

Polioles grasos: Producción, retos y oportunidades para el sector del aceite de palma

CONVENIO



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA



CON EL RESPALDO DE



CON EL APOYO DEL FONDO DE FOMENTO PALMERO

Polioles grasos: producción, retos y oportunidades para el sector del aceite de palma

Publicación de la Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite, Cenipalma, con el apoyo del Fondo de Fomento Palmero, administrado por Fedepalma, y como parte del proyecto *Producción de polioles a partir del aceite de palma*, en cooperación entre la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá; Fedepalma Convenio n.° 042/2020 y Cenipalma Convenio n.° 053-2020.

Alexandre Patrick Cooman

Director General de Cenipalma

Jesús Alberto García Núñez

Coordinador del Programa de Procesamiento de Cenipalma

Diana Chaparro Triana

Auxiliar de Investigación II de Cenipalma

Autores

Álvaro Orjuela Profesor titular*

Wilson Felipe Bohórquez Malaver Ingeniero químico*

María Andrea Díaz Vivas Ingeniera química*

Paulo César Narváez Rincón Profesor titular*

Juan Guillermo Cadavid Estrada Profesor asociado*

Jesús Alberto García Núñez Coordinador del Programa de Procesamiento Cenipalma

Yolanda Moreno Muñoz Coordinación Editorial

Pedro María Mejía Villa Corrección de estilo

Ximena Díaz Ortiz Diseño y diagramación

ISBN: 978-958-8360-93-5

DOI: <https://doi.org/10.56866/9789588360935>

Centro de Investigación en Palma de Aceite, Cenipalma

Calle 98 #70-91, piso 14 PBX: (57+601) 313 8600

Bogotá, D.C. - Colombia

www.cenipalma.org

* Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, 111321 Bogotá D.C., Colombia.

Nota: Todos los esquemas de las moléculas y de las reacciones químicas incluidos en este documento fueron creados utilizando el *software* ACD/ChemSketch[®], Freeware versión 2021.1.2. (Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2021).

Contenido

Presentación	6
Introducción	9
1. Polioles industriales y polioles de aceites vegetales	15
1.1. Clasificación de los polioles	15
1.1.1 Polioles monoméricos	16
1.1.1.1 Alcoholes azúcares	16
1.1.1.2 Ciclitoles	17
1.1.1.3 Glicoles o dioles	17
1.1.1.4 Trioles y tetraoles	18
1.1.2 Polioles oligómeros y poliméricos	18
1.2. Polioles en la producción de poliuretanos (PU)	19
1.2.1 Polioles poliéteres	22
1.2.2 Polioles poliésteres	26
1.2.3 Otros polioles para uso polimérico	30
1.3. Propiedades de interés en los polioles para poliuretanos	30
2. Polioles de aceites vegetales o polioles grasos	33
2.1. Aceites vegetales: generalidades	35
2.1.1 Aceites vegetales como materia prima para polioles	36
2.1.2 Aceite de palma como materia prima para polioles	37
2.2. Polioles de aceites vegetales o polioles grasos	38
3. Mercado de polioles precursores de poliuretanos	41
3.1. Escenario mundial	41
3.1.1 Polioles poliéteres	44
3.1.2 Polioles poliésteres	46

3.1.3 Polioles poliésteres alifáticos	47
3.1.4 Polioles poliésteres aromáticos	47
3.1.5 Polioles a partir de aceites vegetales (NOPs)	47
3.2. Escenario en Colombia	49
3.2.1 Importaciones	50
3.2.2 Distribución del consumo por sectores y estimación del mercado potencial nacional	52
3.2.3 Precios	55
4. Procesos de producción de polioles grasos, epoxidación y apertura del anillo oxirano	57
4.1. Producción de polioles grasos	57
4.1.1 Hidroformilación/Reducción	60
4.1.2 Ozonólisis/hidrogenación	60
4.1.3 Reacciones tiol-eno	61
4.1.4 Transesterificación	62
4.1.5 Transesterificación, hidrogenólisis y etoxilación	62
4.1.6 Amidación	63
4.1.7 Dimerización	63
4.2. Polioles grasos comerciales y sus procesos de producción	64
4.3. Procesos de epoxidación y de apertura de anillo	69
4.3.1 Epoxidación	69
4.3.1.1 Sistema reactivo y condiciones de operación	73
4.3.1.2 Separación del producto y seguimiento de la reacción	77
4.3.2 Apertura de anillo	78
4.3.3 Hidroxilación	79
4.3.3.1 Sistema reactivo y condiciones de operación	80

4.3.3.2 Separación del producto y seguimiento de la reacción	81
4.4. Rutas de producción de polioles a partir del aceite de palma	82
5. Estudio experimental de la producción de polioles a partir del aceite de palma	85
5.1. Caracterización del aceite de palma	85
5.2. Producción de aceite epoxidado a escala de laboratorio	87
5.2.1 Condiciones iniciales de la experimentación	88
5.2.2 Equipo empleado y procedimiento experimental	90
5.2.3 Resultados en la escala de laboratorio	92
5.3. Producción de aceite epoxidado a escala de banco	94
5.3.1 Primer ensayo en escala de laboratorio (1L)	95
5.3.2. Segundo ensayo en escala de laboratorio (1L)	96
5.4. Reacción de hidroxilación de aceite de palma alto oleico epoxidado	97
5.4.1 Producción de polioliol a escala de laboratorio	98
5.4.1.1 Equipo empleado y procedimiento experimental	98
5.4.1.2 Resultados	99
5.4.2 Producción de polioles en la escala de banco	101
5.4.3 Producción de espumas flexibles con polioliol de aceite de palma	102
5.4.4 Análisis económico preliminar	103
Acrónimos, símbolos y abreviaturas	107
Anexos	111
Anexo A. Metodologías de caracterización	111
Anexo B: Método simplex de optimización	119
Referencias	121

Presentación

Los aceites vegetales y las grasas animales son materias primas renovables que se utilizan principalmente en la industria de alimentos para consumo humano y animal, en la producción de biocombustibles y en el sector oleoquímico. En este último sector, las grasas y los aceites se utilizan como materia prima en la elaboración de una gran variedad de derivados y, en particular, de precursores útiles en la manufactura de polímeros. Esta aplicación específica representa un potencial de crecimiento importante en el futuro para la industria de las oleaginosas, debido a la demanda de productos plásticos, al alto valor agregado de los aditivos de origen oleoquímico y a la tendencia creciente por el uso de polímeros derivados de fuentes renovables (biobasados).

Una de las materias primas más utilizadas en la producción de polímeros biobasados son los polioles grasos naturales, conocidos comercialmente por sus siglas en inglés como NOPs (*natural oil polyols*), los cuales se obtienen a partir de diferentes aceites. En este caso es necesario el uso de aceites vegetales con un alto grado de insaturaciones o con la presencia de grupos hidroxilo. Por el creciente consumo de los polioles biobasados, en años recientes se ha dado un gran impulso a la investigación para el desarrollo de NOPs a partir de otros aceites, incluido el aceite de palma. Sin embargo, si bien es posible obtener polioles grasos a partir de este aceite, el bajo número de insaturaciones solo permite obtener polioles con bajo contenido de grupos hidroxilo. Por lo anterior, es preferible utilizar como materia prima la fracción líquida obtenida del proceso de doble o triple fraccionamiento o el aceite de palma proveniente de variedades híbridas con una mayor fracción de cadenas de ácido oleico.

En este contexto, y con miras al desarrollo de tecnologías para la producción de NOPs en Colombia, este trabajo hace parte de los resultados obtenidos en el marco del proyecto de investigación: *Producción de polioles a partir del aceite de palma*, el cual fue realizado en cooperación entre la Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, la Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite, Fedepalma, y la Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite, Cenipalma (Convenio Fedepalma n.º 042/2020, Convenio Cenipalma n.º 053-2020). Este pro-

yecto fue desarrollado conjuntamente por el grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, y el Programa de Procesamiento y Valor Agregado de Cenipalma, en el año 2021.

Como parte de los resultados obtenidos del proyecto, este libro presenta una revisión técnica, científica y de mercado sobre los polioles utilizados en la industria de los polímeros, con enfoque hacia los polioles oleoquímicos. En particular, se hace una revisión de la epoxidación e hidroxilación de aceites vegetales y se enfatiza en el uso de aceite de palma como materia prima.

El documento se divide en cinco capítulos y sus respectivos anexos. Inicialmente, en los primeros dos se presentan las generalidades y los fundamentos de la producción de polioles, con énfasis en los polioles oleoquímicos. En el tercero se describe el mercado global y local de los polioles, con un enfoque en aquellos que son utilizados como materias primas para polímeros. En el cuarto, se presenta el avance de los procesos de producción de polioles grasos, así como de los procesos específicos de epoxidación y de apertura del anillo. Si bien la revisión comprende la descripción de diferentes rutas químicas para la obtención de polioles oleoquímicos, el énfasis se hace en la producción de NOPs mediante procesos de epoxidación e hidroxilación. Finalmente, se presenta un estudio experimental de la producción de estos a partir del aceite de palma alto oleico, incluidas la producción del aceite epoxidado, su hidroxilación y la verificación de su potencial uso como materia prima para la obtención de espumas flexibles de poliuretano.

En este contexto, este trabajo es un insumo que contribuye a la generación de alternativas para mejorar la rentabilidad del sector palmero colombiano mediante el desarrollo de procesos para la manufactura de nuevos productos a partir de aceite de palma alto oleico. Además, este trabajo busca brindar herramientas en la toma de decisiones respecto a la implementación de alternativas que agreguen valor a la cadena de transformación del aceite de palma y, específicamente, en la producción de compuestos oleoquímicos de alto valor agregado.

Alexandre Patrick Cooman

Director General

Cenipalma



Introducción

Los aceites vegetales y las grasas animales son materias primas renovables que se utilizan principalmente en la industria de alimentos (humanos y animales), en la producción de biocombustibles y en el sector oleoquímico. En este último, las grasas y los aceites se pueden usar en la elaboración de una gran variedad de derivados y, en particular, de precursores útiles en la manufactura de polímeros [1]. Esta aplicación específica representa un gran potencial de crecimiento en el futuro para la industria de las oleaginosas debido a la enorme demanda por los productos plásticos, al alto valor agregado de los aditivos de origen oleoquímico y a la tendencia creciente por el uso de polímeros derivados de fuentes renovables (biobasados).

La transformación de los triglicéridos presentes en los aceites y las grasas permite generar un amplio portafolio de compuestos oleoquímicos [2]. A su vez, algunos de estos se pueden usar como monómeros en diferentes polímeros y como aditivos para el procesamiento de productos de plástico. En la categoría de los monómeros, los derivados oleoquímicos más utilizados son los aceites y ésteres grasos epoxidados, los polioles grasos, los diácidos grasos (por ejemplo, sebásico, azelaico), los triglicéridos con cadenas de hidroxiácidos (por ejemplo, ricino), las aminas grasas y los derivados que contienen cadenas de ácidos grasos insaturados [2]. Los grupos funcionales en dichos compuestos permiten su uso como materia prima en la manufactura de poliésteres, poliuretanos, resinas epóxicas, poliamidas y poliéteres, entre otros. Por otra parte, los grupos funcionales y las características propias de las cadenas de ácidos grasos también posibilitan su uso en la manufactura de aditivos que mejoran las propiedades de desempeño en los productos de plástico y facilitan su transformación.

Los plásticos fabricados con materiales poliméricos son fundamentales para garantizar el desarrollo sostenible de la sociedad moderna. Estos se caracterizan por su versatilidad, poco peso, resistencia y la posibilidad de ajustar sus propiedades de desempeño. Esto ha hecho que los plásticos se utilicen en una gran diversidad de productos con lo que se generan menores impactos de ciclo de vida respecto a otros materiales (por ejemplo, metales, cemento, vidrio, cerámica, cuero, papel, etc.). Los

plásticos se transforman en productos finales para el consumidor o para la industria mediante diversos procesos (por ejemplo, inyección, moldeo, laminado, soplado, etc.). Además de estar compuestos principalmente por polímeros, estos también contienen una gran variedad de aditivos. Por una parte, los polímeros son compuestos macromoleculares formados por la unión de unidades más simples llamadas monómeros. En el caso en que todas las unidades monoméricas sean del mismo tipo, el producto se denomina homopolímero (poliolefinas, poliéteres), mientras que si son de diferente tipo se llama copolímero (poliésteres, poliuretanos, poliamidas). Debido a que los monómeros se pueden combinar de diferentes formas, existe la posibilidad de obtener polímeros de naturaleza muy diversa y con propiedades ajustables a una gran variedad de aplicaciones. Por otra parte, los aditivos corresponden a compuestos que mejoran las propiedades de transformación o de desempeño de los plásticos. En este grupo se incluyen plastificantes, retardantes de llama, protectores UV, estabilizantes térmicos, pigmentos, lubricantes, antioxidantes, agentes de fluidización, antiestáticos y de brillo, tensoactivos, etc. [2].

En la actualidad, el mercado mundial de polímeros supera los 380 Mt, con un valor alrededor de los 700.000 millones de dólares. En su mayoría (~99 %), son obtenidos a partir de derivados petroquímicos, y su producción se concentra en Asia (50,1 %), Europa (18,5 %) y Norteamérica (17,7 %) [3], [5]. Respecto del tipo de productos, el mercado se divide en tres categorías principales: termoplásticos, termoestables y elastómeros. Los termoplásticos son polímeros que se tornan flexibles cuando se calientan. En esta categoría se destacan el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el cloruro de polivinilo (PVC), los policarbonatos (PC), el poliestireno (PS), los polimetilmetacrilatos (PMMA) y las poliamidas (PA), entre otros [5]. Los termoestables tienen estructuras en redes tridimensionales entrecruzadas que se solidifican de forma irreversible al calentarse. En este grupo se incluye a las resinas epóxicas y de poliéster insaturado, las resinas de formaldehído (Fenol-formaldehído - FF, Urea-Formaldehído UF) y los poliuretanos (PU). Por su parte, los elastómeros son polímeros flexibles del tipo caucho, y entre estos se destacan los cauchos de neopreno, nitrilo, butilo, SBR y EPDM [5]. En términos de distribución de la demanda, el mercado está dominado por los termoplásticos (~80 %), seguido de los polímeros termoestables (13 %), los elastómeros (4 %) y otros [4], [5]. En particular, en el sector de los termoestables, los poliuretanos son de interés ya que pueden usar como materia prima los derivados oleoquímicos.

Debido a su uso generalizado, uno de los principales problemas con los plásticos tradicionales está en los impactos negativos que producen después de su uso y disposición final [3], [4]. La mayoría de los polímeros no son biodegradables y, como solo una mínima parte se recicla, estos permanecen en el ambiente por décadas e inclusive siglos afectando diferentes ecosistemas. Igualmente, los aditivos usados en la transformación y manufactura de productos plásticos se liberan y lixivian, afectando el medio ambiente. Esto ha dado lugar a una tendencia creciente hacia la búsqueda de alternativas más sostenibles, como polímeros y aditivos biobasados, biocompatibles y biodegradables [1], [5]. En la actualidad, el sector de los polímeros biobasados representa un poco más del 1 % del mercado mundial, con una producción alrededor de 3,8 Mt [5]. Si bien la producción de los polímeros biobasados se dificulta por los bajos precios del petróleo, en los próximos años se espera que este sector tenga un crecimiento anual del 4 %. Más aun, en los escenarios más optimistas se estima un crecimiento de niveles del 20 %, si se logran establecer políticas similares a las implementadas en la producción de biocombustibles [5]. Lo anterior es cada vez más previsible si se tienen en cuenta los recientes reportes que ratifican que la contaminación con residuos plásticos ha alcanzado dimensiones globales e insostenibles [3], [4]. Hoy en día, alrededor del 40 % del mercado de los polímeros biobasados corresponde a epóxidos y poliuretanos, los cuales se pueden producir utilizando materias primas de origen oleoquímico [5].

Una de las materias primas oleoquímicas más utilizadas en la producción de polímeros biobasados son los polioles grasos, conocidos comercialmente, por sus siglas en inglés como NOPs (*natural oil polyols*) [6], [8]. Particularmente, hoy en día la demanda de NOPs está determinada principalmente por el consumo para la fabricación de productos de poliuretano. Junto con los isocianatos, los polioles son materia prima fundamental en la producción de estos polímeros termoestables. Los poliuretanos son polímeros de gran importancia industrial y se emplean en la fabricación de diversos materiales. El mercado global de poliuretano, que a su vez determina el de los NOPs, está valorado en 65.000 millones de dólares, con un crecimiento anual esperado para los próximos años del 5 % al 7 % [9], [11]. Este crecimiento ha estado impulsado por su uso en la producción de espumas para la fabricación de muebles, relleno de tapicería y de colchones, espumas de aislamiento térmico y acústico, elastómeros, adhesivos y recubrimientos, entre otros.

Los poliuretanos se fabrican por reacción entre isocianatos de origen aromático o alifático, con polioles de diferente tipo. Al utilizar diversos tipos de polioles como materias primas es posible ajustar las propiedades de los poliuretanos para cumplir con los requerimientos de desempeño en diferentes aplicaciones [6], [8]. En la actualidad, el aporte renovable de los poliuretanos proviene justamente de la cadena de polioliol, en particular de los NOPs, y en menor medida de otros polioles (por ejemplo, sacáridos, derivados del glicerol, etc.) [8]. Teniendo en cuenta que el contenido de polioliol graso en un poliuretano puede variar entre el 5 % y el 30 % p/p en polímeros rígidos y flexibles, respectivamente [12], y en consideración del mercado actual de los poliuretanos (17-22 Mt/año) [5], [9], [11], la demanda potencial de los NOPs (que reemplazan por completo a sus contrapartes petroquímicas) se estima entre 1 y 6,6 Mt anuales. Lo anterior es consistente con estudios recientes en el mercado de los NOPs [13]. Sin embargo, este mercado puede ser mucho mayor si se tiene en cuenta el crecimiento esperado en el consumo de poliuretanos, además del uso de polioles grasos en la producción de poliésteres, resinas y otras aplicaciones.

En general, un polioliol es un compuesto químico que contiene más de un grupo hidroxilo (OH) en su estructura molecular. En particular, los polioles más utilizados para la formulación de poliuretanos son los polioles poliésteres que se obtienen por la polimerización de éteres cíclicos (como óxido de etileno y de propileno). Los segundos más usados son los polioles poliésteres que se obtienen por la polimerización de polialcoholes con un ácido dicarboxílico o un diéster. El tercer grupo en importancia es el de los polioles tipo carbonato, que se obtienen de la condensación de dioles no vecinales [14], [17]. Si bien la mayor parte de los polioles utilizados en la industria son derivados del petróleo, durante los últimos años se ha presentado un crecimiento en la producción de polioles biobasados, principalmente del tipo poliéster. Las compañías que dominan el mercado mundial de polioles (como Cargill, Dow, Covestro, BASF, Shell, Huntsman, Stepan, Emery Oleochemicals, COIM, etc.) están desarrollando o han desarrollado diferentes polioles biobasados de uso industrial [12], [13]. Los más utilizados comercialmente son los polioles grasos naturales (NOPs), que se obtienen a partir de diferentes aceites [8], [13]. En este caso es necesario el uso de aceites vegetales con un alto grado de insaturaciones (por ejemplo, soya, canola, maíz), o con un contenido de grupos hidroxilo elevado (como ricino).

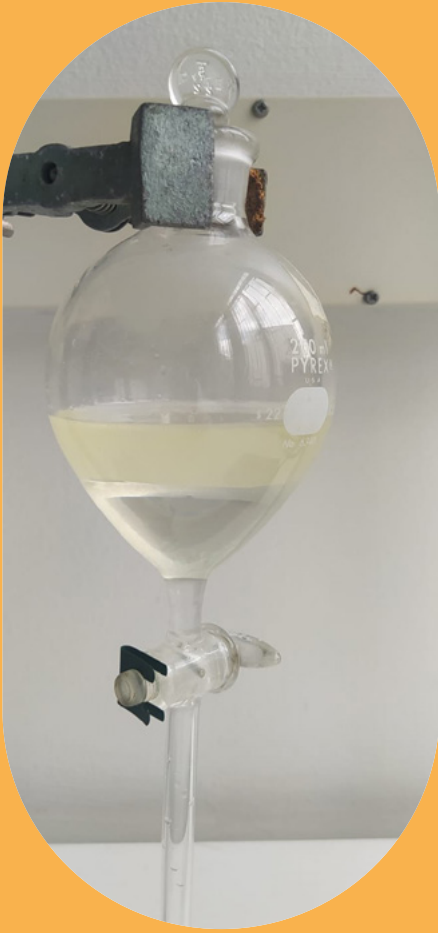
Por el creciente consumo de los polioles biobasados, en años recientes se ha dado un gran impulso a la investigación para el desarrollo de NOPs a partir de otros aceites, incluido al aceite de palma [18]. Sin embargo, si bien es posible obtener polioles grasos a partir de aceite de palma, su bajo contenido de insaturaciones permite obtener polioles con bajo contenido de grupos de hidroxilo. En este caso sería preferible utilizar como materia prima la fracción líquida obtenida del proceso de doble o triple fraccionamiento, o el aceite de palma proveniente de variedades híbridas con una mayor fracción de cadenas de ácido oleico. En cualquier caso, los polioles de aceites vegetales, incluidos los de palma, suelen generar inconvenientes en la formulación de poliuretanos, debido al menor contenido de hidroxilo respecto de los polioles petroquímicos, a la generación de productos muy viscosos y a la separación de fases durante la reacción con isocianatos [6]. Por esta razón, los poliuretanos a base de NOPs se formulan empleando mezclas que también incorporan polioles de origen fósil [6], [7], [12].

En Colombia se han adelantado algunos estudios exploratorios en escala de laboratorio para evaluar la viabilidad técnica de producir polioles grasos a partir de aceite de palma. Lo anterior en consideración de que el país tiene una producción de alrededor de 1,6 Mt de aceite de palma crudo [19], [20]. Los estudios preliminares indican que la principal limitante para el uso del aceite de palma es su bajo índice de yodo ($50\text{-}56 \text{ g I}_2/100 \text{ g}_{\text{aceite}}$). Por lo tanto, es necesario explorar el uso potencial de la fracción de oleína proveniente del fraccionamiento y del aceite obtenido de las variedades híbridas con mayor contenido de cadenas de ácido oleico. Con respecto a estas últimas se espera que, junto con Ecuador, en los próximos años se alcance una producción cercana a 0,4 Mt de aceite de palma alto oleico [21]. Estos aceites tienen un mayor índice de yodo (hasta $75 \text{ g I}_2/100 \text{ g}_{\text{aceite}}$), lo que permitiría obtener polioles grasos con mayor índice de hidroxilo, tal y como se requieren en la formulación de poliuretanos y resinas de poliéster.

En este contexto, el presente trabajo ofrece una revisión técnica, científica y de mercado sobre los polioles utilizados en la industria de polímeros, con énfasis particular en los polioles oleoquímicos. El estudio incluye la identificación de los productos utilizados comercialmente, la determinación de sus especificaciones, el reconocimiento del mercado global y local, y la revisión sobre las rutas, los procesos y las condiciones de operación utilizados en la síntesis de polioles grasos. Se

presentan estudios de epoxidación e hidroxilación de aceites vegetales y se enfatiza en el uso de aceite de palma como materia prima. Finalmente, se presenta una exploración experimental con el fin de identificar las condiciones más adecuadas para la síntesis de poliols de aceite de palma alto oleico, y se hace su evaluación en la producción de espumas de poliuretano.

Se espera que este documento sirva de insumo a los actores del sector palmicultor para la toma de decisiones respecto a la implementación de alternativas de valorización en la cadena de transformación del aceite de palma y, en particular, en la producción de compuestos oleoquímicos de alto valor agregado.



1. Polioles industriales y polioles de aceites vegetales

1.1. Clasificación de los polioles

La palabra polirol es un término genérico que hace referencia a los compuestos orgánicos que contienen múltiples grupos hidroxilo (OH) en su estructura molecular. Los polioles se usan en la manufactura de una gran cantidad de productos, con los que se busca aprovechar la polaridad generada por los grupos hidroxilo y su capacidad para formar puentes de hidrógeno. Los polioles pueden ser líquidos, ceras viscosas o sólidos; esto depende de su peso molecular, del contenido de grupos hidroxilo en la molécula y del tipo de estructura molecular (lineal o ramificada). Los

poliols son componentes básicos para la producción de poliuretanos y poliésteres pues sirven de agentes de extensión de cadena y definen en buena medida las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de los polímeros obtenidos [22], [23]. Debido a sus características, los poliols se utilizan en la fabricación de elastómeros, fibras, espumas, adhesivos, sellantes, tintas, pinturas, recubrimientos y aun en la industria de alimentos y productos farmacéuticos.

En general, en la categoría de poliols se agrupa una gran cantidad de moléculas de estructuras muy disímiles, las cuales generalmente se clasifican respecto de su peso molecular, como monoméricos o poliméricos.

1.1.1 Poliols monoméricos

Son compuestos de bajo peso molecular, normalmente menor a 200 g/mol, con una estructura claramente definida y única. Los poliols de bajo peso molecular pueden clasificarse a su vez en alcoholes azúcares, ciclitols, glicoles, triols y tetraols [22].

1.1.1.1 Alcoholes azúcares

También llamados alditols o glicitols, estos son poliols alifáticos que se obtienen por reducción del grupo carbonilo de una aldosa o cetosa hacia el grupo hidroxilo del alcohol. En general, tienen un sabor dulce pero menos contenido energético que la sacarosa, por lo que también se usan como edulcorantes bajos en calorías [24]. Entre los poliols de este tipo se destacan por su uso industrial: sorbitol, manitol, eritritol y xilitol.

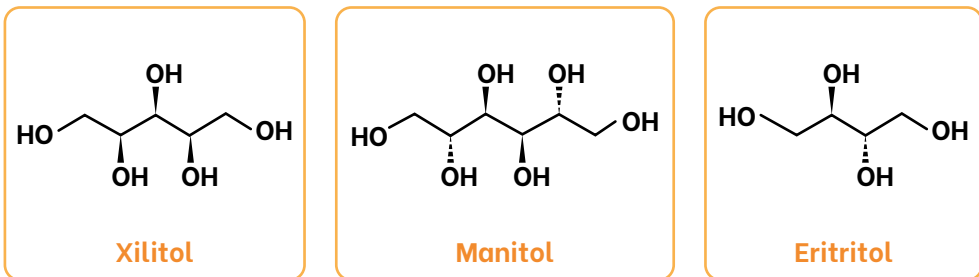


Figura 1.1. Poliols azúcares típicos

1.1.1.2 Ciclitoles

También llamados inositoles, estos son cicloalcanos (principalmente ciclohexanos) con un grupo hidroxilo en al menos tres de los carbonos de su anillo. Son compuestos naturales presentes en las células de algas, protozoos, vegetales y animales, con una amplia gama de funciones biológicas. Los inositoles son los ciclitoles más comunes en las células eucariotas [25]. Los ciclitoles principales son los ciclohexanopoliolios, de los cuales hay ocho isómeros en función del número y la posición de los grupos hidroxilo.

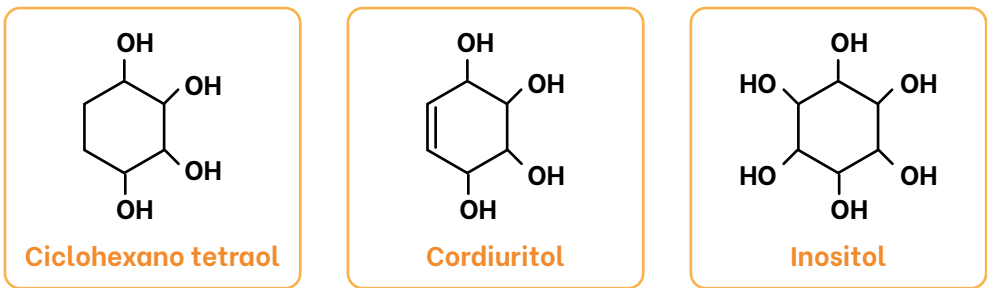


Figura 1.2. Inositoles típicos

1.1.1.3 Glicoles o dioles

Son compuestos orgánicos con dos grupos hidroxilo unidos a cadenas lineales y con diferente número de átomos de carbono. Generalmente se presentan en forma de líquidos incoloros, ligeramente viscosos y de baja volatilidad. Los glicoles más importantes son etilenglicol y propilenglicol, los cuales tienen una gran cantidad de aplicaciones comerciales e industriales, incluido su uso en formulaciones de anticongelantes y refrigerantes [26]. A diferencia del etilenglicol, el propilenglicol no es tóxico y se usa en la industria de alimentos y cosméticos.

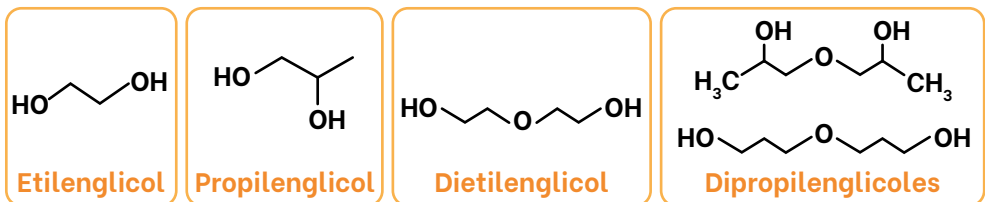


Figura 1.3. Glicoles típicos

1.1.1.4 Trioles y tetraoles

Dentro de esta categoría están otros polioles de bajo peso molecular que no pertenecen a ninguno de los grupos anteriores. En la industria química se clasifican como productos intermedios. Los más importantes son glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol [22].

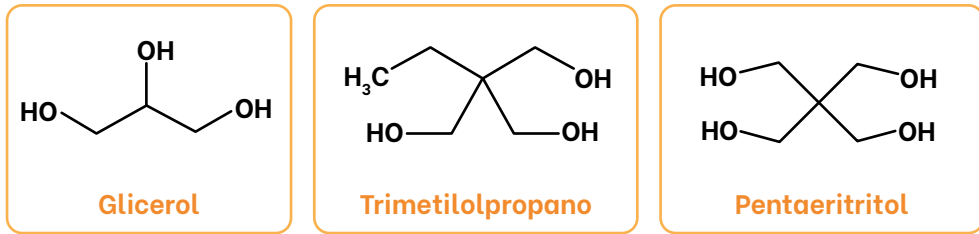


Figura 1.4. Trioles y tetraoles típicos

1.1.2 Polioles oligómeros y poliméricos

Los polioles oligómeros y poliméricos son mezclas de moléculas homólogas con pesos moleculares que varían entre 200 y 10.000 g/mol. En general, los productos comerciales presentan una distribución de tamaños y de pesos moleculares característicos, y se comercializan según el peso molecular medio y el número de grupos hidroxilo por unidad de masa (índice o valor de hidroxilo) [22]. En este grupo se pueden distinguir los polioles que contienen grupos hidroxilo terminales y los polioles poliméricos con múltiples grupos hidroxilo, como el alcohol polivinílico. Debido a que estos son los polioles más utilizados en la fabricación de poliuretanos, este grupo será descrito con más profundidad en una sección posterior.

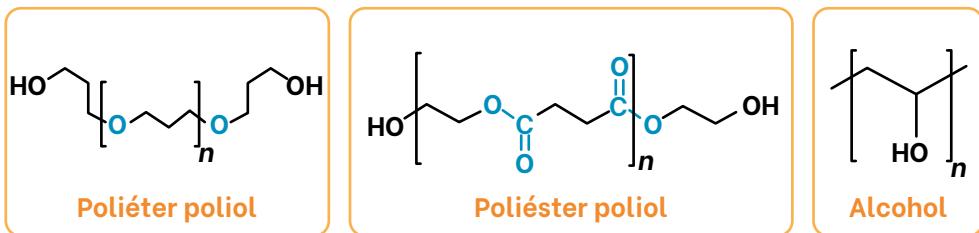


Figura 1.5. Principales polioles oligómeros y poliméricos

1.2. Polioles en la producción de poliuretanos (PU)

En los más de 80 años de uso industrial de los poliuretanos (PU), estos han tenido un consumo creciente en el ámbito global y se estima que en los próximos años este crecimiento se mantendrá en tasas de alrededor del 5-7 % anual [9], [11]. Así como muchos otros polímeros, los PU se han vuelto indispensables en la vida moderna debido a la amplia diversidad de aplicaciones. Si bien su uso primordial está en la fabricación de espumas (flexibles, rígidas, moldeadas), también se utilizan como ingredientes principales en adhesivos, sellantes, elastómeros y recubrimientos, entre otras aplicaciones [9], [11], [22]. En particular, los poliuretanos se distinguen de otros polímeros por su versatilidad, derivada en parte de la amplia gama de densidades y grados de entrecruzamiento con los que se pueden producir. Esta característica ayuda a generar desde estructuras muy suaves y flexibles como las que se usan en la fabricación de colchones y almohadas, hasta muy rígidas, como las empleadas en el aislamiento térmico en electrodomésticos y la construcción, o en las pinturas horneables [27], [28].

Respecto a las aplicaciones finales, los PU se clasifican en dos grandes categorías: elásticos, a partir de los que se fabrican las espumas flexibles, elastómeros, recubrimientos y fibras, y los rígidos, entre los que se encuentran principalmente las espumas rígidas, cuya mayor aplicación está en aislamientos térmicos. En la actualidad, el sector con más demanda de PU es la industria de muebles, pues consume cerca del 31 % de la producción mundial, principalmente en forma de bloques de espuma flexible [9], [11]. La segunda aplicación en importancia son las espumas rígidas (25 %), que se usan para aislamiento térmico de edificios y refrigeradores, aislamiento de tuberías y transporte refrigerado, entre otros. En tercer lugar, están las espumas moldeables para la industria automotriz y el mobiliario (11 %), ya que estos sectores consumen un gran volumen de poliuretanos flexibles y semiflexibles. Por otra parte, los elastómeros de PU se usan en la fabricación de suelas de zapatos, calzado deportivo, revestimiento de tuberías, neumáticos, etc. Por último, adhesivos, sellantes, recubrimientos y fibras de PU conforman otro grupo de compuestos con aplicaciones en nichos más específicos [9], [11].

La producción industrial de PU se hace por reacción química entre isocianatos y poliols, en su mayoría de origen petroquímico [27], [28]. La Figura 1.6 muestra un esquema simplificado de la reacción que da lugar a la formación del grupo uretano. El átomo de carbono del grupo isocianato (R^1-NCO) es altamente electrofílico y, por lo tanto, reacciona fácilmente con compuestos que tienen grupos nucleófilos. Por su parte, el grupo hidroxilo ($R-OH$) tiene hidrógenos lábiles que le permiten formar enlaces uretano ($-NCOO-R$) al reaccionar con el isocianato. En el caso que se quiera obtener la estructura polimérica de un poliuretano, es necesario adelantar la reacción con moléculas polifuncionales (por ejemplo, diisocianatos y poliols) como se describe en la Figura 1.7.

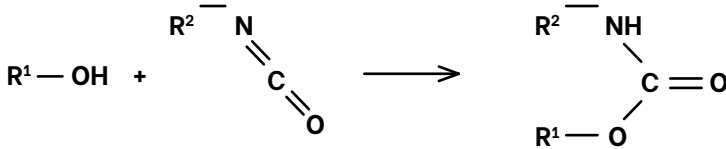


Figura 1.6. Reacción de formación de enlace uretano

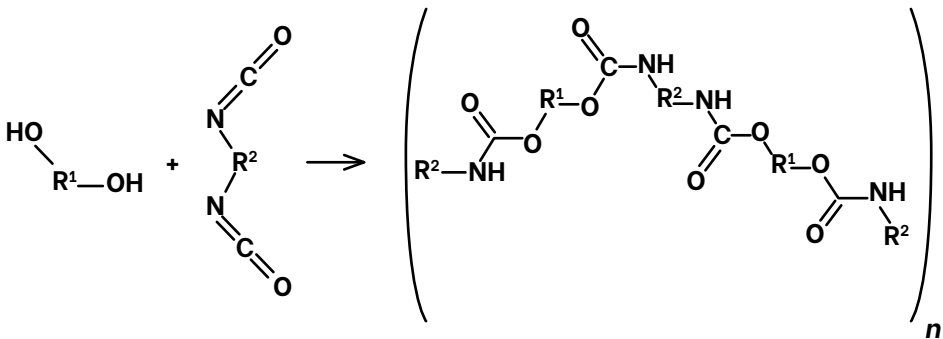


Figura 1.7. Reacción de formación del poliuretano

La estructura química y el peso molecular de los polioles y los isocianatos utilizados en la fabricación de PU tienen una influencia decisiva en las propiedades del polímero resultante [27], [28]. Por una parte, los isocianatos pueden ser de naturaleza aromática (diisocianato de tolueno, TDI) o alifática (diisocianato de 1,6-hexametileno, HDI). Los primeros tienen mejores propiedades térmicas y más resistencia al calor debido a la estabilidad del anillo aromático y en general, son preferidos para la producción de espumas. Los isocianatos alifáticos se usan, sobre todo, en recubrimientos porque son más resistentes al amarillamiento causado por la exposición a rayos UV [27], [28]. Los isocianatos que se usan en la industria son relativamente pocos, por lo que la gran variedad de poliuretanos disponibles comercialmente son resultado de la diversidad de los polioles empleados en la polimerización.

Como se mencionó antes, los pesos moleculares de los polioles usados en la producción de PU varían entre 200 y 10.000 g/mol. Este intervalo incluye desde moléculas medianas hasta polímeros de bajo peso molecular. La funcionalidad, que se define como el número de grupos hidroxilo por molécula, se encuentra generalmente en el intervalo entre 2 y 8. Si bien los polioles de cadena corta no se utilizan en grandes volúmenes, estos sí son muy empleados como aditivos en la formulación de PU. Por ejemplo, los dioles son útiles como extensores de cadena del polímero, y algunos trioles y polioles monoméricos de más funcionalidad se usan como agentes reticulantes [22], [27], [28].

Debido a que la producción de PU se lleva a cabo a gran escala, es necesario utilizar materias primas disponibles en grandes volúmenes y a precios bajos (*commodities*). Por esta razón, la mayoría de los polioles usados en la fabricación de PU son de origen petroquímico, principalmente de naturaleza poliéter o poliéster, con grupos hidroxilo terminales. Aproximadamente un 75 % de los polioles usados en la producción de PU son polioles poliéteres; los polioles poliésteres representan cerca del 25 % restante [14], [17]. A continuación, se hace una breve descripción de las características principales de los polioles más usados en la producción de PU. Tomando como base las propiedades características de los polioles petroquímicos tradicionales, en una etapa posterior se efectuará una revisión de la producción de polioles derivados de aceites vegetales y su potencial uso como sustitutos renovables en la fabricación de polímeros.

1.2.1 Polioles poliéteres

Los polioles poliéteres también se denominan glicoles de polialquileno u óxidos de polialquileno. Generalmente, se producen por la adición de epóxidos, principalmente óxido de etileno (OE) y de propileno (OP), a compuestos iniciadores que contienen hidrógenos activos (Figura 1.8). La estructura general de los polioles poliéteres (en adelante poliéteres) se muestra en la Figura 1.9.

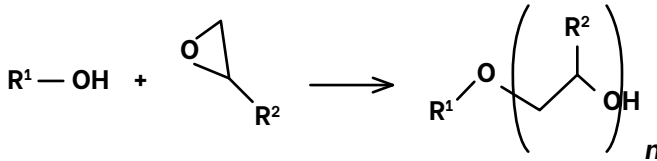


Figura 1.8. Reacción de síntesis de polioles poliéteres

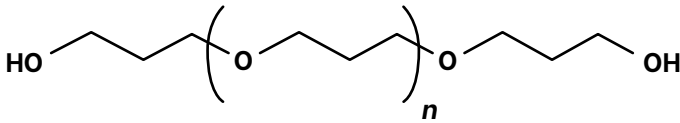


Figura 1.9. Estructura general de los polioles poliéteres

Generalmente, las unidades de OE o de OP se estructuran como homobloques que se van agregando al compuesto iniciador para dar lugar al polioliol-poliéter. Para fabricar copolímeros se pueden formar heterobloques en los que se agrega OE al polímero previamente formado con OP o viceversa. También es común en la industria la fabricación de bloques mixtos, alimentando una mezcla de OE y OP al reactor de polimerización que contiene el iniciador [28]. Otra clase de poliéteres de importancia industrial son los glicoles de politetrametilen-éter, los cuales se obtienen con tetrahidrofurano como epóxido. Las mayores aplicaciones de estos últimos incluyen PU termoplásticos, elastómeros y fibras.

El principal material de partida para la producción industrial de poliéteres es el OP. La poliadición o alcoxilación de unidades de OP da lugar a poliéteres llamados glicoles de polipropileno, que son los de uso más común. El OE es menos usado ya que los glicoles de polietileno que

se tienen poseen un carácter hidrofílico que disminuye su compatibilidad con el isocianato [22]. La Figura 1.8 corresponde justamente a un esquema de la producción de polipropilenglicoles. En este caso, la reacción es catalizada por una base fuerte, por lo que en la industria se usa casi exclusivamente KOH en concentraciones del 0,1 % al 1 % en peso de la carga total [28]. También es posible el uso de aminas terciarias o ácidos fuertes como catalizadores.

Como iniciadores en la poliadición de epóxidos se usan compuestos de diferentes tipos. En la Tabla 1.1 se reportan los más utilizados. En este caso, la funcionalidad del poliéter producido será la misma del iniciador. Esto se ilustra en la Figura 1.10, en la que se presenta una reacción de alcoxilación de OP usando glicerol, lo que da lugar a un poliéter ramificado [29]. La cantidad de iniciador usada oscila entre el 1 % y el 5 % en peso para poliéteres de cadena larga, y entre el 20 % y el 40 % en peso para poliéteres de cadena corta [28].

Tabla 1.1. Iniciadores más comunes en la poliadición de epóxidos

Compuesto	Tipo	Ejemplo
Polioles monoméricos	Glicoles	Etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol
	Trioles	Glicerol, trimetilolpropano
	Alcoholes azúcares	Pentaeritritol, sorbitol, manitol
Aromáticos	Fenol	Bisfenol A
Aminas	Aminas alifáticas	Etilendiamina
	Aminas aromáticas	Trietanolamina
	Alcanolaminas	Diaminotolueno
Otros	Ácidos carboxílicos	
	Agua	
	Sacarosa	
	Productos de descomposición de la celulosa y el almidón	

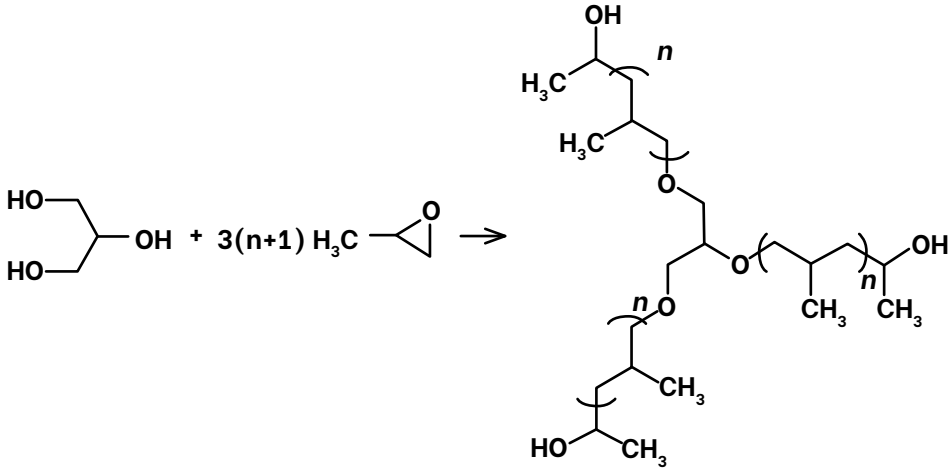


Figura 1.10. Producción del polioliol poli (óxido de propileno) por alcoxilación de OP con glicerol como iniciador [29]

Los poliéteres de cadena larga y de cadena corta tienen distintas aplicaciones, las cuales dependen de su estructura. Los primeros tienen típicamente pesos moleculares de al menos 2.000 g/mol y una funcionalidad de 2 o 3 (número de grupos OH en la molécula); esto corresponde a valores de hidroxilo ≤ 100 mg KOH/g. Por su estructura, en su mayoría son apropiados para elaborar espumas flexibles. Por su parte, los poliéteres de cadena corta, con pesos moleculares inferiores a 1.000 g/mol, funcionalidades de hasta 8 y con valores de hidroxilo ≥ 200 mg KOH/g resultan aptos para espumas rígidas [22], [29].

Las propiedades químicas de los polioles poliéteres están determinadas por los enlaces éter en su cadena y los grupos hidroxilo presentes. Los enlaces éter les otorgan una gran estabilidad hidrolítica, incluso en presencia de ácidos y bases. Por el contrario, este enlace es sensible al oxígeno; al exponerse al calor y al aire, los poliéteres sufren de degradación termooxidativa. Para contrarrestar este proceso se les agregan antioxidantes y estabilizantes. Por otra parte, gracias a los grupos hidroxilo, los poliéteres presentan las reacciones típicas de los alcoholes alifáticos. Los grupos hidroxilo (OH) primarios reaccionan tres veces más rápido que los secundarios. Cuando los extremos de la cadena tienen unidades de OE, los OH son primarios, mientras que las unidades de OP en los extremos contienen OH secundarios. Por eso, para incrementar la reactivi-

vidad de los glicoles de polipropileno, normalmente se añade OE en la última etapa de la polimerización. Esto permite generar OH primarios terminales en las cadenas [22], [29].

El tipo de iniciador y su funcionalidad, el grado de polimerización, la relación de OE a OP y la forma como estos se organicen en la cadena son factores que determinan las propiedades físicas de los polioles. El control de estas variables durante el proceso de producción permite obtener poliéteres de características diversas, y que se pueden ajustar para obtener productos útiles en diversas aplicaciones. Los poliéteres tienen viscosidades relativamente bajas en comparación con los poliésteres, son higroscópicos y pueden ser incoloros o con tonalidad marrón, según las condiciones de reacción y pureza de los reactivos. Sus densidades se encuentran alrededor de 1,0 o 1,1 g/cm³ y en general son solubles en hidrocarburos aromáticos y halogenados, alcoholes, cetonas y ésteres. La Tabla 1.2 resume algunas de las propiedades más importantes de polioles poliéteres típicamente utilizados en la industria del PU.

Tabla 1.2. Propiedades de polioles poliéteres típicos [22], [28], [29].

Iniciador*	PG	TMP	TMP	Sacarosa/PG	GLI
Óxido de alqueno	OP	OP	OE/OP	OP	OP
Funcionalidad ()	2	3	3	3.1	3
M _w (g/mol)	2,000	435	4,800	860	3,000
#OH (mg KOH/g)	56	385	35	380	56
μ (25 °C) cPs	310	600	850	15,000	500
pH en solución acuosa diluida	6.5-8.0	6.5-7.5	6.5-8.0	6.5-8.0	6.5-8.0
Color (APHA)	< 35	< 70	< 50	< 15 (Gardner)	< 40
Tipo	CL	CC	CL	CC	CL

*PG: 1,2-propanodiol, TMP: trimetilolpropano, GLI: glicerol, OP: óxido de propileno, OE: óxido de etileno, #OH: valor de hidroxilo (definidos en la sección 2.5), CL: cadena larga, CC: cadena corta.

Para la elaboración de PU de alto valor comercial es necesario el uso de poliéteres de alta calidad y poca variabilidad en sus propiedades. Para estas exigencias es preciso un control de calidad estricto que garantice

la pureza y el ajuste a las especificaciones requeridas del producto. Los análisis de rutina sobre los polioles incluyen la determinación del valor de hidroxilo, la viscosidad, el valor ácido, el contenido de agua y el color. Además, es necesario medir parámetros como el pH, contenido de acidez y alcalinidad, contenido de insaturaciones terminales, cantidad de peróxido, cantidad de grupos carbonilo, cantidad de antioxidantes y contenido de solvente residual.

1.2.2 Polioles poliésteres

Los polioles poliésteres se producen principalmente por medio de la policondensación de ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, con polioles monoméricos di o trifuncionales [22]. La estructura general de los polioles poliésteres, en adelante denominados poliésteres, se muestra en la Figura 1.11. Como ejemplo, en las Figuras 1.12 y 1.13 se muestran poliésteres típicos obtenidos por reacción entre ácido adípico y 1,4-butanodiol, y entre anhídrido ftálico y dietilenglicol.

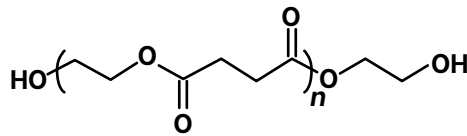


Figura 1.11. Estructura general de los polioles poliésteres

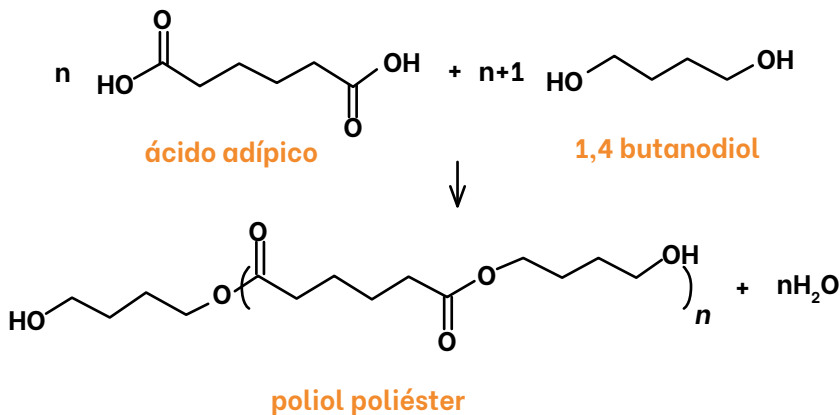


Figura 1.12. Producción de polioles poliésteres a partir de ácido adípico y 1,4-butanodiol

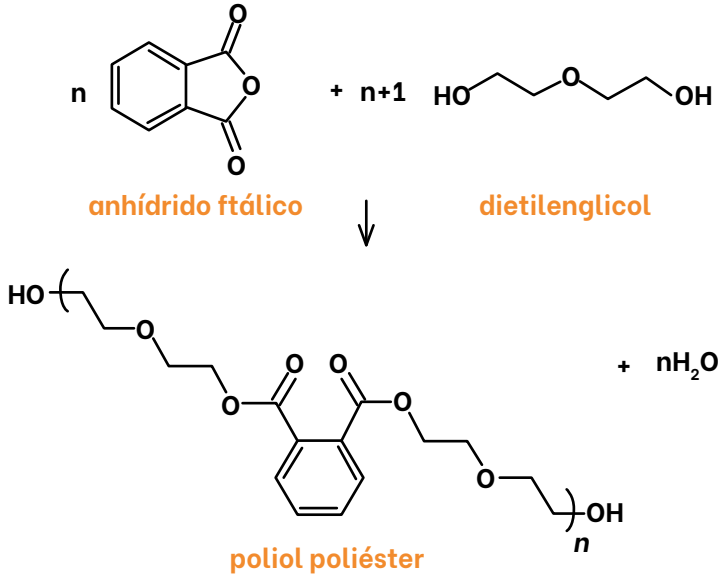


Figura 1.13. Producción de polioles poliésteres a partir de anhídrido ftálico y dietilenglicol

La esterificación es una reacción reversible que genera agua como subproducto principal. Por esta razón, la remoción del agua generada durante el proceso permite desplazar el equilibrio hacia la formación del poliéster. Además, para que los poliésteres resultantes tengan grupos hidroxilo en los extremos de sus cadenas, es necesario agregar el alcohol monomérico en exceso. Los dioles monoméricos de uso más común incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol, hexanodiol y neopentilglicol. Para obtener poliésteres ramificados se usan trioles como glicerol, trimetiloletano y trimetilolpropano. Por otra parte, los ácidos dicarboxílicos y anhídridos comúnmente usados en la fabricación industrial de poliésteres son ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico [22], [29].

La reacción de esterificación puede ser catalizada por ácidos, bases y metales de transición. Los ácidos dicarboxílicos, que forman parte de los reactivos, también tienen un efecto autocatalítico aunque limitado. En la práctica se prefiere evitar el uso de catalizadores porque su remoción es muy complicada, y la mayoría de ellos tienen efectos negativos en las reacciones posteriores para PU [27]. Ahora, según su estructura,

los poliésteres se pueden clasificar en alifáticos y aromáticos, como los que se presentan en las Figuras 1.12 y 1.13, respectivamente. Los poliésteres alifáticos con valores de hidroxilo bajo encuentran aplicación en elastómeros de PU, adhesivos y espumas flexibles. Los aromáticos proporcionan más rigidez y comúnmente se usan en la producción de espumas rígidas resistentes al fuego [22], [29]. Un tipo especial de poliésteres alifáticos son los de policaprolactona, que son apropiados para espumas, elastómeros, recubrimientos y adhesivos. Estos se sintetizan mediante la polimerización de apertura de anillo de caprolactona con dioles monoméricos como iniciadores.

Los grupos éster son más susceptibles al ataque hidrolítico que los grupos éter, por lo que los poliésteres tienden a ofrecer menor resistencia al agua que los poliéteres. No obstante, los menores contenidos de grupos éster y las cadenas de carbono más largas incrementan la hidrofobicidad, y, por ende, la resistencia del poliéster al agua. Sin embargo, para minimizar las reacciones de hidrólisis durante el almacenamiento del producto, se agregan compuestos estabilizantes. Por otra parte, en comparación con los poliéteres, los poliésteres presentan una resistencia excepcional al envejecimiento térmico e inducido por la luz. Por la presencia del grupo hidroxilo, los poliésteres tienen las reacciones típicas de alcoholes alifáticos. Como estos grupos son generalmente primarios, la reacción con isocianatos es casi completa [22], [29].

Los poliésteres son generalmente sólidos cerosos o líquidos muy viscosos y su viscosidad aumenta con el grado de policondensación y de ramificación de las cadenas. Un alto grado de ramificación conlleva a resinas muy viscosas o sólidas, especialmente cuando se parte de ácidos dicarboxílicos aromáticos. En comparación con los poliéteres, los poliésteres tienen una distribución amplia de peso molecular, con valores promedio que se ubican entre 400 y 6.000 g/mol. Sus valores de OH ordinariamente están entre 28 y 300 mg KOH/g. Los poliésteres tienen una buena solubilidad en solventes como acetona, acetato de etilo y tolueno. La Tabla 1.3 resume algunas de las propiedades para algunos de los poliésteres más utilizados en la industria del PU.

Como materias primas para PU, los poliésteres deben cumplir con requisitos de calidad y especificaciones muy estrictas. En este sentido, se deben medir y reportar algunas de las propiedades de los poliésteres, incluidos valor de hidroxilo, valor ácido, contenido de agua, índice de color y viscosidad. Además, en algunas aplicaciones específicas el producto

debe pasar pruebas adicionales y ha de cumplir otras especificaciones. La importancia de reportar estas propiedades se puede entender, por ejemplo, al observar el efecto de acidez. El valor ácido es un parámetro que mide la cantidad residual de grupos carboxilo terminales, cuya presencia tiene múltiples efectos negativos en la producción de PU. En consecuencia, el valor ácido debe ser necesariamente menor a 1 mg KOH/g. De igual forma, es preciso prevenir la presencia de impurezas como metales, ácidos, álcalis, grasas y tensoactivos.

Tabla 1.3. Propiedades de poliésteres típicos [28]

Ácido	Adípico	Adípico	Adípico/ ftálico	Adípico	Ftálico/ maleico
Alcohol	EG	DEG/TMP	PG/GLI	DEG	TMP
Funcionalidad (f)	2	2,5	3,8	2	11,4
M _w (g/mol)	2.000	2.300	1.000	2.750	2.450
Valor de hidroxilo (mg KOH/g)	56	60	213	40	260
μ (cPs, 75 °C)	500-600	900-1.100	570-750	700-800	17.000 (150 °C)
Índice de color de yodo ¹	3	5	5	5	2
Aplicación	Elastómeros	Espumas flexibles	Espumas semirrígidas	Recubrimientos	Recubrimientos

PG: 1,2-propanodiol, TMP: trimetilolpropano, GLI: glicerol, DEG: dietilenglicol, EG: etilenglicol, #OH: valor de hidroxilo (definidos en la sección 2.5). ¹DIN 6162 [30]

1.2.3 Otros polioles para uso polimérico

En general, además de los poliéteres y los poliésteres, el uso de otro tipo de polioles oligoméricos y poliméricos es limitada. Estos representan menos del 1 % del consumo global. Un segmento para destacar son los polioles policarbonatos, para los cuales se espera un crecimiento en el futuro. Estos se obtienen por la policondensación de dioles con fosgeno o por transesterificación de dimetil carbonato o difenil carbonato con glicoles. En la actualidad se ha presentado un marcado interés por la producción de este tipo de moléculas, ya que se han desarrollado procesos que permiten el uso del CO₂ como materia prima [31]. Aunque con menor frecuencia, otros oligómeros y polímeros con grupos funcionales OH, SH, COOH y NHR también se pueden usar en la síntesis de PU. Entre estos se destacan los politioéteres, poliacetales, amidas poliéster, resinas alquídicas y el polisiloxano [28].

1.3. Propiedades de interés en los polioles para poliuretanos

Las propiedades de los polioles determinan su calidad como materia prima y las características propias del PU resultante. Estas propiedades están directamente relacionadas con la reactividad de los grupos hidroxilo y la compatibilidad del polioliol al incorporarse en formulaciones de PU. En general, las propiedades fisicoquímicas dependen de la naturaleza del polioliol, de la ruta usada para su síntesis, de las materias primas utilizadas y de las condiciones de operación. A continuación, se definen algunos parámetros fundamentales en la selección y el uso de los polioles para PU [22], [29].

Funcionalidad (f). Corresponde al número de grupos hidroxilo por cada mol de oligopolioliol. Para una mezcla de polioles se usa la funcionalidad promedio o equivalente:

$$f_e = x_1 f_1 + x_2 f_2 + \dots + x_i f_i \quad (1.1)$$

En donde x_1 , x_2 y x_i son las fracciones molares de los oligopoliolios con las funcionalidades f_1 , f_2 y f_i .

Valor de hidroxilo (#OH). Correlaciona el contenido de grupos hidroxilo por unidad de masa de polioli; en general, se utiliza más que la funcionalidad en el momento de hacer la formulación del PU. Este valor se determina siguiendo un procedimiento analítico estándar como el establecido en la norma ASTM D1957 [32]. La metodología involucra una reacción de los grupos OH con anhídridos orgánicos, después de lo cual se efectúa una titulación de la acidez remanente con hidróxido de potasio. Este valor también se puede determinar por técnicas espectroscópicas previamente calibradas, como con la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) [2], [22]. El valor de hidroxilo se expresa en unidades de miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra. En general, se puede relacionar el índice o valor de hidroxilo con la funcionalidad (f) y el peso molecular promedio del oligopoliol (M_w), con la siguiente expresión:

$$\text{OH\#} = \frac{56.100 f}{M_w} \quad (1.2)$$

Porcentaje de hidroxilo (%OH). Este parámetro es otra forma de expresar el contenido de hidroxilo en un polioli. Se define como el porcentaje gravimétrico de todos los grupos hidroxilo en un mol de oligopoliol, y se relaciona con las propiedades antes descritas por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{OH} = \frac{17 f}{M_w} \quad (1.3)$$

$$\% \text{OH} = \frac{\# \text{OH}}{33} \quad (1.4)$$

Peso equivalente (EW). Este se usa para calcular la cantidad estequiométrica de isocianato requerida en la reacción de producción de PU. Corresponde a la masa de polioli por cada grupo hidroxilo, como se describe en la Ecuación 1.5:

$$\text{EW} = \frac{M_w}{f} \quad (1.5)$$

Peso molecular (M_w) y distribución de peso molecular (MDW). Las cadenas de polioles de gran peso molecular aportan flexibilidad a los PU, especialmente cuando hay pocos grupos hidroxilo presentes que enla-

cen las moléculas en el PU. Por esta razón es fundamental conocer el peso molecular del polioliol. Se puede calcular usando la ecuación 1.5 cuando se conocen las demás variables. Por su parte, la distribución de peso molecular se relaciona con las propiedades mecánicas de los PU resultantes. Los polioliolios en los que el grado de polimerización generó moléculas con un intervalo estrecho de peso molecular aportan mejores propiedades a los PU, sobre todo en los PU elásticos. Se puede medir mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) [22].

Contenido de agua. Esta propiedad se refiere a la cantidad de agua libre, no enlazada químicamente y se determina por el método de Karl Fischer. Por regla general, para los oligopoliolios se considera aceptable si tienen un contenido de agua entre 0,05 % y 0,1 % [22], según la aplicación.

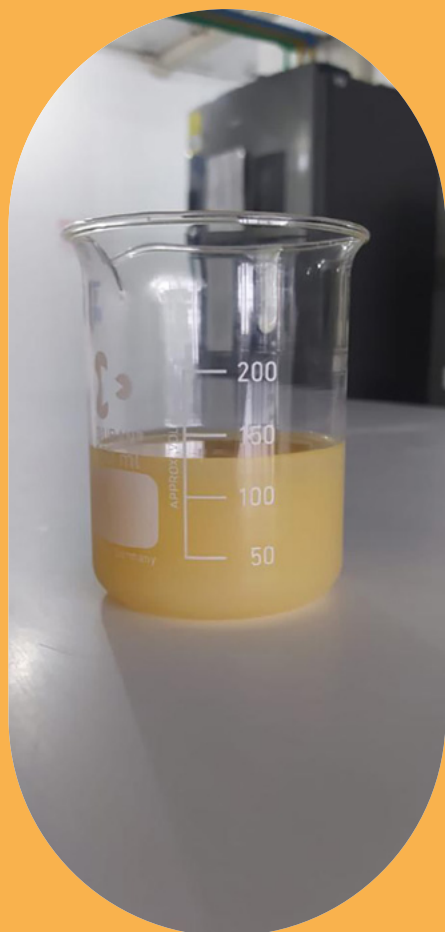
Contenido de hidroxilos primarios. Los grupos OH primarios son tres veces más reactivos que OH secundarios en las reacciones con isocianatos. Por tal razón, esta característica se usa como una medida indirecta de la reactividad. Para su determinación se usan métodos analíticos cinéticos, pero los métodos más precisos y por ende frecuentemente usados, son los métodos de resonancia magnética nuclear (NMR) con flúor y carbono [22].

Gravedad específica. Esta propiedad se mide por el procedimiento estándar, por medición del peso de un volumen aforado, usando un picnómetro a temperatura constante.

Viscosidad. Esta característica es un indicador de la facilidad de procesamiento del polioliol en la producción de PU. La determinación se hace con un viscosímetro Brookfield. Casi todos los polioliolios utilizados en la fabricación de PU son líquidos a temperaturas relativamente bajas (máximo 60 °C) [22].

Color. En general, para la determinación del color de los polioliolios se usa la escala APHA para coloraciones claras, y la escala Gardner para coloraciones más intensas. Una menor coloración se asocia como menor degradación durante la producción, e incrementa el valor comercial del polioliol.

Valor ácido. La reacción de oligopoliolios con poliisocianatos es catalizada por aminas terciarias. Por esta razón, la presencia de acidez residual disminuye la actividad catalítica debido a la neutralización de estas. El valor ácido corresponde a la cantidad de grupos ácidos en un oligopolioliol, y se expresa como los miligramos de KOH necesarios para neutralizar la acidez de un gramo de muestra.



2. Polioles de aceites vegetales o polioles grasos

La creciente preocupación por el agotamiento de los recursos fósiles y por los impactos negativos asociados al modelo de producción y consumo actual ha impulsado a la industria química a utilizar materias primas de origen renovable y productos biocompatibles y biodegradables. Esta tendencia se ha fortalecido principalmente en el sector de los polímeros, en el que la presión de los consumidores ha obligado a los fabricantes a desarrollar productos a base de materiales biobasados [4], [5], [8], [32]. Particularmente, en el caso de los PU, los esfuerzos dirigidos a la incorporación de materias primas biobasadas se han concentrado en el uso de polioles provenientes a partir de fuentes naturales. El éxito en la implementación industrial de los polioles naturales como materias primas para PU radica en que ayudan a obtener productos con un des-

empeño comparable a los obtenidos con sus homólogos petroquímicos en diferentes aplicaciones.

En la actualidad, casi la totalidad de los PU biobasados que se producen son solo parcialmente renovables, pues a pesar de que contienen polioles naturales, estos aún incluyen isocianatos derivados del petróleo. En el futuro, es de esperar que los desarrollos y las nuevas tecnologías hagan viable la implementación industrial de los PU sin isocianato (NIPU) [33]. De hacerse realidad, esto podría impulsar aún más el uso de materias primas oleoquímicas para la fabricación de polímeros, ya que los NIPU de tipo hidroxuretano se pueden producir enteramente a partir de lípidos.

La aproximación más clásica para aumentar el contenido renovable en un PU consiste en el uso de polioles monoméricos biobasados. En este caso se pueden utilizar moléculas de origen natural (por ejemplo, sorbitol, sacarosa, glicerol) como iniciadores en la reacción de producción de polioles poliéteres. Sin embargo, esto resulta en poliuretanos de bajo contenido renovable (alrededor del 8 %). Otra forma es con el uso de ácidos carboxílicos biobasados (adípico, succínico, azelaico) en la producción de polioles poliéster [34]. Sin embargo, los ácidos bioderivados son más costosos que los ácidos y anhídridos petroquímicos (anhídrido ftálico, tertftálico y maleico). De igual forma, se pueden incorporar en la formulación diferentes materias primas renovables con un gran contenido de hidroxilo. Para esto se ha evaluado una gran variedad de materiales, tales como los aceites naturales con y sin modificación química (por ejemplo, ricino y soya), ácidos grasos, ésteres metílicos de ácidos grasos hidroxilados, glicerol crudo y materias primas ricas en proteína [29], [32].

Entre las diversas fuentes renovables para la obtención de materias primas útiles en la producción de PU, los aceites y las grasas presentan ventajas comparativas. Por una parte, están disponibles en grandes volúmenes, a precios bajos, y son ampliamente distribuidos alrededor del mundo. Además, debido a que a partir de los triglicéridos presentes en los aceites y las grasas se puede obtener una gran variedad de derivados (por ejemplo, ácidos grasos, metilésteres, alcoholes, aminas), estos permiten la generación de una amplia familia de monómeros útiles en la fabricación de PU con propiedades ajustables a diferentes aplicaciones. Sumado a lo anterior, los derivados oleoquímicos se caracterizan por su biodegradabilidad inherente, lo que contribuye a una mayor sostenibilidad [22], [34], [35].

El uso de aceites vegetales en la industria química no es nuevo; históricamente, estos han encontrado aplicaciones en combustibles, lubricantes, perfumes, pinturas, agroquímicos, recubrimientos, tintas, plastificantes, etc. Recientemente, la atención de la industria y de la academia se ha centrado en la elaboración de materiales poliméricos basados en aceites vegetales, debido al gran potencial de mercado y a la necesidad de producir polímeros biobasados [35], [36].

2.1. Aceites vegetales: generalidades

Los aceites vegetales se extraen a partir de semillas, nueces y frutos de algunas plantas. Están compuestos principalmente por triglicéridos de ácidos grasos, que constituyen cerca del 95-97 % de su masa. El resto corresponde a ácidos grasos, monoacilgliceroles, diacilgliceroles, fosfátidos, terpenos, esteroides, vitaminas liposolubles, entre otros compuestos [2], [37]. Los triglicéridos son el producto de la esterificación del glicerol con tres ácidos grasos. Si se tiene en cuenta el peso molecular, los segmentos de ácidos grasos representan alrededor del 90 % de cada molécula de triglicérido, y el glicerol el 10 %. En su mayoría, las cadenas de ácidos grasos tienen un número par de átomos de carbono que varía entre 8 y 24, y pueden tener entre 0 y 5 dobles enlaces en la cadena carbonada [2], [37].

En general, los aceites vegetales se caracterizan por su perfil de ácidos grasos, el cual presenta variaciones según la especie, las condiciones de crecimiento de la planta, la estación y la ubicación del cultivo [2], [37]. A pesar de la gran variedad de fuentes oleaginosas, en su mayoría los triglicéridos están formados por cadenas de grupos acilo saturados e insaturados de 16 y 18 átomos de carbono. Si bien hay algunos aceites con alto contenido de hidroxiácidos (por ejemplo, el ricino), o ácidos de cadena más corta (como el coco y el palmiste), la mayoría está conformado por cinco ácidos grasos, principalmente: palmítico (C16:0)¹, esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3) [2], [37]. Justamente el gran contenido de insaturaciones brinda la reactividad necesaria para transformar los aceites en materias primas destinadas a la fabricación de PU.

1 Notación usada para nombrar ácidos grasos en la que la primera cifra corresponde al número de carbonos en la cadena, y la segunda al número de dobles enlaces. Por ejemplo, el ácido palmítico tiene 16 átomos de carbono y 0 dobles enlaces.

La producción anual de aceites vegetales en el ámbito mundial ha tenido un aumento sostenido; de 90 millones de toneladas en 2002 se ha pasado a 210 millones de toneladas en 2020 [38]. El aceite producido en mayor volumen actualmente es el de palma, seguido en su orden por los de soya, canola y girasol [39]. Al considerar las aplicaciones, más o menos el 80 % del total de aceites vegetales producidos en el mundo son procesados por la industria de alimentos, mientras que cerca del 13 % se utiliza en la producción de biocombustibles, y el restante, en aplicaciones oleoquímicas [40], [41].

2.1.1 Aceites vegetales como materia prima para polioles

En la transformación de aceites vegetales en materiales poliméricos se pueden seguir dos enfoques diferentes. El primero es el uso directo del aceite en su forma cruda o transformada químicamente y el segundo está relacionado con la utilización de derivados del aceite, especialmente la fracción de ácidos grasos purificados y los ésteres metílicos derivados. Esta última facilita un mejor control de la relación entre la estructura química de los monómeros y las propiedades finales del polímero obtenido [30].

El uso directo de los aceites en la producción de PU se da solo en el caso del aceite de ricino. Los triglicéridos de este aceite tienen un contenido del 85-95 % en ácido ricinoleico, que cuenta con un grupo hidroxilo en su estructura. Debido a esto, el aceite de ricino tiene un valor de hidroxilo mínimo de 160 mgKOH/g y una funcionalidad cercana a 3, por lo que se puede utilizar directamente como polioliol. En el caso de los demás aceites vegetales, es necesario generar los grupos hidroxilos con transformaciones químicas. Sin embargo, se ha reportado que se requieren aceites vegetales con al menos 2,5 insaturaciones por cada molécula de triglicérido en promedio para obtener estructuras de PU adecuadas [36].

En el caso del uso de los derivados oleoquímicos, principalmente se utilizan los ácidos grasos y los metilésteres correspondientes. Los ácidos grasos se producen con la ayuda de la hidrólisis de los triglicéridos y los metilésteres se obtienen mediante la transesterificación de los triglicéridos con metanol. En ambos procesos se genera glicerol como subproducto, que una vez refinado, se puede utilizar directamente como polioliol

en el PU (aditivo), o como iniciador en la producción de polioles poliéster o poliéter [29]. Sin embargo, son las insaturaciones y el grupo carboxilo presentes en los triglicéridos, los ácidos grasos y los metilésteres los que generalmente se transforman para obtener los llamados polioles oleoquímicos. En este caso, la incorporación de grupos hidroxilo en la estructura lipídica se puede efectuar mediante diferentes reacciones sobre estos grupos funcionales.

2.1.2 Aceite de palma como materia prima para polioles

Este aceite se extrae de la pulpa del fruto de la palma africana (*Elaeis guineensis*) mediante procesos mecánicos. En 2019, en Colombia se produjeron alrededor de 1,52 millones de toneladas de aceite de palma [20], cifra que llevó al país a ocupar el primer puesto en producción en América y el cuarto en el mundo [38], [39]. En general, el aceite presenta un contenido de ácidos grasos saturados cercano al 50 %, y es el ácido palmítico el que se encuentra en mayor proporción en los triglicéridos. Debido a su gran contenido de cadenas saturadas, el aceite de palma presenta un índice de yodo en el rango de 50 a 55 gI₂/100g [2]. Este bajo índice limita las posibilidades de transformación en polioles útiles para la fabricación de polímeros. Lo anterior se debe a que, en general, los polioles de aceites vegetales se pueden obtener a partir de materias primas con un índice de yodo superior a 60 gI₂/100g [35], [40]. Sin embargo, es posible obtener polioles a partir de fracciones de aceite de palma enriquecidas en cadenas insaturadas (por ejemplo, oleína de aceite de doble o triple fraccionamiento) [43] o, preferiblemente, a partir del aceite de palma alto oleico [21], [44].

El aceite de palma con mayor contenido de ácido oleico se obtiene a partir de los frutos del híbrido interespecífico OxG (cruce de *Elaeis guineensis* y *Elaeis oleifera*), el cual se desarrolló con el objetivo de encontrar una especie resistente a la enfermedad de la pudrición del cogollo. Además de presentar un mayor contenido de cadenas insaturadas, también se caracteriza por ofrecer más resistencia a enfermedades y plagas [21], [45]. En la Figura 2.1 se muestra una comparación entre la composición del aceite de palma tradicional y el de alto oleico. Esencialmente, los triglicéridos del aceite alto oleico contienen una mayor proporción de cadenas de grupos acilo mono y poliinsaturados y menor de ácido palmítico. Esto

da como resultado un índice de yodo en el intervalo de 65 a 69 $\text{gI}_2/100 \text{ g}$ para el aceite crudo alto oleico, y cercano a 75 $\text{gI}_2/100 \text{ g}$ después del fraccionamiento [21, 44, 45]. Por lo anterior, el aceite de palma alto oleico crudo o refinado podría utilizarse como materia prima para la síntesis de polioles de uso industrial.

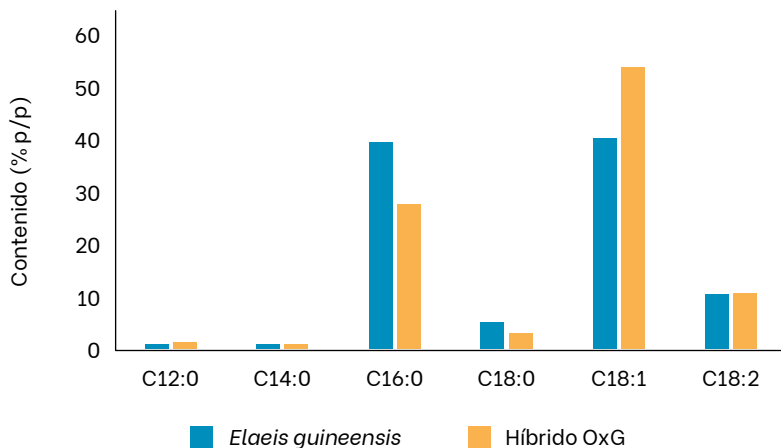


Figura 2.1. Composición de ácidos grasos de los aceites extraídos de la palma africana y del híbrido OxG [45]

2.2. Polioles de aceites vegetales o polioles grasos

Según las propiedades fisicoquímicas de los polioles grasos, estos se pueden destinar a diferentes aplicaciones (por ejemplo, PU flexibles o rígidos). No obstante, para que se pueda competir en el mercado de los polioles usados en la formulación de PU, los polioles grasos deben exhibir características similares a sus contrapartes petroquímicas. Las propiedades típicas de los polioles poliéteres y poliésteres se resumieron en las Tablas 1.2 y 1.3. Además, en la literatura se han observado algunos comportamientos típicos en la formulación de PU [22], [29], [46]. Por ejemplo:

- Los polioles con funcionalidades bajas; es decir, que tengan 2 o 3 grupos OH/mol, pesos moleculares altos (de 2.000 a 10.000 g/mol) y valores de hidroxilo menores a 100 mg KOH/g, producen materiales

flexibles. Estos se pueden utilizar en la fabricación de espumas flexibles, cuyo sector representa la mayor aplicación del PU. Este tipo de materiales es usado en la industria de muebles, colchones y cojinería de automóviles.

- Los polioles con funcionalidades de 3 a 8 grupos OH/mol, pesos moleculares bajos (de 300 a 1.000 g/mol, aproximadamente) y valores de hidroxilo superiores a 200 mg KOH/g producen PU rígidos. Las espumas rígidas se usan para aislamiento y otras aplicaciones en construcción y refrigeración.

Si bien es posible generar moléculas con grupos hidroxilos a partir de triglicéridos insaturados, los pesos moleculares de los productos obtenidos son bajos en comparación con las contrapartes petroquímicas. Igualmente, debido a que los grupos hidroxilos no quedan ubicados en posiciones terminales, las cadenas alifáticas de los ácidos grasos causan impedimento estérico en su reactividad con isocianatos [22], [28], [29], [46]. Así, la menor reactividad, la incompatibilidad de los NOPs con los isocianatos y el contenido relativamente alto de cadenas alifáticas, derivan en un deterioro de las propiedades mecánicas de las espumas de PU respecto de las producidas con polioles petroquímicos [8]. Debido a esta serie de dificultades, algunos polioles biobasados comerciales son mezclas de polioles de origen renovable y polioles petroquímicos, en las que el contenido renovable varía entre el 30 % y el 100 %. En consecuencia, el contenido de polirol renovable en los PU puede variar entre el 8 % y el 70 %, según la aplicación [8], [46]. En el Capítulo 3 se describirá el mercado de los diferentes tipos de polioles y se presentarán en detalle las rutas químicas utilizadas para su producción. En particular se enfatizará en los polioles de aceites naturales (NOPs).





3. Mercado de polioles precursores de poliuretanos

3.1. Escenario mundial

El mercado global de polioles, para 2019, ascendía a cerca de 24.000 millones de dólares, de los cuales cerca del 85 % corresponde a los poliéteres polioles y los poliésteres polioles de origen petroquímico [14], [17]. El restante pertenece a polioles biobasados (principalmente NOPS), entre los que se ha observado un crecimiento anual del 6 % al 8 % en su mercado. Entre estos se destacan sorbitol, manitol, polioles oleoquímicos, glicerol, glicoles biobasados, etc. [13], [15], [47]. La mayor parte de los polioles que se producen son consumidos por la industria del poliuretano. Como se aprecia en la Figura 3.1, la producción de poliuretano se ha du-

plicado desde comienzos del siglo XXI, al pasar de 8,5 Mt, en 2000, a cerca de 21,3 Mt aproximadas en 2019.

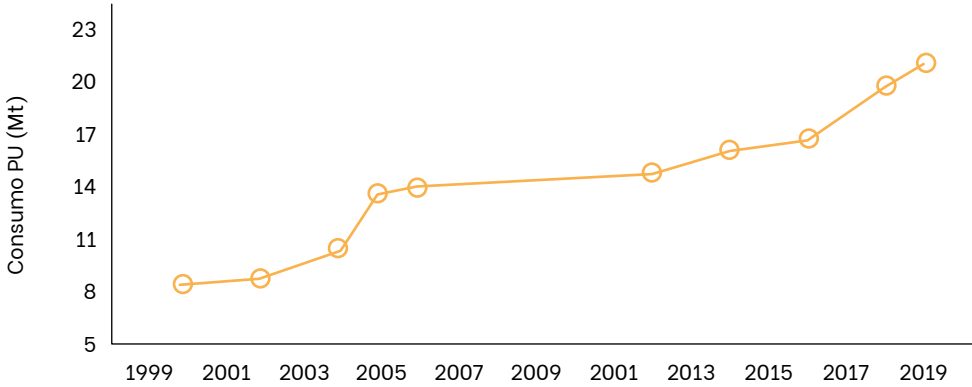


Figura 3.1. Consumo mundial de poliuretano en el periodo 2000 a 2020 [48]

El consumo de PU en sus diferentes presentaciones se distribuye como lo muestra la Figura 3.2. Un 66 % de los poliuretanos usados en el mundo son espumas, bien sea flexibles, moldeadas o rígidas. Las espumas flexibles son usadas en colchones, cojines, muebles y asientos de automóvil, entre otros productos. Por aplicaciones, como se observa en la Figura 3.3, el sector de mayor demanda es el de mobiliario (muebles) y de descanso (colchones), y el segundo, la industria automotriz (espumas para sillas de vehículos) [48].

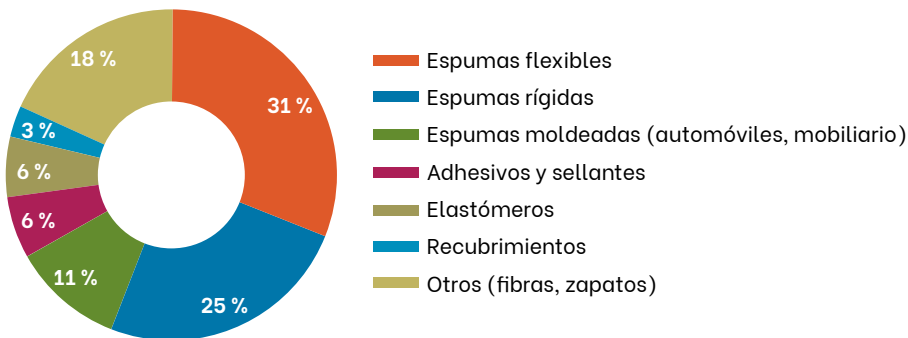


Figura 3.2. Distribución del consumo mundial de poliuretano por presentación (2016) [48]

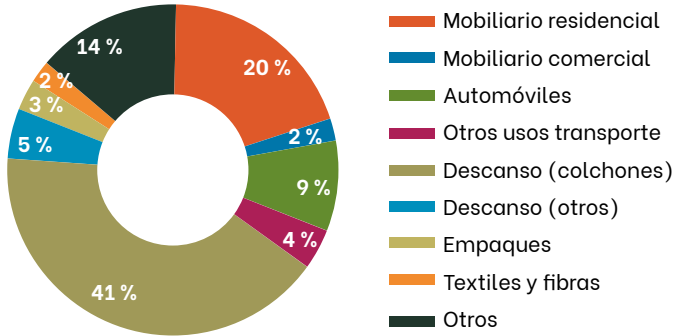


Figura 3.3. Distribución del consumo mundial de poliuretano por aplicación (2016) [49]

En la Figura 3.4 se observa la tendencia en el consumo mundial de las principales materias primas para poliuretano durante los últimos años. En ella se incluyen el tolueno diisocianato (TDI) y el difenilmetano diisocianato (MDI), que equivalen al 95 % del consumo de isocianatos para PU. Aproximadamente el 55 % de la materia prima usada en la fabricación de PU corresponde a poliols, de los cuales el 75 % es poliols poliéteres y el 25 %, restante poliols poliésteres.

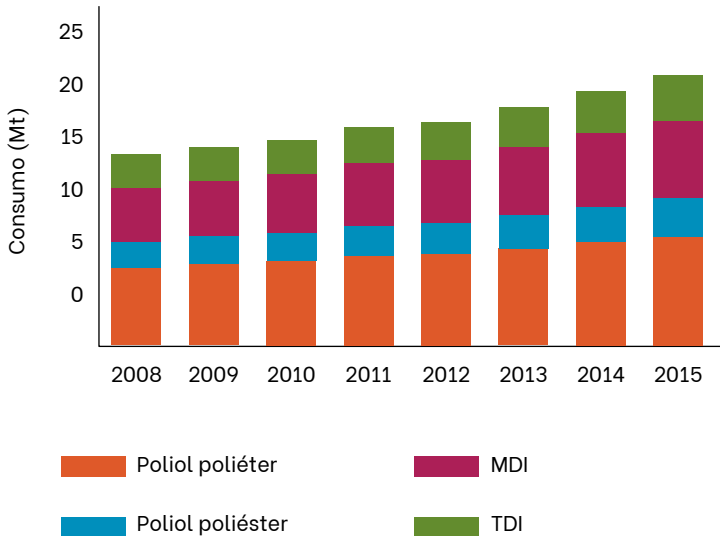


Figura 3.4. Evolución del consumo mundial de las principales materias primas para PU en el periodo 2008 a 2015 [46], [47]

3.1.1 Polioles poliéteres

Para este, que es el grupo más grande de polioles comerciales de uso industrial, se estima que el mercado crecerá a una tasa del 6,5 % en los próximos años; pasaría de 10.220 millones de dólares, en 2017, a 17.000 millones de dólares, en 2025 [16], [50]. El factor más importante que impulsará este crecimiento será el mercado de PU, pero también contribuirán otras aplicaciones, como los lubricantes sintéticos y los surfactantes. Asia-Pacífico ha emergido como el mercado regional líder como consecuencia, principalmente, de la mayor demanda en China para el sector de la construcción. Se espera que el mercado de esta región siga creciendo significativamente y que continúe dominando la demanda mundial. Europa es la segunda región en mercado de polioles poliéteres. En comparación con Asia-Pacífico, su mercado, así como el de Norteamérica, tendrá un crecimiento bajo. En la Figura 3.5 se muestra la participación de mercado por regiones [50].

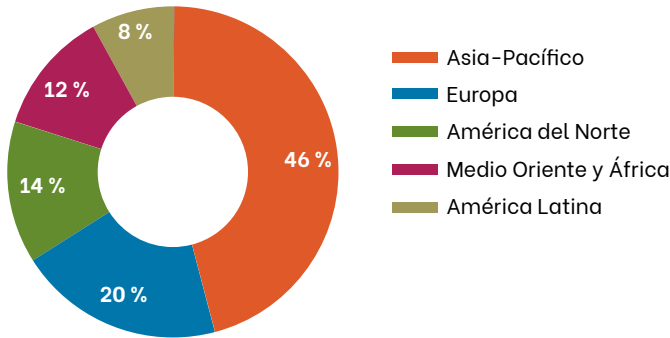


Figura 3.5. Distribución del mercado mundial de polioles poliéteres por regiones [50]

Entre las compañías productoras que dominan el mercado de polioles poliéteres se destacan Huntsman Corporation, The Dow Chemical Company, Covestro AG, Royal Dutch Shell, China Petroleum and Chemical Corporation, BASF SE y Solvay S. A. Algunas de estas empresas también han incursionado en la producción de PU, por lo que no solo venden la materia prima, sino también soluciones tecnológicas para los consumidores (mezclas formuladas, polioles para aplicaciones específicas, etc.).

El mercado de polioles para PU se caracteriza por estar concentrado en los grandes productores, los cuales acaparan el 48 % del mercado total [51]. Entre todas las aplicaciones, el segmento de espumas flexibles tiene la mayor participación en el mercado de polioles poliésteres.

Teniendo en cuenta que por volumen, la gran mayoría de polioles para PU que se consumen en el mundo son polioles poliésteres, el óxido de etileno y el óxido de propileno son las materias primas más importantes en la producción de polioles para PU. Estos dos provienen, a su vez, del propileno y el etileno. A pesar de estar al final de la cadena de valor, los precios de los polioles generalmente responden a los cambios en los precios del etileno y del propileno. En la Figura 3.6 se observa el comportamiento histórico de los precios de los polioles poliésteres y del propileno. Este acoplamiento indica que la competitividad de los polioles biobasados depende directamente de los precios mundiales del petróleo crudo, por ser la materia prima del propileno. Sin embargo, es importante anotar que, como ocurre con otros productos biobasados, la volatilidad de las materias primas renovables es mucho menor a la del petróleo, lo que puede generar estabilidad en el largo plazo.

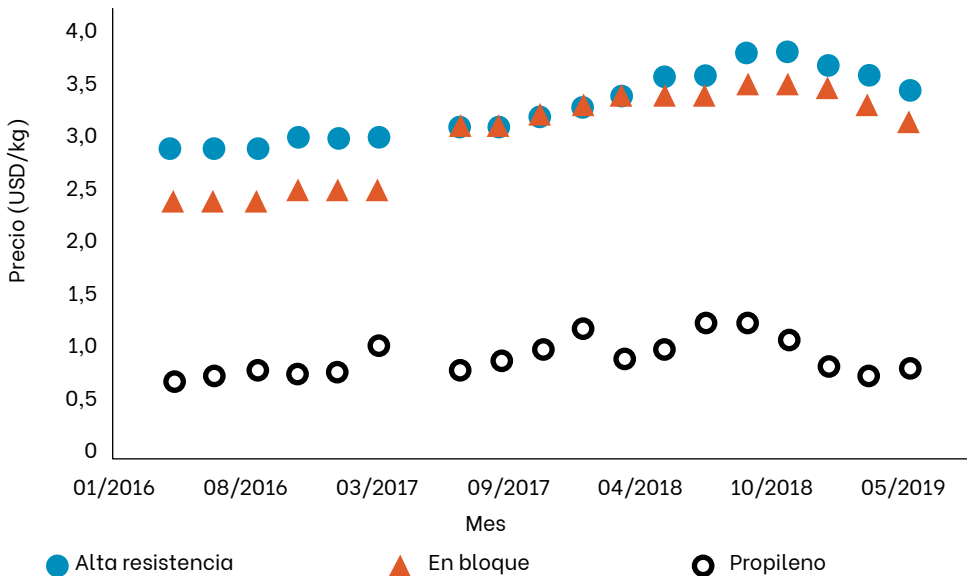


Figura 3.6. Evolución de los precios de polioles poliésteres para espumas flexibles de alta resistencia y espumas flexibles en bloque y de propileno grado polimérico [52]

3.1.2 Polioles poliésteres

Estudios recientes [14], [15], [17], [53], [54], [55] indican que el mercado de los polioles poliésteres alcanzó 6.000 millones de dólares para 2017, y se espera que este llegue a 8.400 millones de dólares en 2024, con un crecimiento anual del 5 %. Los polioles poliésteres alifáticos dominan el mercado en términos de demanda, pues en 2017 la participación de estos alcanzó el 60 %. Asia-Pacífico fue en ese mismo año el mercado dominante con una participación del 30 % del mercado global, seguido por Europa y Norteamérica. El comportamiento del mercado de polioles poliésteres se presenta en la Figura 3.7. En el periodo estudiado es notable el predominio de los polioles poliésteres alifáticos sobre los aromáticos. En 2012, la demanda de los primeros fue de 1.519 kt, mientras que la de los segundos estuvo en 584 kt [53]. Sin embargo, los polioles poliésteres aromáticos han ido ganando cada vez más espacio debido principalmente, a su mayor compatibilidad con los isocianatos aromáticos. Hoy en día los dos grupos tienen una participación importante en el mercado mundial de polioles poliésteres.

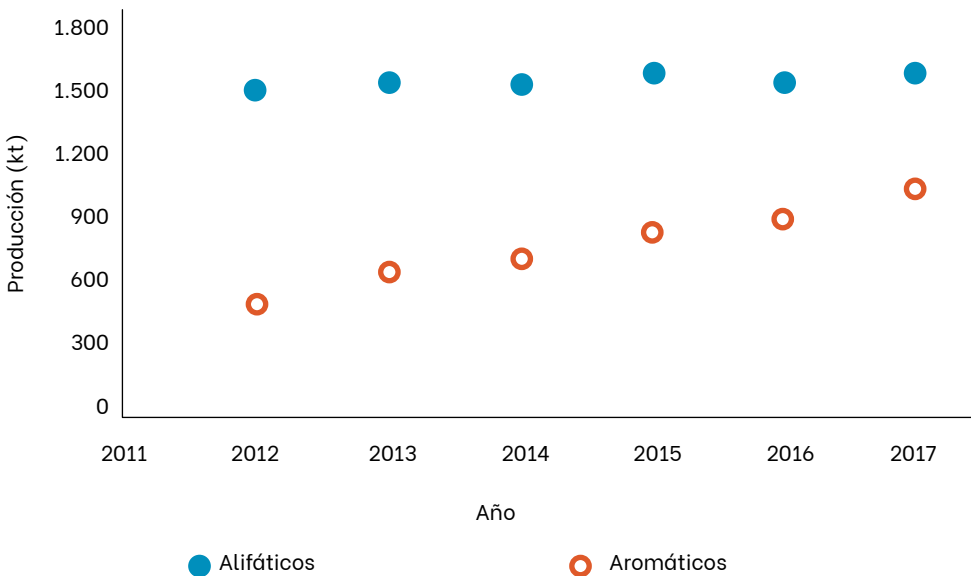


Figura 3.7. Producción mundial de polioles poliésteres en el periodo 2012-2017 [54]

3.1.3 Polioles poliésteres alifáticos

Para 2017, el mercado de este tipo de polioles fue de alrededor 5.100 millones de dólares y se espera que alcance los 7700 millones de dólares en 2025, con una tasa de crecimiento anual del 5,2 %. Su uso está concentrado en la fabricación de elastómeros, recubrimientos, adhesivos y sellantes. La mayor demanda está centrada en empresas chinas del sector de elastómeros, principalmente de calzado. BASF, Invista, DIC, Stepan Company, COIM, Xuchuan, Evonik y Tosoh Corporation son las empresas productoras de polioles poliésteres alifáticos más importantes [53], [55].

3.1.4 Polioles poliésteres aromáticos

Este grupo de polioles reportó, para 2017, un mercado estimado de 1.000 millones de dólares y se espera que alcance 1.500 millones de dólares en 2026, con una tasa de crecimiento del 5,2 % [17], [55]. Las regiones con más demanda son Europa y Norteamérica, en virtud de su uso en la fabricación de PU para aislamiento térmico en edificaciones. Por iniciativa del gobierno chino, en relación con la eficiencia energética de las edificaciones, se espera un crecimiento importante de la demanda, lo que posicionará al gigante asiático como el mercado más grande en los próximos años. En la actualidad, más de la mitad de los polioles poliésteres aromáticos se consume en formulaciones de espumas rígidas. Algunos de los actores clave en el mercado de este tipo de polioles son BASF SE, Purinova LLC, Grupo Synthesia, Stepan Company, Emery Oleochemicals, Huntsman Corporation y el grupo COIM [17], [54], [55].

3.1.5 Polioles a partir de aceites vegetales (NOPs)

Respecto del mercado de los polioles oleoquímicos (Figura 3.8), este bordea 1,9 millones de toneladas anuales con un valor cercano a 7.000 millones de dólares [13]. Una estimación de la distribución geográfica del mercado para los próximos años indica que permanecerá dominado por Norteamérica y Europa. Los factores que posicionan a Norteamérica como el mayor mercado son la demanda creciente de PU biobasado y la gran disponibilidad de materias primas para su producción, en particular el aceite de soya.

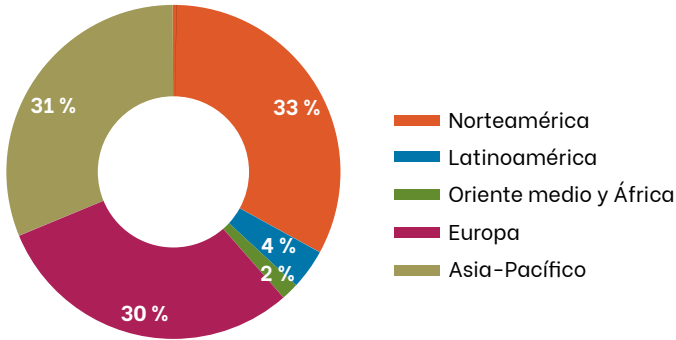


Figura 3.8. Distribución del mercado mundial de poliolios grasos por regiones [13]

El mercado de poliolios de aceites vegetales (Figura 3.9) se ha visto impulsado por la penetración de los PU verdes en sectores como el automotor, de construcción y de mobiliario. También han afectado positivamente el consumo de este grupo de poliolios las regulaciones ambientales de diferentes gobiernos y organizaciones internacionales que intentan reducir las emisiones de gases de efecto invernadero e incentivar la implementación de polímeros más sostenibles. Adicionalmente, la volatilidad de los precios del petróleo y de los polímeros derivados de este, así como de los poliolios tradicionales, es otro factor que ha impulsado este mercado. Por lo anterior, se proyecta que el mercado de poliolios oleoquímicos seguirá incrementando su demanda en el ámbito global durante los próximos años [13], [56].

El valor de los poliolios oleoquímicos comerciales varía sustancialmente, desde 1 USD/kg hasta precios superiores a los 12 USD/kg (el valor promedio del mercado global está cercano a 3,6 USD/kg) [13], [56]. Este valor depende de la materia prima oleoquímica, del grado de funcionalidad, del proceso de producción (por ejemplo, epoxidación, hidroformilación), de la estructura química del polioliol, etc. Actualmente, el sector está dominado por los poliolios de soya (40 %) y el restante se distribuye de forma más o menos homogénea entre los poliolios de higuierilla o ricino, palma, canola y girasol [58]. Según estudios recientes, se espera un aumento en los poliolios provenientes de palma, debido a la nueva infraestructura disponible en China e India, además de las limitaciones para comercializar biodiésel de palma en los mercados europeos. Los líderes en el mercado de los poliolios biobasados en el mundo son Basf, Cargill, Covestro, Mitsui

Chemicals y Dow Chemical. También se destacan Arkema S. A., Global Bio Chem Technology Group Co. Ltd., Bio Based Technologies Llc, y Johnson Controls Inc. [56].

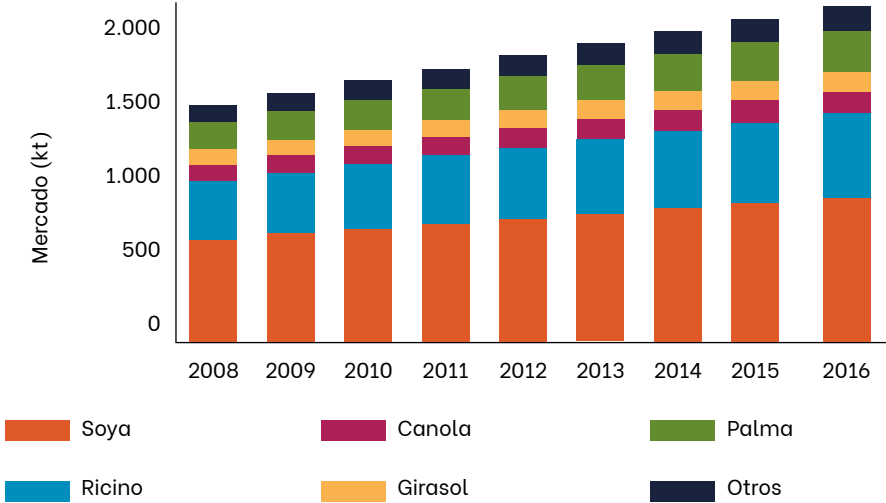


Figura 3.9. Mercado mundial de polioles oleoquímicos y distribución según materia prima en los últimos años y proyección histórica [13], [56]

3.2. Escenario en Colombia

El contexto colombiano respecto del mercado de los polioles se estimó con base en los reportes del Sistema Estadístico de Comercio Exterior (SIEEX), de la DIAN, para el periodo comprendido entre 2008 y 2016, además de los informes detallados de importaciones y exportaciones para Colombia entre enero de 2015 y abril de 2019. En primer lugar, se identificaron aquellas subpartidas arancelarias que incluyeran o correspondieran a polioles poliméricos empleados como insumo para la obtención de poliuretanos. En un análisis preliminar, se consideraron las subpartidas “poliéteres polioles derivados del óxido de propileno” (1), “los demás poliéteres en formas primarias” (2), “los demás poliésteres en formas primarias” (3), “los demás poliésteres no saturados” (4), “polietilenglicol” (5), “polipropilenglicol” (6), “poliacetales” (7) y “resinas alquídicas en formas primarias” (8). Las dos últimas categorías, no obstante, se excluyeron del estudio por representar menos del cuatro por ciento del total de las importaciones anuales (en masa) para los ocho grupos.

3.2.1 Importaciones

El comportamiento de las importaciones en el ámbito nacional entre los años 2015 y 2018 para los grupos de compuestos seleccionados se presenta en la Figura 3.10. En términos generales, se evidencia estabilidad en los últimos años (incluidas las seis subpartidas), en alrededor 45.000 toneladas anuales. Asimismo, la familia de poliols poliéteres –que involucra a las subpartidas (1), (2), (5) y (6)– domina el consumo en comparación con los poliols poliésteres; los poliéteres representan más del 70 % del total de las importaciones. Cabe resaltar que, para la subpartida “los demás poliéteres”, las importaciones han demostrado un incremento pronunciado en el periodo considerado. Las demás categorías presentan un comportamiento variable o estático.

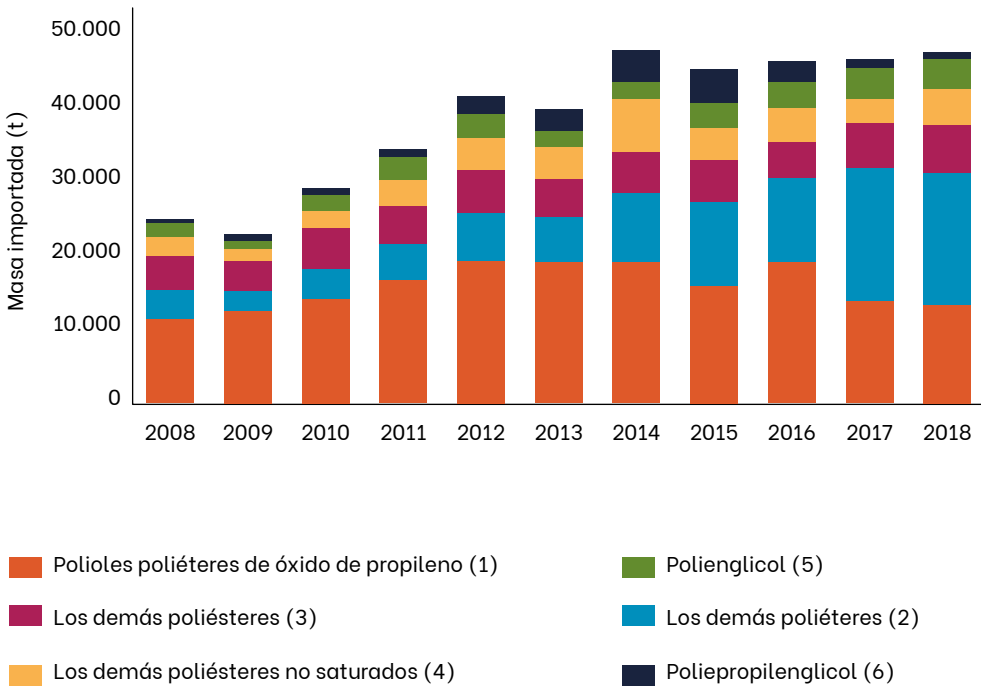


Figura 3.10. Evolución de las importaciones anuales de poliols poliméricos en Colombia por subpartida arancelaria. Periodo 2015-2018

En segundo lugar, y con el propósito de evaluar posibles efectos estacionales en el consumo de polioles poliméricos en Colombia, en la Figura 3.11 se resume el comportamiento, mes a mes para los últimos cinco años, de las importaciones de polioles derivados del óxido de propileno. Para efectos comparativos, y como primera aproximación real al tamaño y las características del mercado, se incluyen las cantidades adquiridas por dos de los mayores importadores de dichos materiales. A fin de evitar distorsiones en los datos, en este caso no se consideran aquellas compañías que realizan entregas transnacionales desde sus propias filiales (importaciones intrafirma). Las tendencias revelan que la demanda se distribuye aleatoriamente en el tiempo, sin concentrarse en meses o épocas específicas del año. La Figura 3.12 da cuenta de un comportamiento análogo para la totalidad de subgrupos de polioles considerados. Esto indica que, en posibles diseños y análisis económicos de una planta de producción de polioles, se debe considerar la necesidad de un suministro continuo a lo largo del año.

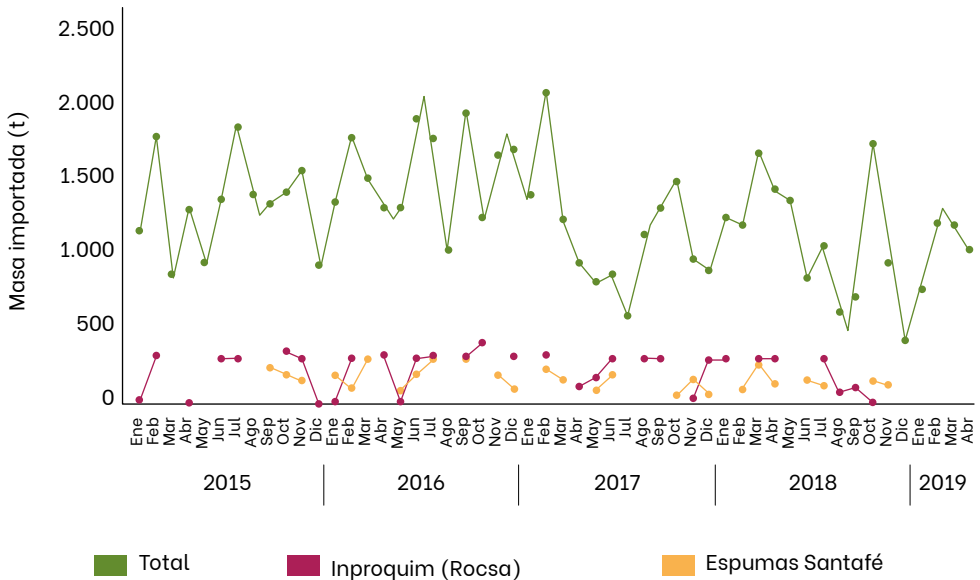


Figura 3.11. Evolución de las importaciones mensuales de polioles poliésteres derivados del óxido de propileno en Colombia. Periodo: 01/2015-04/2019. (Se incluyen los registros para los mayores importadores de la subpartida. (Por ejemplo, Inproquim y Espumas Santafé), excluyendo las compañías con importaciones intrafirma)

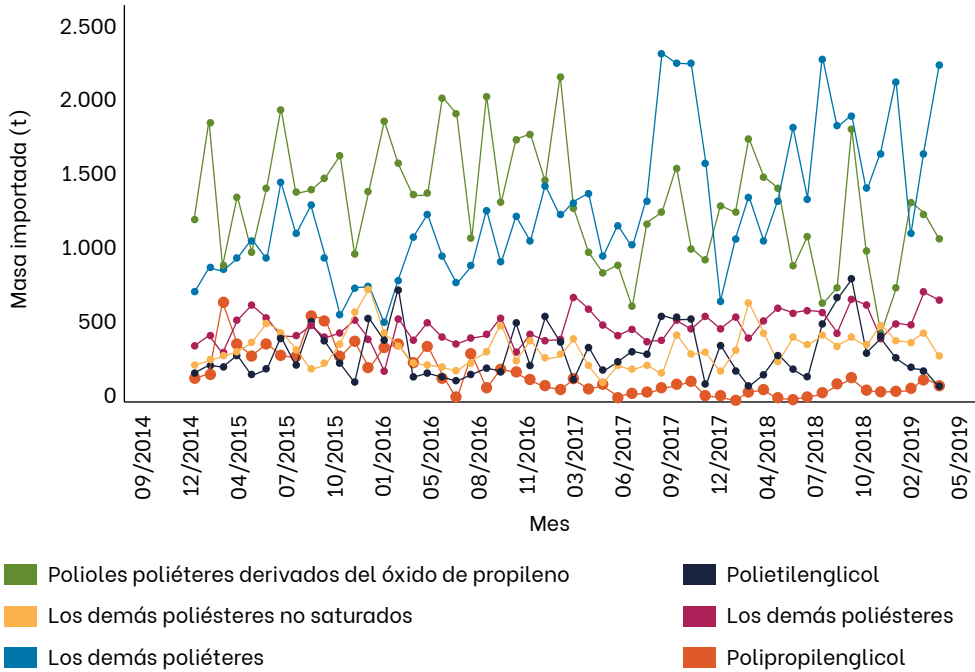


Figura 3.12. Evolución de las importaciones mensuales de polioles poliméricos en Colombia por subpartida. Periodo: 01/2015-04/2019

3.2.2 Distribución del consumo por sectores y estimación del mercado potencial nacional

Las importaciones totales distribuidas en el tiempo y por subpartida, resumidas en la Figura 3.10, constituyen solo un acercamiento primario al mercado de polioles poliméricos en el escenario nacional. Las cantidades asociadas a cada subpartida y, particularmente, a aquellas que se refieren a grupos de sustancias químicas (“los demás poliésteres en formas primarias”, “los demás poliésteres en formas primarias” y “los demás poliésteres no saturados”) no corresponden necesaria y exclusivamente a polioles empleados en la producción de PU. Así pues, para ofrecer una estimación más acertada del consumo interno, se evaluó la distribución por destino o aplicación de las sustancias importadas en cada subpartida. El análisis se basó en las importaciones registradas para el año 2018, pero fueron excluidos los movimientos entre filiales de una misma compañía transnacional. Los resultados se sintetizan desde la Figura 3.13

hasta la 3.16, y las categorías se definieron en función de los productos manufacturados (parcial o completamente) o comercializados por las empresas importadoras.

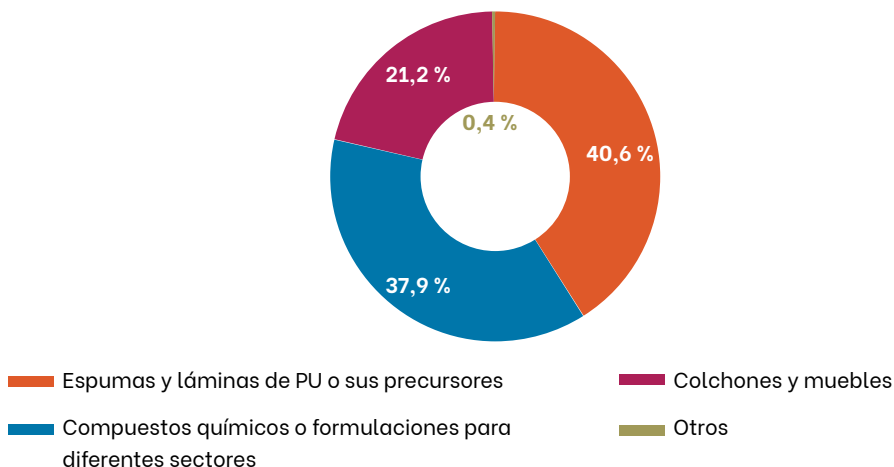


Figura 3.13. Distribución de las importaciones asociadas a la subpartida “poliésteres derivados del óxido de propileno” en el año 2018 por aplicación o destino final

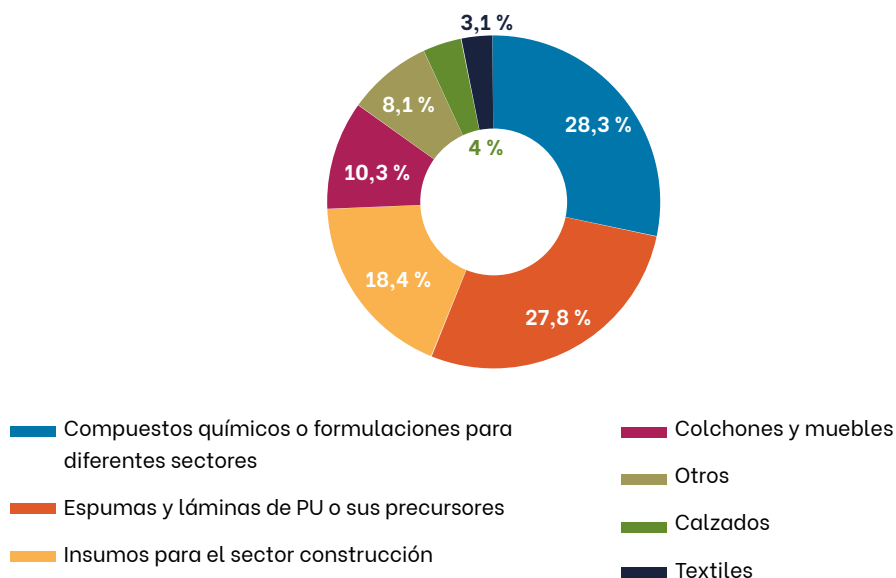


Figura 3.14. Distribución de las importaciones asociadas a la subpartida “los demás poliésteres” en el año 2018 por aplicación o destino final

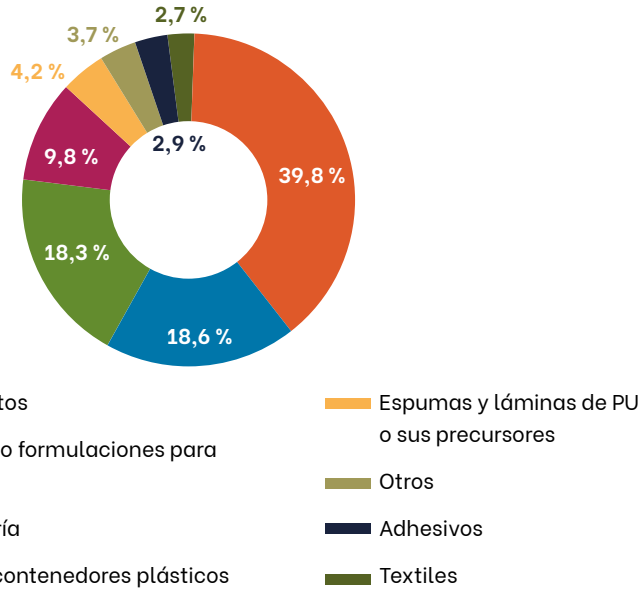


Figura 3.15. Distribución de las importaciones asociadas a la subpartida “los demás poliésteres” en el año 2018 por aplicación o destino final

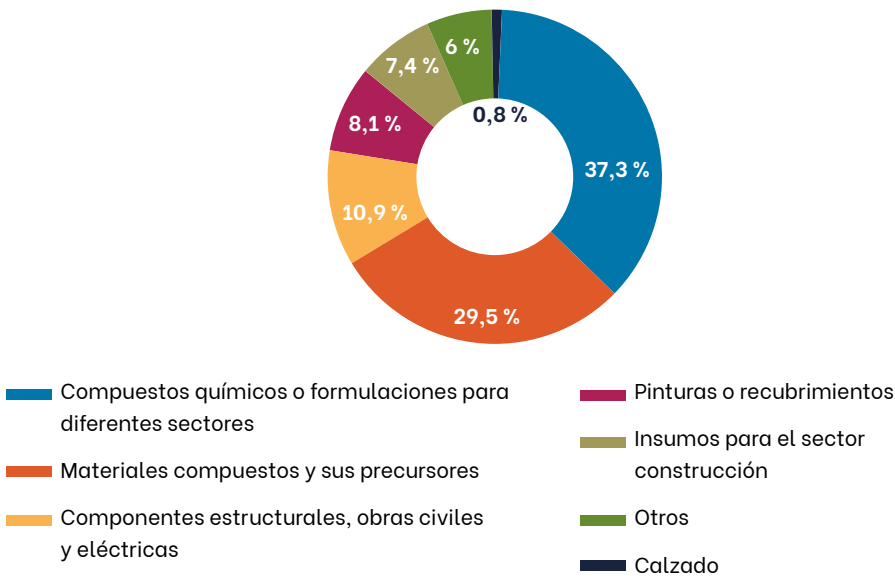


Figura 3.16. Distribución de las importaciones asociadas a la subpartida “los demás poliésteres no saturados” en el año 2018 por aplicación o destino final

Con base en la información recolectada se puede hacer una estimación conservadora del potencial mercado nacional de polioles destinados a la producción de poliuretanos. Dicha estimación se basa en las importaciones anuales promedio por subpartida, teniendo en cuenta únicamente la participación porcentual para las categorías “espumas y láminas de PU o sus precursores” y “colchones y muebles”. Los resultados de dicha estimación se presentan en la Tabla 3.1. De forma preliminar, no se considera el cambio del consumo interno en el tiempo ni el mercado potencial en el ámbito internacional. Como se observa, el mercado potencial de los polioles para el mercado de PU en Colombia asciende a cerca de 7.000 toneladas anuales. Sin embargo, se espera que tan solo una fracción de este mercado pueda ser reemplazado por los polioles grasos. Este escaso mercado local es de esperar, pues, como se indicó en el análisis del panorama mundial, América Latina es una región con poco consumo de este tipo de materiales. Por lo anterior, se considera que el desarrollo de procesos para la producción de polioles en el ámbito local venga de la mano con la apertura de mercados en el exterior.

Tabla 3.1. Estimación del potencial mercado nacional de polioles para PU

Subpartida	Importación anual promedio (t)*	Participación (%)**	Contribución al mercado (t)
Poliéteres polioles derivados del óxido de propileno	6.098	61,8	3.769
Los demás poliéteres	7.056	38,1	2.688
Los demás poliésteres	5.241	4,2	220
Los demás poliésteres no saturados	4.058	0	0
Total			6.677

* Promedio basado en los reportes para los años 2015-2018, excluidas las importaciones intrafirma

** Suma de la participación porcentual de las categorías “espumas y láminas de PU o sus precursores” y “colchones y muebles”

3.2.3 Precios

Los precios promedio de los polioles poliméricos en Colombia, discriminados por subpartidas, se resumen en la Figura 3.17, para los últimos cin-

co años. Los valores reportados corresponden a promedios ponderados obtenidos a partir de las masas netas y los precios FOB unitarios (precio del producto por unidad de masa en el puerto de origen) asociados a cada operación de importación. En el cálculo se emplearon los registros de importaciones mayores a 100 toneladas, para las subpartidas “poliéteres poliolos derivados del óxido de propileno”, “los demás poliéteres” y “polietilenglicol”, y a 10 toneladas para los casos restantes. Se excluyeron las importaciones intrafirma.

Como se observa, los precios y su variación en el tiempo dependen en gran medida de la naturaleza química del polioliol. Sin embargo, los precios oscilan entre 1,16 y 2,34 USD/kg para la totalidad de las subpartidas con una evolución en el tiempo que obedece directamente al comportamiento de los precios del petróleo en el mercado internacional (referencia WTI). Estos valores permiten estimar un precio de venta objetivo para introducir los polioles oleoquímicos en el mercado local. Teniendo en cuenta los aranceles, los costos de transporte y los impuestos, una estimación conservadora indica que los precios objetivo para los polioles en el mercado local son al menos de un 30-35 % más altos (1,6-3,2 USD/kg). Este valor puede utilizarse como objetivo para garantizar la competitividad de los polioles grasos con sus contrapartes petroquímicas.

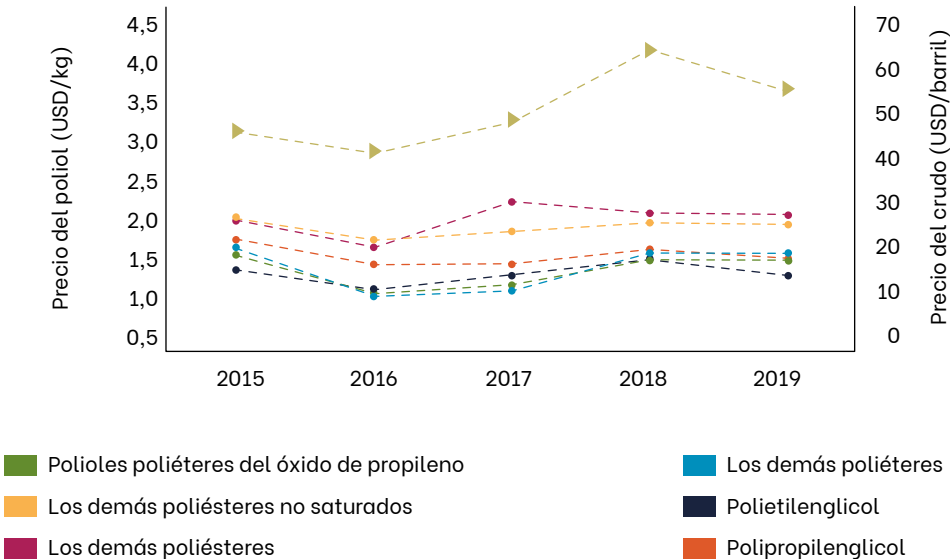


Figura 3.17. Evolución de los precios de polioles poliméricos en Colombia por subpartida arancelaria, periodo 2015-2019. (▲) Precios del crudo WTI [57]



4. Procesos de producción de polioles grasos. Epoxidación y apertura del anillo oxirano

4.1. Producción de polioles grasos

Los procesos de producción de polioles grasos involucran la modificación química de los aceites vegetales para introducir grupos hidroxilo en su estructura. Las rutas típicas de producción de polioles grasos se pueden dividir en dos grandes grupos, según el grupo funcional de los triglicéridos que participe en la reacción. Así se reconocen procesos que involucran reacciones sobre los dobles enlaces carbono-carbono y aquellas que ocurren sobre grupos éster de los triglicéridos. Las principales rutas químicas se describen en la Figura 4.1 [36], [58].

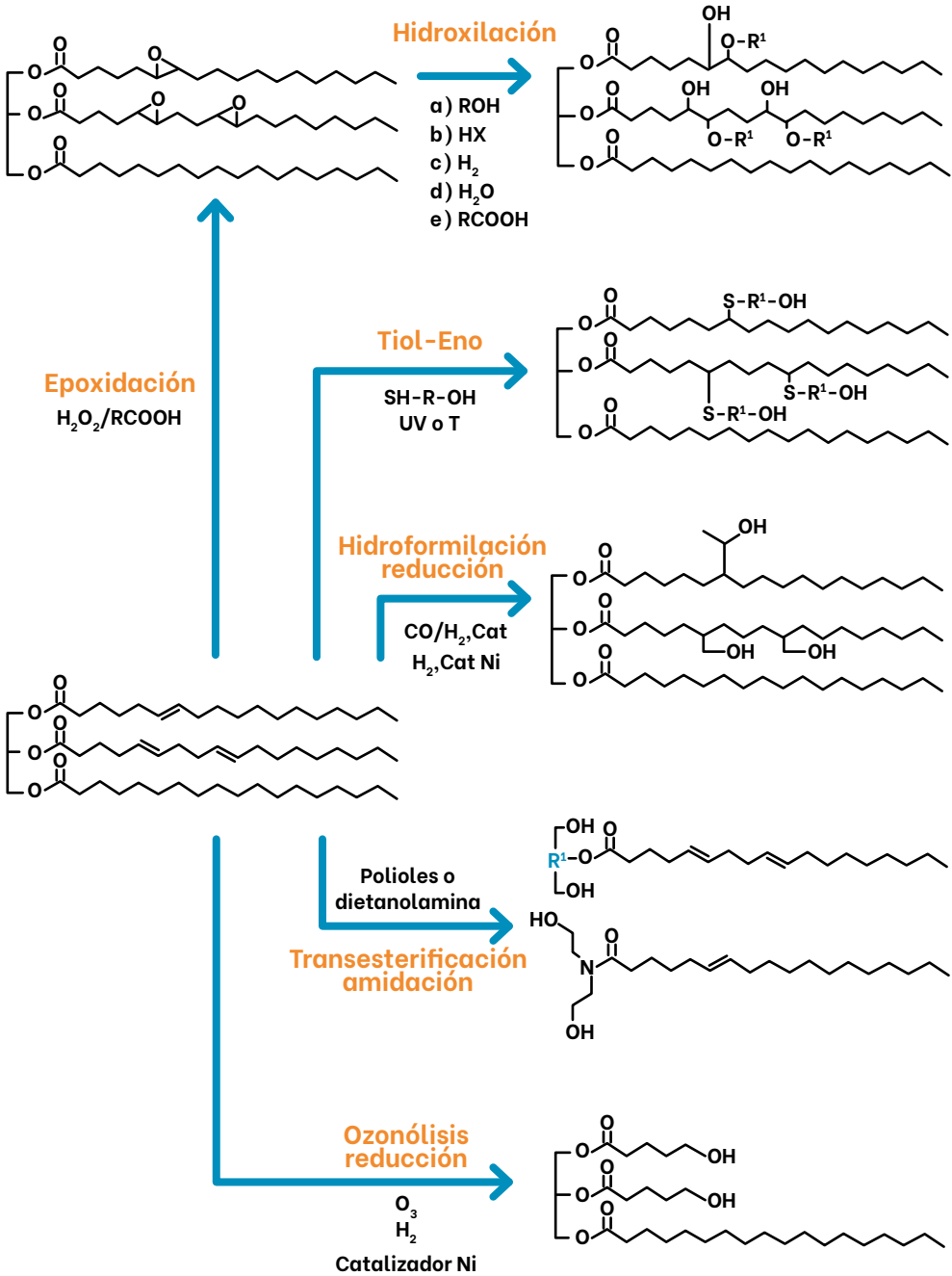


Figura 4.1. Principales rutas de síntesis de poliols grasos [36], [58]

Debido a que los ácidos grasos y sus ésteres conservan algunos de los grupos funcionales presentes en los triglicéridos, los métodos de hidroxilación usados con los aceites vegetales también son aplicables a estos derivados. Además de las rutas mostradas, otras, como la dimerización de ácidos grasos seguida por hidrogenación y la hidrólisis parcial de ésteres de ácidos grasos, se han desarrollado para la producción de polioles de origen oleoquímico. De igual forma, el glicerol generado en la hidrólisis de triglicéridos puede usarse directamente como poliol o como agente de hidroxilación para producir otros polioles. En general, los diferentes tipos de polioles obtenidos por las reacciones presentadas en la Figura 4.1 se comercializan con diferentes nombres tal y como se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Tipos comerciales de polioles derivados de aceites vegetales según su proceso de fabricación

Proceso	Nombre comercial del producto
Epoxidación e hidroxilación	Polioles de aceites naturales (NOPs)
Ozonólisis e hidrogenación	Polioles de triglicéridos de cadena media
Hidrogenólisis y etoxilación	Alcoholes grasos etoxilados
Hidroformilación	Aceites vegetales hidroximetilados
Transesterificación con poliol	Ésteres de poliol
Reacciones tiol-eno, tiol-ino	Tioles de ácidos grasos
Amidación sin/con epoxidación	Poliol de amida grasa

En general, los polioles derivados de aceites vegetales más utilizados en la producción de poliésteres y poliuretanos son los NOPs. Típicamente, el proceso de producción de NOPs involucra un procedimiento de epoxidación de las insaturaciones, seguido de la apertura del anillo oxirano mediante hidroxilación [58], [59]. Este proceso se describirá en detalle en el Capítulo 5. Los demás procesos para la producción de polioles grasos se reseñan brevemente a continuación:

4.1.1 Hidroformilación/reducción

La hidroformilación de olefinas se inventó en 1937. También se conoce como proceso oxo y aún es muy usada comercialmente [2], [29], [37]. Es un proceso limpio porque todos los átomos de los reactivos terminan en el producto y generan pocos residuos. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas: en primer lugar, se forman grupos aldehído en los dobles enlaces de las cadenas de ácidos grasos y, posteriormente estos grupos se hidrogenan para formar grupos hidroxilo. En la hidroformilación se emplea gas de síntesis como materia prima; es decir, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en la misma proporción, y catalizadores metálicos.

En la reducción, una corriente de H_2 reacciona con el polialdehído formado en la primera etapa, en presencia del catalizador níquel Raney. En la gran mayoría de procesos comerciales se usan catalizadores de rodio o cobalto en la hidroformilación [29]. La elección entre estos lleva a considerar varios factores económicos: con catalizadores basados en rodio se han obtenido conversiones de doble enlace a aldehído de hasta del 95 %, mientras que con cobalto, de más o menos del 67 % [29]. Como consecuencia de la baja actividad del cobalto se requieren temperaturas y presiones altas. Sin embargo, las temperaturas elevadas reducen la selectividad y las altas presiones implican equipos más costosos. A pesar de lo anterior el cobalto tiene la ventaja de un menor costo en comparación con el rodio, y de ser capaz de catalizar la hidrogenación, con lo que hace que el níquel Raney no sea necesario.

La mayor ventaja del proceso de hidroformilación/reducción es que da lugar a grupos OH primarios. Así, los poliolios producidos por esta ruta son más reactivos que los producidos por epoxidación/hidroxilación, y requieren menos cantidades de catalizador en su reacción con isocianatos. En contraste, por cada doble enlace se genera solo un grupo OH, con lo cual la funcionalidad del polioli producido será igual al número de insaturaciones en el aceite vegetal [36].

4.1.2 Ozonólisis/hidrogenación

La ozonólisis se realiza para romper las cadenas de ácido graso en los dobles enlaces con lo que se generan triglicéridos de cadena corta con

grupos aldehído. La reacción del ozono con los dobles enlaces forma un anillo ozónido inestable, cuya descomposición da lugar a los grupos aldehído. Posteriormente, la hidrogenación, en presencia de níquel Raney, convierte estos últimos en alcohol. Como resultado se obtienen mezclas de polioles de cadena corta, con uno, dos o tres grupos hidroxilo por molécula de triglicérido, según el número de cadenas del triglicérido con insaturaciones presentes. Esta ruta química no permite obtener polioles con una funcionalidad mayor a tres, porque se rompen todos los dobles enlaces presentes en la cadena de ácido graso. Esto indica que solo es posible introducir un grupo OH en cada cadena [29].

Los alcoholes pequeños que se generan de las reacciones colaterales se deben separar del producto porque afectan las propiedades de los PU, y, luego de purificarse, pueden ser aprovechados para la producción de otros compuestos [29]. Además de la heterogeneidad de las moléculas obtenidas, la ozonólisis/hidrogenación tiene como desventaja que se producen NOPs con un peso molecular 40 % menor en comparación con los preparados por epoxidación/hidroxilación e hidroformilación/reducción [36]. Por otro lado, como los grupos OH que se forman son todos primarios terminales, en la reacción de estos con isocianatos no se incorporan cadenas libres en el PU, cuya presencia tiene un efecto plastificante en el material. Por esta razón, los PU producidos con NOPs preparados por ozonólisis/hidrogenación tienen altos niveles de entrecruzamiento y buenas propiedades mecánicas. Existe una ruta alternativa que consiste en la reacción de los anillos ozónido con dioles monoméricos para formar polioles con enlaces éster sin necesidad de hidrogenación. La mezcla del aceite, el alcohol y un catalizador (NaOH , CaCO_3 , H_2SO_4) se burbujea con ozono, generando los polioles con grupos OH terminales en una sola etapa.

4.1.3 Reacciones tiol-eno

Los tioles son compuestos análogos a los alcoholes, en los que un átomo de azufre reemplaza el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo. La palabra “tiol” también hace referencia al grupo funcional -SH por sí mismo. La reacción de tioles con las insaturaciones de los aceites vegetales da lugar a polioles (ruta 4, en la Figura 4.1), siguiendo un mecanismo de adición por radicales libres. Esta es una reacción fotoquímica que ocurre por absorción de radiación UV. En algunos estudios se ha usado el 2-mercaptoetanol para producir polioles a partir de aceites vegetales y sus derivados,

en un proceso de un solo paso que exhibe altas velocidades de reacción y grandes conversiones. En esta reacción, los grupos hidroxilo formados son primarios, pero se ubican a lo largo de las cadenas alifáticas, y no en sus extremos [36], [58].

4.1.4 Transesterificación

Esta reacción involucra a los grupos éster de los triglicéridos. La reacción tiene lugar en un solo paso y puede, por lo tanto, resultar económicamente competitiva. El glicerol es el alcohol más común para transesterificar aceites vegetales (Figura 4.1). El producto de la glicerólisis es una mezcla de mono-, di- y triglicéridos, con glicerol residual. Los monoglicéridos son dioles que participan en la reacción con isocianatos para producir PU, por lo que se busca favorecer su formación en el producto respecto a los demás compuestos. Ya que los grupos hidroxilo resultantes de la glicerólisis se ubican siempre sobre el esqueleto del glicerol, cuando se forman los grupos uretano en la producción de PU, las cadenas de ácidos grasos quedan libres, ejerciendo un efecto plastificante. Esto puede ser deseable en aplicaciones en las que se busca flexibilidad, pero no son adecuados en aplicaciones de PU rígidos, pues la presencia de cadenas libres deteriora las propiedades del polímero [29]. Cuando las cadenas libres contienen insaturaciones, estas pueden formar retículas entrecruzadas mediante procesos de curado, como se hace en la elaboración de resinas alquídicas de uretano para revestimientos [22].

Otros alcoholes que se usan comúnmente en la transesterificación de aceites vegetales incluyen trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol y dietilenglicol. Los catalizadores que generalmente participan en la reacción son básicos, como metóxido de sodio, hidróxido de potasio y óxidos alcalinotérreos. Aunque los catalizadores ácidos han mostrado menores actividades, estos pueden ser útiles para el procesamiento de aceites vegetales con valores ácidos muy altos [2], [37].

4.1.5 Transesterificación, hidrogenólisis y etoxilación

Al usar metanol en la transesterificación de triglicéridos se obtienen metilésteres, además de glicerol, mono- y diglicéridos. Los metilésteres se

pueden someter a hidrogenólisis para producir alcoholes grasos y después a etoxilación con óxido de etileno o propileno para dar lugar a alcoholes grasos etoxilados. Estos productos tienen un mercado amplio, principalmente con aplicaciones surfactantes [2], [37].

4.1.6 Amidación

La amidación es otra reacción importante de funcionalización de aceites vegetales que está basada en los grupos éster presentes. Mediante alcanolaminas, generalmente dietanolamina, se obtienen hidroxiamidas de ácidos grasos que son surfactantes no iónicos muy usados. Cuando se usa dietanolamina, como producto se obtienen dietanolamidas de ácidos grasos, conforme se muestra en la Figura 4.1. Los polioles de amida, como también se conocen los NOP derivados de esta reacción, ayudan a mejorar la compatibilidad de sistemas de polioles para la producción de espumas rígidas [22]. Diversos estudios indican la posibilidad de obtener polioles de amida a partir de aceite de linaza, soya, canola, girasol, coco, nahar y semilla de algodón. Estos tienen aplicación en la fabricación de espumas y recubrimientos de PU, con propiedades físicas y mecánicas satisfactorias [29].

4.1.7 Dimerización

Consiste en la reacción entre dos ácidos grasos (o ésteres de ácidos grasos) para dar lugar a ácidos diméricos con estructuras cicloalifáticas. La unión de las cadenas de ácido ocurre mediante la reacción entre dos pares de dobles enlaces ubicados en dos cadenas grasas diferentes. La reacción entre ácido oleico y linoleico ilustra este proceso. Por la reacción del ácido dimérico formado con otra molécula de ácido graso con dos insaturaciones se forma un trímero. La dimerización se lleva a cabo a temperaturas altas y en presencia de catalizadores homogéneos, como sales iónicas o metales alcalinos, o catalizadores heterogéneos, como arcillas o aluminosilicatos [34]. Posteriormente, los ácidos diméricos y triméricos se hidrogenan para obtener los correspondientes dioles o trioles. Cuando estos últimos son incorporados en formulaciones de PU, les confieren hidrofobicidad, impermeabilidad, flexibilidad y estabilidad química [22].

4.2. Polioliolios grasos comerciales y sus procesos de producción

En la Tabla 4.2 se presenta una lista de algunos polioliolios comerciales basados en aceites vegetales. Allí se reportan las propiedades más importantes que se deben considerar cuando se van a usar como materia prima para la producción de PU y las rutas químicas de síntesis para obtenerlos. También se muestra el contenido de materia prima renovable cuando los fabricantes lo reportan. Las empresas químicas productoras de polioliolios ofrecen líneas de productos agrupados con un mismo nombre, pero con una amplia gama de propiedades que se ajustan a aplicaciones variadas. Esto facilita una clasificación de productos, en la que típicamente se incluyen el nombre comercial y un código o referencia que define cada producto específico para una aplicación particular.



Cada uno de los polioles que se presentan en la Tabla 4.2 forma parte de una serie comercializada por algunos de los mayores productores de polioles grasos. Otras propiedades que no se reportan allí, pero que, como se indicó anteriormente, también tienen importancia comercial, son el valor ácido y el contenido de agua. El primero deber ser típicamente menor a 3 mg KOH/g, y puede alcanzar un valor de 6 mg KOH/g en casos excepcionales. El segundo nunca supera el 0,1 % en masa. En cuanto a su apariencia, se presentan como líquidos viscosos o pastas de colores que pueden ser desde transparentes hasta marrones.

En la Tabla 4.2 se incluyen los polioles de palma que han sido producidos a escala piloto por investigadores del Consejo de Aceite de Palma de Malasia (MPOB, por sus siglas en inglés) quienes han preparado cientos de lotes de varias toneladas de polioles con propiedades muy consistentes, y han sido testeados por empresas fabricantes de productos de PU en Malasia con carácter precomercial [18]. El MPOB empezó a producir polioles de aceite de palma en 1990 y en sus tres décadas de experiencia han producido varias generaciones de polioles con mejoras en sus propiedades. La primera generación se obtenía por epoxidación de aceite de palma y su posterior hidroxilación. A pesar de que los productos tenían valores de hidroxilo satisfactorios como materia prima para PU, sus viscosidades altas (4.000-9.000 cP a 25 °C) dificultaban su procesamiento. Además, su acidez era muy alta debido a deficiencias en el proceso de neutralización posterior a la reacción (valor ácido 6-7 mg KOH/g). Con la mejora de estas deficiencias surgió la segunda generación de polioles y empezó la producción a escala piloto. Además de los polioles derivados directamente de aceite de palma, se han producido polioles a partir de dos subproductos de otros procesos de transformación de aceite de palma: glicerol y ácido oléico. El tono transparente de estos polioles permitió que se adaptaran a una serie de nuevas aplicaciones de PU. Las pruebas realizadas por las diferentes empresas colaboradoras han indicado que los PU formulados con los polioles de palma del MPOB son excelentes como espumas de aislamiento para refrigeradores, paneles para techos y paredes, y pueden incorporarse en cornisas, colchones, piezas de automóviles, entre otros [18].

Tabla 4.2. NOPs comerciales, rutas químicas de síntesis y principales propiedades

Empresa	Nombre comercial	Materia prima	Aplicación	Contenido renovable	Ruta química	M _w (g/mol)	#OH (mg KOH/g)	f	μ (cP, 25 °C)
Cargill	BiOH® 6305	Aceite de soya	Espumas moldeadas, adhesivos, pisos	> 95 % ¹	Epoxidación seguida de apertura de anillo con metanol en presencia de ácido fluorobórico	1,020	110	2	720
Basf	Lupranol Balance® 50	Aceite de ricino	Espumas rígidas y flexibles	31 % ¹	Hidroformilación seguida de hidrogenación. El producto luego se etoxila con óxidos de etileno con un DMC, un catalizador de cianuro.	3,029	50	2,7	725
Vertellus	Polycin® D-140	Aceite de ricino	Recubrimientos	90 %	No se especifica ruta, y se obtiene de ácido ricinoleico y glicerol.	801	140	2	625
Mitsui Chemicals	B-5613	Aceite de ricino	Muebles, colchones	-	Transesterificación de ácidos grasos con poliols cortos y posterior etoxilación de grupos hidroxilo terminales	-	54-58	-	Mód. 1.200

4. Procesos de producción de polioles grasos, epoxidación y apertura del anillo oxirano

Empresa	Nombre comercial	Materia prima	Aplicación	Contenido renovable	Ruta química	M _w (g/mol)	#OH (mg KOH/g)	f	μ (cP, 25 °C)
IFS Chemicals	Enviropol® R201	Aceite de canola	Espumas rígidas, semirrígidas y elastómeros	86 % ³	-	470-520	290-320	2,7	-
Emery Oleochemicals	Emerox® 14701	Aceites vegetales	Espumas rígidas, flexibles, CASE	48 %	Están basados en ácido azelaico renovable y su estructura es similar a la de los polioles poliésteres petroquímicos.	561	230	2,3	7.500
Croda	Priplast® 3196	Aceites vegetales	CASE	- ²	Dimerización de ácidos grasos e hidrogenación con Ni Raney	3.000	39	2,1	40.000
Basf	Sovermol® 1092	Aceites de canola, ricino, palmito o soya	Adhesivos, recubrimientos para pisos, elastómeros, piezas moldeadas	65-80 %	Epoxidación seguida de apertura de anillo con alcoholes y posterior transesterificación con el mismo alcohol	561	268-298	2,8	650-950
Huntsman Company	Jeffadd® B650	Aceite de soya	CASE, espumas rígidas y en spray	65 %	Epoxidación seguida de reacción con alcohol amina por 4 horas a 120 °C	-	650	-	30.000

Empresa	Nombre comercial	Materia prima	Aplicación	Contenido renovable	Ruta química	M _w (g/mol)	#OH (mg KOH/g)	f	μ (cP, 25 °C)
Oleon	Radia® 7293	Aceites de canola, girasol y soya	Espumas rígidas	96-100 %	Epoxidación con H ₂ O ₂ con catalizadores metálicos y posterior hidroxilación con agua	690	300-350	4	600-800
Hobum Oleochemicals	Merginol® 901	Aceites de ricino, linaza o soya	Resinas de moldeo, recubrimientos, sellantes	-	Epoxidación seguida de hidroxilación con agua, alcohol, alcohol amina o amina	543	290-330	3	700-1.200
MPOB	POP Premier	Aceite de palma y otros aceites vegetales	Espumas	100 %	Epoxidación/hidroxilación	-	60-85	-	600-1.000
MPOB	PolyMo	Glicerol y ácido oleico (subproductos del aceite de palma)	Espumas rígidas, CASE	100 %	Esterificación, epoxidación y alcoholólisis	-	220-240	-	650-1.500

1 Fabricantes afirman que estos poliols permiten fabricar PU con contenidos renovables entre el 5 % y el 25 %

2 No se especifica contenido renovable, pero tiene certificación USDA de producto biobasado.

3 Este poliol es usado por el fabricante para la elaboración de Envirofoam Sustain¹, una espuma de PU con más o menos el 58 % de contenido renovable.

M_w es calculado a partir de y #OH.

4.3. Procesos de epoxidación y de apertura de anillo

La ruta de epoxidación y apertura de anillo ha sido una de las más empleadas para hacer funcionales los dobles enlaces presentes en los aceites vegetales. Este proceso consta de dos etapas que se llevan a cabo de manera separada (véase la ruta 1 de la Figura 4.1). Primero tiene lugar la etapa de epoxidación, que va seguida por la apertura de anillo. Normalmente, en este último proceso se obtienen grupos hidroxilos secundarios.

4.3.1 Epoxidación

La epoxidación de aceites vegetales insaturados y sus derivados consiste en la formación del grupo oxirano en los dobles enlaces, que da lugar a aceites epoxidados, un producto de gran importancia en el ámbito industrial. La alta reactividad del anillo oxirano permite que los epóxidos reaccionen con una gran variedad de nucleófilos para producir alcoholes, glicoles, alcanosaminas, compuestos carbonílicos, olefinas y polímeros, como poliésteres, poliuretanos y resinas epóxicas [59]. Los epóxidos grasos también se usan directamente como plastificantes y estabilizantes para mejorar las propiedades mecánicas de las resinas de PVC y proporcionar estabilidad con respecto al calor y la radiación UV [60]. Comercialmente, los aceites epoxidados se obtienen principalmente a partir de aceites con alto índice de yodo, en especial los de soya, linaza y girasol [59], [61].

La mayoría de los procesos comerciales actualmente utilizados en la epoxidación de aceites y sus derivados se basan en el método clásico propuesto por Prilezhaev [60], [61]. Primero, un peroxiácido de cadena corta, generalmente ácido peracético o perfórmico, se prepara a partir de peróxido de hidrógeno y el ácido carboxílico correspondiente (por ejemplo, acético o fórmico). A pequeña escala también se usan otros ácidos alifáticos como ácido láurico y trifluoroacético, y aromáticos, como benzoico y m-clorobenzoico [62]. El peroxiácido formado actúa como portador de oxígeno que epoxida las insaturaciones del aceite vegetal. El primer paso puede ocurrir antes en otro reactor o *in situ*. La segunda opción se prefiere en procesos a gran escala porque se evita la mani-

pulación de peroxiácidos, que son muy inestables e inflamables, por lo que se corre el riesgo de explosión durante su manipulación. Estas dos reacciones ocurren en un sistema de dos fases, tal y como se presenta en la Figura 4.2. El peroxiácido se genera en la fase acuosa desde donde se transporta a la fase orgánica, para generar la epoxidación de los dobles enlaces de los triglicéridos. La reacción de epoxidación desactiva el perácido y regenera el ácido carboxílico, el cual se transporta de vuelta hacia la fase acuosa. Como resultado, hay un consumo neto de H_2O_2 .

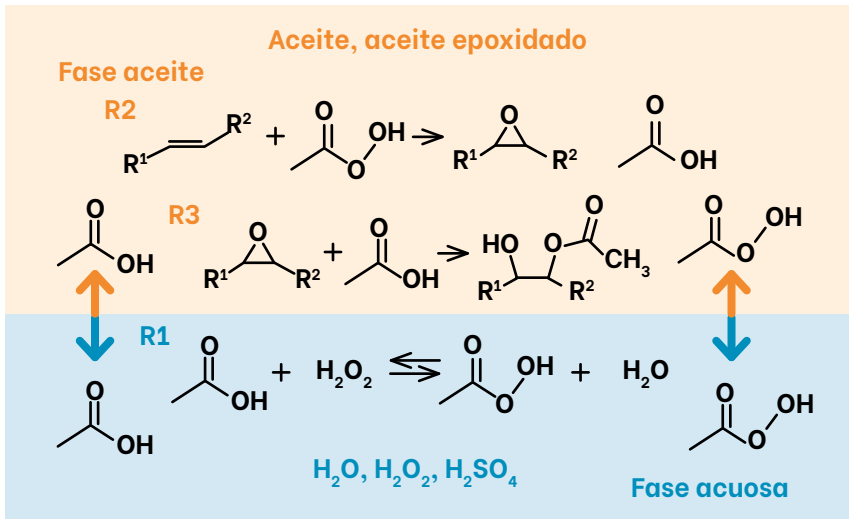


Figura 4.2. Mecanismo de reacción de Prilezhaev *in situ* [60], [63]. R1 - Formación de peroxiácido. R2 - Epoxidación de insaturaciones en el aceite. R3 - Una de las reacciones de descomposición por apertura de anillo

El método Prilezhaev requiere el uso de un catalizador ácido; por su bajo costo, tradicionalmente se han usado ácidos minerales. Sin embargo, estos favorecen reacciones secundarias de apertura del anillo oxirano, de tal forma que la selectividad de la epoxidación en plantas industriales nunca es mayor al 80 % [64]. La apertura del anillo oxirano es indeseable en esta etapa del proceso y se lleva a cabo de manera controlada en una etapa posterior, como se explicará más adelante. Por su alta reactividad, el anillo oxirano se puede romper con un número importante de reacciones secundarias como muestra la Figura 4.3. Estas reacciones incluyen la apertura del anillo por el ácido carboxílico o por agua y la

oligomerización de las moléculas por medio de la reacción de grupos hidroxilo formados con grupos oxirano. Como resultado de las reacciones secundarias, se da un aumento de la viscosidad del producto, además de la pérdida de contenido de epóxido [62], [65], [66].

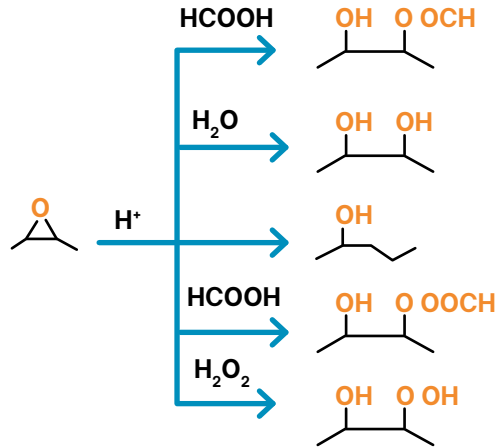


Figura 4.3. Reacciones secundarias del grupo epoxi en la epoxidación por el método de perácido [66]

La conversión cuantitativa de los dobles enlaces a epóxidos es posible después de un tiempo suficiente de reacción. Sin embargo, pasado cierto tiempo, las reacciones secundarias empiezan a volverse importantes. Por esta razón, la mayoría de los procesos de epoxidación se detienen cuando se ha alcanzado un rendimiento de epóxido del 75 % al 90 % [65]. Recientemente se han estudiado otros procedimientos con los que se busca incrementar el rendimiento de oxígeno oxirano, con el uso de catalizadores heterogéneos, agentes de transferencia de fase y otros agentes oxidantes [65]. Respecto al primer grupo, se han usado resinas de intercambio iónico, catalizadores de titanio soportado en sílice, catalizadores de tungsteno y catalizadores basados en renio, como metiltrioxorenio, entre otros [61]. Con estos catalizadores se han logrado eficiencias muy altas en la epoxidación en comparación con la catálisis homogénea, pero tienen como desventaja su alto costo, por lo que no son apropiados para la manufactura de *commodities*. Otros métodos incluyen la epoxidación con dioxiranos, aldehídos y oxígeno molecular, y el proceso Halcon con hidroperóxidos alquílicos [64].

Por su parte, la epoxidación promovida por enzimas es todavía un campo emergente con resultados promisorios. En este caso se pueden evitar completamente las reacciones de apertura de anillo oxirano. Sin embargo, las enzimas son costosas y su recuperación puede ser compleja [64]. Por último, se ha reportado el uso de microondas como un método para acelerar la reacción, con conversiones mayores al 90 % en menos de 5 minutos para la epoxidación de ésteres de ácidos grasos [62]. En la Tabla 4.3 se presenta una recopilación de diferentes procesos de epoxidación para varios aceites vegetales, su conversión, selectividad y el contenido de oxígeno oxirano en peso del producto.

Tabla 4.3. Procesos de epoxidación para varios tipos de aceites vegetales. Principales condiciones de operación y resultados [61]

Proceso de epoxidación	Aceite vegetal	Condición de operación		Conversión (%)	Selectividad (%)	Oxirano (%)
		T(°C)	t(h)			
Convencional	Jatropha	50	10	87,40	-	4,75
	Soya	50	10	83,30	-	6,13
Resinas de intercambio iónico	Algodón	60	4	77,00	-	-
	Canola	65	7	90,80	-	-
	Soya	75	8	91,50	87,00	6,02
		60	4	99,40	95,00	-
Químico-enzimático	Canola	T _a	16	99,00	92,00	5,30
	Linaza	T _a	16	98,00	98,00	9,90
	Soya	50	24	98,98	-	6,91
	Girasol	T _a	16	99,00	94,00	7,10
		30	16	> 99,00	-	-
		T _a	16	88,00	100,00	6,30

Proceso de epoxidación	Aceite vegetal	Condición de operación		Conversión (%)	Selectividad (%)	Oxirano (%)
		T(°C)	t(h)			
Catalizadores metálicos	Soya	T _o	2	95,00	95,00	-
	Girasol	60	6	99,00	-	7,56
	Ácidos grasos insaturados	30	2	96,00	95,00	-

T_o: temperatura ambiente.

En el Capítulo 5 del presente documento se presentarán los resultados correspondientes a la epoxidación del aceite de palma alto oleico, que se llevó a cabo utilizando un catalizador homogéneo (H₂SO₄). Este tipo de catalizadores es de bajo costo en relación con su excelente actividad catalítica, y facilitan la implementación del proceso en el nivel local. Por esta razón, a continuación se discutirán algunos aspectos importantes que deben considerarse en la selección de reactivos y en la definición de las condiciones de operación para este proceso.

4.3.1.1 Sistema reactivo y condiciones de operación

Con el fin de minimizar las reacciones secundarias en la epoxidación de aceites vegetales, el control riguroso de las condiciones de operación resulta crítico. Igualmente se debe tener la precaución de dosificar lentamente el peróxido de hidrógeno, ya que la formación del perácido es una reacción fuertemente exotérmica y los perácidos son sustancias peligrosas. En este caso, la dosificación controlada, así como la implementación de sistemas de enfriamiento, puede ayudar a mantener el control del proceso y mejorar las condiciones de seguridad. En general, al considerar los costos del proceso y por las exigentes medidas de seguridad requeridas al manipular el ácido fórmico en concentraciones mayores al 40 % (v/v), se prefiere usar ácido acético como intermedio de la epoxidación [61], [62].

La temperatura, la relación molar de reactantes e intermedios, el régimen de agitación, el tiempo de procesamiento y la carga de catalizador son variables críticas en la producción de epóxidos y deben seleccionarse adecuadamente. Por una parte, la temperatura debe ser moderada, usualmente inferior a 70 °C, pues temperaturas más altas favorecen la degradación del epóxido y la descomposición súbita de los perácidos ($T > 80\text{ °C}$), que pueden dar lugar a explosiones [59], [62]. Además, se ha reportado que, en el intervalo de 20 °C a 100 °C, la velocidad de descomposición de H_2O_2 se incrementa 2,2 veces por cada 10 °C de aumento de temperatura [62]. El efecto de la temperatura en la velocidad de la reacción se aprecia en la Figura 4.4. A mayores temperaturas, la reacción se completa en menor tiempo, después del cual el anillo se empieza a degradar. La reacción a menores temperaturas es más lenta, pero el anillo oxirano generado tiende a ser más estable [60].

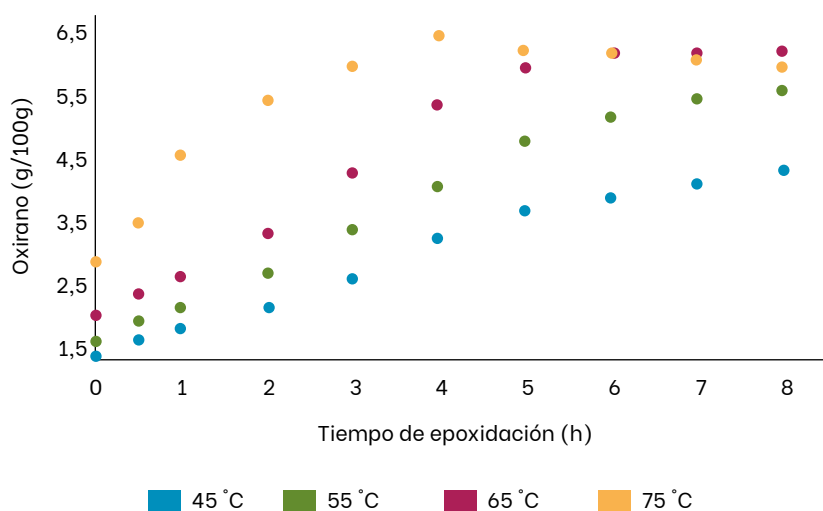


Figura 4.4. Perfiles cinéticos típicos durante la epoxidación de un aceite a diferentes temperaturas [61]

Otra variable de gran influencia en el rendimiento de oxirano es la relación molar de los reactivos. Los resultados obtenidos por diversos autores coinciden en que altos contenidos de epóxido en el producto se obtienen solo en presencia de exceso de peróxido [61]. Por esta razón, y para compensar el peróxido que se pierde por descomposición, este se agrega siempre en exceso respecto a la cantidad estequiométrica de ácido acéti-

co y de dobles enlaces. Por otra parte, se debe limitar el exceso de ácido acético pues promueve la apertura de anillo y genera la descomposición del grupo oxirano. Respecto a la agitación, una gran parte de los estudios experimentales reporta que siempre y cuando esta se mantenga en un nivel moderado, entre 100 y 900 rpm, su influencia en el rendimiento no es significativa. Un mayor grado de agitación genera un área interfacial más grande entre las dos fases líquidas inmiscibles, lo que favorece tanto la epoxidación de los dobles enlaces como la apertura del anillo [67].

En cuanto al tiempo de reacción, un perfil cinético típico de epoxidación se presenta en la Figura 4.5. Aquí se demuestra que es necesario definir un tiempo adecuado de epoxidación para reducir la formación de subproductos. En general, la cantidad de insaturaciones decrece exponencialmente con el tiempo, hasta alcanzar un nivel mínimo en 24 horas. Esto indica que se ha completado la epoxidación de los dobles enlaces. Mientras tanto, el contenido de oxígeno oxirano también se incrementa exponencialmente, hasta un valor máximo y luego empieza a disminuir como resultado de las reacciones secundarias de apertura del anillo. La verificación de la apertura del anillo oxirano, con la subsecuente formación de grupos hidroxilo durante la epoxidación, se puede monitorear midiendo el valor de hidroxilo del aceite parcialmente epoxidado [62].

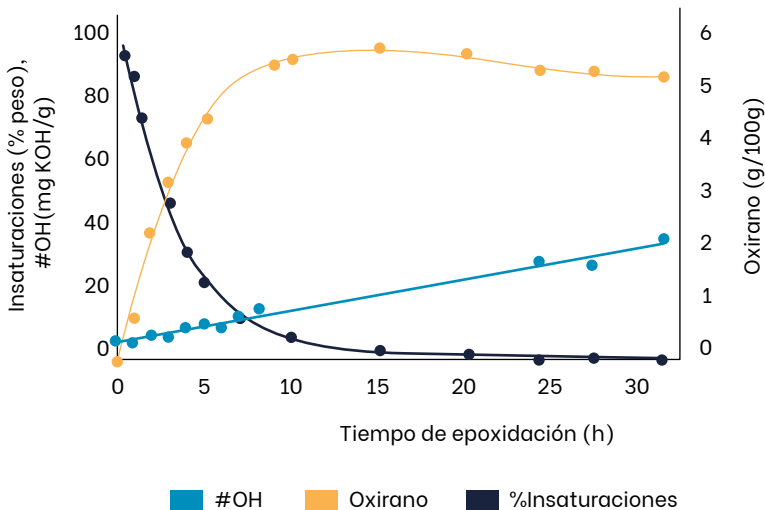


Figura 4.5. Perfil cinético típico en el proceso de epoxidación [62]

Tabla 4.4. Condiciones experimentales y resultados reportados en la epoxidación de aceites vegetales mediante perácidos generados *in situ*

Variable	Materias primas oleaginosas sometidas a epoxidación								
	Soya FAME ¹		Soya		Palma africana	Canola		Mahua	
Catalizador	No	No	No	AS (2%) ²	AS	AS	AS (3%) ²	AS (3,12%) ³	AN (3,12%) ³
Ácido	AF	AF	AF	AA	AA	AA	AA	AA	AA
[H ₂ O ₂] ⁴	60 %	60 %	30 %	50 %	30 %	30 %	30 %	30 %	30 %
T (°C)	40	40	20-40	80	70	60	65	30	30
Agitación (rpm)	350	350	350	150	Magnética	500	-	2500	2500
C=C: H ₂ O ₂ :Ácido (Molar)	1:2,0: 0,5	1:1,1: 0,5	1:10: 0,5 ⁵	1:5,3: 0,73	7,5 %: 25 % ⁶	1:9,5: 1,1	1:11,1: 1,9	1:1,5: 0,5	1: 1,5: 0,5
Tiempo (h)	11,5	11,5	22	2,3	4	4	6	8	8
Conversión (%)	96,7	74,9	99	-	-	60,8	91	60	36
Oxígeno oxirano (%)	6,24	4,74	6,9	6,4	3	2,7	3,5	2	1,37
Rendimiento (%)	83,5	63,4	89,4	78	84,9	50	66,2	26	38
Referencia	[67]	[67]	[67]	[63]	[59]	[70]	[71]	[68]	[68]

¹ FAME: Ésteres metílicos de ácidos grasos (*Fatty acid methyl esters*).

² Porcentaje reportado, corresponde al % en peso respecto al aceite.

³ Porcentaje reportado, corresponde al % en peso respecto a la suma de los pesos de AA y H₂O₂.

⁴ Concentración comercial del reactivo usado, expresada en % en peso.

⁵ En este ensayo se usó benceno como solvente (C = C: Benceno = 1:5, molar)

⁶ Se reportan el 7,5 % y el 25 % como concentraciones de ácido acético y peróxido de hidrógeno, respectivamente.

En todos los casos se usa ácido acético glacial y ácido sulfúrico al 98 %.

AF: ácido fórmico; AA: ácido acético; AS: ácido sulfúrico; AN: ácido nítrico.

Algunos estudios han analizado la carga de catalizador y se ha observado que los incrementos de la carga derivan en mayores rendimientos de oxirano. No obstante, cuando se usan cargas por encima del 2 % (en peso respecto al aceite) no se observan cambios significativos en dicha variable de respuesta [68]. En algunos estudios se reporta que al trabajar con diferentes ácidos inorgánicos como catalizadores homogéneos, el ácido sulfúrico muestra una mayor eficiencia en términos de conversión a oxirano respecto a otros ácidos, como clorhídrico, fosfórico y nítrico [68], [69]. En la Tabla 4.4 se recogen las condiciones usadas y los resultados obtenidos por algunos autores para la epoxidación de aceites vegetales o sus derivados mediante perácidos generados *in situ*.

4.3.1.2 Separación del producto y seguimiento de la reacción

En los procesos que emplean el método Prilezhaev, el medio de reacción contiene ácido carboxílico, peroxiácido y ácido mineral, los cuales se deben remover una vez finalizada la reacción. Las fases oleosa y acuosa se separan por decantación o centrifugación. Posteriormente, la fase oleosa se somete a lavados sucesivos con soluciones de hidróxido de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio o agua a diferentes temperaturas, hasta que el pH de la fase acuosa, luego de centrifugar, sea neutro [63].

Típicamente, el seguimiento de la reacción se hace monitoreando los dobles enlaces y la formación del oxígeno oxirano en muestras previamente neutralizadas. El índice de yodo, que cuantifica la cantidad de insaturaciones presentes, se determina por métodos volumétricos como los de Wijs y Hanus [63], [66]. Para medir el contenido de oxígeno oxirano también existen distintos métodos que involucran titulaciones, como el del ácido hidrobromico en solución con ácido acético [68]. Asimismo, la espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FT-IR) ha demostrado ser una herramienta efectiva para el análisis de aceites epoxidados [65]. Ya sea que los grupos funcionales se cuantifiquen por métodos volumétricos o por espectrometría, los resultados de estas determinaciones ayudan a calcular la conversión, el rendimiento y la selectividad de la epoxidación como se presenta a continuación:

Conversión por índice de yodo

$$X_{IY} = \frac{I_{Y0} - I_{Yf}}{I_{Y0}} \quad (4.1)$$

I_{Y0} y I_{Yf} son los índices de yodo inicial y final, respectivamente.

Rendimiento a la formación de grupo oxirano Y_{oo}

$$Y_{oo} = \frac{OO_f}{OO_t} \quad (4.2)$$

OO_f y OO_t son los contenidos de oxígeno oxirano final y teórico o máximo, respectivamente. Este último se calcula así:

$$OO_t = \frac{I_{Y0}/2PM_{Yodo}}{100 + (I_{Y0}/2PM_{Yodo}) PM_{Oxigeno}} * PM_{Oxigeno} \quad (4.3)$$

En donde PM_{Yodo} y $PM_{Oxigeno}$ son los pesos moleculares de los átomos de yodo y del oxígeno. Los demás términos ya se definieron.

Selectividad

$$S_{OO/IY} = \frac{OO_f/PM_{Oxigeno}}{(I_{Y0} - I_{Yf})/(100 * PM_{Yodo})} \quad (4.4)$$

En la Ecuación 4.4 ya se han definido todos los términos.

4.3.2 Apertura de anillo

Las reacciones de apertura de anillo se llevan a cabo por medio de una gran variedad de compuestos que contienen hidrógeno activo, incluidos alcoholes orgánicos e inorgánicos, ácidos, aminas, agua e hidrógeno [66], [72], [73]. Las aperturas de anillo de aceites vegetales epoxidados que se efectúan con hidrógeno usando catalizadores de níquel Raney, producen grasas con alta viscosidad a temperatura ambiente. Esto ha limitado su uso

para la producción de poliuretanos [74]. Las reacciones que involucran alcoholes, ácidos carboxílicos y agua se denominan hidroxilaciones, y estas son las más usadas en la producción de polioles de aceite de palma.

4.3.3 Hidroxilación

Existen dos tipos de reacción de hidroxilación. La primera es una reacción química en la cual se introduce un grupo hidroxilo (OH) a cada uno de los carbonos de un doble enlace, para obtener un glicol a partir de un alqueno. Estas reacciones pueden ocurrir en presencia de tetraóxido de osmio (OsO_4). Sin embargo, este compuesto es tóxico y costoso [75]. Un segundo tipo de hidroxilación ocurre cuando se rompe el anillo oxirano del epóxido mediante un donador de protones. Estas reacciones se denominan de apertura de anillo, y, según el donador de protones, se puede dar una monohidroxilación o una dihidroxilación del epóxido [37].

Existen diversas reacciones que dan lugar a la apertura de anillo en los aceites epoxidados, que generan grupos hidroxilo. Entre estas se destacan hidrólisis, carboxilación, hidrogenación o alcoholólisis, como se muestra en la Figura 4.6. En este caso, el grupo funcional Y, que se enlaza a uno de los carbonos del doble enlace, corresponde a OC(O)R para (a), X para (b), $-\text{OX}$ para (c), $-\text{OR}$ para (d), $-\text{OH}$ para (e), $-\text{H}$ para (f). Aquí, la letra X representa halógenos (Cl o Br).

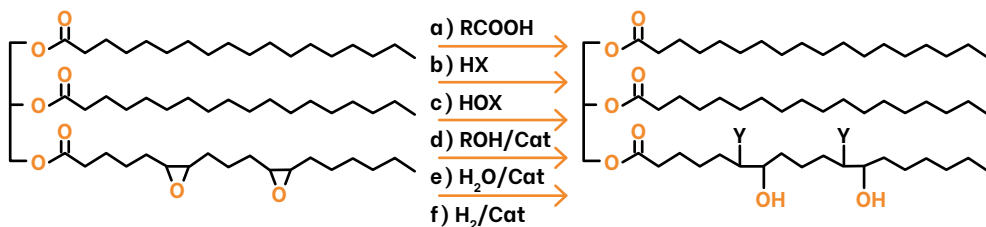


Figura 4.6. Diferentes rutas de hidroxilación sobre anillos oxirano

De acuerdo con varios autores, no todas las reacciones presentadas en la Figura 4.6 son útiles para la preparación de polioles en la escala industrial. Las rutas b y c (hidrohalogenación e hidrohiperhalogenación) presentan conversiones muy altas; sin embargo, producen grasas con una alta viscosidad a temperatura ambiente. Por su parte, el producto de la

hidrogenación (ruta f) es semisólido, con una temperatura de fusión entre 40 °C y 60 °C. Lo anterior dificulta su uso posterior como materia prima para la producción de poliuretanos. La carboxilación (ruta a) presenta varias reacciones secundarias indeseadas (oligomerización, esterificación) y la hidrólisis (reacción e) genera productos viscosos con la mitad del número de hidroxilo esperado [37], [74]. La alcoholólisis (ruta d) es la única reacción viable para producir poliolios a base de aceite para uso como materia prima en la producción de PU. En algunos estudios se ha llevado a cabo la hidroxilación de aceite de soya epoxidado con alcoholes, en presencia de catalizadores ácidos, que resulta en productos con viscosidades bajas y con un número de hidroxilo cercano al teórico [74], [76], [78].

4.3.3.1 Sistema reactivo y condiciones de operación

Cuando la reacción de apertura de anillo se realiza con monoalcoholes, cada anillo epóxido genera un grupo hidroxilo secundario, el cual es mucho menos reactivo que un grupo hidroxilo primario [22]. Para producir un polioliol con funcionalidades más altas y grupos hidroxilos primarios se utilizan dioles como etilenglicol o 1,2 propanodiol. Lo anterior se puede observar en la Figura 4.7. Uno de los procesos de hidroxilación más estudiados involucra el aceite de soya epoxidado con diferentes alcoholes. Las condiciones de proceso evaluadas en los diferentes estudios y el número de hidroxilo obtenido se reportan en la Tabla 4.5.

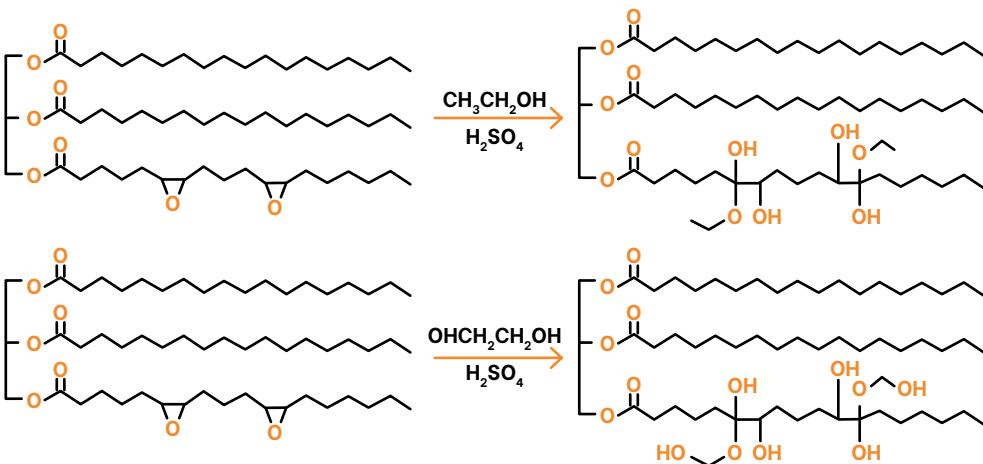


Figura 4.7. Apertura de anillo con etanol y etilenglicol con ácido sulfúrico como catalizador

Tabla 4.5. Condiciones de la alcoholólisis de aceite de soja epoxidado

Catalizador	Alcohol (relación molar)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	#OH (mg KOH/g)	Ref.
Ácido sulfúrico (2 % p/p)	Etanol (4:1)	70	3	120	[78]
	Etilenglicol (8:1)	80	1.7	331	
Ácido tetrafluorobórico (1 % p/p)	Metanol (11:1)	60	1	180,34	[79]
	1,2 etanodiol (11:1)	95	2	253,33	
	1,2 propanodiol (11:1)	95	2	289,31	
Ácido tetrafluorobórico	Metanol (5:1)	50	1	199	[65]
Ácido tetrafluorobórico (0,2 % p/p)	Metanol	65	2	174	[80]
	Glicol	98	2	226	
	Propanodiol	98	2	237	
Amberlyst 15 (2 % p/p)	Alcohol butílico (1:2)				[81]
	Alcohol butílico (1:3)	100	15	-	
	Alcohol	100	15	-	
	isoamilico (1:2)	110	17	-	
	2-etil hexanol (1:2)	120	24	-	

La reacción se efectúa en presencia de un catalizador ácido que puede ser homogéneo (ácido sulfúrico, p-toluenosulfónico y tetrafluorobórico) o heterogéneo (resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas). Las relaciones molares entre oxígeno oxirano y grupo OH varían desde 1:1 hasta 11:1. La temperatura se mantiene constante a lo largo de la reacción y se reportan rangos de trabajo entre 60 °C y 120 °C según el alcohol utilizado. El tiempo de reacción varía entre 1 y 4 horas para catalizadores homogéneos, y hasta 24 horas para catalizadores heterogéneos.

4.3.3.2 Separación del producto y seguimiento de la reacción

Al finalizar la reacción se agrega amoníaco (30 % disuelto en agua) con el fin de neutralizar el catalizador en caso de que sea homogéneo.

Cuando se usa un catalizador heterogéneo este se retira por medios físicos (filtración, por ejemplo). Después de detener la reacción, la mezcla reactiva se deja enfriar a temperatura ambiente y se procede a retirar el amoníaco por medio de evaporación a alto vacío a una temperatura de 65 °C y durante tiempos menores a 0,5 h [70], [80].

El seguimiento de la reacción se puede hacer por medio de la desaparición cuantitativa del grupo oxirano o por el incremento del número de hidroxilo del polioliol formado. El número de hidroxilo se cuantifica siguiendo las normas ASTM 4274 [82] e ISO 14900 [83]. Para ello se debe obtener una muestra del sistema reactivo en cualquier momento de la reacción, se enfría con el fin de detener el avance de la misma y se realiza la cuantificación volumétrica utilizando la técnica descrita en la norma. La conversión de la reacción se puede determinar mediante el contenido de oxígeno oxirano inicial y final.

4.4. Rutas de producción de polioles a partir del aceite de palma

El creciente interés en producir derivados a partir de aceite de palma, en parte por su bajo precio y su producción ascendente, se ve reflejado en los estudios para producir polioles biobasados de este aceite. Por diferentes rutas químicas se ha estudiado la factibilidad de producción de polioles de carácter industrial, y se ha evaluado su uso en la producción de poliuretanos (véase la Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Rutas de producción y resultados experimentales para la producción de polioles a partir de aceite de palma

Ruta	Reactivos involucrados	Catalizador	Rendimiento	#OH mg KOH/g (Funcionalidad)	Ref.
Trans-esterificación	Glicerol Butanol	NaOH	70 % p/p	-	[84]
Trans-esterificación	Pentaeritrol	Óxido de calcio	-	-	[85]

4. Procesos de producción de polioles grasos, epoxidación y apertura del anillo oxirano

Ruta	Reactivos involucrados	Catalizador	Rendimiento	#OH mg KOH/g (Funcionalidad)	Ref.
Epoxidación-hidroxilación	H ₂ O ₂ - ácido fórmico Hexa-metilenglicol	H ₂ SO ₄ 2 %	-	110 (2,5)	[86]
Trans-esterificación-epoxidación-hidroxilación	H ₂ O ₂ - ácido fórmico Etilenglicol	H ₂ SO ₄ 2 %	86 % p/p	300-330	[87]
Epoxidación-hidroxilación	Ácido ftálico	No catalizada	-	80,57	[88]
Hidroxilación ^a	Isobutanol	Montmorillonita k10	85 %	124,7	[89]
Epoxidación-hidroxilación	H ₂ O ₂ - ácido fórmico Agua	H ₂ SO ₄ 2 %	-	102 (3,0)	[90]
Hidroxilación ^a	Agua Etilenglicol	H ₂ SO ₄ 2 %	-	102 (3,0) 128 (2,8)	[91]
Epoxidación-Hidroxilación	H ₂ O ₂ - ácido acético Glicerol	H ₂ SO ₄ 2 %	-	240	[92]
Metátesis	1-buteno	-	-	155	[93]
Metátesis	1-buteno	-	-	155	[94]

^a Se utilizó aceite de palma previamente epoxidado

La ruta más estudiada para la producción de polioles a partir del aceite de palma es la epoxidación seguida de la apertura de anillo. El proceso involucra el uso de alcoholes con capacidad de donar más de un grupo hidroxilo, y los valores de hidroxilo obtenidos varían desde 110 a 330 mg KOH/g. En su mayoría, los procesos han sido adelantados con catalizadores homogéneos, usando ácido sulfúrico, en particular.

La hidroxilación con ácido ftálico se ha estudiado para producir poliuretanos con propiedades adhesivas. Estas reacciones no son catalizadas y generan un poliéster de alto peso molecular, con un número de hidroxilo de 80 mg KOH/g. La metátesis del aceite de palma es una ruta factible pero poco estudiada. En esta reacción se utiliza un alqueno para alargar las cadenas de carbonos de los triglicéridos. Después, se lleva a cabo una epoxidación seguida de una hidroxilación para obtener poliols con un peso molecular más alto que los que se obtendrían omitiendo el paso de la metátesis. Como se observa, el proceso de alcoholólisis de aceites epoxidados ocurre a temperaturas intermedias, en tiempos de reacción cortos (4-8 h) y con una carga de catalizador del 2 % en peso. Además, se utilizan reactivos de bajo costo, que aumentan la economía del proceso de producción de poliols.



5. Estudio experimental de la producción de polioles a partir del aceite de palma

En este capítulo se describen los resultados obtenidos en un estudio preliminar de la producción de polioles a partir del aceite de palma alto oleico. El objetivo es hacer una exploración de las condiciones de operación requeridas en cada una de las diferentes etapas, para orientar futuras investigaciones tendientes al desarrollo del proceso.

5.1. Caracterización del aceite de palma

Para la producción de polioles se utiliza aceite de palma alto oleico refinado, cuyas propiedades se han reportado en la literatura [45]. Sin embargo,

es necesario determinar las propiedades específicas de la materia prima que se usa, con el fin de establecer las condiciones de operación que se utilizarán experimentalmente. Por esta razón se realizó la caracterización previa del aceite utilizado. Para esto se determinó el índice de saponificación, el índice de yodo y el índice de acidez del aceite. El índice de saponificación se mide con el fin de determinar el peso molecular promedio del aceite. El índice de yodo permite establecer el contenido de insaturaciones por unidad de masa de aceite y el número promedio de dobles enlaces en la estructura molecular de los triglicéridos. Finalmente, el valor ácido es una característica de la calidad del aceite, y se usa en la determinación de los anteriores índices. Los procedimientos y la norma utilizada para determinar cada propiedad se describen en el anexo A. Los resultados obtenidos para el aceite alto oleico usado en esta investigación se reportan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Propiedades del aceite de palma alto oleico

Propiedad	Valor	Unidades
Valor ácido	0,358 ± 0,02	mg KOH / g aceite
Índice de saponificación	181,41 ± 0,2	mg KOH / g aceite
Índice de yodo	72,90 ± 1,2	g I ₂ / 100 g aceite

Con base en el índice de saponificación (**IS**), y utilizando la ecuación 5.1, se determinó el peso molecular promedio ($PM_{promedio}$) de los triglicéridos en el aceite de palma alto oleico, el cual correspondió a 928 g/mol.

$$PM_{promedio} = \frac{n * 56.100}{IS} \quad (5.1)$$

Adicionalmente, mediante la ecuación 5.2, y con base en el índice de yodo obtenido (IY), se halló que el número de insaturaciones promedio por cada molécula de triglicérido es 2,6.

$$b = \frac{IY * PM_{promedio}}{256.800} \quad (5.2)$$

En estas ecuaciones, n es el número de grupos saponificables en la molécula ($n=3$ para triglicéridos), y b es la cantidad de insaturaciones promedio por molécula de aceite. Con base en estos valores es posible determinar la cantidad estequiométrica requerida de agente oxidante durante el proceso de epoxidación. Al mismo tiempo, estos valores permiten definir los máximos teóricos posibles de índice de oxirano y de índice de hidroxilo.

Además del aceite, en el proceso de epoxidación se usa ácido acético glacial ($> 99,5$ % p/p) para la producción del intermediario percarboxílico, peróxido de hidrogeno (50 % p/p), ácido sulfúrico (98 % p/p) y agua destilada para los procesos de lavado. En la etapa de hidroxilación se usó etilenglicol (98,5 % p/p). Además de esto, se utilizaron reactivos durante la caracterización y el seguimiento cinético de los ensayos, incluidos hidróxido de potasio en isopropanol (0,1 M), isopropanol, tolueno, reactivo de Wijs, cloroformo, ácido clorhídrico, tiosulfato de sodio pentahidratado, yodato de potasio y almidón de papa.

5.2. Producción de aceite epoxidado a escala de laboratorio

El estudio de la epoxidación del aceite de palma alto oleico se abordó desde la optimización experimental; se buscaba ajustar las condiciones de operación para obtener el máximo índice de oxirano posible. La optimización se realizó por implementación del algoritmo simplex, que se describe en el Anexo B. Las condiciones de reacción para iniciar la exploración experimental y los intervalos de las diferentes variables del proceso se definieron con base en las propiedades del aceite reportadas en la Tabla 5.1. Las variables de estudio durante la experimentación fueron temperatura, relación molar de peróxido de hidrógeno a insaturaciones del aceite (H_2O_2/AP), relación molar ácido acético a aceite de palma (AA/AP), concentración de catalizador (% p/p H_2SO_4 / aceite de palma) y tiempo de reacción. Para la definición de las relaciones molares se tiene en cuenta el número de insaturaciones presentes en el aceite y que la relación estequiométrica entre insaturaciones y H_2O_2 sea equimolar. La reacción de epoxidación se efectúa con ácido acético como intermedio, ya que con este se reportan los mejores resultados respecto del contenido de oxígeno oxirano en el aceite epoxidado final. Además, el ácido acético tiene un amplio uso industrial,

es menos peligroso y menos corrosivo que otros ácidos orgánicos que también se han usado en el proceso. Estas características facilitarán la implementación del proceso en la escala industrial.

5.2.1 Condiciones iniciales de la experimentación

La determinación de los valores iniciales e intervalos de las variables que se utilizarán en la exploración del proceso de epoxidación se definieron con base en un modelo cinético recientemente establecido para la epoxidación de aceite de cocina usado. Este modelo fue desarrollado por los investigadores y autores de este trabajo, y se basa en el mecanismo de generación de ácido peracético *in situ*, contemplando los parámetros de transferencia de masa asociados al sistema bifásico de la reacción. Adicionalmente, el modelo contempla las reacciones de descomposición del anillo oxirano. Algunos de los perfiles del contenido de oxígeno oxirano estimados con este modelo se muestran en la Figura 5.1.

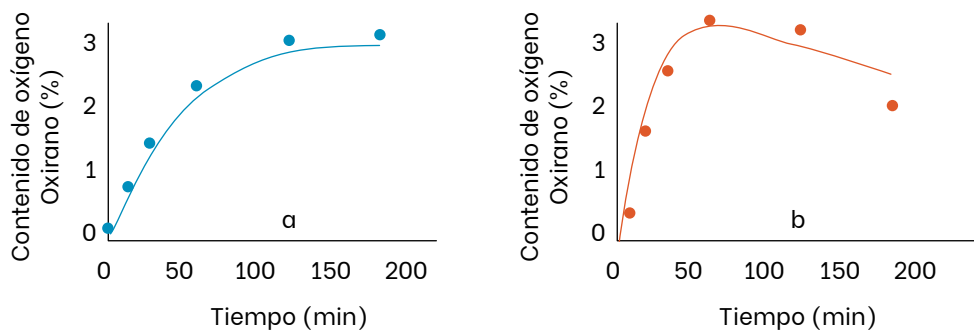


Figura 5.1. Evolución del contenido de oxígeno oxirano durante la epoxidación de aceite de cocina usado. a) $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, exceso molar de H_2O_2 de 45 %. b) $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, exceso molar de H_2O_2 de 35 %. Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas a la predicción del modelo cinético

Con base en el modelo cinético, se hizo una estimación preliminar de las condiciones requeridas para la epoxidación. La optimización matemática del modelo cinético permitió identificar las siguientes condiciones: tiempo de reacción: 150 minutos, temperatura: $69\text{ }^{\circ}\text{C}$, exceso molar de peróxido: 46 %. Es importante enfatizar que dichos valores solo son estimaciones preliminares, debido a que las características del aceite de

palma alto oleico son diferentes a las del aceite de cocina usado que se empleó en la construcción del modelo. Sin embargo, estos valores se consideran adecuados como primera aproximación para desarrollar la metodología experimental. Teniendo en cuenta los valores del punto óptimo estimado y la información reportada en la literatura para la epoxidación de aceites vegetales, la cual se describió en el Capítulo 4 (Tabla 4.4), se determinaron las condiciones de partida para el estudio de epoxidación del aceite de palma alto oleico. Dichos valores se resumen en la Tabla 5.2. Con base en estos, se identifican las condiciones iniciales para la optimización por el algoritmo simplex. Las condiciones iniciales del algoritmo experimental de optimización del proceso de epoxidación del aceite alto oleico se reportan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.2. Variables estudiadas, rangos y condiciones de partida para la reacción de epoxidación del aceite alto oleico y la construcción de método simplex

Condiciones de operación	Intervalo	Valor inicial	Tamaño del paso
Temperatura	55-70	55	10
Exceso de H ₂ O ₂ respecto del estequiométrico	1:1-10:1	1,5	1
Relación AA / AP (% p/p)	2-10	2	0,5
Catalizador (% en peso)	1-5	2	1
Tiempo reacción (h)	1-6	2,5	2

Tabla 5.3. Condiciones iniciales para la reacción de epoxidación del aceite de palma alto oleico a partir del algoritmo simplex

Ensayo	Temperatura (°C)	Exceso de H ₂ O ₂ respecto del estequiométrico	Relación AA/AP (% p/p)	Catalizador (% p/p)	Tiempo (h)
1	55	1,5	2	1,8	2,5
2	64	1,7	2,1	2,0	2,9
3	57	2,4	2,1	2,0	2,9
4	57	1,7	2,5	2,0	2,9
5	57	1,7	2,1	2,9	2,9
6	57	1,7	2,1	2,0	3,4

Para hacer el seguimiento de la reacción es necesario definir una variable de respuesta. En este caso se utilizó la productividad como variable de respuesta durante la reacción de epoxidación. Esta se calcula como el producto de la conversión y la selectividad. Una alta productividad garantiza que el aceite se ha transformado en epóxido y que se minimizan los productos colaterales generados por la apertura del anillo oxirano. La conversión porcentual se calcula según la ecuación 5.3, y corresponde al cambio del número de insaturaciones del aceite, el cual se cuantifica por el cambio en el índice de yodo, inicial y final.

$$\text{Conversión} = \frac{IY_o - IY_f}{IY_o} * 100 \quad (5.3)$$

Por su parte, la selectividad porcentual mide la cantidad de insaturaciones que reaccionaron para formar el grupo oxirano, y que no se han degradado por reacciones de apertura de anillo. Esta se calcula con la ecuación 5.4.

$$S_{OO/IY} = \frac{OO_f / PM_{\text{Oxígeno}}}{(IY_o - IY_f) / (100 * PM_{\text{Yodo}})} * 100 \quad (5.4)$$

En esta expresión OO_f , es el oxígeno oxirano al finalizar la reacción IY_o , el índice de yodo inicial e IY_f el índice de yodo al terminar la reacción. El índice de yodo y el índice de oxirano se pueden calcular como se reporta en el Anexo A.

5.2.2 Equipo empleado y procedimiento experimental

Las reacciones de epoxidación se adelantaron en un reactor de vidrio enchaquetado de 100 ml, con tres bocas en la tapa. En esta se instalaron un condensador que opera a reflujo total, un termopozo y un sistema de dosificación con jeringas para la adición controlada de peróxido de hidrógeno. Adicionalmente, la chaqueta del reactor se conectó a un baño que recircula aceite térmico como fluido de calentamiento y es capaz de controlar la temperatura con una precisión de $\pm 0,1$ °C. La agitación se hizo con una placa magnética y una barra de 5 cm de diámetro ajustada a una velocidad de 600 rpm. Una imagen del sistema de reacción se presenta en la Figura 5.2.

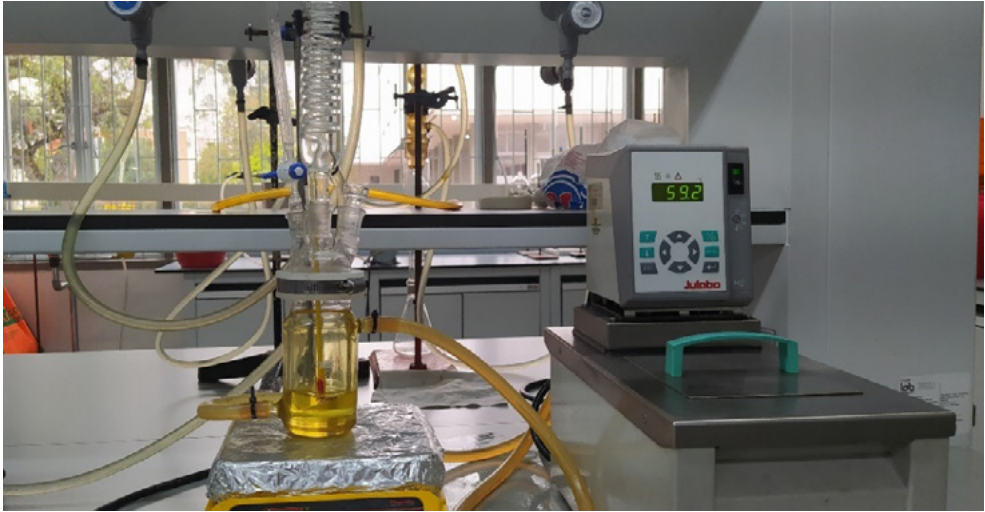


Figura 5.2. Montaje de la reacción empleado en la fase experimental

La reacción de epoxidación se realizó mediante el método del ácido percarboxílico *in situ*, usando ácido acético, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico como catalizador. Para iniciar la reacción, se adicionaron al reactor el aceite y el ácido acético, el baño se ajustó a la temperatura de reacción requerida y la velocidad de agitación se mantuvo constante en 600 rpm. Cuando la mezcla de aceite y ácido acético alcanzó la temperatura de reacción, se adicionó la totalidad del ácido sulfúrico necesaria en cada experimento. En este punto comenzó la adición de peróxido de hidrógeno mediante el dosificador ubicado en la tapa del reactor. La dosificación del peróxido se hizo a una velocidad de 1 ml/min, con el fin de evitar un incremento descontrolado en la temperatura debido a que la reacción es muy exotérmica. Además, a temperatura elevada, el peróxido de hidrógeno se descompone de forma súbita, liberando oxígeno y generando atmósferas inflamables y explosivas.

Al finalizar la reacción se separó la fase oleosa de la fase acuosa, lo que se hace mediante centrifugación a 5.000 rpm durante 5 minutos. La operación de centrifugación se adelantó en caliente, debido a que, cuando el epóxido se enfría, la viscosidad aumenta considerablemente y la separación de fases no es tan eficiente. Con el fin de disminuir la acidez del epóxido, luego de separar la fase acuosa reactiva, se realizaron tres lavados con agua caliente (30-40 °C). El aceite epoxidado se puso en contacto con un volumen igual de agua y se agitó vigorosamente. Posteriormente,

la mezcla se centrifugó a 5.000 rpm durante 5 minutos. Una vez finalizada la centrifugación, se separó la fase oleosa en la cual se encuentra el aceite epoxidado, y se repitió el procedimiento dos veces. Los lavados se hicieron con agua caliente para evitar un aumento de la viscosidad en el tiempo de decantación, así como la formación de emulsiones.

El aceite epoxidado antes de la centrifugación es de color amarillo opaco y de apariencia turbia. Esto se debe a que la fase acuosa aún está dispersa en la fase oleosa. Después de la centrifugación, el aceite epoxidado es de color amarillo claro translucido. La fase acuosa reactiva se debe retirar lo más pronto posible, ya que el contenido de ácidos acético y sulfúrico pueden causar reacciones de descomposición del anillo oxirano. Es de esperar que, en el proceso industrial, tanto el lavado como la separación centrifuga se hagan de forma continua y con cortos tiempos de residencia.

5.2.3 Resultados en la escala de laboratorio

En la Tabla 5.4 se presentan las condiciones de operación evaluadas y los resultados obtenidos con base en las condiciones definidas en la optimización usando el algoritmo simplex, y partiendo de las condiciones iniciales definidas en la Tabla 5.3.

Tabla 5.4. Condiciones y resultados experimentales de la epoxidación en laboratorio

Ensayo	Variable					Resultados				
	Temperatura (°C)	Exceso de H ₂ O ₂ respecto del estequiométrico	Relación AA / AP (%ap/p)	Catalizador (%p/p)	Tiempo (h)	II ₂ final	Oxígeno oxirano	Conversión (%)	Selectividad (%)	Productividad (%)
1	55	1,5	2	1,8	2,5	0	2,30	100	52,3	52,3
2	64,1	1,7	2,1	2	2,9	0	2,44	100	55,6	55,6
3	57,0	2,4	2,1	2	2,9	3,47	1,19	95,2	28,5	27,2

Ensayo	Variable					Resultados				
	Temperatura (°C)	Exceso de H ₂ O ₂ respecto del estequiométrico	Relación AA / AP (%p/p)	Catalizador (%p/p)	Tiempo (h)	II ₂ final	Oxígeno oxirano	Conversión (%)	Selectividad (%)	Productividad (%)
4	57,0	1,7	2,5	2	2,9	3,24	2,53	95,6	60,4	57,7
5	57,0	1,7	2,1	2,9	2,9	0	1,56	100	35,4	35,4
6	57,0	1,7	2,1	2	3,4	13,13	1,72	82,0	47,9	39,3
7	81,9	1,9	3,0	3,1	3,0	1,59	1,24	97,8	28,8	28,1
8	58,1	1,7	2,2	2,1	2,0	21,54	2,79	70,5	90,1	63,4
9	58,3	1,7	2,2	2,0	2,7	7,76	2,49	89,4	63,5	56,8
10	59,9	1,6	2,2	2,0	1,8	9,13	3,01	87,5	78,3	68,5
11	64,0	1,8	2,4	2,2	1,8	7,42	3,05	89,8	77,3	69,4
12	61,9	1,7	2,5	2,1	1,9	8,77	3,21	88,0	83,1	73,1
13	65,0	1,7	2,6	2,2	2,5	7,75	3,35	89,4	88,6	79,2

Como se observa en la Tabla 5.4, la mayor productividad se alcanzó en el ensayo 13, con una conversión cercana al 90 % y un índice de oxirano de 3,35. Los resultados obtenidos coinciden con lo reportado en la literatura sobre epoxidación de aceite de palma utilizando ácido sulfúrico como catalizador [18], [59]. Según los reportes previamente presentados, durante la epoxidación de aceite de palma se alcanzan conversiones entre el 70 % y el 100 %, y selectividades superiores al 80 %.

Una vez identificada la mejor condición de la operación (ensayo 13), se hicieron ensayos de validación siguiendo la formación de aceite epoxidado en el tiempo, mediante la determinación del índice de oxirano. Para esto se realizó una reacción con 100 ml de aceite de palma alto oleico y se tomaron muestras de 10 ml cada media hora. Los resultados se presentan en la Figura 5.3.

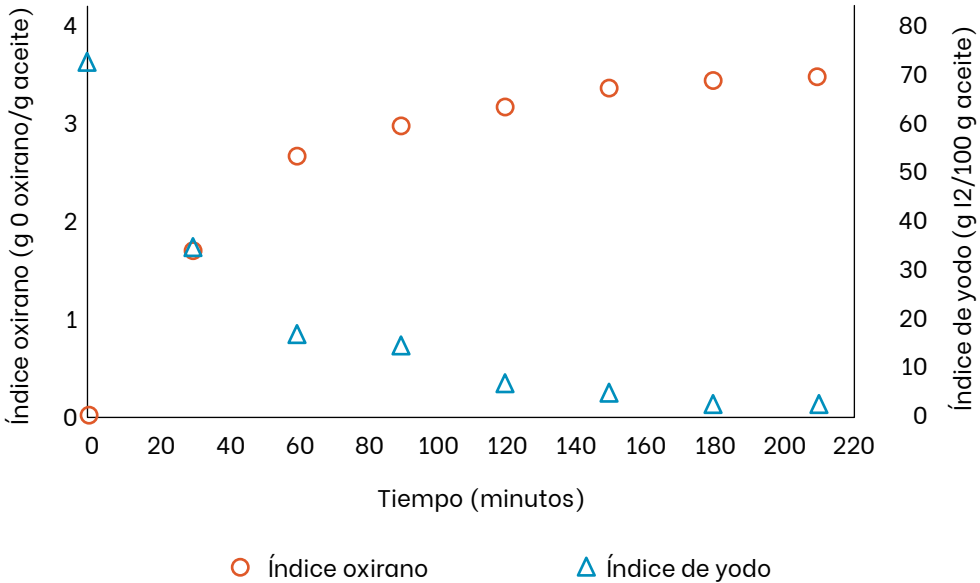


Figura 5.3. Cinética de la epoxidación de aceite de palma alto oleico. T = 65 °C; H₂O₂/AP = 1,7; AA/AP = 2,6; Catalizador (% P/P) = 2,2

La cinética de la Figura 5.3 indica que se puede alcanzar un índice de oxirano y una conversión ligeramente mayor si el aceite se deja reaccionar por más tiempo. En este caso, luego de 180 minutos, se obtiene un índice de oxirano cercano a 3,5 y un índice de yodo de 2,3 g I₂/g aceite. Sin embargo, con más de 180 minutos no se observan cambios apreciables en el índice de oxirano. Este experimento permite verificar una conversión del 96,8 %, lo cual valida los resultados del algoritmo de optimización.

5.3. Producción de aceite epoxidado a escala de banco

Con el fin de validar el proceso de laboratorio en una escala mayor (10 veces mayor), y también para producir el aceite epoxidado requerido para las pruebas de hidroxilación, se hicieron dos ensayos en un reactor de 1 L. En este caso se decidió reproducir las condiciones del ensayo 13, pero considerando el resultado del ensayo cinético, el tiempo de reacción se estableció en 3 horas. El montaje experimental y el procedimiento fueron

similares a los empleados en los experimentos en escala de laboratorio. En primera instancia, se adicionaron el ácido acético y el aceite de palma al reactor, se inició la agitación y se calentó hasta la temperatura de reacción. Una vez la mezcla reaccionante alcanzó la temperatura requerida, se empezó la adición del peróxido más el catalizador, previamente mezclados. En este caso, se empleó un sistema de dosificación por goteo para evitar cualquier aumento súbito en la temperatura.

5.3.1 Primer ensayo en escala de laboratorio (1L)

La dosificación de peróxido se efectuó con una jeringa de 10 mililitros y se adicionó a una velocidad de 5 ml/min. Durante los primeros 10 minutos de reacción se observó un aumento drástico de la temperatura debido al carácter exotérmico de la reacción. Al observar que la temperatura se elevaba y se encontraba en 70-75 °C, se detuvo la adición de peróxido. Sin embargo, la temperatura de la reacción alcanzó los 90 °C. El sistema de reacción duró aproximadamente 5 minutos a dicha temperatura, y luego se enfrió. La adición de peróxido se reanudó cuando la temperatura de la reacción fue inferior a 70 °C. Posteriormente no se volvió a observar un incremento significativo de la temperatura.

Una vez finalizada la reacción, la mezcla reactante se centrifugó a 5.000 rpm durante 5 minutos para separar las fases oleosa y acuosa. Posteriormente se hicieron tres lavados con agua a 40 °C para disminuir la acidez del aceite y retirar el catalizador presente en la fase acuosa. El aceite epoxidado a temperatura ambiente tiene un color blanco y es completamente sólido. La Tabla 5.5 muestra los resultados de la caracterización fisicoquímica del epóxido obtenido.

Tabla 5.5. Propiedades del aceite epoxidado para el primer ensayo a escala de 1L

Propiedad	Unidades	Resultado
Índice de oxirano	g oxígeno oxirano / g aceite	3,41
Índice de yodo	g yodo / g aceite	No detectable
Índice de acidez	mg KOH / g aceite	0,3

5.3.2. Segundo ensayo en escala de laboratorio (1L)

En este caso, la adición de peróxido se hizo con una jeringa de 10 ml a una velocidad de 2,5 ml/min, con el fin de evitar el calentamiento excesivo observado en el ensayo 1. En esta ocasión no se presentó un incremento significativo de la temperatura durante los primeros 20 minutos. Sin embargo, después de 20 minutos de adición, la temperatura de la reacción aumentó súbitamente (cerca de 30 °C), lo que obligó a detener la adición de peróxido. La temperatura de la reacción alcanzó un valor entre 75 °C y 80 °C, pero el sistema se dejó enfriar hasta alcanzar un valor inferior a 70 °C; en este punto se reanudó la adición de peróxido. Después de este primer pico de temperatura la adición de peróxido se efectuó de manera ininterrumpida hasta finalizar su carga, y no se observó incremento de la temperatura por encima de 75 °C.

Una vez finalizada la reacción, la mezcla reactante se centrifugó a 5.000 rpm durante 5 minutos para separar las fases oleosa y acuosa. A continuación, se hicieron tres lavados con agua a 40 °C con el fin de disminuir la acidez del aceite y retirar el catalizador presente en la fase acuosa. En la Tabla 5.6 se muestran los resultados de la caracterización del aceite epoxidado obtenido.

Tabla 5.6. Propiedades aceite epoxidado para el segundo ensayo a escala de 1L

Propiedad	Unidades	Resultado
Índice de oxirano	g oxígeno oxirano / g aceite	3,37
Índice de yodo	g yodo / g aceite	2,3
Índice de acidez	mg KOH / g aceite	0,32

5.4. Reacción de hidroxilación de aceite de palma alto oleico epoxidado

La etapa de hidroxilación ocurre por reacción del aceite epoxidado con un poliol. La naturaleza del poliol puede ser muy diversa, pero el más utilizado para la obtención de polioles útiles en la producción de poliuretano es el etilenglicol. Este glicol es líquido a diferencia de algunos eritritoles y sacáridos sólidos, y tiene una baja viscosidad en comparación con otros agentes líquidos, tales como propilenglicol, glicerol y poliglicoles [74], [78], [79], [80], [81]. Teniendo en cuenta los reportes en la literatura respecto a la hidroxilación de aceite epoxidado de soya, presentados en la Tabla 5.7, se determinaron las condiciones iniciales para el proceso de producción del poliol. Como en la epoxidación, se utilizó el algoritmo simplex con el fin de establecer las mejores condiciones de operación. Las variables seleccionadas para efectuar el estudio fueron temperatura, relación molar etilenglicol a moles de oxígeno oxirano (EPO/Et-glicol) y concentración de catalizador (% p/p H₂SO₄/aceite epoxidado de palma).

Tabla 5.7. Condiciones de alcoholisis de aceite de soya epoxidado

Catalizador	Relación molar alcohol a aceite de soya epoxidado	T (°C)	Tiempo (h)	Número de hidroxilo (mg KOH/g)	Ref.
Ácido sulfúrico (2 % p/p)	Etanol (4:1)	70	3	120	[78]
	Etilenglicol (8:1)	80	1,7	331	
Ácido tetrafluorobórico (1 % p/p)	Metanol (11:1)	60	1	180	[79]
	1,2 etanodiol (11:1)	95	2	253	
	1,2 propanodiol (11:1)	95	2	289	
Ácido tetrafluorobórico	Metanol (5:1)	50	1	199	[74]
Ácido tetrafluorobórico (0,2 % p/p)	Metanol	65	2	174	[80]
	Glicol	98	2	226	
	Propanodiol	98	2	237	
Amberlyst 15 (2 % p/p)	Alcohol butílico (1:2)	100	15	-	[81]
	Alcohol butílico (1:3)	100	15	-	
	Alcohol isoamílico (1:2)	110	17	-	
	2-etil hexanol (1:2)	120	24	-	

5.4.1 Producción de polioliol a escala de laboratorio

La determinación de los valores iniciales y de los intervalos de las variables que se utilizarán en la exploración del proceso de hidroxilación-epoxidación se hizo con base en los reportes de la Tabla 5.7. En particular, se tuvieron en cuenta los estudios efectuados con catalizadores homogéneos. Los valores e intervalos definidos para la realización de los ensayos se resumen en la Tabla 5.8. Al ser un sistema reactivo sin reacciones competitivas, no se seleccionó la temperatura como una variable de optimización. Igualmente, se definió hacer todos los ensayos en un tiempo de 3 horas.

Tabla 5.8. Variables estudiadas, intervalos y condiciones de partida para la reacción de hidroxilación

Condiciones de operación	Intervalo	Valor inicial	Tamaño del paso
Temperatura (°C)	80-100	80	10
Relación molar aceite epoxidado a glicol	1:1-1:6	1:2	1:2
Catalizador (% peso)	0 % - 2 %	1 %	1 %

5.4.1.1 Equipo empleado y procedimiento experimental

Se empleó el mismo sistema de reacción utilizado durante la epoxidación. Para comenzar la reacción se adicionó al reactor la cantidad requerida de aceite epoxidado y se ajustó la temperatura del baño de recirculación a la requerida en cada ensayo. Se hizo la reacción de hidroxilación cargando el aceite de palma alto oleico previamente epoxidado, el cual se calentó hasta la temperatura deseada. En paralelo, el etilenglicol y el ácido sulfúrico se mezclaron en un recipiente aparte, y, una vez el aceite epoxidado alcanzó la temperatura deseada, se añadió al reactor la mezcla de etilenglicol-ácido sulfúrico y se dio inicio al proceso.

Al finalizar la reacción se separó la fase oleosa de la fase acuosa, lo que se hizo mediante centrifugación a 5.000 rpm, durante 5 minutos.

Esta operación de centrifugación se realizó en caliente debido a que el polirol aumenta considerablemente su viscosidad cuando se enfría. Adicionalmente, se requiere eliminar la acidez residual por lo que se hacen lavados con agua (35-40 °C). Este lavado se realiza adicionando el doble de volumen de agua respecto al del polirol. La mezcla se agita vigorosamente, después se centrifuga a 5.000 rpm por 5 minutos y finalmente se separa la fase acuosa de la oleosa por decantación. Este procedimiento se efectúa tres veces. De esta manera, el polirol queda con una acidez residual muy baja.

5.4.1.2 Resultados

La Tabla 5.9 muestra los resultados obtenidos para cada ensayo realizado. Para el cálculo de la conversión se tomó un índice de oxirano inicial de 3,4 (g oxígeno oxirano / g aceite), que corresponde a la caracterización del epóxido obtenido en el ensayo banco/piloto. El rendimiento de la reacción se calculó de acuerdo con el número de hidroxilo máximo teórico que puede obtenerse a partir de un aceite epoxidado de 3,4 g oxígeno oxirano / g aceite. Para este caso, el número teórico máximo de índice de hidroxilo que se puede obtener es de 209 mg KOH/g aceite. El rendimiento se calcula con la ecuación 5.5.

$$\text{Rendimiento} = \frac{IOH_{\text{medido}}}{IOH_{\text{teórico}}} * 100$$

5.5

Tabla 5.9. Condiciones y resultados experimentales durante la hidroxilación de aceite de palma epoxidado con etilenglicol

Ensayo	Condiciones de operación			Resultados			
	Temperatura (°C)	Catalizador (% p/p)	Relación molar etilenglicol/EPO	Oxígeno oxirano final	Valor de hidroxilo (mg KOH/g)	Conversión %	Rendimiento %
1	80	1,0	2,0	0,13	192,8	96	92,3
2	89,4	1,2	2,5	0,06	188,5	98	90,2

Ensayo	Condiciones de operación			Resultados			
	Temperatura (°C)	Catalizador (% p/p)	Relación molar etilenglicol/EPO	Oxígeno oxirano final	Valor de hidroxilo (mg KOH/g)	Conversión %	Rendimiento %
3	82,4	1,9	2,5	0,12	202,1	96	96,7
4	82,4	1,2	3,9	0,17	206,1	95	98,6
5	84,7	1,5	2,9	0,18	202,6	95	96,9
6	83,1	1,5	3,1	0,15	203,5	96	97,4

Como se observa en la Tabla 5.9, en todos los ensayos realizados se presentó una conversión superior al 95 %. Adicionalmente, a medida que aumenta la relación molar de etilenglicol a aceite epoxidado, se incrementa el número de hidroxilo final. Esto se debe a que hay más grupos hidroxilo disponibles para la reacción y a que este exceso ayuda a inhibir las reacciones colaterales [74], [78], [79], [80], [81]. Dichas reacciones colaterales se pueden dar por la apertura del anillo oxirano con el agua o el ácido acético residuales de la etapa de epoxidación. Esto pone de manifiesto la importancia de efectuar un buen lavado del producto epoxidado y de garantizar un bajo contenido de humedad. Es posible que esto último requiera un proceso de secado al vacío o la adición de un agente desecante (NaSO_4 o NaCl).

Las condiciones de reacción del ensayo 4 se utilizaron para hacer un ensayo de cinética de formación de poliols. Para esto se desarrolló una reacción con 200 ml de aceite de epoxidado y se tomaron muestras de 10 ml cada media hora. Cada muestra se centrifugó a 5.000 rpm durante 5 minutos y se lavó tres veces con agua, a una temperatura de entre 35 °C y 40 °C, a fin de reducir su acidez. A continuación, se midieron el índice de oxirano y el índice de hidroxilo. La cinética resultante de este ensayo se muestra en la Figura 5.4. Como puede observarse, se alcanza una conversión completa en 2,5 h de reacción. Esto indica que no es necesario un tiempo más prolongado, y que este debe reducirse para limitar la posibilidad de degradación térmica del producto.

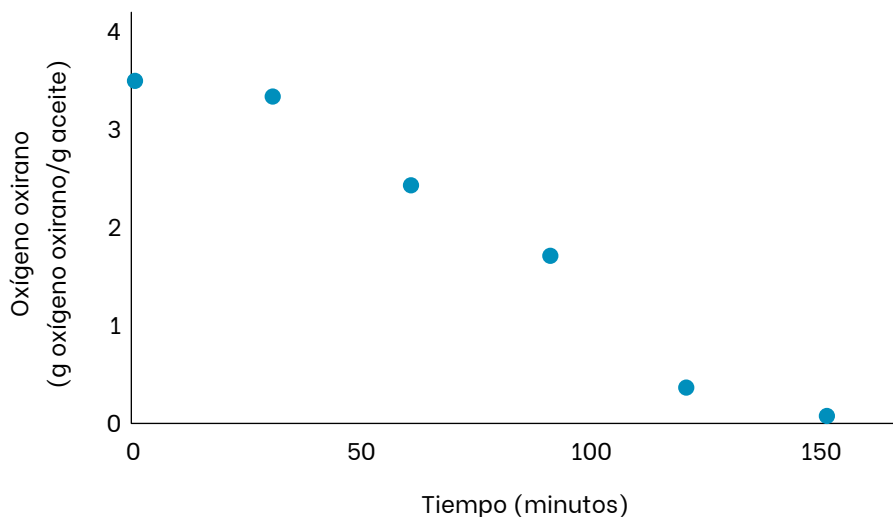


Figura 5.4. Cinética de la reacción de hidroxilación del aceite de palma alto oleico epoxidado (EPO) con etilenglicol. Temperatura: 82,4 °C; catalizador: 1.2 % p/p; etilenglicol/EPO mol:mol: 3.9

5.4.2 Producción de polioles en la escala de banco

Con el fin de producir polioles a partir de aceite de palma alto oleico epoxidado, se hicieron dos ensayos en un reactor de 1 L. En primera instancia se requirió la producción del aceite epoxidado, para lo cual se reprodujeron las condiciones del ensayo 13 de la Tabla 5.4. El procedimiento experimental fue el mismo que se describió para los ensayos a escala banco durante la epoxidación (Sección 5.3).

Una vez purificado, el aceite epoxidado se transfirió al reactor de un 1 litro y se dejó calentar hasta la temperatura deseada. En este caso, se reprodujeron las condiciones del ensayo 4 de hidroxilación (Tabla 5.9) y se dejó reaccionar durante dos horas y media. El montaje utilizado fue el mismo descrito en la Figura 5.5. Una vez finalizada la reacción, se centrifugó el producto a 5.000 rpm durante 5 minutos para separar las fases. Finalmente, el polirol se lavó tres veces con agua entre 35 °C y 40 °C. El producto obtenido en estas condiciones presentó un valor de hidroxilo de 204,3 mg KOH/g, una acidez de 0,25 mg KOH/g y una humedad inferior al 0,5 % (p/p). El producto es un líquido amarillo, opaco, viscoso y

fluido a temperatura ambiente. Los resultados de la caracterización físico-química se presentan en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Propiedades del polioliol obtenido a partir del aceite de palma alto oleico

Propiedad	Unidades	Resultado
Oxígeno de oxirano	g oxígeno oxirano / g aceite	0,03
Índice de yodo	g yodo / g aceite	No detectable
Índice de acidez	mg KOH / g aceite	0,3
Valor de hidroxilo	mg KOH/ g	204,3
Humedad	% p/p	0,2

5.4.3 Producción de espumas flexibles con polioliol de aceite de palma

El polioliol obtenido durante el ensayo a escala banco se utilizó para hacer pruebas en la fabricación de espumas. Se escogió la fabricación de espumas de poliuretano porque es el mercado que se busca explorar para el uso de polioliolios grasos. Los ensayos se efectuaron en las instalaciones de la fábrica Espumlátex, en Bogotá, y estos se desarrollaron con base en formulaciones tradicionalmente utilizadas por la empresa. Se hicieron distintos ensayos para la fabricación de espumas flexibles con el polioliol producido; para ello, se modificó la formulación base de espumas flexibles y se adicionó el polioliol de palma. Se escogió una espuma flexible, ya que el número de hidroxilo del polioliol graso es de aproximadamente 200 mg KOH/g. Para la formulación de espumas flexibles se requieren números preferiblemente en el intervalo de 20 a 200 mg KOH/g.

En la Figura 5.5 se pueden observar las espumas de poliuretano fabricadas con un contenido del 5 % (p/p) y el 9 % (p/p) del polioliol de aceite de palma alto oleico. Este contenido fue definido por el formulador de acuerdo con la experiencia en el uso de polioliolios grasos.

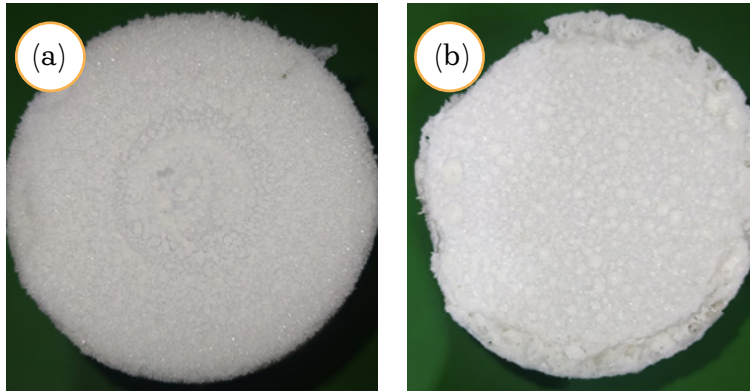


Figura 5.5. Espumas flexibles fabricadas con poliols de palma: (a) adición del 5 % en masa de polirol de palma, (b) adición del 9 % en masa de polirol de palma

Como se observa en la Figura 5.5, se pueden producir espumas flexibles con poliols de palma que generan matrices consistentes y no pierden su forma con el tiempo. Pese a que la adición en masa de polirol graso fue menor al 10 %, las propiedades cambiaron con respecto al poliuretano obtenido con la formulación base. Las propiedades de las espumas que más cambiaron fueron el tamaño de celda y la dureza de la espuma. Para el caso de los poliols grasos, el tamaño de celda (dimensión del poro) fue mayor que el esperado, lo cual no es muy deseable ya que la espuma pierde consistencia. Respecto de la dureza de las espumas, estas fueron más blandas en el caso de los poliols grasos. Sin embargo, pese a que las propiedades de las espumas obtenidas a partir de poliols grasos difieren de las conseguidas con las formulaciones base, las espumas se produjeron sin mayores inconvenientes. Esto genera una oportunidad para comenzar un estudio en el que se optimice la formulación de mezclas, incluido el polirol de palma, ya que estas brindan propiedades deseables como dureza, consistencia o tamaño de poro específicos. En este caso se debe evaluar la sustitución parcial o total de poliols petroquímicos en la formulación de espumas flexibles o semirrígidas.

5.4.4 Análisis económico preliminar

Con el fin de obtener una primera aproximación de la viabilidad económica de un proceso de producción industrial de poliols a partir del

aceite de palma alto oleico, se hizo un análisis de caja negra con base en los balances de masa experimentales. En este caso se tomó como base de cálculo una tonelada de aceite de palma alto oleico. Las Figuras 5.6, 5.7 y 5.8 muestran los resultados del balance de masa de cada una de las etapas del proceso, incluidos epoxidación, lavado de epóxido e hidroxilación, respectivamente. Los cálculos para las materias primas empleadas se efectuaron según las condiciones óptimas encontradas en cada etapa de reacción (epoxidación e hidroxilación), además de los rendimientos y la conversión para los productos verificados experimentalmente.

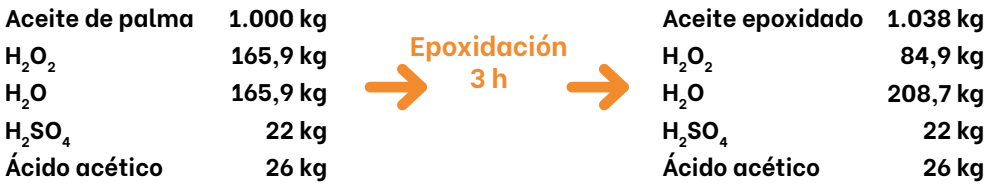


Figura 5.6. Diagrama de bloques simplificado de la reacción de epoxidación



Figura 5.7. Diagrama de bloques simplificado etapa de lavado del aceite epoxidado

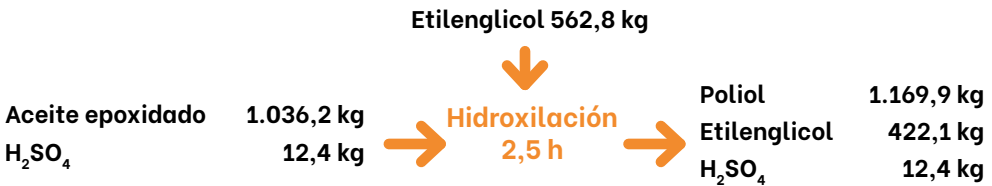


Figura 5.8. Diagrama de bloques simplificado de la reacción de hidroxilación

Una vez efectuado el balance de masa de las diferentes etapas en el proceso de producción de polioles se puede determinar el costo asociado a cada corriente del proceso y es posible calcular el margen de ganancia asociado a cada etapa. El costo de aceite epoxidado y del polirol se tomaron con base en los precios de epóxidos y polioles derivados de aceites comerciales. Por ejemplo, el precio de aceite epoxidado oscila entre 1.800 y 4.000 USD/tonelada y el del polirol está entre 4.000 y 8.000 USD/tonelada. En un cálculo conservador, se tomó el límite inferior del intervalo de precios del mercado para cada producto.

Los balances de masa presentados anteriormente se hicieron sin tener en cuenta posibles pérdidas de producto debido a los lavados, los residuos en las tuberías o tanques u otro tipo de merma relacionado con el proceso o la configuración de la planta de producción. Por lo tanto, para la evaluación económica, se supuso que no hay recuperación de materias primas no utilizadas y que el proceso tiene una eficiencia de recuperación del 95 %. Igualmente se supuso que los costos de operación y capital son típicos de un *commodity* (materia prima) (alrededor del 10 % del precio de venta). Los resultados de este análisis económico preliminar, para las etapas de epoxidación y de hidroxilación, se muestran en las Tablas 5.11 y 5.12, respectivamente.

Tabla 5.11. Balance económico de reacción epoxidación a 62 °C

Componente	Entrada (kg)	Salida (kg)	USD	Costo (USD)	Ingreso (USD)
Aceite de palma refinado	1.000	0	1.326	1.326	0
Peróxido de hidrógeno (50 %)	332	294	600	199	0
Ácido sulfúrico	22	22	300	6,6	0
Ácido acético	26	26	600	15,6	0
Aceite epoxidado	0	1.036	1.800	0	1.865
Margen (USD/t)	137				

Tabla 5.12. Balance económico de reacción hidroxilación a 90 °C

Componente	Entrada (kg)	Salida (kg)	USD	Costo (USD)	Ingreso (USD)
Aceite epoxidado	1.036	0	1.800	1.865	0
Etilenglicol	563	422	650	366	0
Ácido sulfúrico	12,4	12,4	300	3,7	0
Poliol	0	1.170	4.000	0	4.679
Margen (USD/t)	2.045				

Como se puede observar en la Tabla 5.11, el margen de ganancias para el proceso de epoxidación es de 137 USD/tonelada. Este valor es apreciable si se tiene en cuenta que es mayor al obtenido en la producción de biodiésel (el promedio en la última década es alrededor de 120 USD/t [95]), ya que no se genera pérdida de peso en el producto final. Esto se explica por la simplicidad del proceso y por el uso de materias primas tipo *commodity*. Adicionalmente, la Tabla 5.12 muestra que el margen de ganancia para el proceso completo (epoxidación e hidroxilación) es de 2.045 USD/tonelada. Este valor es mucho más alto que el de epoxidación debido al mayor valor agregado de los poliolios. Este proceso representa una oportunidad que merece una evaluación técnico-económica más detallada.

Es importante recalcar que los márgenes fueron calculados sin considerar la recuperación de materias primas que no reaccionaron (ácido acético, peróxido de hidrógeno, etilenglicol). Sin embargo, en los procesos industriales esta recuperación se puede llevar a cabo, lo que podría aumentar el margen de ganancias, tanto del proceso de epoxidación como del proceso global. Se sugiere estudiar los procesos de separación y purificación de los productos obtenidos y la recuperación de reactivos no usados. Igualmente, un estudio posterior debe abordar la generación de formulaciones comerciales con mayor contenido de polioliol biobasado. Estos dos elementos ayudarán a definir con más claridad la viabilidad técnica y económica de la producción de epóxidos y poliolios a partir del aceite de palma alto oleico.

Acrónimos, símbolos y abreviaturas



AA	Ácido acético
AF	Ácido fórmico
AN	Ácido nítrico
AP	Aceite de palma
APHA	Escala de color platino-cobalto
AS	Ácido sulfúrico
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
<i>b</i>	Número de insaturaciones promedio por molécula de aceite
CaCO ₃	Carbonato de calcio

C16:0	Cadena de ácido palmítico
C18:0	Cadena de ácido esteárico
C18:1	Cadena de ácido oleico
C18:2	Cadena de ácido linoleico
C18:3	Cadena de ácido linolénico
CC	Cadena corta
CL	Cadena larga
COOH	Grupo carboxilo
DEG	Dietilenglicol
DIAN	Dirección de Impuestos y Aduanas Nacionales
EG	Etilenglicol
EPO	Aceite de palma epoxidado
<i>EW</i>	Peso equivalente
<i>f</i>	Funcionalidad de un poliol
FAME	Éster metílico de ácido graso
FOB	Precio en puerto de origen (<i>free on board</i>)
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
GLI	Glicerol
GPC	Cromatografía de permeación en gel
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HDI	Diisocianato de 1,6-hexametileno
IS	Índice de saponificación
ISO	Organización Internacional de Normalización
I ₂	Yodo
<i>IY</i>	Índice de yodo del aceite vegetal
<i>IY₀</i>	Índice de yodo inicial
<i>IY_f</i>	Índice de yodo final

KOH	Hidróxido de potasio
MPOB	Consejo de Aceite de Palma de Malasia (Malaysian Palm Oil Board)
M_w	Peso molecular promedio
MWD	Distribución de peso molecular
n	Número de grupos saponificables en triglicéridos
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NaSO ₄	Sulfato de sodio
NCOO-R	Grupo uretano
NHR	Grupo amino
NIPU	Poliuretano sin isocianato
NIR	Infrarrojo cercano
NOP	Polioles de aceite vegetal (<i>nutural oil polyol</i>)
OE	Óxido de etileno
OH	Grupo hidroxilo
OxG	Híbrido del cruce de <i>Elaeis guineensis</i> y <i>Elaeis oleifera</i>
OH#	Valor de hidroxilo
%OH	Porcentaje de hidroxilo
OO _f	Contenido de oxígeno oxirano final
OO _t	Contenido de oxígeno oxirano teórico o máximo
OP	Óxido de propileno
OsO ₄	Tetra-óxido de osmio
PG	1,2-propanodiol
PM _{Yodo}	Peso molecular del átomo de yodo
PM _{Oxígeno}	Peso molecular del átomo de oxígeno
PM _{Promedio}	Peso molecular medio del triglicérido
p/p	Concentración en peso

PU	Poliuretano
PVC	Policloruro de vinilo
R'-NCO	Grupo isociano
rpm	Revoluciones por minuto
SH	Grupo tiol
SIEX	Sistema Estadístico de Comercio Exterior
$S_{00/1Y}$	Selectividad de la reacción de epoxidación
T	Temperatura
T_a	Temperatura ambiente
TDI	Diisocianato de tolueno
TMP	Trimetilolpropano
USDA	Departamento de Agricultura de los Estados Unidos
UV	Ultravioleta
v/v	Concentración en volumen
WTI	Petróleo crudo de referencia (<i>west Texas intermediate</i>)
x_i	Fracción molar del componente i
X_{1Y}	Conversión por índice de yodo
Y_{00}	Rendimiento a la formación de grupo oxirano
μ	Viscosidad dinámica

Anexos



Anexo A. Metodologías de caracterización

Índice de yodo

La determinación de las insaturaciones presentes en el aceite se efectúa por titulación yodométrica por retroceso, de acuerdo con la norma ISO 3961 [96]. La metodología se presenta a continuación.

El grado de insaturación se determina haciendo reaccionar la muestra de aceite con reactivo de Wijs de concentración 0,2 N. El exceso de

reactivo de Wijs reacciona con yoduro de potasio, y esto produce yodo molecular (I_2). Este yodo molecular se valora con tiosulfato de sodio 0,06 N. Se utiliza almidón al 1 % como indicador.

$$IY = \frac{(V_1 - V_2) * C * 12,69}{m}$$

A.1

Aquí V_1 y V_2 son el volumen de tiosulfato en el blanco (ml) y el volumen de tiosulfato luego de hacer la titulación, respectivamente. C es la concentración de tiosulfato de sodio (M) y m es la masa de la muestra (g). Este valor se reporta en g de $I_2/100$ g de aceite. La Figura A1 muestra el procedimiento utilizado para medir el índice de yodo de aceite de palma y de aceite epoxidado.

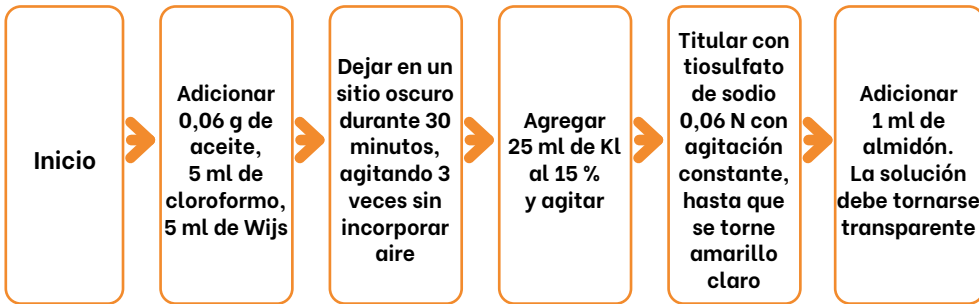


Figura A1. Procedimiento de medición del índice de yodo

Para determinar el volumen del blanco se ejecuta un procedimiento similar al anteriormente descrito. La única diferencia es que el primer paso se cambia por: Adicionar 5 ml de cloroformo y 5 ml de Wijs.

Estandarización

La estandarización del tiosulfato de sodio se hace con yodato potásico con exceso de ioduros; se utiliza como indicador una solución de almidón al 1 %. Este procedimiento se desarrolla como se muestra en la Figura A2.

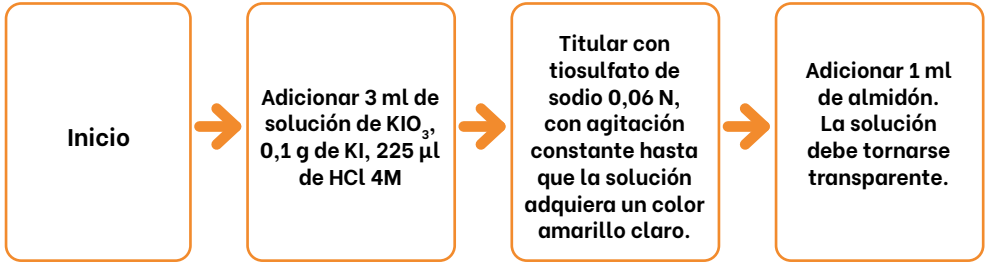


Figura A2. Procedimiento de estandarización de tiosulfato

Preparación de reactivos

Yoduro de potasio (10 %)

Para preparar 100 g de solución, se deben pesar 10 g de yoduro de potasio (KI) y 90 g de agua.

Almidón al 1 %

Para preparar 50 ml de solución de almidón, se deben medir 45 ml de agua destilada y calentar hasta ebullición y agregar 0,5 g de almidón previamente disueltos en 5 ml de agua destilada lentamente y con agitación constante. Se debe formar emulsión. De no ser así, es preciso repetir la solución. Es necesario preparar a diario y utilizar cuando esté fría.

Yoduro de potasio 0,013 N

Esta es la solución para estandarizar el tiosulfato de sodio. Se preparan 25 ml pesando 0,07 g de yodato de potasio (KIO_3) y completando con agua destilada en un valor aforado de 25 ml.

Tiosulfato de sodio 0,06 N

Para preparar 500 ml de solución de tiosulfato de sodio, se pesan 7,5 g de tiosulfato de sodio y 0,5 g de carbonato de sodio, a fin de preservar la solución durante un mes aproximadamente. Posteriormente, se lleva a un balón aforado de 500 ml y se afora con agua destilada.

Índice de acidez

La determinación del índice de acidez se efectúa con base en la norma ISO 660 [97]. Los ácidos grasos libres se determinan por neutralización utilizando fenolftaleína como indicador.

$$IA = \frac{(V_1 - V_2) * C * 56,1}{m} \quad \text{A.2}$$

Aquí C es la concentración de NaOH (M); V1, el volumen de NaOH en la muestra; V2, el volumen de NaOH del blanco y m la masa de la muestra (g). Este valor se reporta en mg de KOH/g aceite. El procedimiento empleado en la medición del índice de acidez para aceite de palma y aceite epoxidado se muestra en la Figura A3.



Figura A3. Procedimiento de determinación de índice de acidez

Para el volumen del blanco se lleva a cabo un procedimiento igual al anteriormente descrito sin adicionar muestra.

Estandarización

La estandarización se ejecuta con biftalato de potasio utilizando fenolftaleína como indicador. El procedimiento empleado se muestra en la Figura A4.

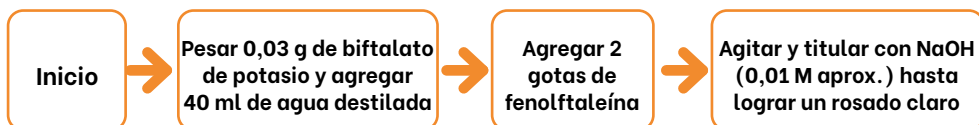


Figura A4. Procedimiento de estandarización de NaOH

Preparación de reactivos

Hidróxido de sodio 0,1 M

Para preparar 500 ml de NaOH se pesan 20 g de hidróxido de sodio. Estos se disuelven en agua y luego se adicionan a un balón aforado de 500 ml y se afora con agua destilada.

Índice de oxígeno oxirano

La determinación de la cantidad de anillo oxirano formado se hace por titulación ácido-base por retroceso, conforme a la norma NTC 2366 [98] y se reporta como índice de oxirano (IO). El procedimiento se enuncia a continuación.

El oxígeno oxirano se establece por valoración por retroceso, es decir, por la neutralización del ácido clorhídrico que no reacciona en la apertura del anillo, y se utiliza fenolftaleína como indicador.

$$IO = \frac{(V_2 - V_1) * C * 1,6}{m}$$

A.3

Aquí C es la concentración de NaOH (M); V_1 el volumen de NaOH en la muestra restando la cantidad necesaria para neutralizar, para lo cual es necesario determinar el valor ácido previamente; V_2 el volumen de NaOH en el blanco (ml) y m la masa de la muestra en gramos. Este valor se reporta en g de oxígeno oxirano/g aceite. En la Figura A5 se muestra el procedimiento seguido para determinar el índice de oxirano.

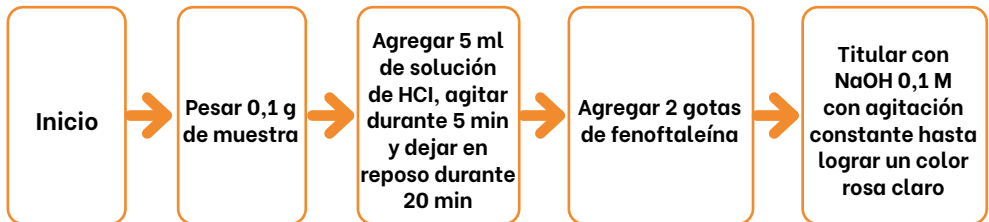


Figura A5. Procedimiento de medición de oxígeno oxirano

Para determinar el volumen blanco, se repite el procedimiento anterior con excepción de que no se agrega muestra.

Estandarización

Se efectúa con biftalato de potasio utilizando fenolftaleína como indicador.

Preparación de reactivos

Hidróxido de sodio 0,1 M

Para preparar 500 ml de NaOH se pesan 2 g de hidróxido de sodio. Estos se disuelven en agua y posteriormente se adicionan a un balón aforado de 500 ml, y se afora con agua destilada.

HCl

Para preparar 500 ml se miden 7 ml de HCl concentrado (37 %) y se adicionan a un balón aforado de 500ml, y se afora con isopropanol.

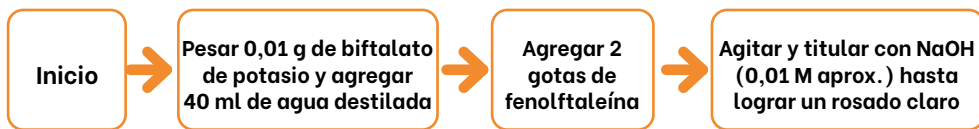


Figura A6. Procedimiento de estandarización de NaOH

Valor de hidroxilo

La determinación de los grupos hidroxilo presentes en la molécula se lleva a cabo por titulación ácido-base por retroceso, conforme a la norma ASTM D4274 [82], y se reporta como valor de hidroxilo (#OH) en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de aceite (mg KOH/g aceite). El procedimiento se enuncia a continuación.

El contenido de hidroxilos se establece por valoración por retroceso, es decir, por la neutralización del anhídrido acético que no reacciona con los grupos hidroxilo, y se utiliza fenolftaleína como indicador.

$$\#OH = \frac{(V_2 - V_1) * C * 56,1}{m}$$

A.4

Aquí C es la concentración de NaOH (M); V_1 el volumen de NaOH en la muestra restando la cantidad necesaria para neutralizar, para lo cual es necesario determinar el valor ácido previamente; V_2 el volumen de NaOH en el blanco (ml) y m la masa de la muestra en gramos. Este valor se reporta en mg de KOH/g aceite. En la Figura A7 se muestra el procedimiento seguido para determinar el índice de hidroxilo.

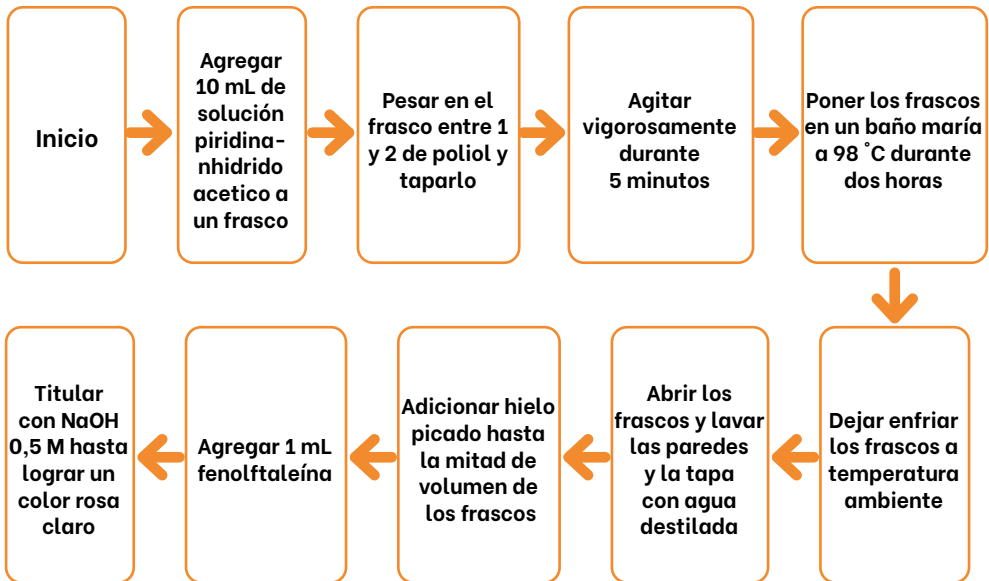


Figura A7. Procedimiento de medición de índice de hidroxilo

Para determinar el volumen blanco, se repite el procedimiento anterior, con excepción de que no se agrega muestra.

Estandarización

Se hace con biftalato de potasio utilizando fenolftaleína como indicador.

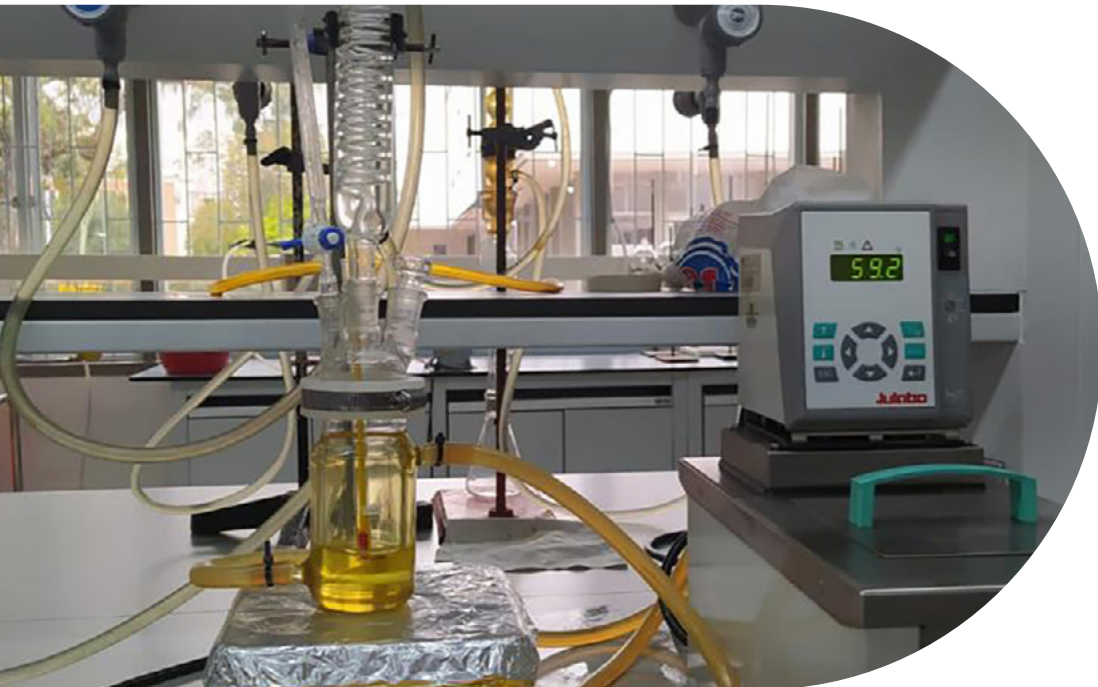
Preparación de reactivos

Hidróxido de sodio 0,5 M

Para preparar 500 ml de NaOH se pesan 10 g de hidróxido de sodio. Estos se disuelven en agua y después se adicionan a un balón aforado de 500 ml, y se afora con agua destilada.

Solución piridina-anhídrido acético

En un frasco ámbar se adicionan 1.000 ml de piridina y después se agregan 127 ml de anhídrido acético. Esta solución se debe preparar diariamente.



Anexo B: Método simplex de optimización

El método simplex fue desarrollado como una alternativa a la operación evolutiva, que permite optimizar el rendimiento de productos en la escala industrial [99]. El simplex fue introducido como un procedimiento de optimización simple y eficiente [100]; como no se basa en un diseño factorial, requiere menos experimentos que la operación evolutiva. Para abordar el método simplex se debe fijar la importancia relativa de las variables involucradas, esto con el fin de considerar solo los factores más importantes. Luego, se les debe asignar a estos factores un tamaño de paso, el cual es inversamente proporcional a la importancia del factor. Finalmente, se calculan los vértices iniciales del simplex [100].

El esquema básico del método simplex requiere de una matriz de tamaño $k \times k+1$, donde k es el número de variables involucradas en la optimización. Esta matriz se puede ver en la Figura B1.

V_{10}	V_{20}	V_{30}	...	V_{k0}
$S_n \times p$	$S_n \times q$	$S_n \times q$...	$S_n \times q$
$S_n \times q$	$S_n \times P$	$S_n \times q$...	$S_n \times q$
$S_n \times q$	$S_n \times q$	$S_n \times p$...	$S_n \times q$
...
$S_n \times q$	$S_n \times q$	$S_n \times q$...	$S_n \times p$

Figura B1. Esquema matricial de simplex de k -dimensiones

Aquí V_{i0} son los valores iniciales para para cada parámetro que se está estudiando y S_n es el tamaño de paso de cada variable. La matriz tiene $k+1$ número de filas, y estas comúnmente se denominan vértices. Los parámetros p y q se obtienen de las ecuaciones B1 y B2, respectivamente.

$$p = \frac{1}{k\sqrt{2}} ((k-1) + \sqrt{k+1}) \quad \text{B1}$$

$$q = \frac{1}{k\sqrt{2}} (\sqrt{k+1} - 1) \quad \text{B2}$$

Para determinar un nuevo vértice (V^*) se utiliza la ecuación B3.

$$V_i^* = \frac{1}{k} (V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_{k+1}) - V_i \quad \text{B3}$$

La ecuación B3 se debe desarrollar en forma vectorial para tener en cuenta todas las variables en cada vértice. El vértice V_i es el vértice que obtuvo la peor respuesta, por lo tanto, este se resta en el cálculo para determinar un nuevo vértice.

Referencias



- [1] B. M. Stadler, T. Werner, C. Wulf, S. Tin, J. G. de Vries. "Catalytic Approaches to Monomers for Polymers Based on Renewables". *ACS Catalysis* 9: 8012-8067, 2019.
- [2] Shahidi, F. (Ed.). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Sixth Ed. Wiley Interscience. New Jersey, USA, 2005.
- [3] PlasticsEurope. *Plastics – the Facts 2018*. An analysis of European plastics production, demand and waste data. [En línea]. Disponible en: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2018-Plastics-the-facts.pdf>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [4] M. W. Ryberg, A. Laurent, M. Hauschild. *Mapping of global plastics value chain and plastics losses to the environment*. United Nations Environment Programme, Paris, France, 2018.

- [5] P. Skoczinski, M. Carus, D. de Guzman, H. Káb, R. Chinthapalli, J. Ravenstijn, W. Baltus, A. Raschka. (2021) Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2020 – 2025. [En línea] Disponible en: <http://bio-based.eu/downloads/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2020-2025/> [Último acceso: 17/11/2021].
- [6] C. Eilbracht, C. Schiller, P. Hohl, M. Glos. (2008) EVONIK - PU Additives. Novel Additive Technology Designed to Optimize the use of Natural Oil Polyols in Support of the Construction market. [En línea]. Disponible en: <https://www.pu-additives.com/product/pu-additives/downloads/novel-additive-technology-designed-to-optimize-the-use-of-natural-oil-polyols-in-support-of-theconstruction-market.pdf>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [7] L. Zhang. Structure-Property Relationship of Polyurethane Flexible Foam Made from Natural Oil Polyols, Doctoral dissertation. University of Minnesota, 2008.
- [8] D. Kyriacos. "Biobased Polyols for Industrial Polymers", Scrivener Publishing LLC. pp. 177-218. Beverly, USA, 2020.
- [9] Mordor Intelligence. (2020) Polyurethane Market – Growth, trends, and forecast (2021 - 2026). [En línea]. Disponible en: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/polyurethane-market>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [10] Reports and Data. (2020) Polyurethane (PU) Market By Product Type, By Distribution Channel, By Application, And Segment Forecasts, 2016-2027. [En línea]. Disponible en: <https://www.reportsanddata.com/report-detail/polyurethane-pu-market>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [11] Statista. (2021) Polyurethane demand worldwide from 2012 to 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/747004/polyurethane-demand-worldwide/> [Último acceso: 17/11/2021].
- [12] L. Manolis. (2007) Polyurethanes: Bio-Based Materials Capture Attention. Elastomers. [En línea] Disponible en: <https://www.ptonline.com/articles/polyurethanes-bio-based-materials-capture-attention> [Último acceso: 17/11/2021].
- [13] Grand View Research. (2021) Natural Oil Polyols Market Size, Share & Trends Analysis. [En línea]. Disponible en:

<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/natural-oil-polyols-nop-market> [Último acceso: 17/11/2021].

- [14] Research and Markets. (2019) Polyols Market by Type, Application, and Region - Global Forecast to 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.researchandmarkets.com/reports/4774730/polyols-market-by-type-polyether-polyols-and>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [15] Grand View Research. (2018) Polyols Market Size, Share & Trends Analysis Report by product, by application and segment forecasts, 2018–2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyols-market>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [16] IHS Markit (2018) Polyether Polyols for Urethanes. [En línea]. Disponible en: <https://ihsmarkit.com/products/polyether-polyols-urethanes-chemical-economics-handbook.html>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [17] IHS Markit (2019) Polyester Polyols. [En línea]. Disponible en: <https://ihsmarkit.com/products/polyester-polyols-chemical-economics-handbook.html>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [18] A. H. Hazimah, P. P. Kosheela Devi, T. I. Tuan Noor Maznee, S. Mohd Norhisham, S. S. Hoong, S. K. Yeong, A. Salmiah, T. L. Ooi, "Palm-based Polyols and Polyurethanes: Two Decades of Experience". Palm Oil Bulletin 63: 33-42, 2011.
- [19] World Agricultural Production (2021) World Palm Oil Production 2019/2020. [En línea]. Disponible en: <http://www.worldagricultural-production.com/crops/palmoil.aspx>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [20] Fedepalma. (2021) Evolución histórica anual del fruto procesado, el aceite de palma y el palmiste extraídos. [En línea]. Disponible en: <http://sispaweb.fedepalma.org/sispaweb/default.aspx?Control=Pages/produccion> [Último acceso: 17/11/2021].
- [21] J. A. Olivero. "The high oleic option". Oils and Fats International. January, 27-29, 2019.
- [22] M. Ionescu. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2005.
- [23] Polymer Properties Database (2021) Polyols. [En línea]. Disponible en: <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/Polyols.html>. [Último acceso: 17/11/2021].

- [24] S. Ghosh, M. L. Sudha. "A review on polyols: new frontiers for health-based bakery products". *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 3 (63): 372-379, 2012.
- [25] H. Al-Suod, M. Ligor, I.-A. Ratiu, K. Rafinska, R. Gorecki, B. Buszewski (2017) "A window on cyclitols: characterization and analytics of inositols". *Phytochemistry Letters* 20: 507-519.
- [26] Q. A. Acton. *Glycols – Advances in Research and Application*. Scholarly Edition. Atlanta, USA, 2013.
- [27] G. Oertel. *Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*. Hanser-Gardner Publications, Munich, Germany, 1985.
- [28] N. Adam, G. Avar, H. Blankenheim, W. Friederichs, M. Giersig, E. Weigand, M. Halfmann, F. Wittbecker, D. Larimer, U. Maier, S. Meyer-Ahrens, K. Noble, H. Wussow. Polyurethanes. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, pp. 546-600, 2019.
- [29] Y. Li, X. Luo, S. Hu. *Bio-based Polyols and Polyurethanes*. Springer, NY, USA, 2015.
- [30] Ascanis (2021) OptLab-SPX Iodine Color Scale. [En línea]. Disponible en: http://www.ascanis.com/OptLab/Iodine_Color_Value/iodine_color_value.html. [Último acceso: 17/11/2021].
- [31] J. H. Jang, J. H. Ha, I. Kim, J. H. Baik, S. C. Hong. *Facile Room-Temperature Preparation of Flexible Polyurethane Foams from Carbon Dioxide Based Poly(ether carbonate) Polyols with a Reduced Generation of Acetaldehyde*. *ACS Omega* 4: 7944-7952, 2019.
- [32] T. F. Garrison, M. R. Kessler. Plant oil-based Polyurethanes. In: (S. A. Madbouly, C. Zhang, M R. Kessler Eds.) *Bio-based plant oil Polymers and Composites*, William Andrew. pp. 37-54. Oxford, UK, 2016.
- [33] M. S. Kathalewar, P. B. Joshi, A. S. Sabnis, V. C. Malshea. "Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications". *RSC Advances* 3: 4110-4129, 2013.
- [34] M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, B. Boutevin. "From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products". *Polymer Reviews* 52 (1): 38-79, 2012.

- [35] L. Maisonneuve, G. Chollet, E. Grau, H. Cramail. "Vegetable Oils: A source of Polyols for Polyurethane Materials". *Oilseeds and Fats Crops and Lipids* 23 (5): D508, 2016.
- [36] D. P. Pfister, Y. Xia, R. Larock. "Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes". *ChemsusChem*, 4: 703-717, 2011.
- [37] S. Z. Erhan (2005) *Industrial uses of vegetables oil*, AOCS PRESS, NY, USA.
- [38] OECD. (2018) *Agricultural Outlook 2018-2027*. [En línea]. Disponible en: <http://www.fao.org/3/i9166en/i9166EN.pdf>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [39] Statista. (2021) *Global Production of Vegetable Oils from 2000/01 to 2020/21*. [En línea]. Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/263978/global-vegetable-oil-production-since-2000-2001/> [Último acceso: 17/11/2021].
- [40] A. Orjuela. *Industrial Oleochemicals from Used Cooking Oils (UCOs) – Sustainability Benefits and Challenges*. In: (S. K. Sikdar, F. Princiotta, Eds.) *Advances in Carbon Management Technologies*, Vol. 2, Ch. 5, pp. 74-96. CRC Press. USA, 2020.
- [41] Fortune Business Insights (2019) *North America Vegetable Oil's Market size and global trend by type, by Application and Geography Forecast*. [En línea]. Disponible en: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/north-america-vegetable-oils-market-101012>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [42] L. Á. Rincón. *Reutilización de aceites de cocina usados en la producción de aceites epoxidados*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., 2018.
- [43] PolyGreen (2016) *PolyGreen Natural Polyols*. [En línea]. Disponible en: <https://greenpolyols.wixsite.com/polygreen/products>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [44] S. Lim. "Drivers for high Oleics". *Oils and Fats International*. Sept. 18-20, 2018.
- [45] A. Mondragón, C. Pinilla. "Aceite de palma alto oleico: propiedades físico-químicas y beneficios para la salud humana". *Palmas* 36: 57-66, 2015.

- [46] L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel (2009) Product Overview and market projection of emerging bio-based plastics. Universiteit Utrecht. [En línea]. Disponible en: https://plasticker.de/docs/news/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf [Último acceso: 17/11/2021].
- [47] Markets and Markets (2019) Polyols Market. Global Forecast to 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyols-market-725.html>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [48] Statista (2021) Share of global polyurethane consumption by end use 2016. [En línea]. Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/615265/distribution-of-polyurethane-consumption-worldwide-by-end-use/>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [49] Polyurethane Foam Association (2019) Industry data. [En línea]. Disponible en: <https://pfa.org/industry-data/>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [50] Transparency Market Research (2017) Polyether Polyols Market. [En línea]. Disponible en: <https://www.transparencymarketresearch.com/polyether-polyols-market.html>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [51] Bloomberg (2019) Polyol Market Size Worth USD 45.17 Billion by 2025 [En línea]. Disponible en: <https://www.bloomberg.com/press-releases/2019-05-07/polyol-market-size-worth-usd-45-17-billion-by-2025-cagr-8-5-grand-view-research-inc>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [52] Z. Moore. (2019) US polyether polyol prices move higher on stronger propylene. [En línea]. Disponible en: <https://www.icis.com/explore/resources/news/2019/06/12/10377708/us-polyether-polyol-prices-move-higher-on-stronger-propylene/>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [53] Aarkstore Market Research (2019) Global Aliphatic Polyester Polyol Market [En línea]. Disponible en: https://issuu.com/snehaaark/docs/global_aliphatic_polyester_polyol_market_research_. [Último acceso: 17/11/2021].
- [54] Beroe (2020) Polyester and Polyether Polyols Category Intelligence [En línea]. Disponible en: <https://www.beroeinc.com/category-intelligence/polyester-and-polyether-polyols-market/>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [55] IAL Consultants. *An Overview of the global market for Polyester Polyols*. 5th Ed. IAL, Londres, UK, 2019.


- [56] Prescient & Strategic Intelligence (2021) Global Natural Oil Polyols Market Size, Share, Development, Growth and Demand Forecast to 2030. [En línea]. Disponible en: <https://www.psmarketresearch.com/market-analysis/natural-oil-polyols-market> [Último acceso: 17/11/2021].
- [57] US Energy Information Administration (2021) Petroleum & Other Liquids. [En línea]. Disponible en: <https://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=PET&s=RWTC&f=M>. [Último acceso: 17/11/2021].
- [58] B. Nohra, L. Candy, J. F. Blanco, C. Guerin, Y. Raoul, Z. Mouloungui. "From Petrochemical Polyurethanes to Biobased Polyhydroxyurethanes". *Macromolecules* 46, 3771–3792, 2013.
- [59] E. Zuleta, M. Mantilla, I. Avendaño, L. C. Diaz. "Epoxidación de oleína de palma con ácido peroxiacético formado *in situ*". *Biotecnología en el sector Agropecuario y Agroindustrial* 11 (1): 235-244, 2013.
- [60] C. Cai, H. Dai, R. Chen, C. Su, X. Xu, S. Zhang, L. Yang. "Studies on the kinetics of *in situ* epoxidation of vegetable oils". *European Journal of Lipid Science and technology*, 110 (4): 341-346, 2008.
- [61] S. Tan, W. Chow. "Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A review". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 49: 1581-1590, 2010.
- [62] T. S. Omonov, J. M. Curtis. *Plant-oil based epoxy intermediates for Polymers*. In: (S. A. Madbouly, C. Zhang, M R. Kessler Eds.) *Bio-based plant oil Polymers and Composites*, William Andrew. pp. 99-125. Oxford, UK, 2016.
- [63] L. A. Boyacá, Á. A. Beltrán. "Producción de epóxido de soya con ácido peracético generado *in situ* mediante catálisis homogénea". *Ingeniería e Investigación* 30 (1): 136-140, 2010.
- [64] M. R. Klaas, S. Warwel. "Complete and partial Epoxidation of plant oils by lipase-catalysed perhydrolysis". *Industrial Crops and Products* 9: 125-132, 1999.
- [65] A. Guo, Z. S. Petrović. Vegetable Oil based Polyols. In (S. Z. Erhan Ed.) *Industrial uses of vegetables oil*. AOCs PRESS, pp. 110-130. NY, USA, 2005.
- [66] S. Sinadinovic, M. Jankovic, Z. S. Petrovic. "Kinetics of *in situ* Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchan-

- ge Resin". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78 (7): 725-731, 2001.
- [67] A. Campanella, C. Fontanini, M. A. Baltanás. "High yield Epoxidation of Fatty acid methyl esters with performic acid generated *in situ*". *Chemical Engineering Journal* 144: 466-475, 2008.
- [68] V. V. Goud, A. V. Patwardhan, N. C. Pradhan. "Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide". *Biore-source Technology* 97 (12): 1365-1371, 2005.
- [69] A. Dinda, A. V. Patwardhan, V. V. Goud, N. C. Pradhan. "Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalyzed by liquid inorganic acids". *Bioresource Technology* 99 (9): 3737-3744, 2008.
- [70] E. Milchert, A. Smagowicz. "The Influence of Reaction Parameters on the Epoxidation of Rapeseed Oil with Peracetic Acid". *Journal of American Oil Chemists' Society* 86: 1227-1233, 2009.
- [71] E. Milchert, A. Smagowicz, G. Lewandowski. "Optimization of the reaction parameters of epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 85: 1099-1107, 2010.
- [72] T. Vlček, Z. S. Petrović. "Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil". *Journal of the American Oil Chemists' Society* 83: 247-252, 2006.
- [73] X. Pan. *New biobased high functionality polyols and their use in polyurethane coating*. *ChemSusChem* 5: 419-429, 2012.
- [74] A. Guo, J. Cho, Z. Petrovic. "Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols". *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry* 38 (21): 3900-3910, 2000.
- [75] J. McMurry. *Organic Chemistry*. 8th Ed. Cengage Learning. pp 282-284. Boston, USA, 2011.
- [76] Z. Petrovic, A. Guo, W. Zhang. "Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 38 (22): 4062-4069, 2000.
- [77] A. Guo, I. Javni y Z. Petrovic (2000) Rigid polyurethane foams based on soybean oil. *Journal of Applied Polymer Science* 77 (2): 467-473.

- [78] Á. A. Beltrán, L. A. Boyacá. "Preparation of oleochemical polyols derived from soybean oil". *Latin American Applied Research* 41: 69-74, 2011.
- [79] H. Dai, L. Yang, B. Lin, C. Wang, G. Shi. "Synthesis and Characterization of the Different Soy-Based Polyols by Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Methanol, 1,2-Ethandiol and 1,2-Propanediol". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86: 261-267, 2009.
- [80] C.-S. Wang, L.-T. Yang, B.-L. Ni, G. Shi. "Polyurethane networks from different soy-based polyols by ring opening of epoxidized soybean oil with methanol, glicol and 1,2-propanediol". *Journal of Applied Polymer Science* 114 (1):125-131, 2009.
- [81] P. S. Lathi, B. Mattiasson. "Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil". *Applied Catalysis* 69: 207-212, 2007.
- [82] ASTM (1999) ASTM D4274 - Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials, Determination of Hydroxyl Numbers in Polyols. ASTM International. West Conshohocken, USA.
- [83] ISO (2001) ISO 14900 - Plastics - Polyols for use in the Production Polyurethane-Determination of Hydroxy Number. Geneva, Switzerland.
- [84] R. Tanaka, H. Shigeo, H. Hyoe. "Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol". *Bioresource Technology* 99 (9): 3810-3816, 2008.
- [85] S. Chuayujit, T. Sangpakdee, O. Saravari. "Processing and properties of palm oil-based rigid polyurethane foam". *Journal of Metals Materials and Minerals*, 17 (1): 17-23, 2017.
- [86] H. Pawlik, A. Prociak. "Influence of palm oil-based polyol on the properties of flexible polyurethane foams". *Journal of Polymers and the Environment* 20: 438-445, 2012.
- [87] M. Z. Arniza, S.S. Hoong, Z. Idris, S. K. Yeong, H. A. Hassan, A. K. Din, Y. M. Choo. "Synthesis of transesterified palm oil-based polyol and rigid polyurethanes from this polyol". *Journal of the American Oil Chemists' Society* 92: 243-255, 2015.
- [88] K. P. Ang, C. S. Lee, S. F. Cheng, C. H. Chuah. "Synthesis of palm oil-based polyester polyol for polyurethane adhesive production". *Journal of Applied Polymer Science* 131 (6) 39967, 2013.

- [89] N. M. Noor, T. N. Maznee Tuan, S. K. Yeong, Shoot, H. A. Hassan. "Synthesis of palm-based polyols: effect of montmorillonite catalyst". *Journal of Oil Palm Research* 25 (1) 92-99, 2013.
- [90] M. A. MArcoVich, M. Kuranska, A. Prociak, E. Malewska, K. Kulpa. "Open cell semi rigid polyurethane synthesized using palm oil-based bio-polyol". *Industrial Crops and Products* 102: 88-96, 2017.
- [91] A. Prociak, E. Malewska, M. Kuranska, S. Bak, P. Budny. "Flexible polyurethane foams synthesized with palm oil-based bio-poliols obtained with the use of different oxirane ring opener". *Industrial Crops and Products* 115: 69-77, 2018.
- [92] S. Munira Yahaya, A. Faiza Mohd, R. Mohamed. "Synthesis and characterization of palm oil-based polyols". *Advanced Materials Research*. 812: 275-280, 2013.
- [93] P. Pillai, S. Li, L. Bouzidi, S. Narine. "Metathesized palm oil polyol for the preparation of improved bio-based rigid flexible polyurethane". *Industrial Crops and Products* 83: 568-576, 2016.
- [94] P. Pillai, S. Li, L. Bouzidi, S. Narine. "Metathesized palm oil & novel polyol derivates: structure, chemical composition and physical properties". *Industrial Crops and Products* 84: 205-223, 2016.
- [95] EIA (2020) Today in energy. [En línea]. Disponible en: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=44796> [Último acceso: 17/11/2021].
- [96] ISO (2018) ISO 3961 - Animal and vegetable fats and oils - Determination of iodine value. Geneva, Switzerland
- [97] ISO (2018) ISO 660 - Animal and vegetable fats and oils -- Determination of acid value and acidity. Geneva, Switzerland
- [98] NTC (2000) NTC 2366 – Plásticos, aceites vegetales epoxidados de soya y linaza. ICONTEC. Bogotá, Colombia.
- [99] L. A. Yarbro, S. N. Deming. Selection and preprocessing of factors for simplex optimization. *Analytica Chimica Acta* 73: 392-398, 1974.
- [100] W. Spendley, G. R. Hext, F. R. Himsworth. "Sequential Application of Simplex Designs in Optimisation and Evolutionary Operation". *Technometrics* 4: 441-461, 2012.

Esta publicación es propiedad de la Corporación Centro de Investigación en Palma de Aceite, Ceni-palma, por tanto, ninguna parte del material ni su contenido, ni ninguna copia del mismo puede ser alterada en forma alguna, transmitida, copiada o distribuida a terceros sin el consentimiento expreso de la Corporación. Al realizar la presente publicación, la Corporación ha confiado en la información proveniente de fuentes públicas o fuentes debidamente publicadas. Contiene recomendaciones o sugerencias que profesionalmente resultan adecuadas e idóneas con base en el estado actual de la técnica, los estudios científicos, así como las investigaciones propias adelantadas. A menos que esté expresamente indicado, no se ha utilizado en esta publicación información sujeta a confidencialidad ni información privilegiada o aquella que pueda significar incumplimiento a la legislación sobre derechos de autor. La información contenida en esta publicación es de carácter estrictamente referencial y así debe ser tomada y está ajustada a las normas nacionales de competencia, Código de Ética y Buen Gobierno de la Corporación, respetando en todo momento la libre participación de las empresas en el mercado, el bienestar de los consumidores y la eficiencia económica.



Centro de Investigación
en Palma de Aceite, Cenipalma
Calle 98 # 70-91, piso 14.
PBX: (601) 313 8600
Bogotá D.C.
www.cenipalma.org

Síguenos en:

