros de la reacción se detallaron en el capítulo 2 (tabla 2.3, pág. 88).

Los productos de maleinización obtenidos a partir de AESO, se analizaron mediante FT-IR, IA y RMN 1H . Las figuras 3.48, 3.49 y 3.50 muestran los resultados obtenidos.

El análisis por FT-IR (figura 3.48) mostró una buena incorporación de dobles enlaces en 1636 cm^{-1} , con una señal pronunciada en torno a los $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, consecuente con la incorporación de grupos $-COOH$ terminales a la molécula. Así mismo se observó una alta relación entre $COC/C=O$. Puede observarse que respecto de AESO 1 la señal de tensión en los dobles enlaces vinílicos (1636 cm^{-1}) se incrementó considerablemente, mientras que se observa una disminución en la señal de los hidroxilos correspondientes a la incorporación de los grupos maleatos en concordancia con el aumento de la señal COC que exhibe la esterificación de la molécula con AA y AM.

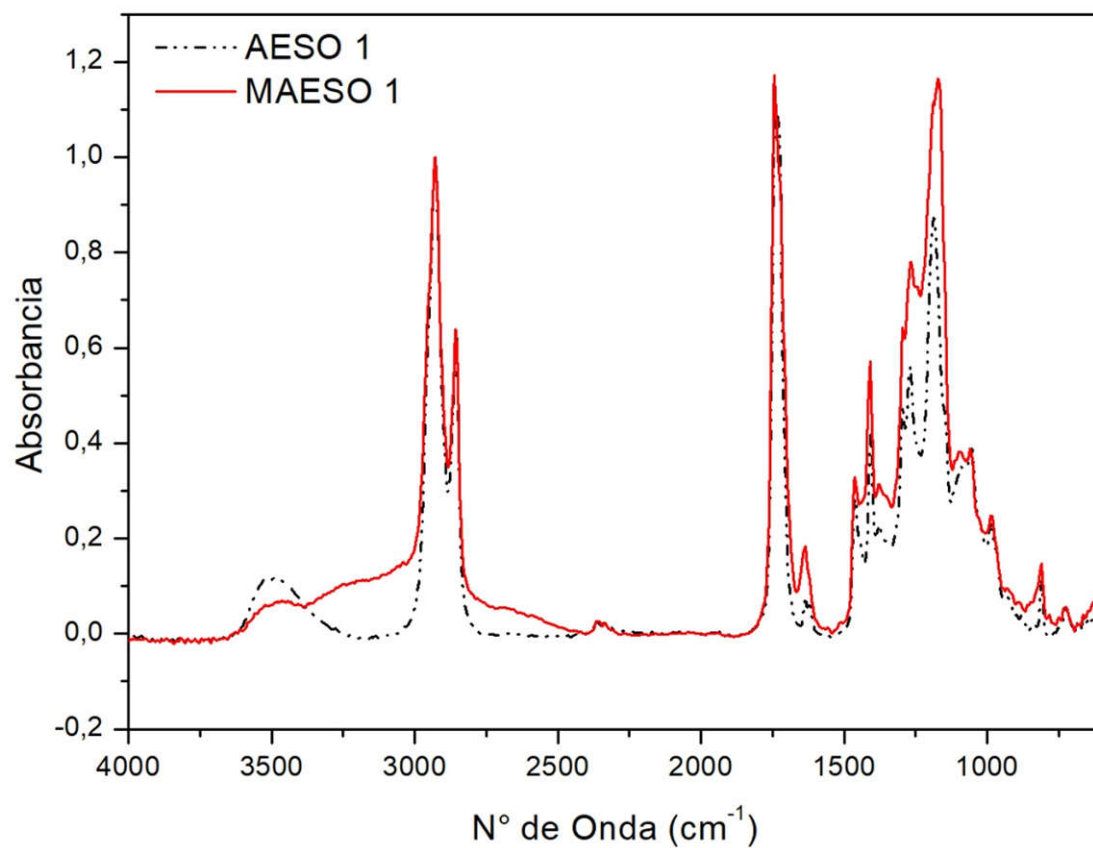


Figura 3.48 - Espectros FT-IR para MAESO 1

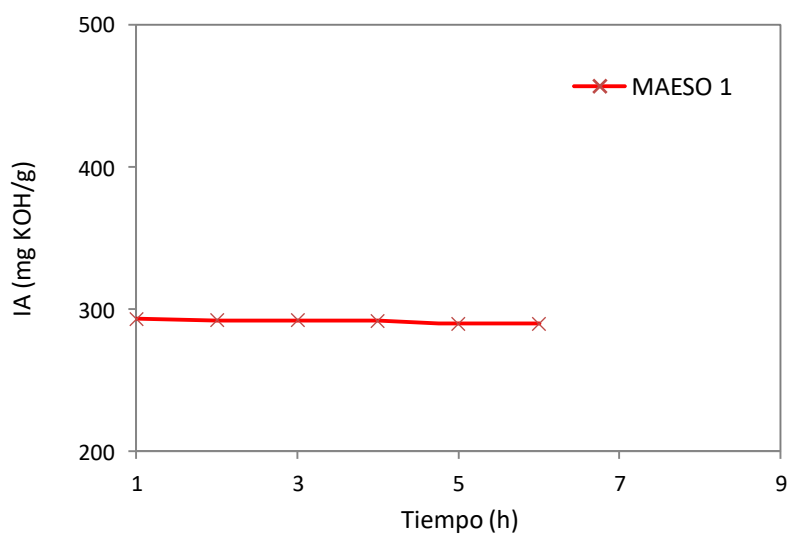


Figura 3.49 - Curva de IA para MAESO 1

El valor de IA a lo largo de la reacción de maleinización (figura 3.49) presentó poca disminución a lo largo del tiempo y tendió a estabilizarse en torno a las 3,0 h de reacción, lo cual está asociado a una escasa incorporación de AM a la molécula.

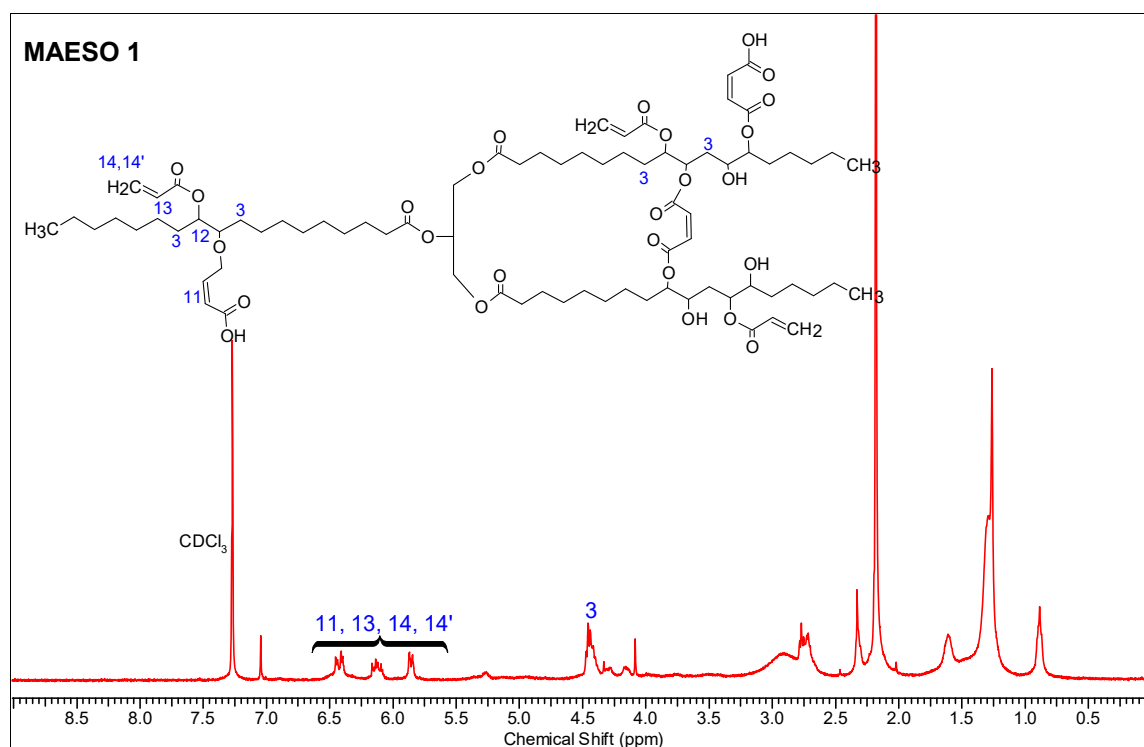


Figura 3.50 - Espectro RMN ^1H para MAESO 1

La figura 3.50 muestra señales características entre los 5,70 y 6,70 ppm, correspondientes a los protones vinílicos de los grupos acrilatos y maleatos, sin poder distinguirse entre ellos (11, 13, 14 Y 14'). El cálculo de moles para esta señal fue de 7,83 moles vinílicos/mol TG, con una cantidad de 1,12 moles de AM sin reaccionar que pueden observarse en un desplazamiento de 7,20 ppm. Los valores mencionados fueron calculados con las fórmulas del tipo planteada en la ecuación 3.1, incorporadas en el anexo 5. Así mismo, es interesante la observación de los protones del C adyacente a la incorporación de grupos maleatos/acrilatos (3) en un desplazamiento de 4,40 ppm. Esto indica que existe una gran cantidad de grupos incorporados a la cadena carbonada, pero sugiere a la vez que estas algunas de estas incorporaciones

reaccionaron entre sí para generar puentes intermoleculares, ciclaciones, o dimerizaciones de la molécula de TG.

Dada la importancia de la conservación de los dobles enlaces para la posterior copolimerización, es que se tiene en cuenta la relación molar alcanzada por los grupos vinílicos, que muestran un rendimiento de la reacción de un 88,9 %. Este valor surge del cálculo de los dobles enlaces medidos para el SO utilizado (4,4 moles C=C), que reaccionaron en las diversas etapas de la reacción para generar epóxidos, hidroxilos u otro tipo de intermedios de reacción. Cada uno de estos 4,4 moles de C=C da lugar a la incorporación máxima teórica de 2 moles, por cada doble enlace, de grupos por acrilatos, maleatos, o de interacciones entre grupos funcionales pendientes de la molécula. La incorporación de 7,83 moles vinílicos respecto de los 8,80 moles que incorporaría una reacción completa, muestran que la reacción optimizada tuvo un excelente rendimiento. El producto MAESO 1 optimizado, se utilizará para la generación de copolímeros con St para el estudio de propiedades mecánicas y de degradación, y se denominará de aquí en adelante como MAESO.

3.5- Caracterización estructural de los productos optimizados obtenidos

En el estudio experimental del presente trabajo, se obtuvieron mediante optimización de diversas variables dos resinas a partir de SO modificado, la primera por vía Hidroxilación-Maleinización (HMSO) y la segunda por vía Epoxidación-Acrilación-Maleinización (MAESO), tal como se describieron en 3.2 y 3.3 respectivamente. La caracterización de las resinas obtenidas se realizó por las técnicas ya descritas anteriormente (FT-IR y RMN ^1H) y por cromatografía de exclusión molecular (SEC).

Se describirán a continuación las características finales de los prepolímeros obtenidos y comparados entre sí.

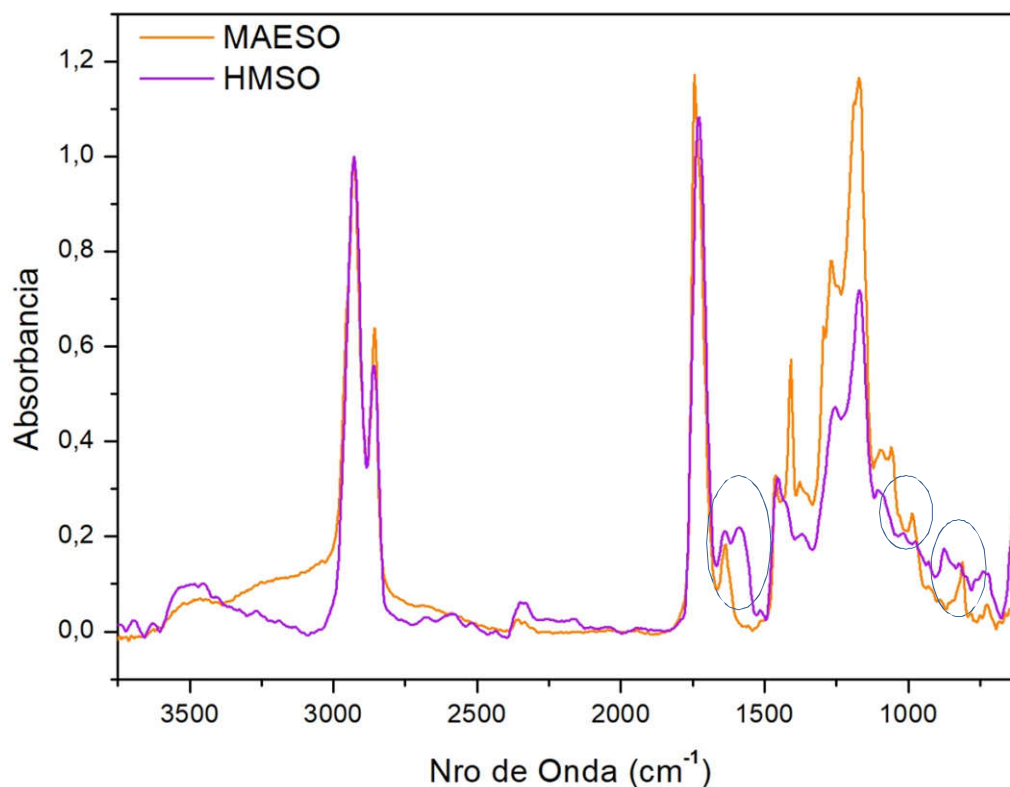


Figura 3.51 - FT-IR para prepolímeros de MAESO y HMSO

Pueden observarse en la figura 3.51, similares cantidades de C=C (1636 cm^{-1}) pero provenientes de diversos grupos funcionales; en el caso de MAESO, se observan además las señales específicas de los acrilatos. MAESO mostró mayores señales correspondientes a C=O y COC en relación a HMSO. Esto resulta concordante con los gráficos de IA para las maleinizaciones correspondientes a cada reacción, que mostraron una menor incorporación de AM a la reacción de MAESO, motivada por la esterificación parcial de los grupos -OH de la molécula con grupos acrilatos. Por otro lado, la presencia de acrilatos en la molécula, pudieron haber ocasionado impedimento estérico que dificultaría el acercamiento e incorporación de los maleatos (figura 3.52).

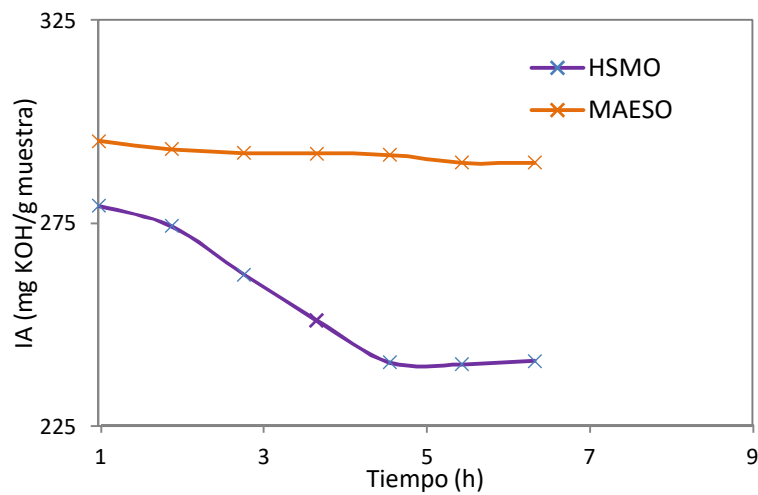


Figura 3.52 - IA durante la maleinización para prepolímeros de MAESO y HSMO

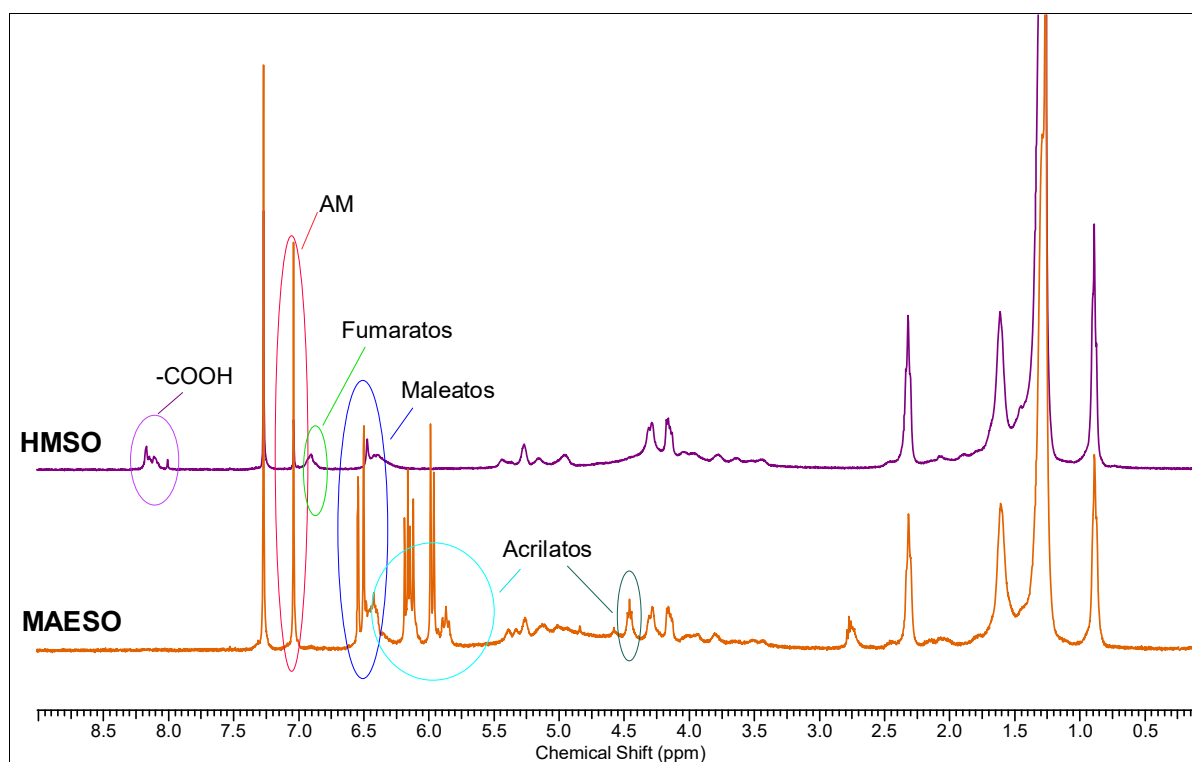


Figura 3.53 - RMN ¹H para prepolímeros de MAESO y HSMO

Los espectros de RMN ^1H de la figura 3.53 para los macromonómeros obtenidos muestran la incorporación de grupos específicos como acrilatos y maleatos, sustentando el mayor ingreso de acrilatos respecto de maleatos en MAESO, y evidenciando una importante señal para los AM sin reaccionar, en concordancia con las figuras 3.51 y 3.52.

Las señales de la incorporación de los grupos vinílicos toman particular importancia, dado que son justamente los encargados de entrecruzar las moléculas por medio de la reacción de copolimerización. Es así que resulta necesario destacar que la reacción MAESO, tuvo un rendimiento, tal como el descrito anteriormente, del 89%. Si realizamos este cálculo mediante el estudio del RMN ^1H para HMSO, cuyos valores se muestran en la tabla 3.12, se obtuvieron para los 4,4 moles de C=C de la molécula de SO, una apertura de 4,23 dobles enlaces, con una incorporación de 5,39 moles respecto de los 8,46 moles teóricos que pudieron haberse incorporado a la molécula. Eso implicó un rendimiento de hidroxilación del 61%, con un 39% de enlaces que permanecen intactos o se abrieron mediante otras reacciones. De estos 5,39 moles de -OH, como se mencionó en varias oportunidades en este capítulo, no todos los grupos incorporaron maleatos. Así el RMN ^1H del producto final HMSO, mostró la incorporación de 0,72 moles de maleatos/fumaratos por medio de la medición de los H^+ alojados en los C de los grupos vinílicos, representando un rendimiento del 16,5% de conversión de dobles enlaces en grupos maleatos disponibles para la copolimerización posterior. Es interesante observar que la señal del H^+ donde se enlazan los grupos hidroxilos disminuyó en la maleinización en mayor proporción a lo que se observó para la incorporación de maleatos. Esto sugiere que muchos de grupos -OH de HSO fueron esterificados por reacción con AM o con otro grupo de las cadenas vecinas, reforzando la idea de la polimerización intramolecular.

Tabla 3.12 - Relaciones molares para HSO/HMSO obtenidas por RMN ¹H

	HSO	HMSO
mol <u>HC-OR*</u> /mol TG	5,39	2,5
mol <u>HC=CH</u>	0,17	
mol maleato/mol TG	-	0,53
mol fumar/ mol TG	-	0,19
mol AM / mol TG	-	0,09
mol H-COOH/mol TG	-	0,48

*R= H u O-R

Tabla 3.13 - Relaciones molares para ESO/MAESO obtenidas por RMN ¹H

	ESO	AESO	MAESO
mol <u>HCOCH</u> /mol TG	3,40		
mol <u>HC=CH₃</u>		2,82	
mol vinílicos/mol TG	-		7,83
mol fumar/ mol TG	-		-
mol AM / mol TG	-		1,12

Los productos obtenidos mediante las reacciones de síntesis optimizadas resultan comparables con la literatura (Khot et al., 2001; Lu et al., 2005; Lu et al, 2007) Para HMSO, Lu sintetizó aceite maleinizado a partir de aceite puro de soja con el agregado de catalizadores. Obtuvo un rendimiento mayor al del presente trabajo, convirtiendo un 45% de dobles enlaces en grupos maleatos, aunque la apertura de dobles enlaces en hidroxilos en una reacción de 18 h, fue semejante a la obtenida en el presente trabajo. Esto sugiere que el agregado de catalizador durante la maleinización, previene la polimerización incipiente, favoreciendo la incorporación de maleatos a la estructura de la molécula por disminución del impedimento estérico que dicha homopolimerización genera.

Por otro lado, en el mismo trabajo Lu utiliza AESO comercial (Ebecryl 860 de UCB Radcure, Inc.) para generar MAESO, mediante el uso de catalizadores, alcanzando un grado de incorporación de vinilos totales en la molécula del 64 %, sustancialmente más bajo que el 89% alcanzado en este trabajo. La producción de AESO a partir de aceite epoxidado generado desde SO puro, optimizado por Khot, incorpora un 38,6% de grupos acrilatos sobre los dobles enlaces en contraposición con un 64% alcanzado en las condiciones optimizadas en los resultados precedentes (Khot et al, 2001; Lu et al, 2005).

Resulta indudable que los prepolímeros obtenidos MAESO y HMSO presentarán diferentes características finales en su comportamiento mecánico, dadas las diferencias planteadas en sus estructuras moleculares. Pueden evidenciarse estas diferencias aparentes, mediante la comparación en el desarrollo de reacciones de polimerización paralela, razón por la cual se desarrolla a continuación el análisis de los resultados de cromatografía por exclusión molecular del SO utilizado y los prepolímeros obtenidos.

Las masas molares (MM) se determinaron por Cromatografía Líquida de Exclusión (SEC) con detección de índice de refracción (DR) y calibración directa de MM realizada con estándares de Poliestireno (PS). Todas las mediciones se realizaron por duplicado y se obtuvo muy buena reproducibilidad entre ellas (98%).

Debido a que los picos no pudieron ser resueltos por las columnas y con el objetivo de determinar la contribución porcentual en cada muestra, se procesaron las señales cromatográficas utilizando una rutina de deconvolución implementada en Matlab que ajusta a cada pico una función gaussiana modificada exponencialmente, (Clementi et al., 2015).

En las figuras 3.54 a 3.56, se muestran los cromatogramas medidos, los picos ajustados y la curva resultante de la suma de los picos individuales, para las muestras analizadas. La curva resultante de la suma de cada uno de los picos obtenidos luego de aplicar la rutina de deconvolución logró reproducir satisfactoriamente los cromatogramas medidos.

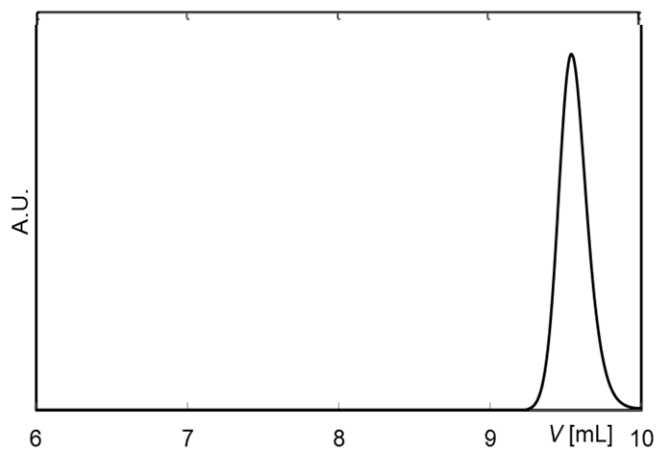


Figura 3.54 - Cromatograma DR de SO

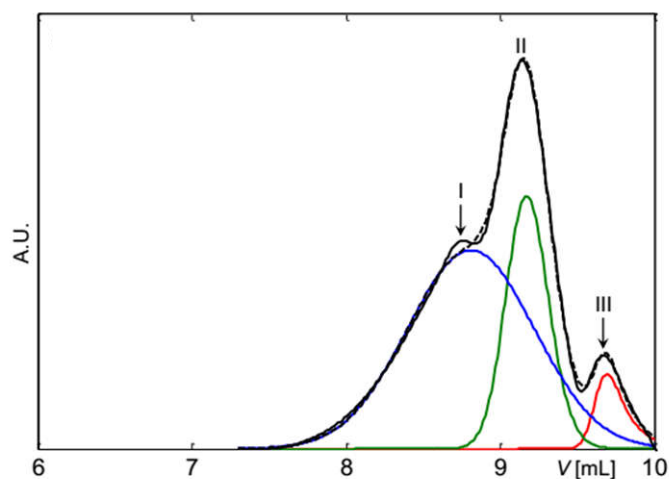


Figura 3.55 - Cromatograma DR curvas individuales y curva suma de HMSO

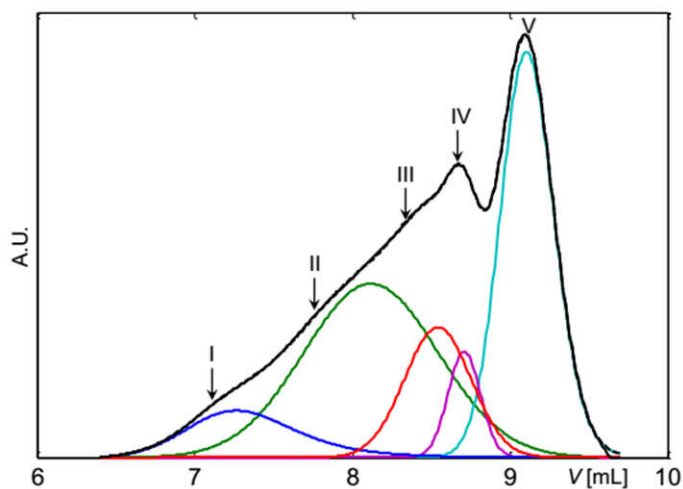


Figura 3.56 - Cromatograma DR curvas individuales y curva suma de MAESO

Los cromatogramas arrojaron un solo pico para SO, y distribuciones de masa molar (DMM) con 3 y 5 picos para HMSO y MAESO respectivamente. La curva resultante de la suma de los picos individuales, reprodujo satisfactoriamente a los cromatogramas medidos para las muestras analizadas. Para cada pico individual, se calcularon: i) la contribución porcentual en relación al área total del cromatograma correspondiente; y ii) la DMM asociada empleando la calibración directa (tabla 3.14). Se calcularon además las MM medias sin discriminar por picos (tabla 3.15).

Tabla 3.14 - Masas molares calculadas en base a los estándares de PS

Muestra	Pico	% Área	M_n	M_w	D
SO	-	-	1250	1290	1,032
HMSO	I	66	3335	5050	1,495
HMSO	II	29	2225	2335	1,05
HMSO	III	4,5	931,5	956	1,025
MAESO	I	9	30800	45750	1,485
MAESO	II	37	9625	14650	1,52
MAESO	III	14	5885	6525	1,115
MAESO	IV	5	4685	4805	1,03
MAESO	V	35	2440	2325	1,075

Tabla 3.15 - Masas molares Globales

Muestra	M_n	M_w	D
SO	1250	1290	1,03
HMSO	2670	4105	1,55
MAESO	4575	11700	2,54

HMSO tuvo una menor distribución de masa molar y presentó menor polidispersidad lo que es concordante con el predominio en más del 50% del oligómero del pico I (figura 3.55).

Por otro lado, MAESO tuvo mayor MM y presentó mayor polidispersidad en coherencia con la presencia predominante de dos oligómeros (picos II y V en figura 3.56) en los extremos de la DMM. Esto sugiere que existe una mayor cantidad de moléculas de polímero con mayor Mw (pico II), que pueden implicar polimerización intermolecular y crecimiento de las cadenas pendientes de la molécula de TG. El segundo pico, de prácticamente igual área, implica moléculas con menor Mw (Pico V), mostrando estructuras con baja polimerización intermolecular. La polidispersidad mostrada en MAESO, no implicó sin embargo dificultades durante el procesamiento o la reactividad del producto, y podría sugerir la conformación de un polímero más entrecruzado.

HMSO y MAESO son productos notablemente diferentes, obtenidos por procesos que si bien involucran muchas semejanzas, generan importantes diferencias en las estructuras de los macromonómeros obtenidos y estas diferencias se aprecian visualmente ya desde la evolución de las reacciones planteadas. Se observan en la tabla 3.16 las características y consideraciones de los mismos (figura 3.57).

Tabla 3.16 - Características de macromonómeros obtenidos

Características	HMSO	MAESO
PM (promedios)	Mn= 2670 Mw=4105	Mn=4575 Mw= 11700
mol C=C/mol TG	0,72	7,83
Rendimiento	15%	89%
Aspecto		
Solubilidad	Buena, en solventes polares	Buena, en solventes polares
Color	Blanco-Amarillo claro	Naranja claro
Aspecto	Muy Viscoso, opaco	Viscoso, traslúcido
Olor	Neutro	Ácido

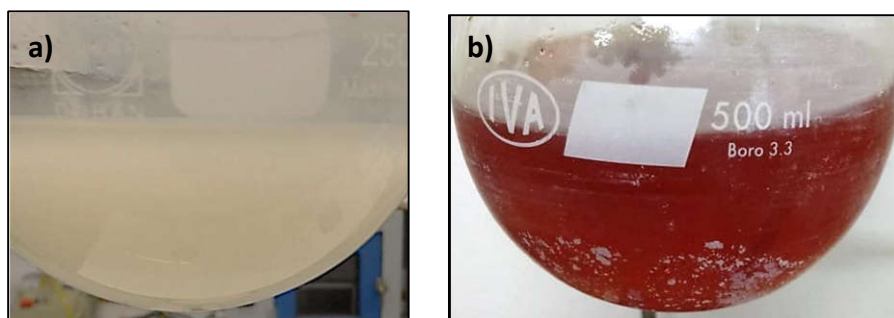


Figura 3.57: - a) HMSO, b) MAESO

Resultados y Discusiones, Sección II

Propiedades térmicas y mecánicas de materiales entrecruzados

3.6. Ensayos Mecánicos

Los materiales termorrígidos evaluados en este capítulo corresponden a los macromonómeros HMSO y MAESO copolimerizados con St, puros o en diversos reemplazos con PI (tablas 2.2 y 2.5). Los materiales obtenidos se generaron a partir de ensayos a escala laboratorio, sin el uso de rellenos.

3.6.1 Flexión en 3 puntos

El ensayo de flexión en 3 puntos resulta interesante dado que puede dar idea del comportamiento mecánico del material cuando es expuesto a tensiones generadas por la flexión al ser moldeado en grandes piezas. El propósito de este ensayo es comparar el comportamiento del material generado por las distintas vías de reacción con un material comercial tradicional como la resina PI. De esta manera se ensayaron probetas de HMSO y MAESO con 100, 50 y 25% de reemplazo de PI. A continuación, en la tabla 3.17 se listan los valores obtenidos en todas las mediciones realizadas, así como los promedios y desvíos correspondientes, graficados en figura 3.58.

El ensayo de flexión en 3 puntos genera una gráfica de tensión vs deformación, y a partir de ella se obtienen distintos valores que pueden arrojar información valiosa. En función de esto y de las características de las muestras que se están evaluando en este trabajo, se analizan los valores obtenidos de módulo, tensión máxima y desplazamiento. Los resultados de las mediciones fueron tratados estadísticamente mediante el software Infostat©.

Tabla 3.17 - Flexión en 3 puntos

Muestra	Módulo (MPa)		Max Tensión (N/mm ²)		Max Desplazam. (mm)		
	Valor	Promedio	Valor	Promedio	Valor	Promedio	
PI	1	2967,25	84,22		6,52		
	2	2565,88	(29±4)x10 ²	57,85	(8±2)x10 ¹	7,45	7±1
	3	3289,72		87,72		7,83	
25% HMSO	1	1228,35		35,68		7,75	
	2	1095,11	(11±1)x10 ²	37,88	30±1	13,06	11±3
	3	1125,15		37,22		12,98	
50% HMSO	1	552,67		20,92		16,32	
	2	445,22	(5±6)x10 ²	17,40	20±2	21,36	20±3
	3	450,13		20,16		20,35	
100% HMSO	1	15,56		2,25		18,69	
	2	23,74	(2±4)x10 ¹	3,27	3±1	18,23	18±1
	3	21,65		3,10		18,45	
25% MAESO	1	3222,29		119,98		8,29	
	2	1931,67	(25±6)x10 ²	52,24	(8±3)x10 ¹	7,18	8±1
	3	2492,86		74,36		7,49	
50% MAESO	1	2363,25		86,46		7,73	
	2	1331,25	(18±5)x10 ²	53,30	(7±2)x10 ¹	6,29	8±2
	3	1934,23		78,47		10,19	
100% MAESO	1	1154,55		38,47		5,87	
	2	1728,04	(13±3)x10 ²	61,30	(5±1)x10 ¹	7,15	8±3
	3	1115,39		43,72		11,47	

RESULTADOS Y DISCUSIONES

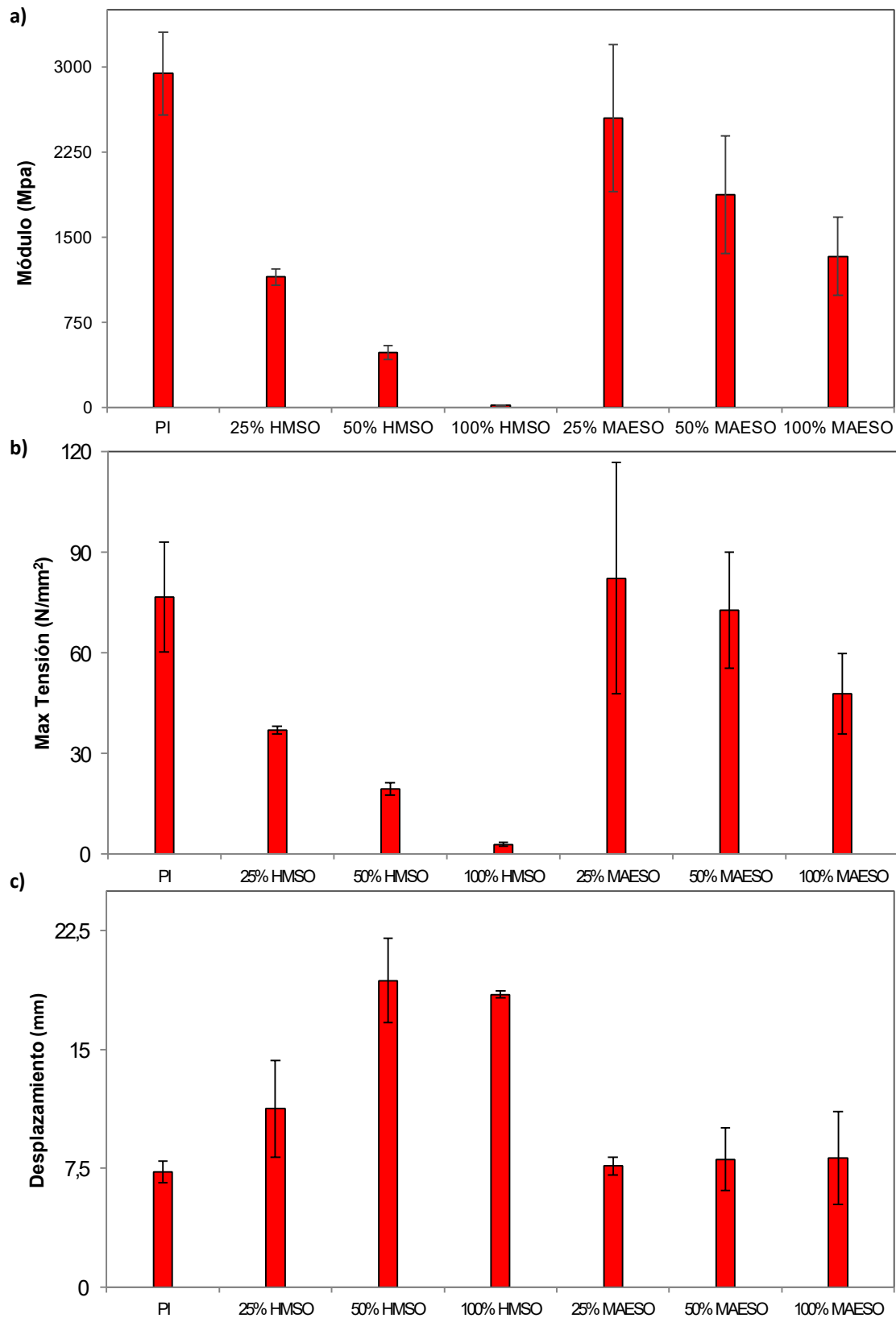


Figura 3.58 - Valores promedio de a) Módulo en Flexión b) Max. Tensión y c) Desplazamiento

Pudo observarse en las distintas mediciones realizadas (tabla 3.17, Figura 3.58 a), que las probetas de resina PI mostraron valores de módulos mayores que las probetas reemplazadas, y comparables sólo con el reemplazo de 25 % de MAESO, y de la misma manera disminuye aún más cuando PI es reemplazado con HMSO. Los promedios obtenidos para todas las variables provienen de una distribución normal. Las medias de las muestras de HMSO resultaron homocedásticas (con igual varianza) entre sí y con PI. Las muestras MAESO son homocedásticas entre sí y con PI. Estas condiciones permitieron realizar comparaciones de medias de los materiales reemplazados por cada vía con respecto al material de contratipo (PI) a través de un análisis estadístico de varianza (ANOVA), utilizando un test DCG a posteriori, arrojando los siguientes resultados:

Módulo

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
Módulo	21	0,91	0,88	24,85

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	20070769,94	6	3345128,32	24,77	<0,0001
Categoría	20070769,94	6	3345128,32	24,77	<0,0001
Error	1890553,59	14	135039,54		
Total	21961323,53	20			

Test:DGC Alfa=0,05 PCALT=699,9261

Error: 135039,5421 gl: 14

Categoría	Medias	n	E.E.	
100% HMSO	20,32	3	212,16	A
50% HMSO	482,67	3	212,16	A
25% HMSO	1149,54	3	212,16	B
100% MAESO	1332,66	3	212,16	B
50% MAESO	1876,24	3	212,16	B
25% MAESO	2548,94	3	212,16	C
PI	2940,95	3	212,16	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Los resultados de ANOVA, confirmaron que los valores de módulo de las muestras PI y su reemplazo con 25% de MAESO no presentan diferencias estadísticamente significativas, con un nivel de significancia de 0,0001 ($P < 0,05$). Así

mismo, los reemplazos con 50 y 100% de MAESO, junto al reemplazo del 25% de HMSO mostraron valores de módulo que pueden considerarse estadísticamente iguales. Finalmente, podemos asegurar que el módulo de las probetas reemplazadas con 50% y 100% de HMSO fue significativamente menor que en las demás muestras. Los valores de módulo en las probetas ensayadas pueden ordenarse de la siguiente manera

25% MAESO=PI > 50% MAESO=100%MAESO

PI > 25 %HMSO > 50% HMSO=100%HMSO

Por otro lado, los resultados del valor de máxima tensión (tabla 3.17, figura 3.58 b) sugieren que se necesitan tensiones mayores para alcanzar la ruptura en las muestras de MAESO, siendo comparables, en principio, las tensiones de las probetas con 25 y 50 % de MAESO con PI. El análisis estadístico de la variable máxima tensión muestra los siguientes resultados:

MAX Tension

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
MAX Tension	21	0,81	0,73	34,11

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	16711,56	6	2785,26	10,23	0,0002
Categoría	16711,56	6	2785,26	10,23	0,0002
Error	3813,06	14	272,36		
Total	20524,62	20			

Test:DGC Alfa=0,05 PCALT=31,4336

Error: 272,3613 gl: 14

Categoría	Medias	n	E.E.
100% HMSO	2,87	3	9,53 A
50% HMSO	19,49	3	9,53 A
25% HMSO	36,93	3	9,53 A
100% MAESO	47,83	3	9,53 A
50% MAESO	72,76	3	9,53 B
PI	76,60	3	9,53 B
25% MAESO	82,19	3	9,53 B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Los valores promedios obtenidos para la variable máxima tensión en las muestras PI, 25% MAESO y 50% MAESO son similares con un nivel de significancia de 0,0002. Los valores de las muestras realizadas con MAESO, HMSO y los reemplazos de 50 y 25% de HMSO, arrojaron tensiones máximas estadísticamente similares, y sustancialmente menores que para las anteriores.

$$\text{HMSO 100\%} = \text{HMSO 50\%} = \text{HMSO 25\%} < \text{PI}$$

$$\text{MAESO 100\%} < \text{25\% MAESO} = \text{50\%MAESO} = \text{PI}$$

Otra variable relevante en esta prueba de flexión fue el desplazamiento, que representa los milímetros que distancian un punto medio fijo, medido sobre la muestra original y el mismo punto en el instante en el que rompe la probeta, dando idea de la flexión que puede alcanzar la muestra antes del quiebre.

Los valores de desplazamiento alcanzados en las muestras HMSO (tabla 3.17, Figura 3.58 c) fueron mayores que en las muestras reemplazadas con MAESO, y disminuyeron a medida que aumentó la cantidad de PI en la mezcla. La flexión alcanzada fue menor en PI y comparable con la muestra reemplazada con 25% de MAESO.

Desplazamiento

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
Desplazamiento	21	0,89	0,85	17,98

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	496,72	6	82,79	19,51	<0,0001
Categoría	496,72	6	82,79	19,51	<0,0001
Error	59,41	14	4,24		
Total	556,13	20			

Test: DGC Alfa=0,05 PCALT=3,9236

Error: 4,2435 gl: 14

Categoría	Medias	n	E.E.	
PI	7,27	3	1,19	A
25% MAESO	7,65	3	1,19	A
50% MAESO	8,07	3	1,19	A
100% MAESO	8,16	3	1,19	A
25% HMSO	11,26	3	1,19	A
100% HMSO	18,46	3	1,19	B
50% HMSO	19,34	3	1,19	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

El análisis de varianza sobre esta variable confirmó que el desplazamiento en las muestras con 100 y 50% de HMSO fueron similares, con un nivel de significancia del 0.0001 y mayores a las muestras PI, 25% HMSO y 25, 50 y 100% MAESO, que mostraron a su vez semejanza estadística entre sí. No se registró ruptura de la probeta para la muestra realizada con 100% de HMSO.

$$100\% \text{ HMSO} = 50\% \text{ HMSO} > 25\% \text{ HMSO} = \text{PI}$$

$$100\% \text{ MAESO} = 50\% \text{ MAESO} = 25\% \text{ MAESO} = \text{PI}$$

La figura 3.59 muestra el perfil de las curvas de Tensión/deformación para las muestras PI, HMSO y MAESO.

El ensayo de flexión en 3 puntos, mediante el análisis estadístico de sus variables, mostró que las probetas de HMSO resultaron más flexibles y con un módulo de flexibilidad menor que las de MAESO, y que un reemplazo de 25% de MAESO en la muestra de PI, conservó las propiedades de resistencia a la flexión semejantes al PI original. Así mismo pudo entenderse a partir de esto, que la flexibilidad se incrementó al aumentar el porcentaje de reemplazo de PI y que a su vez, fue mayor para HMSO que para MAESO. El módulo se comportó de manera exactamente opuesta.

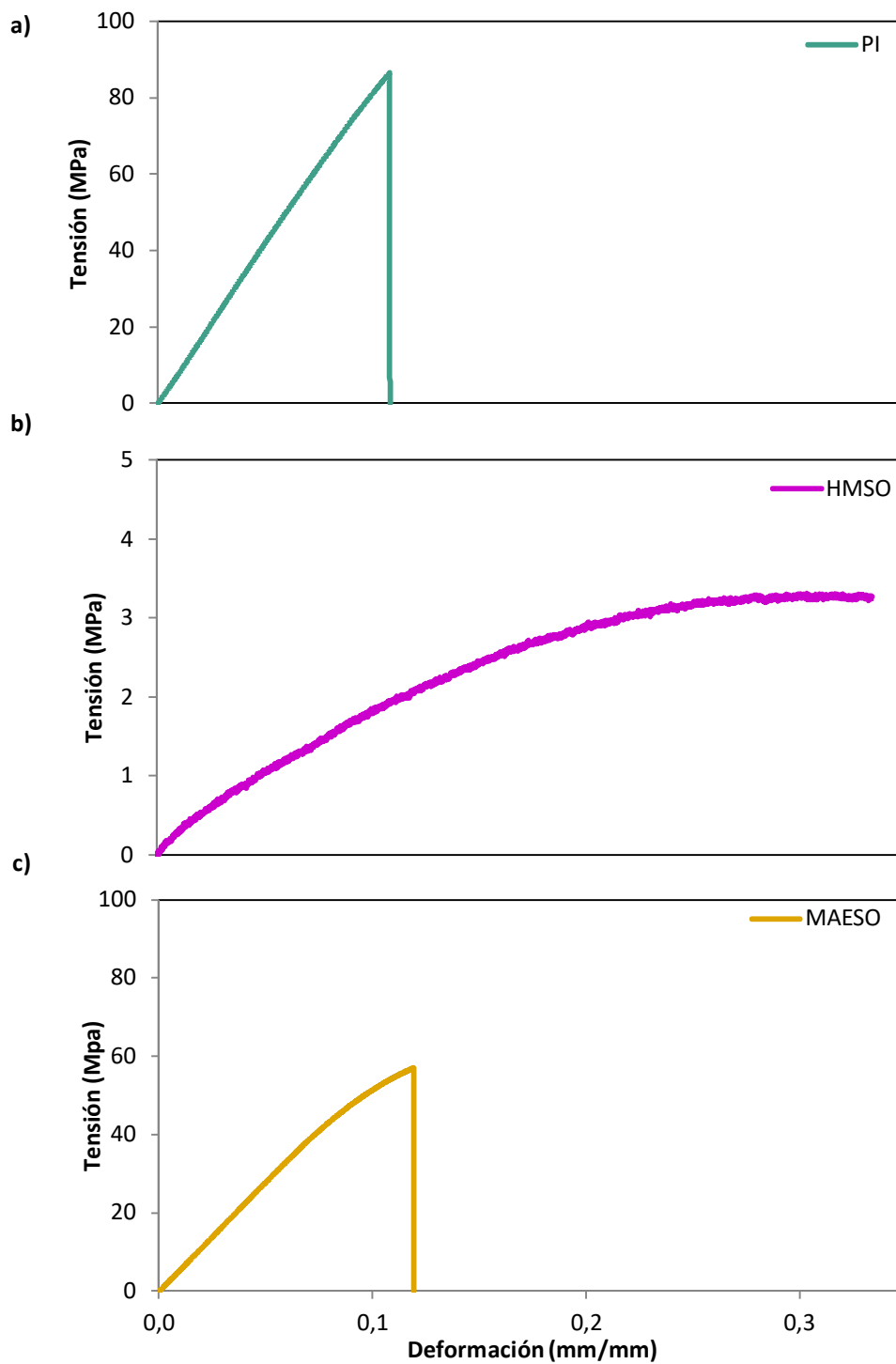


Figura 3.59 - Gráfica Tensión/Deformación para a) PI b) HMSO c) MAESO

3.6.2 Impacto por Charpy

El estudio del impacto Charpy, tal como se describió en el capítulo 2, da una idea de fragilidad de material o falta de resiliencia. Las conclusiones de este ensayo se evaluaron en conjunto con las de dureza y resistencia a la flexión. Las probetas de impacto se midieron por triplicado y los valores obtenidos se listaron en la tabla 3.18. La figura 3.60 muestra las medias de los resultados con su respectivo desvío estándar.

Tabla 3.18 - Impacto Charpy

	Resistencia al Impacto (J/mm ²)		Resistencia al Impacto (J/mm ²)		
	Valor	promedio	Valor	Promedio	
PI	1	1,28E-03			
	2	1,22E-03			
	3	1,14E-03			
		(1,21 ±0,07)E-03			
25% HMSO	1	1,02E-03	25% MAESO	1	1,06E-03
	2	9,90E-04		2	1,68E-03
	3	9,80E-04		3	1,09E-03
		(1,0±0,35)E-03		(1,27±0,02)E-03	
50% HMSO	1	1,09E-03	50% MAESO	1	2,03E-03
	2	9,60E-04		2	1,92E-03
	3	1,01E-03		3	1,31E-03
		(1,02±0,07)E-03		(1,75±0,39)E-03	
100% HMSO	1	3,89E-03	100% MAESO	1	4,22E-03
	2	3,69E-03		2	5,21E-03
	3	3,93E-03		3	4,37E-03
		(3,84±0,13)E-03		(4,60±0,53)E-03	

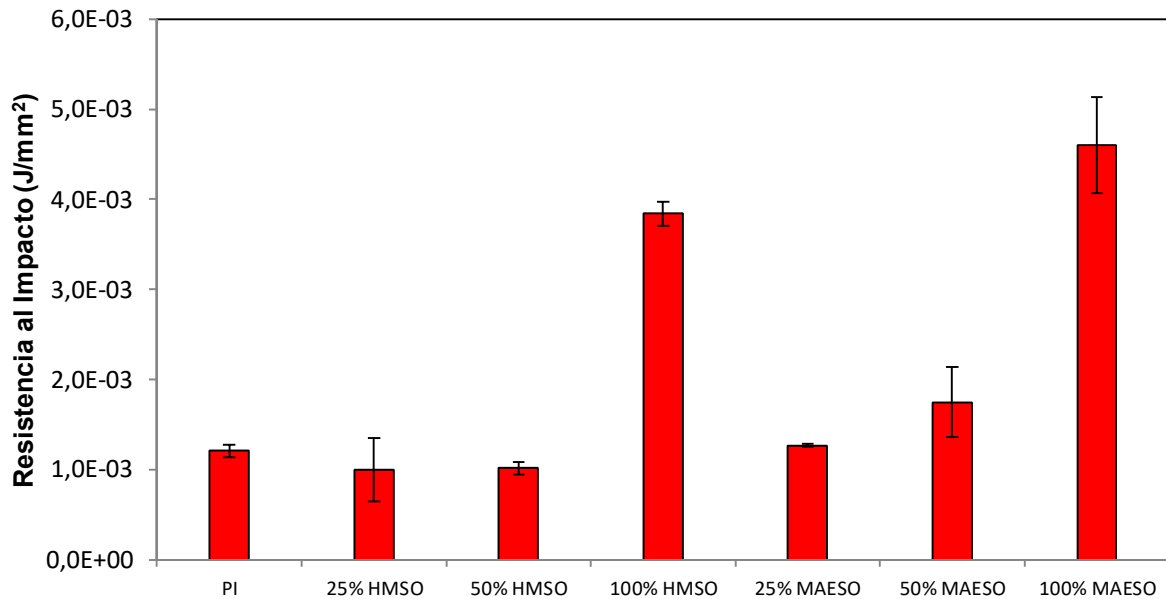


Figura 3.60 - Valores promedios resistencia al impacto Charpy

Los resultados obtenidos para los ensayos de impacto Charpy cumplen los supuestos necesarios para realizar un análisis estadístico de varianza. Los valores promedios observados en la figura 3.60 sugieren que las muestras de 100% HMSO y 100% MAESO resistieron mayor impacto que la probeta PI y las probetas reemplazadas con HMSO y MAESO al 25 y 50%. Esto se verificó mediante ANOVA, arrojando los siguientes resultados:

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
resist al imp	21	0,97	0,96	13,73

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	4,0E-05	6	6,6E-06	79,43	<0,0001
Columnal	4,0E-05	6	6,6E-06	79,43	<0,0001
Error	1,2E-06	14	8,3E-08		
Total	4,1E-05	20			

Test:DGC Alfa=0,05 PCALT=0,0005

Error: 0,0000 gl: 14

Columnal	Medias	n	E.E.		
25% HMSO	1,0E-03	3	1,7E-04	A	
50% HMSO	1,0E-03	3	1,7E-04	A	
PI	1,2E-03	3	1,7E-04	A	
25% MAESO	1,3E-03	3	1,7E-04	A	
50% MAESO	1,8E-03	3	1,7E-04		B
100% HMSO	3,8E-03	3	1,7E-04		C
100 % MAESO	4,6E-03	3	1,7E-04		D

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Los resultados analizados por el test DGC a posteriori del ANOVA, implican que las muestras MAESO y HMSO 100% no tienen una resistencia al impacto estadísticamente igual, siendo mayor para MAESO 100%. Por otro lado las muestras al 25, 50 de HMSO y al 25% de MAESO resistieron de manera comparable.

$$25\%HMSO = 50\% HMSO = PI < 100 \% HMSO$$

$$25\% MAESO = PI < 50\% MAESO < 100\%MAESO$$

Lo planteado hasta aquí demostró que las muestras reemplazadas con un alto porcentaje de resina MAESO incrementaron la resistencia al impacto, siendo aún mayor esta tendencia para la probeta de resina MAESO 100%. Así mismo, esta fue más resistente que HMSO al 100% y ambas resultaron más resistentes al impacto que la resina PI.

3.6.3 Dureza

La determinación de dureza provee información complementaria respecto de las características mecánicas de los materiales obtenidos y sus posibles aplicaciones. Para esta determinación se obtuvieron valores de dureza en ensayos con 3 muestras de cada material, cuyos datos se muestran en la tabla 3.19. La media de estos valores y su respectivo desvío estándar se grafican en la figura 3.61.

Tabla 3.19- Dureza Shore D

Dureza				Dureza		
	Muestra	Valor	Promedio		Valor	Promedio
PI	1	85	84,7±0,6			
	2	84				
	3	85				
25% HMSO	1	74	73,7±0,6	25% MAESO	1	85 ± 1
	2	73			2	83 ± 1
	3	74			3	84 ± 1
50% HMSO	1	75	74±1	50% MAESO	1	84 ± 1
	2	72			2	82 ± 1
	3	74			3	83 ± 1
100% HMSO	1	54	52±2	100% MAESO	1	84 ± 1
	2	49			2	82 ± 1
	3	52			3	83 ± 1

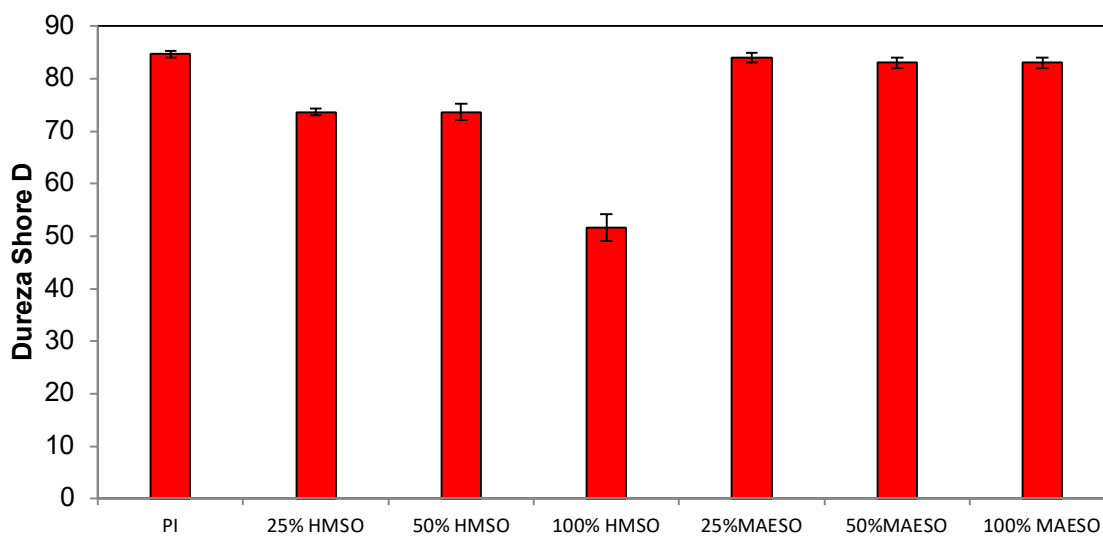


Figura 3.61 - Valores promedios Dureza Shore D

Los resultados obtenidos para este ensayo sugieren que las probetas PI y MAESO en sus diversos porcentajes de reemplazo tuvieron una media de dureza

semejante, mientras que HMSO mostró menor dureza respecto de estos. A fin de comprobar estadísticamente estas similitudes se aplicó ANOVA a los datos registrados:

Análisis de la varianza

Variable	N	R ²	R ² Aj	CV
Dureza	21	0,99	0,99	1,74

Cuadro de Análisis de la Varianza (SC tipo III)

F.V.	SC	gl	CM	F	p-valor
Modelo	2519,14	6	419,86	238,30	<0,0001
Categoría	2519,14	6	419,86	238,30	<0,0001
Error	24,67	14	1,76		
Total	2543,81	20			

Test:DGC Alfa=0,05 PCALT=2,5282

Error: 1,7619 gl: 14

Categoría	Medias	n	E.E.	
100% HMSO	51,67	3	0,77	A
50% HMSO	73,67	3	0,77	B
25% HMSO	73,67	3	0,77	B
50% MAESO	83,00	3	0,77	C
100% MAESO	83,00	3	0,77	C
25% MAESO	84,00	3	0,77	C
PI	84,67	3	0,77	C

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Los valores arrojados por el test DGC a posteriori de ANOVA confirmaron, con un nivel de significancia del 0,0001 %, que no existen diferencias significativas entre la dureza de las muestras PI y MAESO siendo:

$$25\%MAESO=50\%MAESO=100\%MAESO=PI$$

Por otro lado, sí fueron estadísticamente diferentes las probetas de HMSO respecto de las mencionadas anteriormente, y se diferencian entre ellas de la siguiente manera:

$$PI > 25\%HMSO=50\%HMSO > 100\%HMSO$$

Lo evaluado hasta aquí exhibió que en general las muestras de PI y MAESO tienen mayor dureza que las de HMSO.

Si se piensa en la estructura molecular de las resinas HMSO, los espectros y sus distribuciones moleculares, podría deducirse que dada la presencia del AM que se incorporó a la molécula en solo uno de los dos grupos alcoholes posibles por cada C=C del TG, y sobre los cuales copolimerizó el St, se genera un retículo con moderado entrecruzamiento, permitiendo cierta movilidad entre las cadenas de los TG, con la consecuente formación de un compuesto flexible.

Por otro lado, la incorporación de grupos acrilatos altamente reactivos a la molécula de ESO, en conjunto con el aporte del AM sobre la molécula de AESO, ocupan mayor cantidad de hidroxilos disponibles, lo que generó un polímero altamente entrecruzado, con muchos sitios reactivos, que, al copolimerizar con St conforma polímeros con mayor dureza, buena resiliencia, y flexibilidad mejorada respecto de un PI tradicional.

3.7. Ensayos Termo-Mecánicos

3.7.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En las figuras 3.61 se muestran los resultados de los TGA para los copolímeros de PI, HMSO y MAESO con St (3.62 a, 3.62b y 3.62c). Por otro lado, la tabla 3.20 muestra los principales valores obtenidos a partir de las curvas.

Tabla 3.20 - Propiedades Termogravimétricas

	T5%(a)	T10%(b)	T50%(c)	Tmáx(d)	Residuo (600 °C)
PI	308,9	342,8	404,9	403,6	10,31
HMSO	193,46	252,13	376,92	381,6	0,79
MAESO	159,55	242,98	380,74	390,5	1,25

(a) Temperatura a la cual se pierde el 5% m/m de masa.

(b) Temperatura a la cual se pierde el 10% m/m de masa.

(c) Temperatura a la cual se pierde el 50% m/m de masa.

(d) Temperatura máxima de pérdida de masa.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

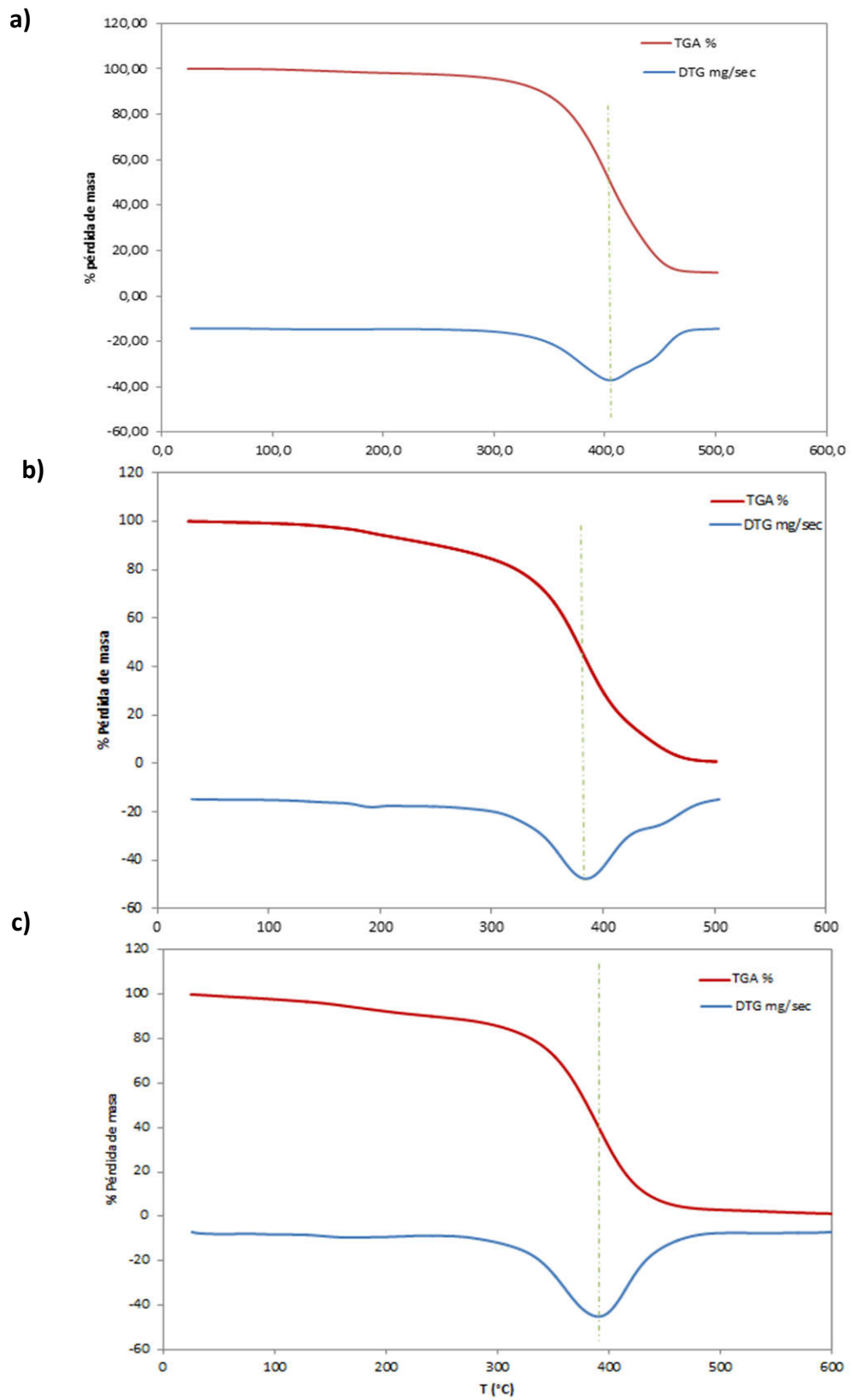


Figura 3.62 - Curvas TGA/DTG para a)PI b) HMSO c)MAESO

La estabilidad térmica de los copolímeros de HMSO y MAESO resultaron similares, con una pérdida de masa del 50 % entorno a los 380 °C. La descomposición de los mismos se inició a temperaturas más bajas que para PI, mientras que las temperaturas máximas se alcanzaron cerca de los 400 °C en los tres casos. El rendimiento de los residuos de carbón resultó superior en el material PI, cercano al 10%, mientras que en las basadas en SO fue menor al 1,5%.

Se puede apreciar en estos gráficos que, a temperaturas mayores a 160 °C se inició una pérdida de masa, posiblemente como consecuencia del agua retenida en la red polimérica; mientras que la mayor pérdida de masa, consecuencia de la degradación térmica de los compuestos, se inició a temperaturas cercanas a los 250 °C. Estos valores resultaron menores que en PI, lo que sugiere menor estabilidad térmica en MAESO, seguida por HMSO y luego por PI, sin embargo la pérdida de masa del 50% como consecuencia de la degradación térmica se alcanza en todas las muestras a temperatura semejante. Este desempeño es una tendencia esperada teniendo en cuenta la naturaleza semisintética de HMSO Y MAESO respecto del polímero completamente sintético (PI).

Los resultados obtenidos por los ensayos mecánicos y térmicos sugieren que, en comparación con una PI comercial, la resina MAESO otorga mayor tenacidad conservando la dureza, aunque ofrece una disminución en la resistencia a la flexión, requiriendo menor tensión máxima para alcanzar idéntico desplazamiento.

Por otro lado la resina HMSO incrementa la tenacidad en comparación con PI, pero ofrece menor resistencia a la flexión y menor dureza. Estos valores promedios, se ubican a su vez por debajo de los obtenidos en la resina MAESO. Sin embargo, HMSO resiste mejor la degradación térmica que MAESO, aunque ambas se degradan a menor temperatura que la resina PI comercial. Estas comparaciones finales se realizan con el material en estado puro, aunque con diversos reemplazos pueden alcanzarse los valores de referencia de PI. La resina MAESO resultaría por lo tanto, adecuada para reemplazo de resinas poliéster en aquellas aplicaciones que no requieran de uso prolongado a temperaturas mayores a 200 °C, ofreciendo tenacidad útil al transporte y

mecanizado de piezas. La resina HMSO resultaría útil en aquellas aplicaciones que requieran alta flexibilidad, buena estabilidad térmica, buena tenacidad y baja dureza, tales como recubrimientos flexibles, o materiales posformados.

Resultados y Discusiones, Sección III

Biodegradación de materiales entrecruzados

3.8. Ensayos de Biodegradación de materiales

3.8.1 Generalidades:

Normalmente, los materiales inician, luego de alcanzado el final de su vida útil, un proceso de descomposición o degradación, que está directamente relacionado con la composición química y estructura de los mismos. Diferentes variables pueden influir sobre este proceso, por lo que un adecuado conocimiento y control de las mismas pueden generar materiales cuya degradabilidad contribuya a solucionar la problemática de la acumulación de desechos o la generación de productos contaminantes durante su descomposición. Es así que numerosos recursos se han destinado al estudio y diseño de materiales menos contaminantes con el entorno. En este proceso, muchos esfuerzos se concentraron en generar protocolos de degradación controlados, que puedan reducir el período de descomposición a aquellos materiales de origen sintético, particularmente de polímeros, que son el principal problema de acumulación de residuos. Por otro lado, las corrientes de innovación tecnológica actuales, promueven el desarrollo de materiales poliméricos generados a partir de recursos naturales, que, por su estructura, se espera degraden más rápido y con menos liberación de compuestos peligrosos (Eubeler et al, 2009; Pathak, 2017). En este contexto es que el estudio de degradación toma importancia en el presente trabajo, ya que el desarrollo de los materiales planteados hasta aquí involucran la posibilidad de reemplazar total o parcialmente compuestos sintéticos en la producción de poliésteres; pero que, manteniendo buenas propiedades mecánicas, cuando alcancen el final de su vida útil puedan descomponerse naturalmente más rápido que sus homólogos sintéticos y cuyos lixiviados resulten inocuos.

El proceso de degradación puede iniciarse de diversas maneras, incluso las condiciones usadas durante la fabricación de un polímero, pueden iniciar la degradación del material, influyendo en su comportamiento durante su vida útil. Por otro lado el uso de aditivos comunes durante el procesado como plastificantes, antioxidantes, etc, pueden generar lixiviados cuando el material es descartado, que en

el momento de la degradación pueden mejorar o inhibir dicho proceso (Azevedo et al, 2005).

Si bien algunos autores reportan la existencia de procesos de degradación térmicos, mecánicos o químicos, la degradación en sí misma conlleva la ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas que, si bien pueden ser iniciados por alguno de estos mecanismos, requieren habitualmente de reacciones de hidrólisis para escindir completamente las estructuras del material.

Diversos factores como exposición a sustancias químicas, daños mecánicos en la estructura superficial o sobreexposición a rayos UV, pueden generar un proceso de descomposición, que afecta en primera instancia a las propiedades mecánicas y al color de los polímeros. Estos procesos, sumados a los mencionados anteriormente, pueden iniciar la ruptura de las moléculas del polímero, evaporar sustancias volátiles, o exponer estructuras internas del material, que lo vuelven susceptible hacia el ataque de microorganismos. Es mediante este mecanismo, que determinadas especies microbianas, y en determinadas condiciones, pueden poblar las superficies poliméricas degradando sus estructuras en moléculas más simples que utilizan como fuentes de energía para su supervivencia, iniciando un proceso conocido como biodegradación, degradación enzimática o degradación biótica.

Sea cual fuere el proceso que inicia la degradación, la escisión de los primeros enlaces, genera productos de degradación que no son lo suficientemente pequeños como para volverse solubles, por lo cual no se detectan cambios significativos en el peso del material. Con el aumento del tiempo, el peso molecular de los productos de degradación se reduce por hidrólisis adicional, lo que les permite difundirse desde el material a granel a la superficie y luego a la solución, causando una pérdida de peso significativa (Azevedo et al, 2005). Esta hidrólisis adicional, puede ser generada de manera no enzimática por ataque del agua, o enzimática por ataque de metabolitos generados por diversas especies de microorganismos. Sin embargo, en estadios iniciales de la degradación enzimática del poliéster, los investigadores han observado que el material polimérico y sus mezclas tienden a endurecerse al descargar

plastificantes al medio y, por lo tanto, aumentar su módulo, por lo que la disminución inicial de peso puede estar además, afectada por la pérdida de compuestos plastificantes, con lo cual el conocimiento del cambio en los ensayos mecánicos del material después del tratamiento enzimático puede resultar útil (Banerjee et al, 2014).

3.8.1.1. Mecanismo de Hidrólisis Química:

La degradación hidrolítica de un polímero puede definirse como la escisión de los enlaces químicos de la estructura polimérica por ataque químico de agua, para formar oligómeros y finalmente moléculas orgánicas (Azevedo et al, 2005).

La naturaleza hidrofílica e hidrofóbica de los materiales poliméricos influyen en el rango de degradación química, y la susceptibilidad de los materiales hacia la hidrólisis sigue el siguiente orden: i) hidrofílicos con enlaces hidrolizables, ii) hidrofóbicos con enlaces hidrolizables, iii) hidrofílicos con enlaces no hidrolizables iv) hidrofóbicos con enlaces no hidrolizables. Todos los polímeros contienen enlaces hidrolizables como los glucósidos, ésteres, anhídridos, carbonatos, entre otros, pero cuando la cadena contiene enlaces covalentes fuertes como C-C y no hay grupos hidrolizables, el tiempo de degradación requerido será mayor (Azevedo et al, 2005).

Durante la primera etapa de la degradación por hidrólisis química, el evento con mayor significancia es la difusión gradual de agua en la matriz polimérica (absorción de agua), mientras pequeños cambios de masa ocurren en la muestra, afectando consecuentemente sus propiedades mecánicas. Los principales cambios observables ocurren en la superficie del polímero, como un incremento en la rugosidad y cambios químicos debido a la hidrólisis. La segunda etapa del proceso de degradación se caracteriza por una disminución en el peso molecular del polímero, como resultado de la escisión de la cadena y por la difusión de fragmentos de mayor peso molecular a la solución. Esto conduce a una mayor pérdida de peso, porosidad de la matriz y pérdida de resistencia a la tracción. Las etapas avanzadas de degradación se caracterizan por el colapso de la matriz polimérica y una disminución dramática en el

peso molecular. La cristalinidad desaparece sustancialmente y, como consecuencia, hay una marcada disminución en las propiedades mecánicas (Azevedo et al, 2005).

Es conocido que los polímeros con enlaces ésteres, pueden ser degradados por hidrólisis, dado que los procesos hidrolíticos pueden atacar el enlace éster en condiciones naturales. Los polímeros sintéticos con heterocadenas son a menudo susceptibles a las rupturas hidrolíticas de sus enlaces, que pueden ser continuados por bioasimilación por microorganismos, mientras que las cadenas carbonadas de los polímeros experimentan degradación por peroxidación y formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, a menudo usados posteriormente como fuentes de carbono por bacterias y hongos.

3.8.1.2. Mecanismo de biodegradación microbiana (fúngica):

Al hablar de biodegradación en polímeros, es preciso describir la secuencia de etapas que dicho proceso involucra (Pathak, 2017):

a) *Biodeterioro*: Los microorganismos generan alteraciones en las propiedades físicas y químicas de los polímeros.

b) *Biofragmentación*: Los microorganismos escinden las cadenas de polímeros en sustancias más simples mediante transformaciones bioquímicas generadas por acción de enzimas microbianas.

c) *Asimilación*: Los microorganismos consumen las sustancias simples para utilizarlas como fuentes de energía.

d) *Mineralización*: Se genera la producción de metabolitos y productos de oxidación (CO_2 , CH_4 , H_2O) como resultado de la digestión de los compuestos asimilados. Esta etapa es posterior a la degradación.

A causa de la insolubilidad del polímero en agua, y del tamaño de la partícula polimérica, los microorganismos no son capaces de transportar los polímeros al interior de la célula, por lo que deben excretar enzimas extracelulares que

depolimericen las estructuras fuera de la misma. Si la masa molar de los polímeros es reducida lo suficiente como para generar compuestos intermedios solubles, estos pueden ser transportados al interior de las células microbianas para participar de una vía metabólica que concluya con la mineralización y generación de productos finales de degradación. En muchos casos, el primer paso de la degradación, es entonces, la reducción de la masa molar, y dado que muchas enzimas extracelulares son demasiado largas como para penetrar profundamente en el material polimérico, la degradación se genera en la superficie de los compuestos, ocasionando erosión superficial (Mueller, 2006). Puede entenderse entonces el mecanismo de la biodegradación microbiana, que implica la degradación de compuestos insolubles en agua, en lugar del ataque primario a los compuestos solubles; por lo que se deduce que el proceso de biodegradación de polímeros es un proceso heterogéneo.

El proceso de hidrólisis enzimática se ve afectado por el modo en que interaccionan las enzimas secretadas con la cadena polimérica, e implica un procedimiento de 4 pasos (Rahmouni et al, 2001):

- 1- Difusión de la enzima secretada desde la solución a granel a la superficie sólida.
- 2- Adsorción de la enzima, formación del complejo enzima-sustrato.
- 3- Catálisis de la reacción de hidrólisis.
- 4- Difusión de los productos de degradación solubles del sustrato sólido a la solución.

Este procedimiento está gobernado por la velocidad de la etapa más lenta. La adsorción y la velocidad de la reacción de hidrólisis se ven afectadas a su vez por las propiedades fisicoquímicas del sustrato (peso molecular, composición química, cristalinidad, área superficial) y por las características inherentes de una enzima específica (actividad, estabilidad, concentración, composición, y conformación tridimensional). Por otro lado, las condiciones del medio, como el pH y la temperatura

influyen tanto en las propiedades del sustrato como de la enzima. La presencia de estabilizadores, activadores o productos inhibidores en el medio, como resultado de la degradación del material o la lixiviación de los aditivos de procesamiento, puede afectar las reacciones catalizadas por enzimas al influir en la adsorción y actividad de las mismas. La hidrólisis enzimática de sustratos sólidos se caracteriza normalmente por un punto de saturación enzimática; dado que no se observa un aumento adicional en la velocidad de degradación cuando se agrega más enzima. Esto parece estar limitando el progreso de la degradación de algunos biomateriales (Azevedo et al, 2005).

En la mayoría de los casos de biodegradación, el primer proceso de despolimerización, que genera erosión superficial, es consecuencia de una hidrólisis enzimáticamente catalizada de los enlaces éster, amida o uretanos. (Eubeler et al., 2009). En un ecosistema natural, los sistemas biológicos degradan grandes moléculas (almidón, celulosa, proteínas, etc.) mediante hidrólisis seguida de oxidación. No es sorprendente entonces, que la mayoría de los polímeros biodegradables conocidos, contengan grupos hidrolizables a lo largo de sus cadenas. Solo unos pocos polímeros que contienen cadenas carbonadas de alto peso molecular son biodegradables, y todos ellos contienen diversos tipos de grupos hidrolizables tales como los mencionados (Huang, 1986). Usualmente, los polímeros no polares muestran limitaciones en la biodegradación a causa de las propiedades hidrofóbicas de sus superficies, y solo la formación de biofilms pueden superar esta barrera (Pathak, 2017).

En las moléculas de poliéster, la degradación consiste en la ruptura de los enlaces ésteres, y la enzima estearasa encontrada en los microorganismos, es la responsable de esto. La degradación de los poliésteres está fuertemente influenciada por las propiedades físicas del polímero y su peso molecular, dado que pesos moleculares menores favorecen el proceso (Kale et al, 2015). Así mismo, el grado de degradación depende también del tipo de molécula, ya que los poliésteres alifáticos son susceptibles a la degradación por ruptura de los enlaces ésteres bajo condiciones

acuosas, lo que genera monómeros que contienen grupos hidroxilos o ácidos carboxílicos. Estos monómeros son rápidamente mineralizados por acción de microorganismos ubicuos como hongos (*Aspergillus niger*) o bacterias (*Pseudomonas sp*) (Pathak, 2017). Por otro lado, un adecuado balance entre hidrofobicidad e hidrofiliidad parece ser la condición óptima para la degradación en estas moléculas. En este sentido, para que los polímeros sean degradados por acción de enzimas, la cadena polimérica debe proveer un sitio activo para la enzima, esta es la razón por la que los poliésteres alifáticos se degradan más fácilmente que los poliéster aromáticos (Huang, 1986).

Hongos y bacterias forman un grupo extensamente distribuidos de microorganismos que juegan un rol significativo en el proceso de degradación de polímeros. Pero se ha encontrado que en la degradación de compuestos de poliéster, las temperaturas moderadas favorecen el crecimiento de hongos en las superficies de los polímeros (Zafar et al., 2014). Por otro lado en los sistemas del suelo, la biomasa fúngica generalmente excede a la biomasa bacteriana, por lo que se espera que la contribución fúngica al reciclaje biológico de sustancias orgánicas en el medio ambiente sea mucho mayor que la contribución bacteriana. Por otro lado, la descomposición de la materia orgánica en suelos ácidos se logra predominantemente por cepas de hongos que exhiben una mayor tolerancia a las condiciones ácidas, en comparación con los heterótrofos bacterianos (Kim, 2003).

Kim, en su compendio “Biodegradación microbiana de poliésteres sintéticos por hongos”, generó un listado de aquellos hongos que mostraron evidencia de degradación de polímeros comunes en el suelo y ambiente marino. El 96% de esta lista son miembros de la división Amastigomycota. De ellos, Basidiomycota, Deuteromycota, y Ascomycota conforman el 48%, 27%, y 19% del total, respectivamente, y Zygomycotina conforma solo el 2%, lo cual indica que existe una alta predominancia de hongos del ambiente entre los microorganismos degradadores (D. Kim, 2003). La generación de enzimas esterasas, ureasas y lipasas está presente en todos ellos.

Los organismos seleccionados para el presente trabajo, surgen del precedente análisis de la bibliografía en el tema, así como de estudios previos que revelaron buenas condiciones de degradación (Bernard et al, 2016) y se describen a continuación:

Aspergillus niger:

Reino: *Fungi*
Filo: *Ascomycota*
Subfilo: *Pezizomycotina*
Clase: *Eurotiomycetes*
Orden: *Eurotiales*
Familia: *Trichocomaceae*
Género: *Aspergillus*
Especie: *A. niger*



Figura 3.63 - Microscopía de *A niger* ATCC 16404, 20 X,

Es un hongo saprófito filamentoso y ubicuo, que produce moho negro en la superficie de vegetales. Se caracteriza por la producción de hifas hialinas tabicadas, denominadas conidióforos, sobre los que se encuentran las células conidiógenas que originarán las esporas asexuales o conidios. Su reproducción se da mediante la distribución de los conidios cuando son esparcidos por el aire. Es una especie patógena oportunista. Es un microorganismo comúnmente utilizado para los procesos de

degradación industrial gracias a la capacidad de elaboración de enzimas que presenta. Se usa industrialmente para la producción de ácido cítrico. Entre las enzimas que excretan podemos encontrar lipasas, esterasas, pectinasas y glucosidasas (Egbuta et al, 2016). La figura 3.63 muestra una microfotografía de la cepa de *A. niger* utilizada en el presente trabajo.

Alternaria alternata:

- Reino: *Fungi*
- Filo: *Ascomycota*
- Subfilo: *Pezizomycotina*
- Clase: *Dothideomycetes*
- Orden: *Pleosporales*
- Familia: *Pleosporaceae*
- Género: *Alternaria*
- Especie: *A. alternata*



Figura 3.64: Microscopía de *A Alternata* LMFIQ058, 20 X,

Es un hongo frecuentemente encontrado en las manchas negras de hojas y frutos. Es un organismo parásito de heridas y puede generar infecciones respiratorias en sistemas inmunodebilitados. Tiene una estructura filamentosa con hifas tabicadas y conidióforos simples. En el extremo de las hifas se encuentran conidios multiformes con septos transversales y verticales característicos de esta especie. Se reproducen por

gemación de la célula apical, generado nuevos conidios, que forman cadenas. Su crecimiento es rápido y genera colonias macroscópicamente vellosas que varían desde el gris hacia el negro en el centro. (Egbuta et al., 2016) La figura 3.64 muestra una microfotografía de la cepa de *A. alternata* utilizada en el presente trabajo.

Los estudios de degradación in vitro realizados en el presente estudio, permiten evaluar la degradación de los materiales generados con HMSO y MAESO en comparación con un material sintético comercial PI, en condiciones controladas y con cepas puras de los microorganismos seleccionados, a fin de inferir las condiciones de degradación posterior. Cabe destacar que en su disposición final, los materiales son atacados por consorcios de microorganismos, cuyos mecanismos de reproducción y supervivencia se adaptan al medio en el que se desarrollan, por lo que se estima que la degradación mejorará en condiciones naturales de degradación.

A este fin, se evaluaron las muestras obtenidas mediante el procedimiento descrito en 2.4, con cultivos de *Aspergillus niger* y *Alternaria alternata*.

3.8.2 Crecimiento de biomasa fúngica

En la figura 3.65 pueden observarse los frascos de cultivo con las muestras en proceso de degradación. A su vez, la figura 3.66, muestra las curvas de crecimiento de la biomasa de los microorganismos antes y después del secado del mismo, crecimiento húmedo y seco, respectivamente.

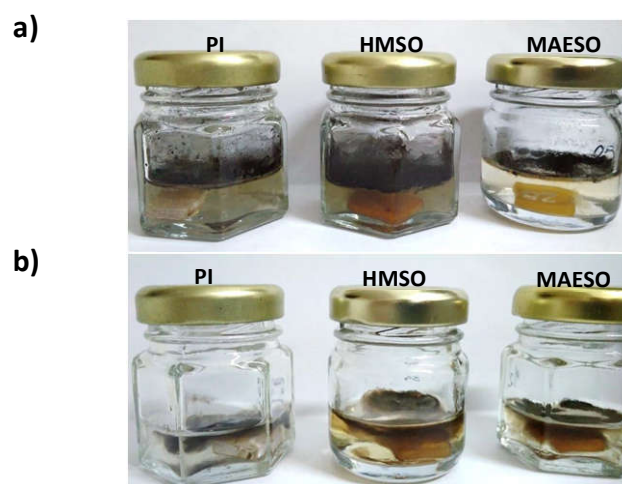


Figura 3.65 – Probetas en proceso de degradación con a) *A. niger* b) *A. alternata*

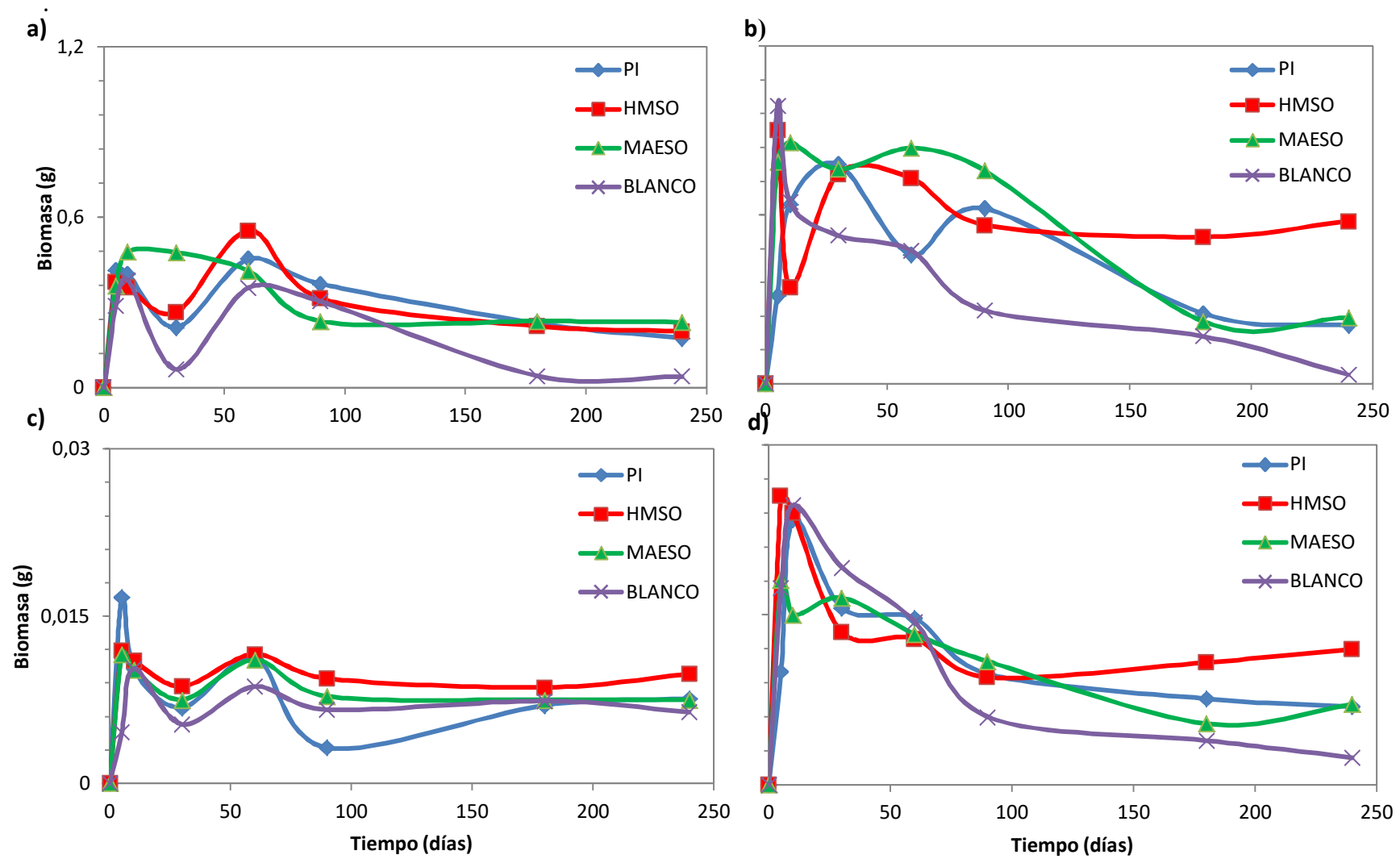


Figura 3.66 - Crecimiento húmedo para a) *Aspergillus niger* b) *Alternaria alternata* y Crecimiento seco para c) *Aspergillus Niger* d) *Alternaria alternata*

El crecimiento de la biomasa puede asociarse a la tasa de reproducción de los microorganismos (Matcham et al, 1985). A su vez, el crecimiento húmedo refleja el peso de la biomasa recién filtrada, con la retención de agua libre contenida en las esporas y estructuras filamentosas, propias de un organismo vivo. El crecimiento seco, obtenido luego de secado hasta peso constante de la biomasa húmeda, refleja mejor los valores netos de la misma formada a lo largo del desarrollo del ensayo.

Tal como puede verse en las figuras 3.66, a lo largo de las curvas se observan picos de crecimiento en los primeros 10 a 15 días, propios del proceso de reproducción de los microorganismos que se alimentan de los nutrientes del caldo basal. Luego de los primeros 15 días los microorganismos comienzan a morir alcanzando un mínimo en el crecimiento de biomasa, observable mayormente en las curvas de crecimiento húmedo, causado por la deficiencia de nutrientes. Luego de este período, los microorganismos muestran un segundo pico de crecimiento, posiblemente debido a que consumen los microorganismos muertos. A este segundo pico de crecimiento se continúa una fase de muerte celular, disminuyendo la biomasa hacia los 90 días. Luego de esto, las curvas tienden a disminuir o mantenerse constantes, lo que sugiere que la tasa de reproducción es estable o disminuye debido a la carencia de nutrientes y a la dificultad de los microorganismos para consumir compuestos presentes en la muestra de resina. En torno a los 180 días, las curvas de los ensayos que contienen muestras comienzan a mostrar un leve incremento mientras que las curvas del blanco continúan su disminución.

Puede observarse en las figuras 3.66 a) y b), que la biomasa a los 240 días disminuyó en el siguiente orden para *A. niger* MAESO>HMSO>PI>BLANCO y para *A. alternata* HMSO>MAESO>PI>BLANCO. En los gráficos de crecimiento seco, figura 3.65 c) y d), observamos que tanto para *A. niger* como para *A. alternata*, a los 240 días se muestra el siguiente orden de biomasa HSMO>MAESO>PI>BLANCO. En concordancia con el crecimiento húmedo, HMSO alcanza mayores valores de biomasa seca en la degradación con *A. alternata*.

Los gráficos de crecimiento sugieren que los microorganismos crecen en mayor cantidad cuando la muestra a degradar es HMSO y de manera semejante, pero en menor cantidad, para MAESO y PI. Estos resultados resultan coherentes con las propiedades mecánicas de HMSO, que evidencian un material más flexible y poroso, cuya menor reticulación permite a los microorganismos romper más rápidamente los enlaces químicos. Además, en función de la composición de HMSO, el compuesto podría liberar al medio menos metabolitos secundarios que inhiban el crecimiento de los microorganismos en comparación de MAESO y PI.

3.8.3. Pérdida de peso de los materiales degradados:

La figura 3.67 muestra los gráficos de la evolución de la pérdida de peso de las muestras a lo largo del período de degradación. En la figura 3.67 a, la pérdida de peso para las probetas de HMSO degradadas por *A. alternata* alcanzó valores de 6.9%, mientras que para las probetas de MAESO y PI la pérdida de peso de las muestras incrementa en los primeros días de la degradación para mantenerse luego de los 10 días aproximadamente constante e igual a 1,7 y 0,4%.

Por otro lado, la degradación llevada a cabo por *A. niger*, afecta a las probetas incrementando su pérdida de peso de igual manera que *A. alternata*, alcanzando para las muestras de HMSO un valor, en continuo aumento, del 7,5%, y reproduciendo el comportamiento para las muestras de MAESO y PI, alcanzando valores de pérdida de peso de 2,2 y 0,4% respectivamente. Finalmente la figura 3.67 c, muestra los valores de pérdida de peso causada por la hidrólisis química en condiciones de temperatura constante, mostrando la misma secuencia de degradación pero con menores valores, permitiendo una pérdida de peso del 5% de HMSO, seguida por un valor de 3,3 y 0,4 % para MAESO y PI respectivamente.

En los resultados mencionados podemos observar un efecto sinérgico en la pérdida de peso de las probetas de HMSO dado por la degradación simultánea del agua sobre la probeta y la acción de las enzimas secretadas por los microorganismos. En la probeta de MAESO, este efecto no se observó y se dio más bien el efecto

contrario, ya que pareciera generarse mayor pérdida de peso por el efecto de la hidrólisis química que por la microbiana. Esto podría explicarse con el hecho de que los microorganismos forman conglomerados alrededor de las muestras, recubriéndolas parcial o totalmente, generando una especie de pared microbiana que podría aislar el contacto directo del material con el agua, reduciendo la degradación por ataque químico. Esto a su vez, evidencia que el efecto de las enzimas microbianas sobre la pérdida de peso de MAESO es nulo.

Las probetas de PI no mostraron evolución alguna de pérdida de peso luego de los primeros 10 días, manteniendo valores iguales en la hidrólisis química y microbiana, lo que sugiere que el pequeño efecto de pérdida de peso se está dando por efecto del agua y no por ataque de los microorganismos.

Si se analizan en conjunto los resultados de crecimiento de biomasa con el de decremento de peso de las muestras, puede concluirse que las muestras de HMSO sufren una mayor degradación, producida principalmente por la acción de enzimas secretadas por el hongo *A. niger*, aunque su biomasa, se muestra menor que para *A. alternata*. Por otro lado, la resina MAESO, muestra una degradación producida posiblemente por acción de la hidrólisis química, y si bien los microorganismos pueden crecer en su entorno no atacan eficientemente la muestra como para generar una disminución en su peso. La conclusión que se extrae de estos resultados se supedita a los ensayos mecánicos de las probetas degradadas, discutidas al final de esta sección.

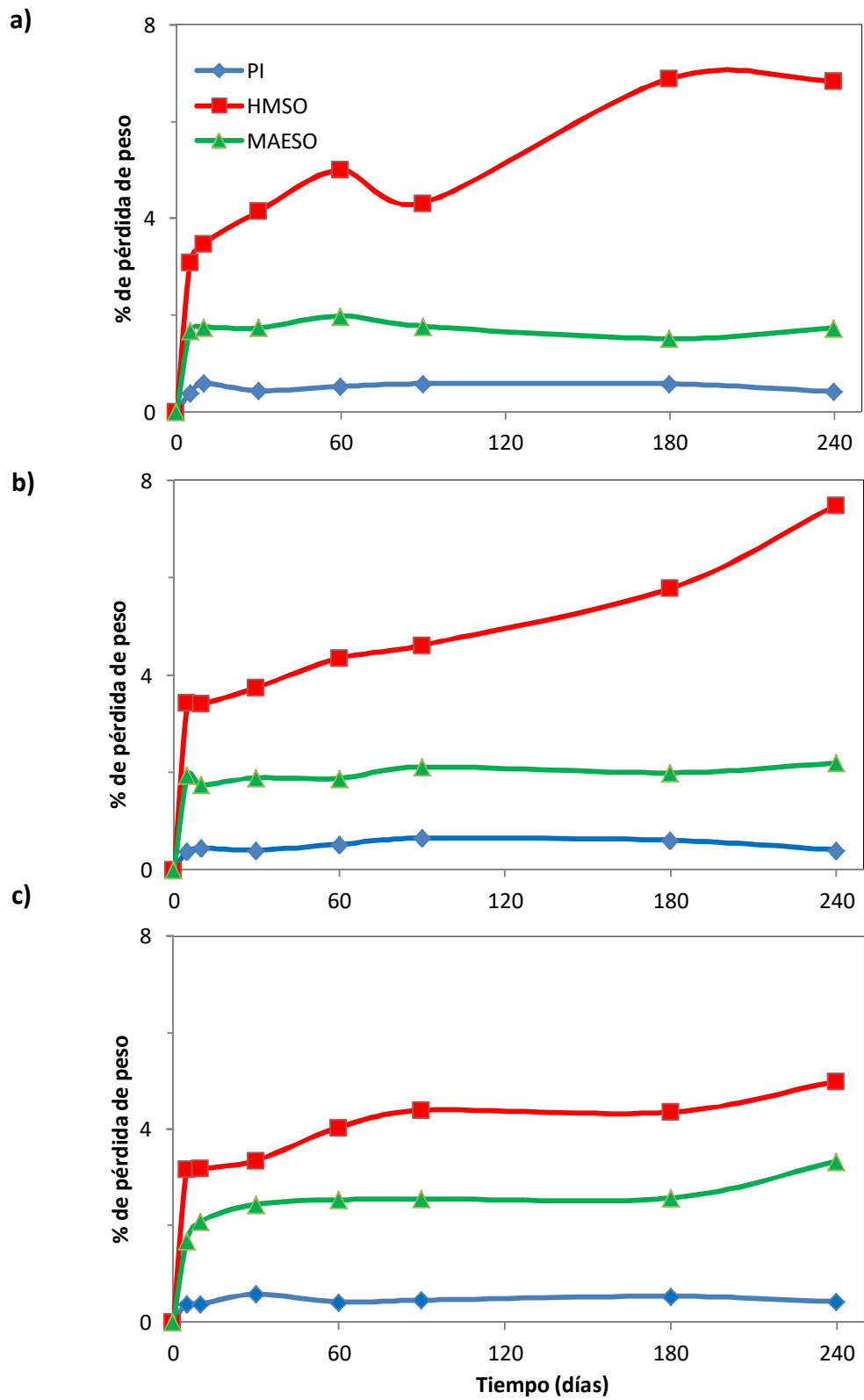


Figura 3.67 - % de pérdida de peso por a) *A. alternata* b) *A. niger* c) Hidrólisis química

3.8.4. Ensayos mecánicos de los materiales degradados

3.8.4.1. Observación macroscópica

La figura 3.68 muestra las probetas de los materiales antes y después de la degradación.

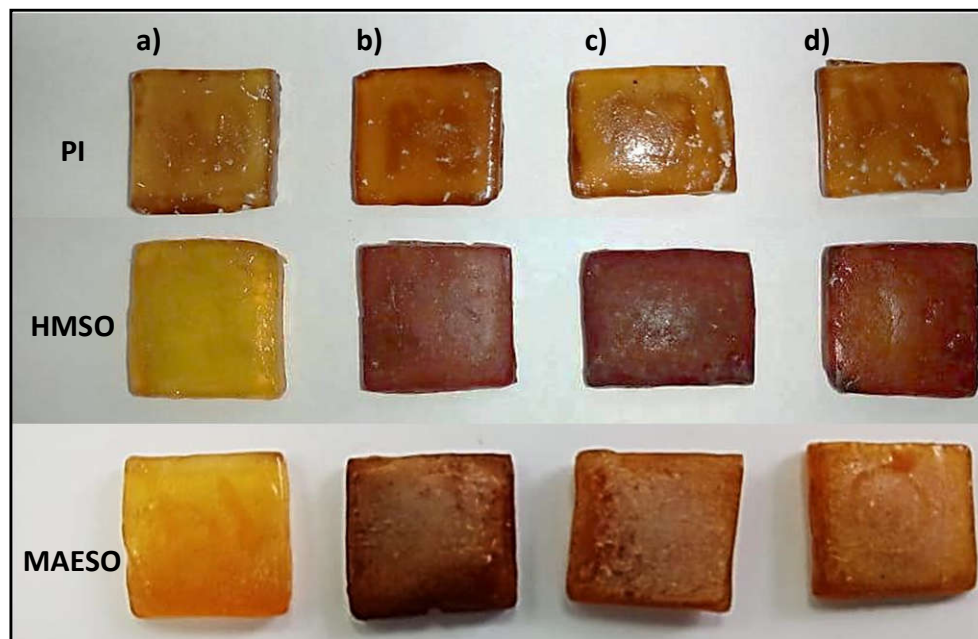


Figura 3.68 - Materiales a) Sin degradar y degradados con b) *A. alternata* c) *A. niger* y d) Hidrólisis química

Puede observarse macroscópicamente el cambio de coloración en las probetas con la degradación. Para la muestra PI, la coloración no varió significativamente. Para las muestras HMSO puede observarse un oscurecimiento generalizado, y mayor opacidad en las muestras degradadas por microorganismos. Para las muestras de MAESO, se nota un oscurecimiento con la degradación, más notoriamente marcado para la muestra degradada por *A. alternata* y con mayor opacidad en las muestras degradadas por microorganismos.

3.8.4.2. SEM

Las figuras 3.69 a 3.71 muestran microfotografías de las superficies PI.

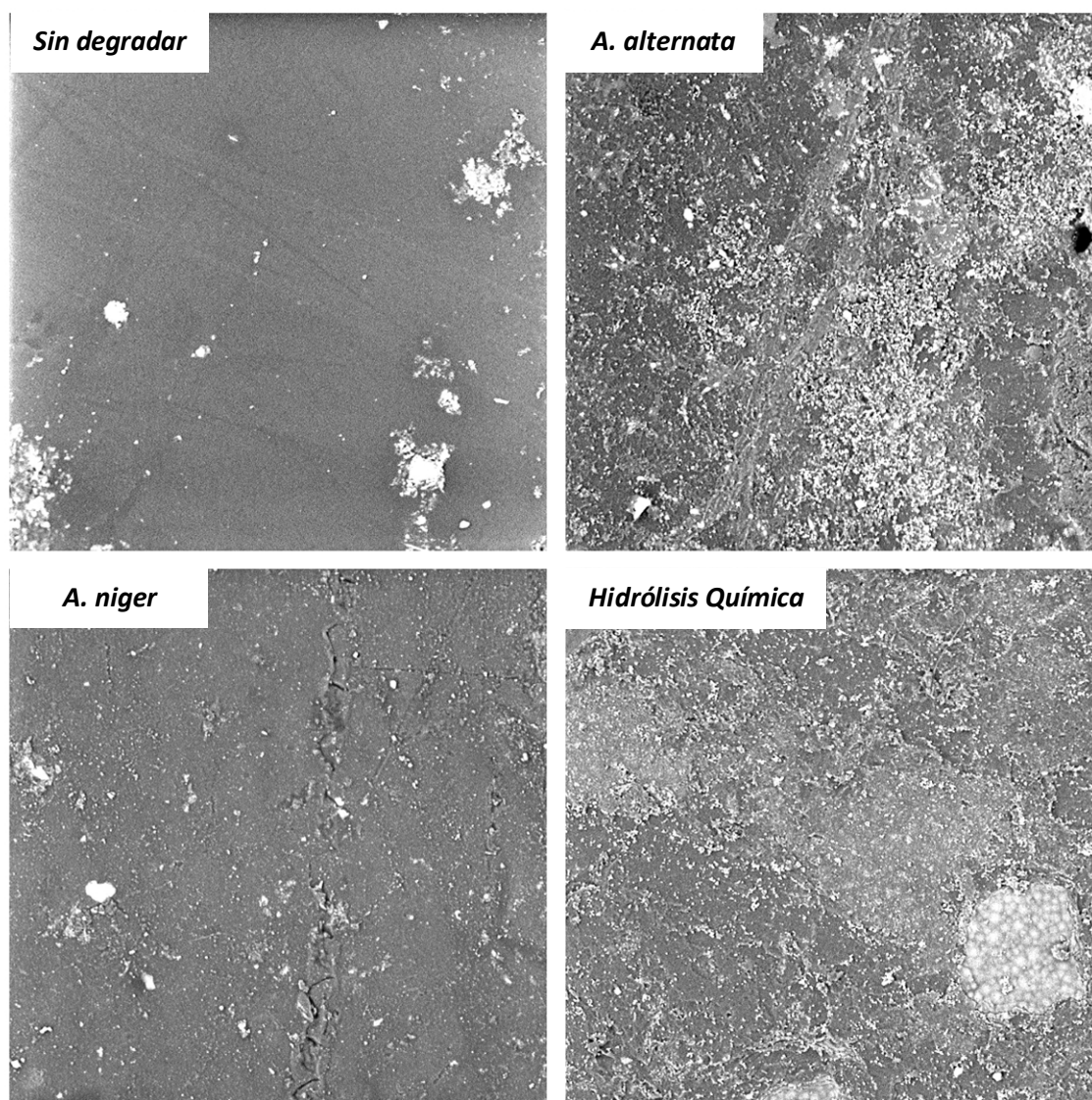


Figura 3.69 – Microfotografías de PI antes y después de degradación a 3000X

En la imagen 3.69 puede apreciarse una comparación entre las superficies de PI que fueron degradadas por los diversos mecanismos de hidrólisis, microbiana y química. Pueden observarse para la degradación enzimática por *A. alternata*, estructuras compatibles con el desarrollo de micelio del hongo, mientras que para *A. niger* y para la degradación por hidrólisis química pareciera afectar la rugosidad de la superficie generando cambios en la coloración de la misma.

Las figuras 3.70 y 3.71, muestran a su vez una secuencia, a diversas magnificaciones de la superficie PI degradada por *A. alternata* y *A. niger* respectivamente. Puede observarse en ambas imágenes algunas estructuras aisladas compatibles con hifas de los respectivos hongos, particularmente visibles a mayor magnificación.

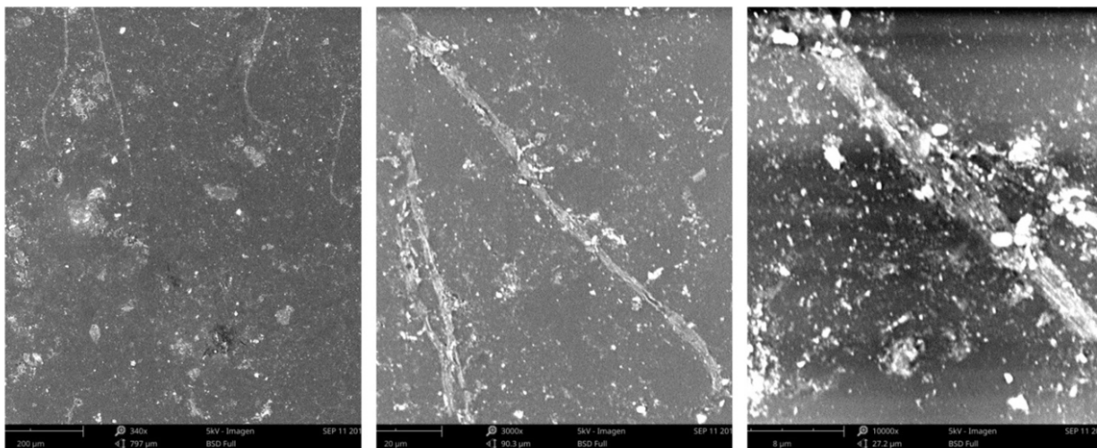


Figura 3.70 – Microfotografías de PI degradada enzimáticamente con *A. alternata* a 340X, 3000X y 9000X

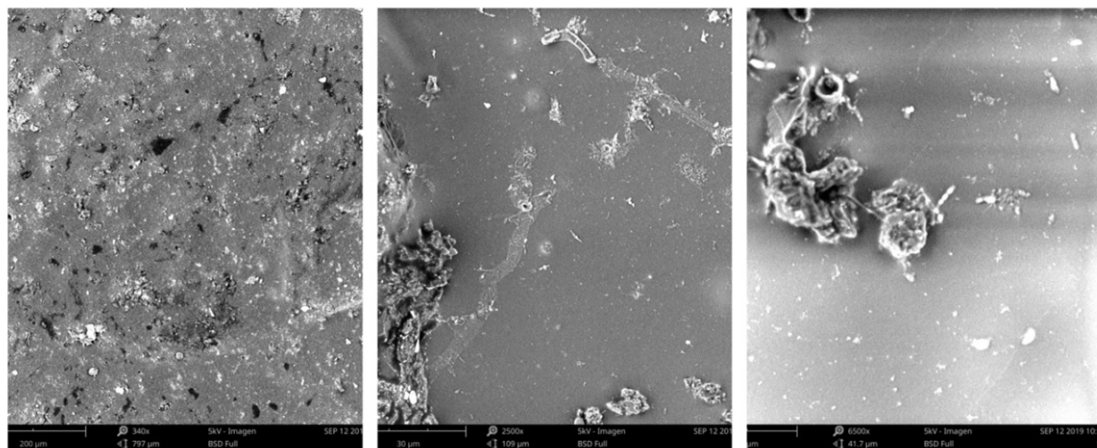


Figura 3.71 – Microfotografías de PI degradada enzimáticamente con *A. niger* a 340X, 3000X y 9000X

Las figuras 3.72 a 3.74 muestran microfotografías de las superficies HMSO. En las imágenes comparadas en 3.72, a 3000X, pueden verse con claridad las estructuras de los microorganismos que comienzan a invadir la superficie adhiriéndose a ellas, a

diferencia de la superficie degradada por hidrólisis química que se ve más limpia y uniforme.

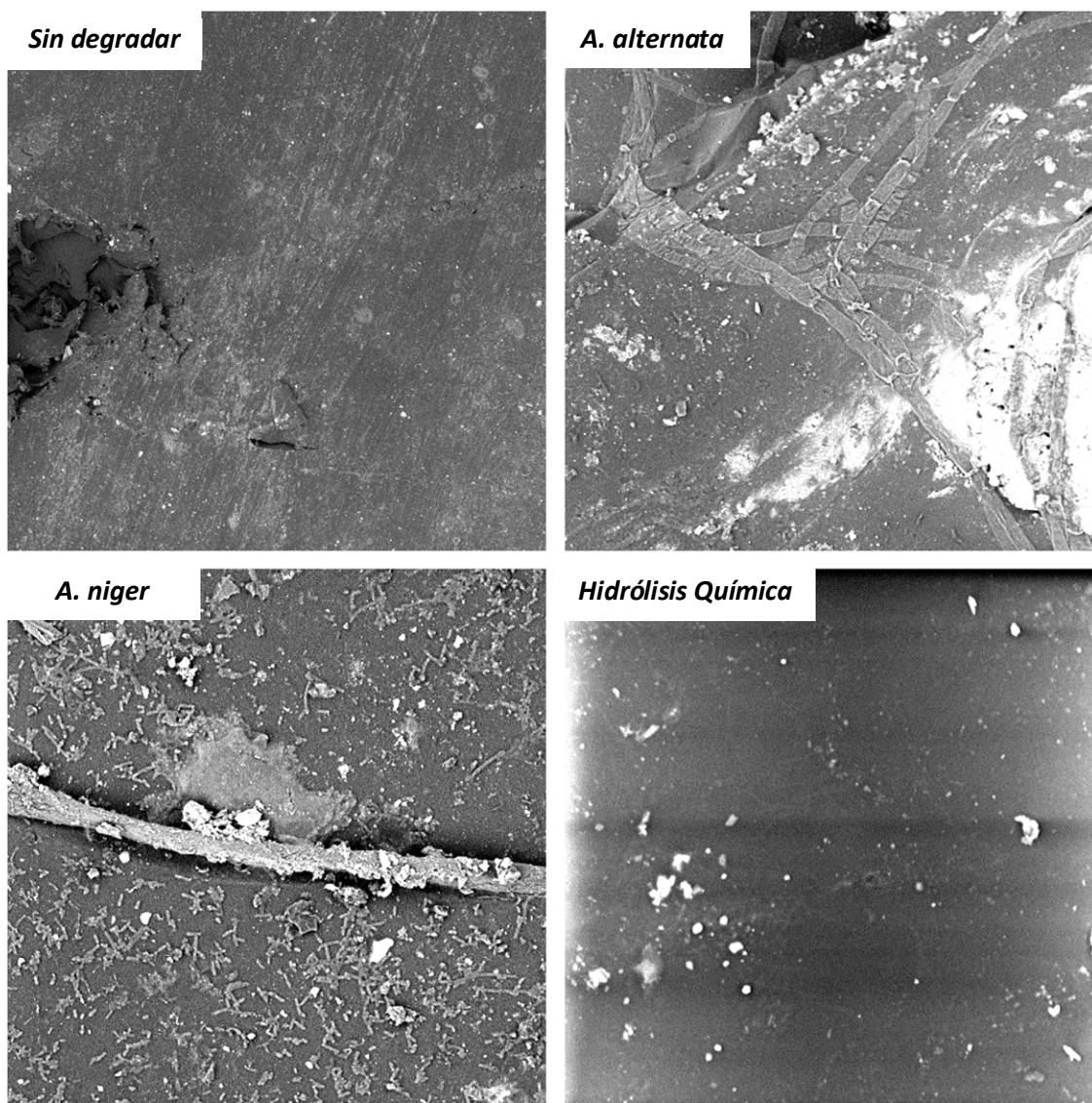


Figura 3.72 – Microfotografías de HMSO antes y después de degradación a 3000X

En las figuras 3.73 y 3.74 se observan las secuencias de magnificaciones para *A. alternata* y *A. niger* respectivamente. En la degradación enzimática por *A. alternata*, los restos de micelios sobre la superficie muestra hifas tabicadas características que

recorren la superficie y se introducen en los huecos propios del material. Puede apreciarse además en la figura 3.73, la presencia de esporas características de *A. niger*.

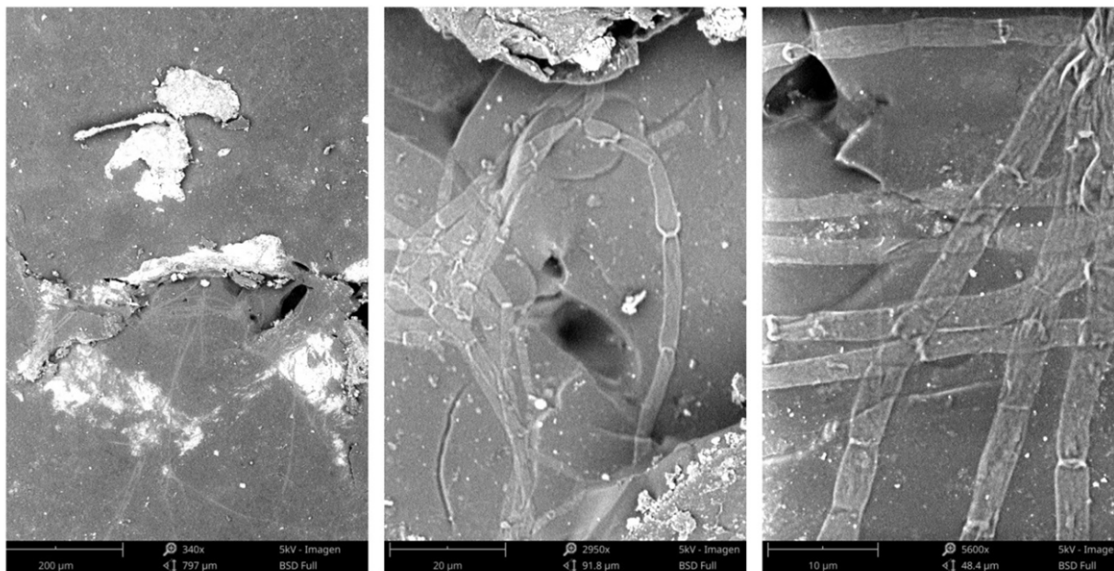


Figura 3.73 – Microfotografías de HMSO degradada enzimáticamente con *A. alternata* a 340, 3000 y 6000X

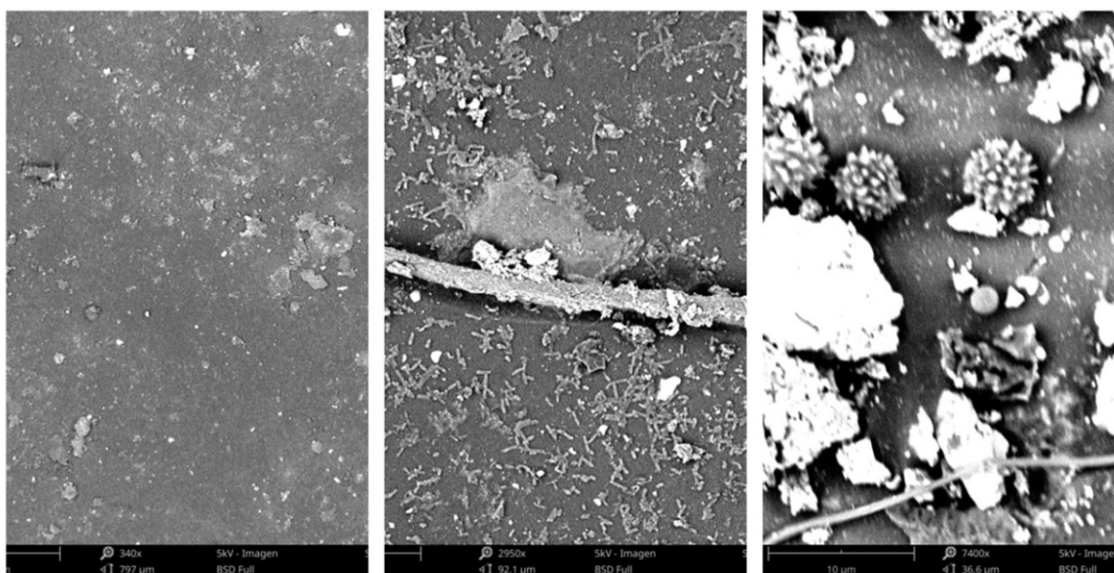


Figura 3.74 – Microfotografías de HMSO degradada enzimáticamente con *A. niger* a 340, 3000 y 9000X

La figura 3.75, muestra las superficies antes y después de la degradación del copolímero MAESO, pueden observarse nuevamente las estructuras características del

crecimiento de los hongos, hifas y esporas correspondientes. La hidrólisis química genera una superficie sin mayores cambios morfológicos ni de coloración.

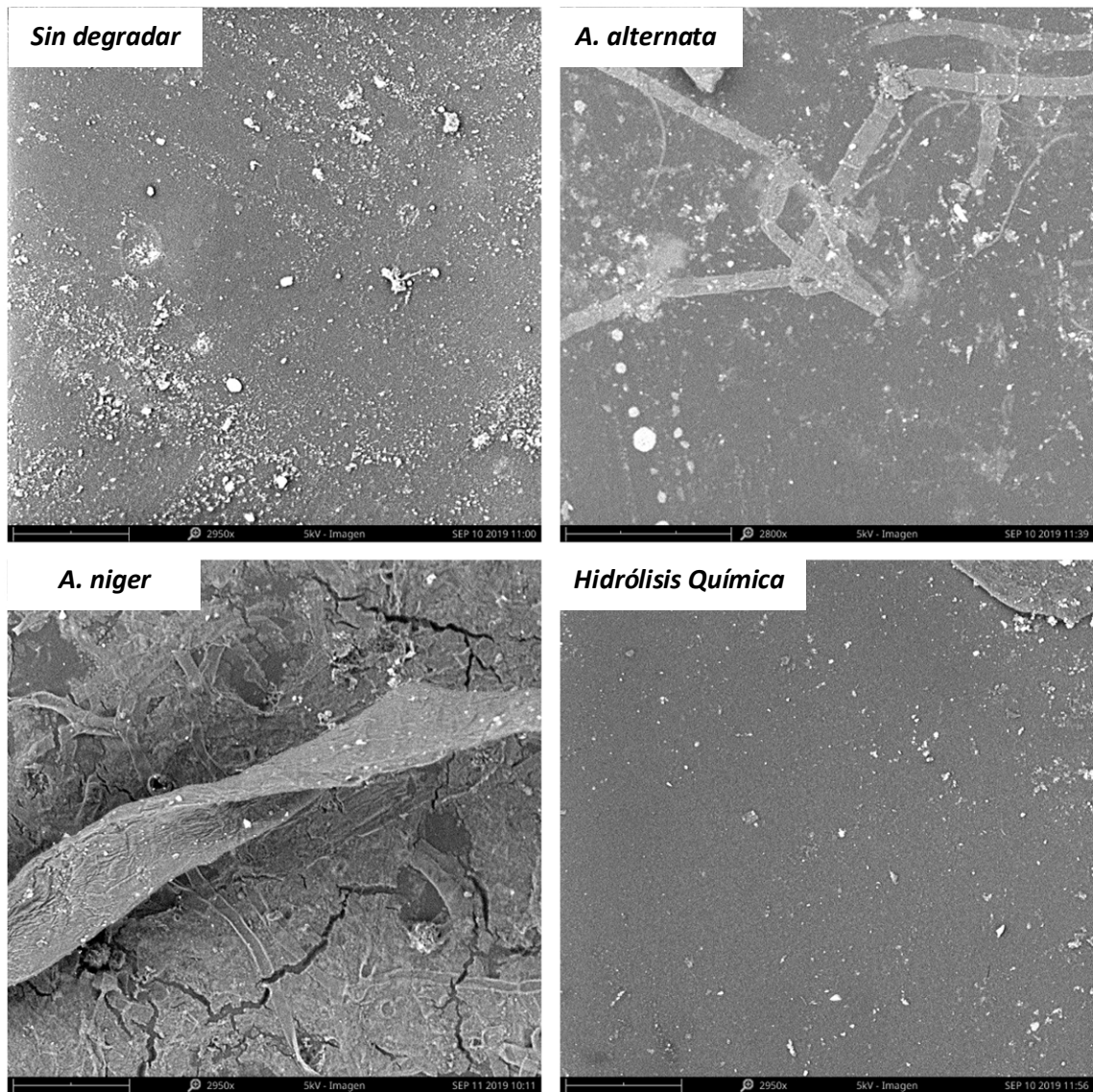


Figura 3.75 – Microfotografías de MAESO antes y después de degradación a 3000X

En las figuras 3.76 y 3.77 pueden apreciarse las secuencias magnificadas para la degradación enzimática, donde, para *A. alternata* se aprecia nuevamente las estructuras de las hifas tabicadas correspondientes al crecimiento del hongo y pequeñas fisuras en la superficie del material. Para las imágenes correspondientes a la

degradación por *A. niger*, se observa además un deterioro más marcado en la rugosidad de la superficie, con cambio de coloración y la aparición de microgrietas donde se alojan esporas del hongo.

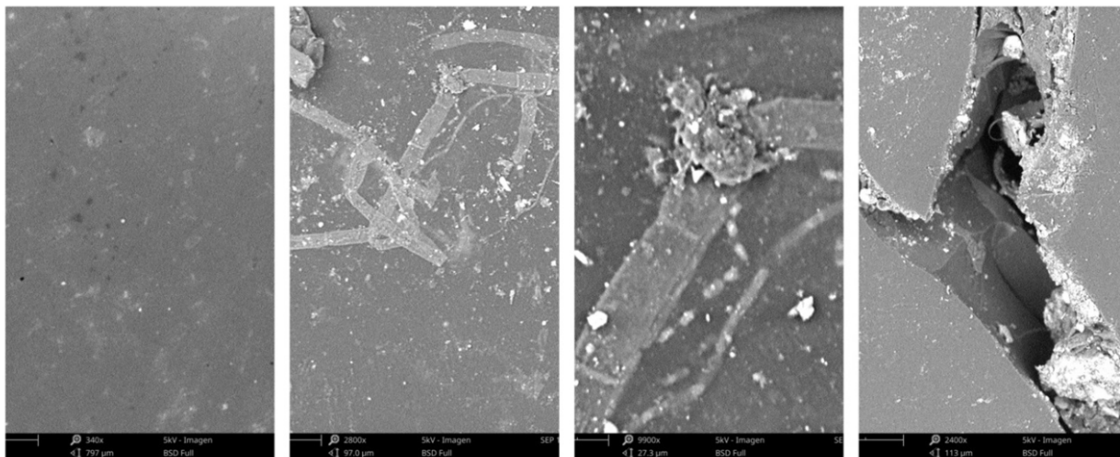


Figura 3.76 – Microfotografías de MAESO degradada enzimáticamente con *A. alternata* a 340, 3000, 9000 y 4100X

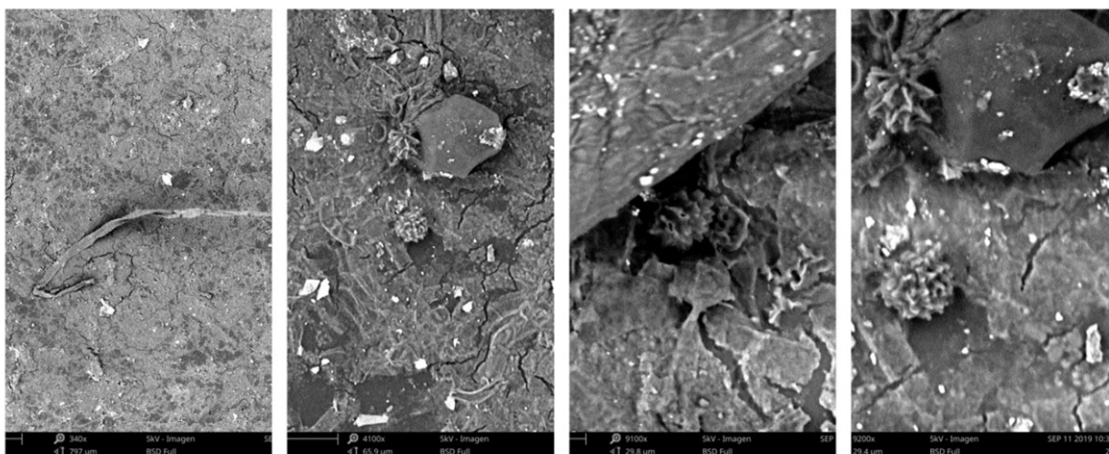


Figura 3.77 – Microfotografías de MAESO degradada enzimáticamente con *A. niger* a 340, 3000 y 9000X

La observación de las microfotografías concuerda con lo planteado por los diversos mecanismos de degradación, mostrando evidencia de la adhesión de los microorganismos sobre las superficies estudiadas.

3.8.4.3. Flexión en 3 puntos

A los materiales poliméricos de PI, HMSO y MAESO sometidos, durante 240 días a un proceso de degradación microbiana in vitro, se le evaluaron sus propiedades mecánicas con el objeto de determinar la modificación de los mismos provocada por la degradación.

A este fin, tres probetas por cada tipo de muestra, fueron preparadas según el punto 2.3.1.1 y sometidas al ensayo de degradación enzimática descrito en el punto 2.4.3.1 durante 240 días. Al finalizar el proceso de degradación, las muestras fueron lavadas con solución alcohólica, secadas y sometidas a un nuevo ensayo de flexión en 3 puntos para verificar cambios en las propiedades mecánicas del material. Los promedios de los resultados de la flexión de las probetas degradadas se listan en la tabla 3.21.

Tabla 3.21 – Flexión en 3 puntos en probetas degradadas enzimáticamente

		Módulo (MPa)	Máx Tensión (N/mm ²)	Desplazamiento (mm)
PI	Sin degradar	$(29 \pm 4) \times 10^2$	$(8 \pm 2) \times 10^1$	7±1
	<i>A. Niger</i>	$(29 \pm 5) \times 10^2$	31±7	3±1
	<i>A. Alternata</i>	$(26 \pm 4) \times 10^2$	22±4	2±1
HMSO	Sin degradar	20±4	3±1	18±1
	<i>A. Niger</i>	41±9	2±1	16±1
	<i>A. Alternata</i>	30±1	2±1	16±2
MAESO	Sin degradar	$(13 \pm 3) \times 10^2$	$(5 \pm 1) \times 10^1$	8±3
	<i>A. Niger</i>	$(29 \pm 3) \times 10^2$	25±2	1±1
	<i>A. Alternata</i>	$(19 \pm 3) \times 10^2$	49±1	5±1

La tabla 3.21 muestra que los valores de módulo flexible en los copolímeros PI se mantuvieron aproximadamente constantes comparado con los de las resinas sin degradar, mientras que los de tensión máxima y los de desplazamiento disminuyeron a

más del 50% del valor original. Esta disminución es aproximadamente igual para la degradación generada por ambas especies de hongos.

Con respecto a la resina HMSO, los valores de máxima tensión y desplazamiento disminuyeron levemente por la degradación microbiana, alcanzando menores valores de tensión máxima y desplazamiento para la degradación desarrollada por *A. niger*, mientras que el módulo de flexión de ambas degradaciones aumenta, aunque en la degradación por *A. niger* lo hace en mayor magnitud.

En el caso de los copolímeros de MAESO, se observa un incremento en los valores de módulo, con un valor mayor para la degradación por *A. niger*, y una disminución mayor de los valores de tensión máxima y desplazamiento para esta misma degradación. Por su parte, con *A. alternata* los valores de módulo y tensión máxima se mantienen aproximadamente iguales que para la resina sin degradar, pero el desplazamiento de la probeta durante el ensayo disminuyó un 40% respecto del valor original.

Estos resultados indican que tanto las probetas de PI como las de MAESO alcanzaron luego de la degradación, un decremento en su flexibilidad, incrementando su rigidez para menores valores de tensión máxima. Sin embargo, MAESO y HMSO mostraron un incremento en el módulo de flexión de las probetas degradadas principalmente por *A. niger* seguida por *A. alternata*, lo que sugiere que la flexibilidad luego de la degradación, disminuyó de manera más importante para las muestras generadas a partir de SO respecto de los materiales sin degradar, como consecuencia de la pérdida del efecto pseudoplastificante aportado por la presencia de MAESO y HMSO en el copolímero. Esta marcada modificación de las propiedades mecánicas para ambos copolímeros, fue causada principalmente por la sinergia entre la degradación por hidrólisis química y microbiana.

Las probetas de HMSO tienen originalmente bajos valores de tensión máxima en comparación con PI, por lo que los valores alcanzados luego de la degradación representan una disminución de entre un 17 y 15% de la tensión original para *A. niger* y *A. alternata* respectivamente. Al igual que para los copolímeros anteriormente

mencionados, las muestras disminuyen su flexibilidad y su resistencia a la tensión, lo que resulta concordante con la evolución de las gráficas de pérdida de peso y crecimiento de biomasa, representando un mecanismo de degradación liderado principalmente por la sinergia entre el agua y *A. niger*.

3.8.4.4. Dureza Shore D

La tabla 3.22, muestra los valores promedio de dureza Shore D, medidos en las superficies degradadas de PI, HMSO y MAESO, respecto de los valores de dureza de las muestras sin degradar. Los ensayos se realizaron por triplicado.

Tabla 3.22 – Dureza Shore D de muestras degradadas por hidrólisis química y enzimática de PI; HMSO y MAESO

	Sin degradar	Hidrólisis Química	<i>A. niger</i>	<i>A. alternata</i>
PI	85 ± 1	87± 1	86± 1	88 ± 1
HMSO	51± 3	64± 2	65± 1	67± 1
MAESO	83± 1	74 ± 1	84± 1	81± 1

Los valores promedio de dureza de las muestras se mantuvieron prácticamente constantes para las muestras de PI y MAESO, mientras que en los 3 procesos de hidrólisis se incrementaron para las muestras de HMSO por encima de un 20% respecto del valor de dureza sin degradar. Este incremento en la dureza, fue aún más marcado para las muestras degradadas enzimáticamente por *A. alternata*.

Estos resultados evidencian las etapas iniciales de los procesos de degradación, donde, en congruencia con el aumento del módulo, se pierden las características de flexibilidad otorgadas por HMSO y MAESO a los materiales

A partir de esta etapa inicial de degradación se supone que el proceso, en condiciones adecuadas de compostaje, continuaría afectando a las propiedades

mecánicas de los materiales, volviéndolos frágiles, quebradizos, y permitiendo que el propio proceso de descarte contribuya con la reducción de tamaño, dejando expuestos poros internos, y superficies deterioradas que facilitan a las especies microbianas el ataque biológico y la descomposición del material.

El conjunto de resultados evaluados hasta esta instancia mostró evidencia de degradación en un período de 240 días para las resinas HMSO y MAESO, degradación impulsada por la sinergia entre la hidrólisis química y enzimática de *A. niger* en el primer caso, y por la hidrólisis química principalmente en el caso de MAESO. Para la resina HMSO, la presencia de *A. niger* influyó en mayor medida en la pérdida de peso del material, mientras que *A. alternata*, presentó una biomasa mayor al final del período de degradación en el ensayo in vitro.

Ambos materiales muestran deterioro en sus propiedades mecánicas, disminuyendo su flexibilidad por incremento de su módulo y aumentando su rigidez y dureza, características propia de los inicios de los procesos degradativos en polímeros.

Se espera que estos procesos de degradación se potencien en sistemas de compostaje reales, debido a la presencia de consorcios microbianos, influencia de líquidos lixiviados de residuos en los rellenos sanitarios, y radiación UV entre otros, las cuales son condiciones propias de los procedimientos de descarte tradicionales. Por otro lado, es preciso destacar que las esporas de los microorganismos utilizados, se encuentran habitualmente, junto a otros, en el medio ambiente y sobre las superficies de diversos materiales de uso cotidiano esperando condiciones favorables para su desarrollo, por lo que la degradación de estos materiales en un proceso de compostaje, es factible.

3.9 Bibliografía

- Acrylic monomer manufacturers Inc. (2013). *Acrylic Acid, a summary of safety and handling*. (I. Basic acrylic monomer manufacturers, Ed.) (4th ed.).
- Agach, M., Delbaere, S., Marinkovic, S., Estrine, B., & Nardello-rataj, V. (2012). Characterization , stability and ecotoxic properties of readily biodegradable branched oligoesters based on bio-sourced succinic acid and glycerol, *97*, 1956–1963.
- Akesson, D., Skrifvars, M., & Walkenström, P. (2009). Preparation of Thermoset Composites from Natural Fibres and Acrylate Modified Soybean Oil Resins. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Armylisas, A. H. N., Hazirah, M. F. S., Yeong, S. K., & Hazimah, A. H. (2017). Modification of olefinic double bonds of unsaturated fatty acids and other vegetable oil derivatives via epoxidation : A review. *Grasas y Aceites*, *68*(March), 1–11.
- Azevedo, H. S., & Reis, R. L. (2005). the 12 Understanding Enzymatic Degradation of Biodegradable Polymers and Strategies to Control Their Degradation Rate. In *Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine* (pp. 177–202).
- Banerjee, A., Chatterjee, K., & Madras, G. (2014). Enzymatic degradation of polymers : a brief review. *Materials Science and Technology*, *30*(5), 567–573.
- Bassett Alexander W., La Scala John J., S. J. F. I. (2016). Special Issue : Sustainable Polymers and Polymer Science Dedicated to the Life and Work of Richard P . Wool Special Issue : Sustainable Polymers and Polymer Science Dedicated to the Life and Work of Richard P . Wool. *Journal of Applied Polymer Science*.
- Bernard, M., Nicolau, V. V, & Estenoz, D. A. (2016). Superficies Sólidas a partir de Resinas Poliéster Insaturadas Modificadas con Aceite de Ricino Maleinizado. *Revista Tecnología y Ciencia*, *30*(1), 263–271.
- Boyacá, A. L., & Beltrán, Á. A. (2010). Producción de epóxido de soya con ácido

- peracético generado in situ mediante catálisis homogénea. *Ingeniería e Investigación*, 30(1), 136–140.
- Campanella, A., & Baltanás, M. A. (2005a). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: i . Hydrolysis and attack by H_2O_2 , 210, 205–210.
- Campanella, A., & Baltanás, M. A. (2005b). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: ii . Reactivity with solvated acetic and peracetic acids. *Latin American Applied Research*, 35, 211–216.
- Campanella, A., & Baltanás, M. A. (2005). Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils with hydrogen peroxide using an ion exchange resin. *Catalysis Today*, 108, 208–214.
- Campanella, A., Rustoy, E., Baldessari, A., & Baltanás, M. A. (2010). Bioresource Technology Lubricants from chemically modified vegetable oils. *Bioresource Technology*, 101(1), 245–254.
- Can, E., Wool, R. P., & Ku, S. (2006). Soybean and Castor Oil Based Monomers: Synthesis and Copolymerization with Styrene.
- Clementi L., Meira G., Berek D., Ronco L., Vega J.(2015) Molar mass distributions in homopolymer blends from multimodal chromatograms obtained by Sec/Gpc with a concentration detector. *Polym. Test.* 43, 58 – 67.
- Costa, C. S. M. F., Fonseca, A. C., Moniz, J., Godinho, M., Serra, A. C., & Coelho, J. F. J. (2016). Soybean and coconut oil based unsaturated polyester resins: Thermomechanical characterization. *Industrial Crops & Products*, 1–9.
- Del Campo López, E. M. (2006). *Polimerización de aceite de soja vía radiación gamma , caracterización morfológica y estructural*. Universidad Autónoma Del Estado De México.
- Dinda, S., Patwardhan, A. V, Goud, V. V, & Pradhan, N. C. (2008). Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology*, 99, 3737–3744.
- Echeverri, D. A., Perez, W. A., & Rios, L. A. (2013). Maleinization of Soybean Oil

- Glycerides Obtained from Biodiesel-Derived Crude Glycerol. *J Am Oil Chem Soc*.
- Egbuta, M. A., Mwanza, M., & Babalola, O. O. (2016). A Review of the Ubiquity of Ascomycetes Filamentous Fungi in Relation to Their Economic and Medical Importance, 1140–1158.
- Eren, T., & Ku, S. H. (2002). Polymerization of Maleic Anhydride – Modified Plant Oils with Polyols.
- España, J. M., Sánchez Nacher, L., Boronat, T., Fombuena, V., & Balart, R. (2012). Properties of Biobased Epoxy Resins from Epoxidized Soybean Oil (ESBO) Cured with Maleic Anhydride (MA). *J Am Oil Chem Soc*, 89, 2067–2075.
- Eubeler, J. P., Bernhard, M., Zok, S., Knepper, T. P., & Knepper, T. P. (2009). Environmental biodegradation of synthetic polymers I . Test methodologies and procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 28(9), 1057–1072.
- Firdaus, F. E. (2011). Optimization of Soy Epoxide Hydroxylation to Properties of Prepolymer Polyurethane. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Material and Metallurgical Engineering*, 5(9), 754–757.
- Gamage, P. K., Brien, M. O., & Karunanayake, L. (2009). Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - optimised to industrial scale. *J. Natn. Sci Foundation Sri Lanka*, 37(4), 229–240.
- Goud, V. V, Patwardhan, A. V, & Pradhan, N. C. (2006). Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide, 97, 1365–1371.
- Haq, M., Burgueño, R., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2008). Hybrid bio-based composites from blends of unsaturated polyester and soybean oil reinforced with nanoclay and natural fibers. *Composites Science and Technology*, 68(15–16), 3344–3351.
- Hook David K. (2016). Handbook of maleic anhydride based materials: Syntheses, properties and applications. In Osama M. Musa (Ed.), *Handbook of Maleic Anhydride Based Materials: Syntheses, Properties and Applications* (pp. 1–638). Springer.
- Huang, S. J. (1986). Biodegradation. In *Biodegradation* (pp. 596–606).

- Ionescu, M., & Petrovic, A. Z. S. (2008). Primary Hydroxyl Content of Soybean Polyols, 465–473.
- Jasinska, L., & Koning, C. O. R. E. (2010). Unsaturated , Biobased Polyesters and Their Cross-Linking via Radical Copolymerization, *48*, 2885–2895.
- Joyti Kalita, D., Tarnavchuk, I., Sibi, M., Moser, B. R., Webster, D. C., & Chisholm, B. J. (2018). Progress in Organic Coatings Biobased poly(vinyl ether)s derived from soybean oil , linseed oil , and camelina oil : Synthesis , characterization , and properties of crosslinked networks and surface coatings. *Progress in Organic Coatings*, *125*(May), 453–462.
- Kale, S., Deshmukh A. G., Dudhare M. S., Patil V. B. (2015) Microbial degradation of plastic: a review, *J Biochem. Tech.* *6*(2): 952-961
- Kay, M. J., C, R. W. M., & Morton, L. H. G. (1993). Chemical and Physical Changes Occurring in Polyester Polyurethane during Biodegradation. *International Biodeterioration & Biodegradation* *31*, *31*, 209–225.
- Khot, S. N., Lascalea, J. J., Can, E., Morye, S. S., Williams, G. I., Palmese, G. R., ... Wool, R. P. (2001). Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites ABSTRACT : *Journal of Applied Polymer Science*, *82*, 703–723.
- Kim, D. (2003). Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi. *Appl Microbiol Biotechnol*, *61*, 300–308.
- Kim, N. (2014). *Epoxidation and di-hydroxylation of camelina sativa oil*. Kansas State University.
- Kim, N., Li, Y., & Sun, X. S. (2015). Epoxidation of Camelina sativa oil and peel adhesion properties. *Industrial Crops & Products*, *64*, 1–8.
- Larez V, C. (n.d.). Polyester from Maleic Anhydride and 1,6 Hexanediol (V), 121–124.
- Larez V, C. (1991). Polyester from Maleic Anhydride and 1,4=Butylene Glycol (III). *Polymer Bulletin*, *43*, 1605–1607.
- Larez V, C., & A, P. M. G. (1989). Polyester from maleic anhydride and ethylene glycol (I). *Polymer Bulletin*, *519*, 513–519.
- Larez V, C., & Perdomo Mendoza Gilberto, A. (1991). Polyester from maleic anhydride

- and 1,5-pentanediol (IV). *Polymer Bulletin*, 317, 313–317.
- Li, Y., & Susan, X. (2014). Di-Hydroxylated Soybean Oil Polyols with Varied Hydroxyl Values and Their Influence on UV-Curable Pressure-Sensitive Adhesives, 14–18.
- Lligadas I Puig, G. (2006). Biobased Thermosets from Vegetable Oils . Synthesis , Characterization , and Properties. Universidad Rovira y Virgili, Tarragona.
- Lu, J., Khot, S., & Wool, R. P. (2005). New sheet molding compound resins from soybean oil . I . Synthesis and characterization, *POLYM. ENG. SCI.* 46, 71–80.
- Lu, J., & Wool, R. P. (n.d.). Development of New Green SMC Resins and Nanocomposites from Plant Oils, *POLYM. ENG. SCI.* 1–15.
- Lu, J., & Wool, R. P. (2007). Sheet Molding Compound Resins From Soybean Oil : Thickening Behavior and Mechanical Properties. *POLYM. ENG. SCI.*, 47:1469–1479
- Manthey, N. W. (2013). Development of hemp oil based bioresins for biocomposites. A dissertation submitted by University of Southern Queensland.
- Matcham, S. E., Jordan, B. R., & Wood, D. A. (1985). Estimation of fungal biomass in a solid substrate by three independent methods. *Applied Microbiology Biotechnology*
- Mazo, P. C., Estenoz, D., & Ríos, L. A. (2011). Kinetics of the esterification of maleic anhydride with castor oil ., 15, 11–15.
- McMurray, J. (2008). *Química Orgánica*. (Brooks/Cole, Ed.) (7th ed.). Cengage Learning Editores, S.
- Mueller, R. (2006). Biological degradation of synthetic polyesters — Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochemistry*, 41, 2124–2128. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.05.018>
- Okieimen, F. E., Pavithran, C., & Bakare, I. O. (2005). Epoxidation and hydroxlation of rubber seed oil : one-pot multi-step reactions. *Eur.J.Lipid Sci Technol*, 107, 330–336.
- Öztürk, C., & Küseföglu, S. (2007). New Polymers from Plant Oil Derivatives and Styrene-Maleic Anhydride Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(7), 449–456.

- Pathak, V. M. (2017). Review on the current status of polymer degradation : a microbial approach. *Bioresources and Bioprocessing*.
- Petrovic, Z. S., Zlatanic, A., Lava, C., Polymer, K., & Sad, N. (2002). Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids – kinetics and side reactions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, *104*, 293–299.
- Rahmouni, M., Chouinard, F., Nekka, F., Lenaerts, V., & Leroux, J. C. (2001). Enzymatic degradation of cross-linked high amylose starch tablets and its effect on in vitro release of sodium diclofenac. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *51*, 191–198.
- Richard Wool, X. S. S. (2005). Polymers and composite plant. In E. A. Press (Ed.), *Biobased Polyols* (pp. 56–113).
- Saithai, P., Lecomte, J., Dubreucq, E., & Tanrattanakul, V. (2013). Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly (methyl methacrylate) copolymer. *EXPRESS Polymer Letters*, *7*(11), 910–924.
- Sakina, J., Anita, A., & Alamelu, K. (2014). Polymers from renewable resources: polyester resin based upon acid anhydride – cured hydroxylated soybean oil. *Indian Journal of Science*, *8*(20), 44–54.
- Spectral Database of organic compounds, recuperado de <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=2742>
- Syafiq, A., Hazmi, A., Min, M., & Chuah, L. (2013). Producing Jatropha oil-based polyol via epoxidation and ring opening, *50*, 563–567.
- Tallon M. (2016). Handbook of maleic anhydride based materials: Syntheses, properties and applications. In *Handbook of Maleic Anhydride Based Materials: Syntheses, Properties and Applications* (pp. 1–638). Springer.
- Teeter H., M. (1948). Polymerization of Drying Oils. III. Some Observations on Reaction of Maleic Anhydride With Methyl Oleate and Methyl Linoleate.
- Valerio, O., Horvath, T., Pond, C., & Misra, M. (2015). Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries : Synthesis and characterization of sustainable

- biobased polyesters. *Industrial Crops & Products*, *78*, 141–147.
- Wang, R., & Schuman, T. P. (2013). Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends : A comparative study with review. *EXPRESS Polymer Letters*, *7*(3), 272–292.
- Wu F. (2016). Handbook of maleic anhydride based materials: Syntheses, properties and applications. In *Handbook of Maleic Anhydride Based Materials: Syntheses, Properties and Applications* (pp. 1–638).
- Wu, Y., & Li, K. (2017). Replacement of styrene with acrylated epoxidized soybean oil in an unsaturated polyester resin from propylene glycol and maleic anhydride. *Journal of Appl. Polym. Sci*, *45056*, 1–6.
- Xu, S., Lamm, M. E., Rahman, A., Zhang, X., Zhu, T., Zhao, Z., & Tang, C. (2018). Renewable atom-efficient polyesters and thermosetting resins derived from high oleic soybean oil. *Green Chem*, *20*, 1106–1113.
- Zafar, U., Nzeram, P., Langarica-fuentes, A., Houlden, A., Heyworth, A., Saiani, A., & Robson, G. D. (2014). Bioresource Technology Biodegradation of polyester polyurethane during commercial composting and analysis of associated fungal communities. *Bioresource Technology*, *158*, 374–377.
- Zaher, F. A., El Shami, S. M. (1990). Oxirane ring opening by formic acid. *Grasas Y Aceites*, Vol. 41, pp. 361– 365

CONCLUSIONES GENERALES

De acuerdo a lo previamente expresado, el objetivo general de esta Tesis Doctoral promueve el estudio de la modificación de aceite de soja crudo industrial (SO) de la región centro de Argentina, mediante dos vías de reacción específicas optimizando la obtención de productos para ser usados como potenciales reemplazos biodegradables de resinas PI. Las dos vías de reacción estudiadas involucran la hidroxilación-maleinización del SO y la epoxidación-acrilación-maleinización del SO. Los macromonómeros obtenidos, se copolimerizaron con estireno y se curaron en condiciones adecuadas, para generar productos entrecruzados, evaluando luego su comportamiento mecánico y los procesos de biodegradación frente al desempeño de la resina PI.

Durante el desarrollo del presente trabajo, se optimizó la obtención del prepolímeros HMSO, mediante ataque al doble enlace del SO con ácido fórmico y peróxido de hidrógeno en una relación molar $C=C/CH_2O_2/H_2O_2$ de 1/4/1 durante 12,0 h a 60 °C; maleinizándolo luego en una relación molar HSO/AM igual a 1/4, durante 6,0 h a 85 °C. En cuanto a la síntesis de MAESO, los dobles enlaces del SO fueron modificados mediante reacción con ácido fórmico y peróxido de hidrógeno en relaciones molares $C=C/CH_2O_2/H_2O_2$ de 1/1,27/1,9, a 55 °C durante 6,0 h. Luego se acriló el ESO en una relación molar ESO/AA de 1:10 a 95 °C durante 7,0 h, maleinizando el producto con AM en relación AESO/AM igual a 1:3 durante 6,0 h a 85 °C. HMSO y MAESO fueron caracterizados por FT-IR, RMN 1H , IA y SEC, mostrando una masa molar M_w promedio de 4105 y 11700 con baja y alta polidispersidad respectivamente.

Posteriormente, los macromonómeros (HMSO y MAESO) fueron copolimerizados con St en relación 67/33, mediante el agregado de MEK y OCo al 1,5 y 0,8% respectivamente. El curado se llevó a cabo en estufa a 100 °C durante 2,0 h y se poscuraron a 130 °C durante 2,0 h.

Las características mecánicas de los polímeros entrecruzados obtenidos fueron comparados con PI comercial entrecruzada en las mismas condiciones. MAESO mostró igual flexibilidad manteniendo la dureza y disminuyendo la rigidez. Esto permitiría realizar un reemplazo total o parcial de PI por MAESO en relación a las propiedades

mecánicas deseadas. Específicamente, aquellos productos que requieran conservar las características de dureza y resistencia al rayado podrían ser formulados con un reemplazo del 100%, mientras que un reemplazo de hasta el 75%, resultaría adecuado para conservar la resistencia a la flexión. MAESO incrementa la resistencia al impacto respecto de PI. Esta propiedad permite pensar que el uso de MAESO puro, mantiene la dureza a costa de una pequeña disminución de su resistencia máxima a la flexión, pero mejora sustancialmente la resistencia al impacto, algo que en algunas aplicaciones de resinas PI, como la producción de superficies sólidas, resulta fundamental.

Para el caso de HMSO, se obtuvieron valores de módulos más pequeños que en PI, mayores valores de elongación, con un retículo polimérico más flexible y poroso y con una menor resistencia al impacto en relación a MAESO, aunque mayor que en PI.

Lo anteriormente planteado evidencia la influencia de la estructura química de los productos y en especial, la influencia de los procesos de acrilación en el comportamiento mecánico de los materiales.

Ambos copolímeros muestran disminuida su resistencia termomecánica respecto de PI, por lo tanto, en aplicaciones que requieran de uso prolongado a alta temperaturas, por encima de 200 °C, como piezas de mecanismos o componentes de motores, se recomiendan reemplazos menores al 100%.

En cuanto a las condiciones de biodegradación, los resultados mostraron que las resinas PI en condiciones de compostaje in vitro, no perdieron peso durante un periodo de 240 días, mientras que las resinas HMSO y MAESO evidencian degradación, impulsadas por el proceso de degradación microbiana por presencia de hongos del filo *ascomycota* de manera sinérgica con la degradación química desarrollada en presencia de agua.

La degradación de estas resinas se ve reflejada en la disminución de peso de las muestras durante un período de 240 días, así como el incremento de la biomasa de los hongos que se alimentan de ellas. La resina HMSO se degrada en mayor proporción que MAESO, y el mecanismo de degradación es impulsado en mejor medida por la sinergia entre la hidrólisis química y la hidrólisis enzimática de los hongos. MAESO

refleja una pérdida de peso debida a la degradación generada principalmente por hidrólisis química. Las micrografías de las superficies degradadas enzimáticamente, muestran detrimento de la coloración, presencia de microorganismos, microfisuras y porosidad incrementados en comparación con las probetas sin degradar y con PI. Los ensayos mecánicos sobre las muestras degradadas, confirman estos resultados.

Cabe destacar que estas condiciones de degradación, son resultado de un estudio in vitro, con condiciones mínimas para el desarrollo de los hongos sobre las superficies. Se considera que en condiciones de compostaje real, los mecanismos de degradación se verán incrementados por la presencia de consorcios de microorganismos, que favorecen el proceso.

En función del análisis de los resultados hallados en la presente Tesis, se considera que la resina MAESO tiene características adecuadas para reemplazar 100% de PI en superficies sólidas, compuestos moldeados en láminas, y materiales impregnados, entre otros; mientras que HMSO puede actuar como plastificante de PI en iguales aplicaciones reemplazándolo en hasta un 25%. HMSO puede además utilizarse como reemplazo de resinas poliéster ortoftálicas flexibles, en aplicaciones como laminados con fibra de vidrio, aplicaciones de colada, masillas de carrocerías, fabricación de molduras, marcos o encapsulados de circuitos electrónicos.

Los materiales obtenidos, abren además un abanico de aplicaciones para termorrígidos cuya principal necesidad sea la biodegradación.

Este trabajo permitió estudiar y optimizar la factibilidad de modificar el SO industrial y producido en la región, para la obtención de productos de características similares a las PI comerciales, pero mejorando notablemente su condición de compostaje. Por lo tanto, consideramos que estos resultados brindan un aporte significativo al avance del conocimiento en la optimización de procesos tecnológicos sustentables para la obtención de productos termorrígidos basados en poliésteres.

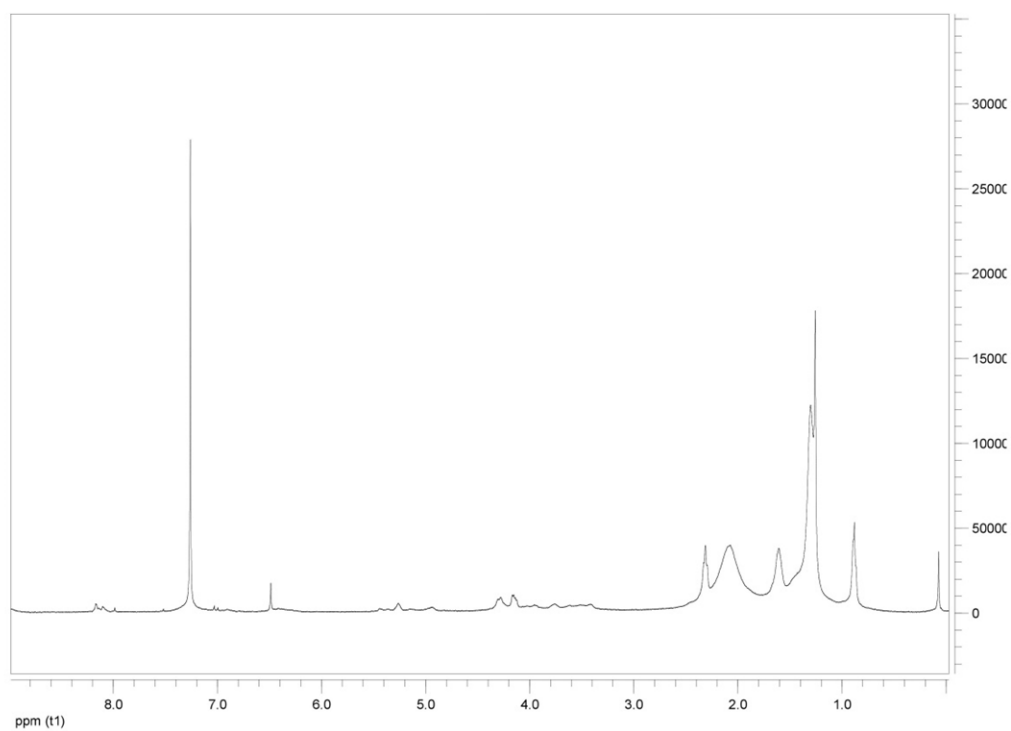
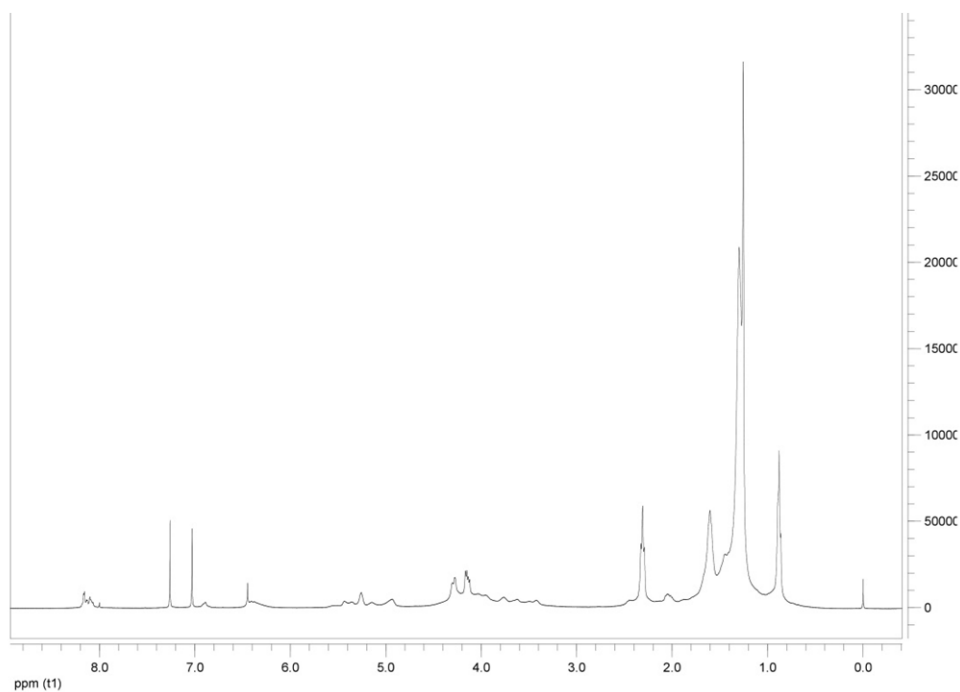
5 - PROYECCIONES

Este trabajo permite proyectar el desarrollo en el campo de diversas aplicaciones, realizando pruebas químicas, mecánicas y ensayos de comportamiento de las resinas obtenidas, en diversos componentes, como los ya sugeridos.

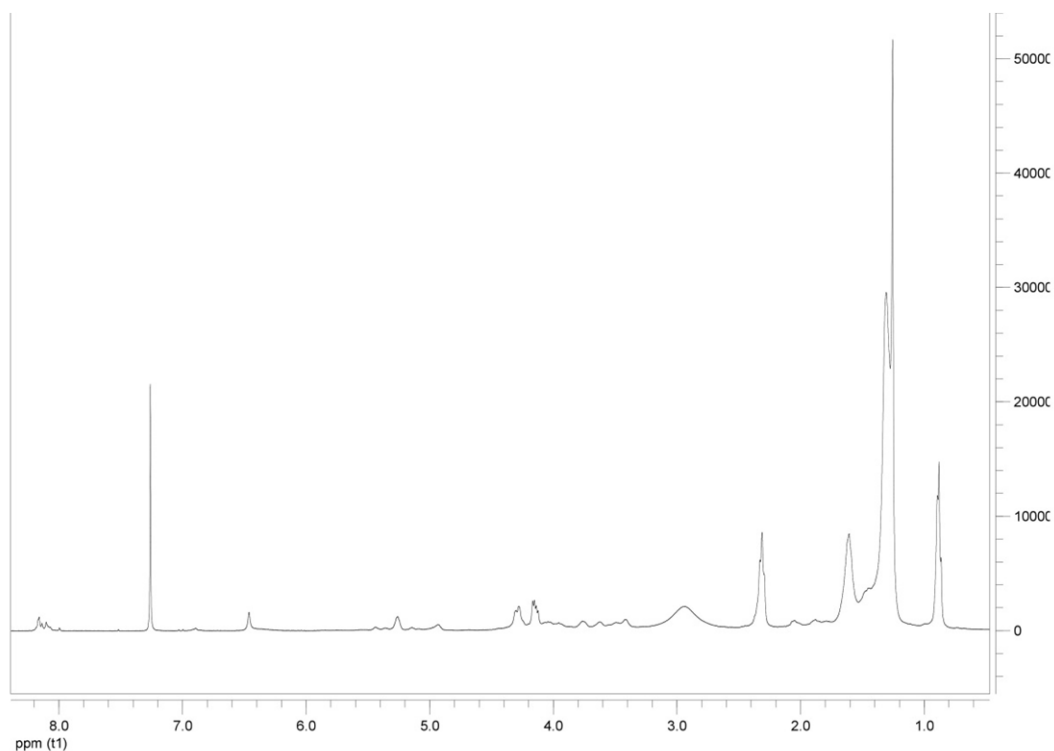
Se procurará obtener copolímeros con los macromonómeros MAESO y HMSO con monómeros entrecruzantes diversos, procurando reemplazar St por otros compuestos menos controversiales.

Por otro lado, se prevé la continuidad del estudio de los procesos de degradación mediante el análisis cromatográfico de los residuos de degradación del presente trabajo y estudios de degradación en compostaje real.

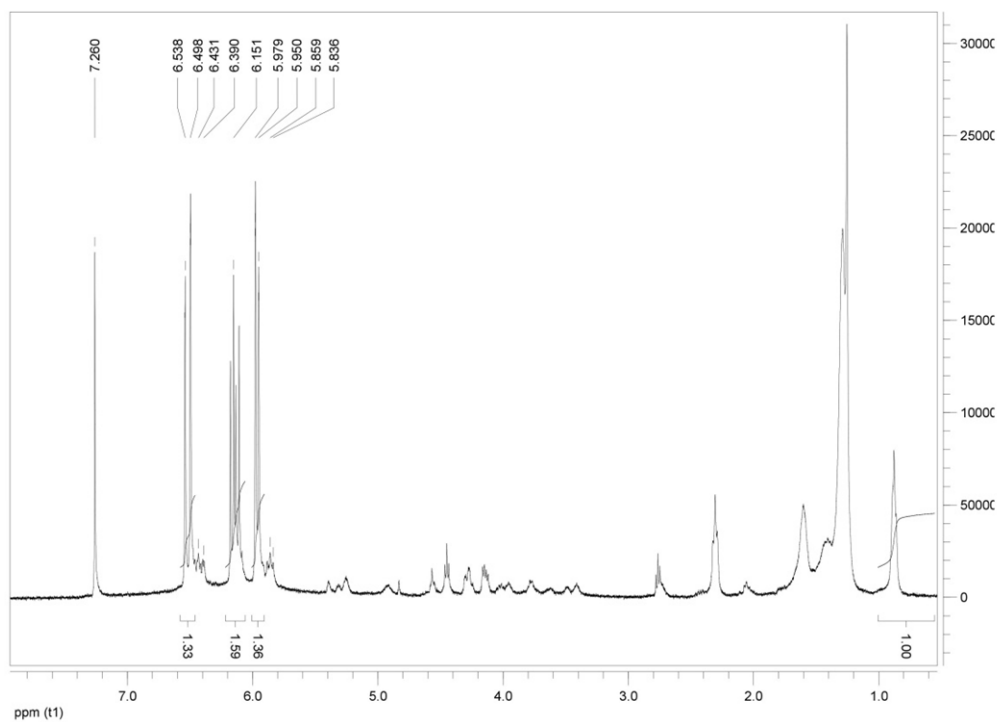
6 - ANEXOS

RMN ^1H para HMSO 1 (40 °C)A2- RMN ^1H para HMSO 3 (70 °C)

A3- RMN ^1H para HMSO 5 (Catal 2% H_2SO_4)



A4- RMN ^1H para AESO 4



A5- Fórmulas para cálculo moles por RMN-¹H

$$\frac{\text{Área HC-OR}/_{1\text{ H}}}{\text{Área H}_2\text{C-Glicerol}/_{2\text{ H}}} \times \frac{\text{mol HC-OR}}{1 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}}{\text{mol TG}} = \frac{\text{mol HC-OR}}{\text{mol TG}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$\frac{\text{Área HC-HCOCH-CH}/_{1\text{ H}}}{\text{Área H}_2\text{C-Glicerol}/_{2\text{ H}}} \times \frac{\text{mol HC-HCOCH-CH}}{1 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}}{\text{mol TG}} = \frac{\text{mol HC-HCOCH-CH}}{\text{mol TG}} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

$$\frac{\text{Área HCOCH}/_{2\text{ H}}}{\text{Área H}_2\text{C-Glicerol}/_{2\text{ H}}} \times \frac{\text{mol HCOCH}}{1 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}}{\text{mol TG}} = \frac{\text{mol HCOCH}}{\text{mol TG}} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

$$\frac{\text{Área HC-OOH}/_{1\text{ H}}}{\text{Área H}_2\text{C-Glicerol}/_{2\text{ H}}} \times \frac{\text{mol HC-OOH}}{1 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}}{\text{mol TG}} = \frac{\text{mol HC-OOH}}{\text{mol TG}} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

$$\frac{\text{Área maleatos}/_{2\text{ H}}}{\text{Área H}_2\text{C-Glicerol}/_{2\text{ H}}} \times \frac{\text{mol maleatos}}{1 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}}{\text{mol TG}} = \frac{\text{mol HC-OOH}}{\text{mol TG}} \quad \text{Ecuación 3.6}$$

$$\frac{\text{Área AM}/_{2\text{ H}}}{\text{Área H}_2\text{C-Glicerol}/_{2\text{ H}}} \times \frac{\text{mol AM}}{1 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}}{\text{mol TG}} = \frac{\text{mol HC-OOH}}{\text{mol TG}} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

$$\frac{\text{Área acrilatos}/_{3\text{ H}}}{\text{Área H}_2\text{C-Glicerol}/_{2\text{ H}}} \times \frac{\text{mol maleatos}}{1 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}} \times \frac{2 \text{ mol H}_2\text{C-Gli}}{\text{mol TG}} = \frac{\text{mol acrilatos}}{\text{mol TG}} \quad \text{Ecuación 3.8}$$