

PROCESO DE OBTENCIÓN Y PURIFICACIÓN DE ACEITE DE *RICINUS*
COMMUNIS Y UN POLIOL DERIVADO PARA LA OBTENCION DE
POLIURETANOS.

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se enmarca dentro del campo técnico de los procesos de obtención de poliuretanos. Más concretamente se describe un proceso de obtención y purificación de aceite ricino y un poliol derivado para la obtención de poliuretanos, donde el poliol derivado obtenido tiene como uno de sus componentes principales el aceite de ricino obtenido de la semilla de *ricinus communis*, el procedimiento descrito comprende desde la obtención del aceite de ricino hasta el uso de dicho aceite en la obtención de poliuretanos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Actualmente los procesos industriales se encuentran en la constante búsqueda de reemplazar las materias primas que sean de orígenes no renovables por materias primas de fuentes renovables, en la mayoría de los casos las materias primas de fuentes no renovables presentan constantes variaciones de precio impactando de esta manera los productos finales obtenidos.

En el caso de los poliuretanos la mayoría de fuentes para la obtención de polioles parte de fuentes no renovables, los polioles obtenidos a base de fuentes no renovables, en especial de petróleo generan grandes demandas de energía, así como impactos ambientales no deseados.

En general los poliuretanos se obtienen mediante la reacción entre disocianatos y polioles, donde las variaciones estructurales y funcionales dependerán en general del tipo de poliol que se utilice, en combinación con

diferentes disocianatos. Algunas de las desventajas de utilizar polioles de origen no renovable se presentan en la siguiente tabla

Tabla 1¹.

Tipo de poliol	Desventaja
Polioles de poli-éter basados en óxido de polipropileno y dióxido de etileno.	Baja estabilidad oxidativa, inestabilidad térmica y alta inflamabilidad.
Polioles de origen alifático.	Baja viscosidad y baja estabilidad hidrolítica.
Polioles de poliésteres aromáticos	Baja viscosidad y baja flexibilidad.
Polioles de poli-éter basados en tetrahidrofuranos.	Baja estabilidad oxidativa, baja viscosidad y altos costos.
polioles de policarbonatos.	Baja viscosidad y alto costo.
Polioles de origen acrílico.	Baja viscosidad, alto costo y baja flexibilidad.
polioles de polibutadieno.	Baja viscosidad altamente oxidable térmicamente (a menos que este hidrogenado) y alto costo

Como se mencionó anteriormente se han hecho diversos esfuerzos por reemplazar los polioles de origen no renovable, con polioles de origen renovable también denominados bio-polioles.

Se conoce por ejemplo la patente EP2957583A1 que divulga un método para obtener polioles amigables con el medio ambiente a partir de los desechos que quedan después de la transesterificación de aceites vegetales

¹ O. A. John, M. D. H. Beg, G. Suriati, M. R. Islam, J. Nitthiyah, y A. R. Yuvarajc. Polyurethane types, synthesis and applications – a review. RSC Adv., 2016, 6, 114453.

Así mismo el documento WO/2016/130201 se refiere a polímeros de poliuretano curables hechos de materiales renovables. En particular, se utilizan materiales oleaginosos hidroxilados derivados de aceites vegetales, tales como aceite de soja. Estos materiales renovables se pueden formar en polímeros de poliuretano curables que tienen diferentes funcionalidades químicas y mecanismos de curado.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención propone un proceso de obtención de poliuretanos a partir de un poliol que tiene como uno de sus componentes principales el aceite obtenido de la semilla de *Ricinus communis*, el procedimiento permite obtener poliuretanos con alto contenido de materias primas de origen vegetal con propiedades mecánicas y térmicas ajustables al requerimiento y servicio final del material. Los poliuretanos obtenidos pueden ser moldeados o maquinados para obtener piezas no metálicas con buenas propiedades mecánicas y térmicas como barras, laminas, sellos, bujes, tubería, retenedores, tapones, capuchones, piezas de ingeniería. Adicionalmente, estos materiales pueden ser usados como recubrimiento de rodillos, tuberías, bridas o cualquier pieza metálica que necesite ser protegida contra la corrosión o aislada térmicamente. Estos materiales también pueden ser moldeados para ser usados en suelas de zapatos o componentes no metálicos de zapatería.

El procedimiento inicia con la obtención del aceite a partir de semillas de *Ricinus communis*, la extracción del aceite para su uso en la obtención de polioles inicia triturando las semillas en una prensa que contiene rodillo sin fin el cual opera a una temperatura de entre 90°C a 110°C, de este proceso se obtiene una torta gruesa que en su mayoría contiene los residuos sólidos de las semillas y el aceite crudo de las semillas que contiene diversos sedimentos y compuesto no deseables como gomas procedentes de la semilla.

El aceite crudo obtenido se pasa por unas tinajas de decantación la cual está compuesta por dos a tres etapas de decantación, las tinajas de decantación se encuentran ubicadas a diferentes alturas. Estas tinajas se encuentran unidas en línea, cuando el aceite se transfiere de una tina de decantación a otra debe pasar por un filtro malla de 20 mm que recolecta sólidos, el número de etapas de decantación dependerán si en la última malla los sólidos cubren un porcentaje mayor al 10% del área de la malla.

Este aceite sin sedimentos se desgoma mediante la adición de agua que se encuentra a una temperatura de entre 70°C a 90°C durante 30 minutos a una hora, obteniendo mejores resultados en tiempos más elevados. El agua se adiciona en relación de 7% con respecto a la cantidad de aceite que se va a tratar, esta operación se realiza agitando constantemente la mezcla. Una vez se cumple el tiempo de operación se detiene la agitación y las fases se separan, por un lado, se tiene aceite tratado y por otro lado una solución acuosa con las gomas disueltas.

El aceite tratado se pasa por un filtrado primario que se puede realizar con telas de pre-filtro o telas filtrantes para eliminar cualquier elemento de gran tamaño que se encuentre en este aceite. Posteriormente, se realiza el desgomado de las gomas hidrófobas que aún se encuentran en el aceite, este procedimiento se realiza adicionando ácido fosfórico al 85% en una relación de entre 0.1% hasta el 1% con respecto al aceite a ser tratado. Esta separación de las gomas hidrófobas se debe hacer con agitación constante asegurando una mezcla turbulenta, calentando dicha mezcla a una temperatura de entre 90°C y 110°C por alrededor de 15 minutos, una vez cumplido este tiempo de operación se deja reposar la mezcla por 30 minutos antes de ser pasado por un filtro prensa que retendrá las gomas hidrófobas de apariencia viscosa de color marrón, obteniendo así un aceite de ricino refinado.

El aceite refinado se debe deshidratar para que las moléculas de agua no interfieran en los procesos de polimerización posteriores. La deshidratación del aceite se realiza en un reactor hermético el cual se lleva a una presión de vacío de 2666.45 Pa a 3333.06 Pa por un tiempo de 2 horas.

El aceite desgomado y deshidratado contiene ácidos grasos libres que le dan una acidez al aceite no apropiada para la reacción de polimerización. A continuación, se lleva a cabo una reacción de esterificación de estos ácidos grasos contenidos en el aceite haciéndolos reaccionar con glicerol. Mediante esta reacción se transforman los ácidos grasos bajando la acidez final del aceite a una acidez óptima para la reacción de polimerización que da origen a la formación del poliuretano. Para llevar a cabo la reacción de esterificación se determina la cantidad de glicerol a utilizar midiendo el índice de acidez del aceite de ricino refinado y deshidratado, por cada 1 mol de [OH] (medidos como ácidos grasos libres) se adiciona 1 mol de glicerol; una vez adicionado el glicerol calculado se adiciona el catalizador que puede ser H_2SO_4 o un ácido fuerte como el ácido nítrico o ácido clorhídrico hasta una concentración entre 1.2 % p/p a 1.3%p/p. Esta reacción de esterificación se lleva a cabo a 60°C durante 1 hora.

Luego de tener el aceite de ricino esterificado, se neutraliza, si es el caso, el ácido sulfúrico usado como catalizador o se puede hacer una destilación para recuperar el catalizador y ser rehusado. Posteriormente el aceite resultante sin catalizador se calienta a una temperatura entre 70°C a 80°C en un reactor hermético que soporte presiones de vacío entre 666.612 Pa a 1333.22 Pa con sistema de recirculado por un tiempo de 30 minutos. Este procedimiento busca retirar material volátil remanente en el aceite que pueda afectar la siguiente reacción.

Una vez se tenga el aceite de ricino esterificado y tratado, se adiciona glicerol en relaciones glicerol/aceite de ricino específicas a las propiedades físico-químicas deseadas para la aplicación destinada del poliuretano. Las

relaciones de aceite de ricino pre tratado a glicerol son de 100:0 hasta 60:40 (Aceite de ricino pre tratado:glicerol). En esta etapa se pueden adicionar los diversos pigmentos que se requieren para darle el color específico al poliuretano, viruta de caucho en un porcentaje máximo 15% en relación a la masa reaccionante o cualquier otro componente que sea necesario en la formulación. El proceso de obtención de poliuretano se lleva a cabo utilizando agitación constante a una temperatura de 60°C y una presión de vacío de 2666.45 Pa a 6666.12 Pa; una vez se alcanzan las condiciones de presión de trabajo y temperatura se suspende la agitación y se apaga la bomba generadora de vacío; se adiciona disocianato de difenilmetano (MDI), en proporciones específicas a las propiedades físico-químicas deseadas en el poliuretano final, en una relación molar 1:1 de grupos isocianatos con grupos hidroxílos, evitando el contacto con la atmosfera. Posteriormente se enciende el vacío seguido de la agitación. La temperatura del sistema desciende debido a la adición del disocianato; sin embargo, durante el transcurso de la reacción, la temperatura vuelve a aumentar ya que la reacción es altamente exotérmica. Cuando la temperatura llega a 60°C se suspende la agitación y se libera lenta y controladamente la presión de vacío. Una vez el reactor llega a presión atmosférica, se presuriza el reactor por medio de un compresor para poder inyectar el fluido polimérico y se da paso a la válvula inferior de desfogue del reactor la cual puede estar conectada a un molde para producir cualquier tipo de pizas requeridas.

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

A continuación, se describen unos ejemplos de realización de la presente invención.

Ejemplo :

Recubrimiento en poliuretano base vegetal de rodillos metálicos.

El primer paso para el desarrollo de recubrimientos de rodillos metálicos con poliuretano base vegetal es establecer el requerimiento de dureza del material que se necesita teniendo en cuenta la aplicación que va a desempeñar. Para el caso específicos de los rodillos, se ha definido una dureza equivalente a Shore A 85-90. Para esta aplicación y dureza definida se mezclan los componentes del polioli en una relación molar de grupos hidroxilos presentes en el aceite de ricino con respecto a los presentes el glicerol de 70-30. Se añade el pigmento al 0.08% P/V para darle el tono que se desea, se sella el reactor que quede hermético y se enciende la agitación en el reactor. Paralelamente, se inicia el calentamiento y la presión de vacío de 2666.45 Pa a 6666.12 Pa; para retirar la humedad del polioli hasta que la temperatura se estabiliza en 60 °C aproximadamente. Una vez se tiene el sistema a las condiciones de presión de vacío y temperatura adecuadas se pausa la agitación y se despresuriza el sistema para inyectar el diisocianato de difenilmetano (MDI) en una relación molar NCO/OH de 1/1. Posteriormente se inicia la presión de vacío y la agitación nuevamente dando curso a la reacción hasta que la temperatura vuelve y se estabiliza en 60 °C.

Finalmente se inyecta el producto final de poliuretano base vegetal que se encuentra líquido en el molde que se encuentra adaptado al reactor también a unas condiciones de presión adecuadas para que el líquido fluya.

Finalmente se deja curando en el molde por 5 h y se procede a desmoldar el producto terminado y listo para ser usado.