

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE POLIURETANOS OBTENIDOS A  
PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON GLICERINA POR  
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

**IVÁN DARÍO GÓMEZ MOSQUERA**

**NORBAY DE JESÚS ARIAS AARÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE POLIURETANOS OBTENIDOS A  
PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON GLICERINA POR  
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

**IVÁN DARÍO GÓMEZ MOSQUERA**

**NORBAY DE JESÚS ARIAS AARÓN**

**Trabajo presentado como requisito para  
Optar al título de Ingeniero Químico**

Director

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA**

Ingeniero Químico PhD

Codirector

**LUIS ENRIQUE FUENTES PEREA**

Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2009**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander y la escuela de Ingeniería Química por brindarnos la oportunidad de una formación profesional y como personas.

Al director PhD. Álvaro Ramírez García y al codirector ingeniero Luís Fuentes Perea, por su colaboración y orientación durante el desarrollo de este proyecto.

A Guillermo Acero, auxiliar de la escuela de Ingeniería Química por su colaboración en el desarrollo de la fase experimental de este trabajo.

Al Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander por brindarnos bases sólidas que permitieron la correcta ejecución de este proyecto.

## DEDICATORIA

*A Dios, por brindarme las fuerzas para no  
desfallecer en los momentos difíciles.*

*A mis padres Julio y Yaneth y a mis abuelos Iván y Carmen  
por sus valiosos consejos y su apoyo incondicional.*

*A mis hermanitos Maira, Diego y Yuly por ser mi fuente de inspiración  
y mis ganas de seguir siempre hacia adelante.*

*A mis grandes amigos y a mi novia por su  
colaboración y su gran paciencia.*

*A mis familiares y a todas aquellas personas  
que hicieron posible mi recuperación.*

*A mis profesores por compartir sus conocimientos  
y contribuir en mi desarrollo como persona.*

*A todas las personas que tocaron mi vida, me robaron una sonrisa  
y me permitieron compartir con ellas la felicidad y la tristeza.*

*¡GRACIAS!*

*IVÁN DARÍO*

## *DEDICATORIA*

Gracias primeramente a Dios que con sus bendiciones me permitió alcanzar esta meta  
A mi Mamá y a mi Papá quienes con sus sacrificios y dedicación me permitieron culminar  
esta etapa y me apoyaron en los momentos más difíciles de este duro camino.

A mis hermanos que siempre han estado ahí y me han sabido alentar en todo momento,  
que este triunfo les sirva para alcanzar sus objetivos.

A los amigos que fueron una parte esencial en este triunfo,  
gracias por estar en todo momento.

Y por último y no menos importante a los profesores y tutores que fueron base  
fundamental en mi formación académica, muchas gracias.

Sinceramente muchas gracias de todo corazón a todos  
los que hicieron parte de este triunfo.

NORBNEY DE JESÚS ARIAS AARÓN

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Determinar un modelo cinético que represente la reacción de formación de poliuretanos obtenidos a partir de un polirol de aceite de higuera modificado con glicerol.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Analizar e interpretar los termogramas obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de la reacción de formación del poliuretano en estudio.
2. Determinar una expresión algebraica en función de la temperatura y concentración de los reactivos que represente la velocidad de reacción del poliuretano en estudio.
3. Analizar la influencia de las condiciones de síntesis (concentración de reactivos, concentración de catalizador y velocidad de calentamiento) sobre la velocidad de reacción.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	1
1. MARCO TEÓRICO .....	3
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	9
2.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	9
2.2. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	10
2.2.1. Modificación del aceite de ricino con glicerol.....	10
2.2.2. Medición del índice de hidroxilo .....	10
2.2.3. Preparación de la muestra .....	10
2.2.4. Monitoreo de la reacción entre el poliol-glice y la isoforona diisocianato (IPDI) en equipo DSC Q-10.....	11
2.3. ANÁLISIS DE TERMOGRAMAS .....	13
2.3.1. Recopilación de datos .....	13
2.3.2. Separación de los picos obtenidos en los termogramas (Ver Anexo F)	13
2.4. MODELO CINÉTICO .....	14
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	18
3.1. Obtención de parámetros cinéticos .....	18
3.2. Evaluación del modelo cinético .....	19
3.3. Influencia de las condiciones de síntesis sobre la velocidad de reacción....	22
4. CONCLUSIONES .....	26
RECOMENDACIONES.....	27
BIBLIOGRAFÍA.....	28
ANEXOS.....	31

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura básica del aceite de higuera.....	4
<b>Figura 2.</b> Reacción de transesterificación del aceite de ricino con glicerol. ....	5
<b>Figura 3.</b> Flujo de Calor vs Tiempo .....	7
<b>Figura 4.</b> Termograma típico de la reacción de transesterificación de aceite de ricino con glicerol. ....	8
<b>Figura 5.</b> Metodología experimental.....	9
<b>Figura 6.</b> Separación de Picos .....	14
<b>Figura 7.</b> Velocidad de reacción vs Tiempo. ....	20
<b>Figura 8.</b> Conversión (NCO) vs Tiempo .....	21
<b>Figura 9.</b> Influencia de la relación molar R (NCO/OH) sobre la conversión .....	22
<b>Figura 10.</b> Influencia del catalizador sobre la conversión.....	23
<b>Figura 11.</b> Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la conversión.....	24

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Condiciones de síntesis utilizadas en el diseño experimental. ....	12
<b>Tabla 2.</b> Valores calculados de los parámetros cinéticos. ....	18

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> PREPARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON GLICERINA (POLIOLES DENOMINADOS “GLICE”) .....	31
<b>ANEXO B.</b> PROTOCOLO DE CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIOLES (SE INCLUYEN EL ACEITE DE HIGUERILLA, POLIOLES “PENTA”, POLIOLES “GLICE”, SUSPENSIONES Y POLIOLES SUSPENSIONES).....	32
<b>ANEXO C.</b> FICHAS DE SEGURIDAD DE LOS REACTIVOS.....	34
<b>ANEXO D.</b> CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE LAS CANTIDADES DE REACTIVOS UTILIZADAS EN LA REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL POLIURETANO .....	39
<b>ANEXO E.</b> TERMOGRAMAS .....	40
<b>ANEXO F.</b> PICOS SEPARADOS.....	44
<b>ANEXO G.</b> SUPERPOSICIÓN DE TERMOGRAMAS (COMPARACIÓN DE VARIABLES DE DISEÑO EXPERIMENTAL) .....	52
<b>ANEXO H.</b> COMPARACIÓN MODELO CINÉTICO:.....	58
<b>ANEXO I.</b> CONVERSIONES ALCANZADAS POR CADA UNO DE LOS PICOS DEL TERMOGRAMA.....	62
<b>ANEXO J.</b> INFLUENCIA DE LA VARIABLES: CONCENTRACIÓN CATALIZADOR, RELACIÓN MOLAR R (NCO/OH) Y VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO SOBRE LA CONVERSIÓN DE GRUPOS NCO .....	70

## RESUMEN

### TITULO

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE POLIURETANOS OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON GLICERINA POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)\***

### AUTORES

**IVÁN DARÍO GÓMEZ MOSQUERA\*\*  
NORBAY DE JESÚS ARIAS AARÓN\*\***

### PALABRAS CLAVES:

Aceite de higuera, poliol, glicerol, isoforona diisocianato (IPDI), poliuretano, dibutyltin dilaurate, calorimetría diferencial de barrido (DSC), cinética.

### DESCRIPCIÓN

En este trabajo se hace un estudio de la cinética de formación de poliuretanos obtenidos a partir de la reacción de polimerización entre la isoforona diisocianato (IPDI), dibutyltin dilaurate (Catalizador) y un poliol modificado (Poliol Glice), el poliol Glice se obtiene como producto de la transesterificación del aceite de higuera en presencia de glicerol.

Se empleo la calorimetría diferencial de barrido (DSC) como técnica para el análisis de la cinética, haciendo uso de un método no isotérmico. Los termogramas obtenidos presentaron dos picos producto de la reacción de la isoforona diisocianato con los diglicéridos y monoglicéridos (Picos 1 y 2 respectivamente).

Se realizaron ocho pruebas teniendo en cuenta un diseño de experimentos en los que se varió la velocidad de calentamiento (5 y 10 °C/min), la relación molar R (1 y 0,8 moles NCO/moles OH) y el porcentaje de catalizador (0 y 0,006%).

Se realizó una separación de los picos arrojados por el termograma y se ajustó a cada uno un modelo cinético; el modelo cinético consta de 2 órdenes de reacción aparente, la energía de activación aparente y un factor de frecuencia.

Se obtuvo un modelo cinético para cada uno de los picos separados y se hallaron sus respectivos parámetros cinéticos como son la energía de activación ( $E_a$ ), el factor preexponencial de Arrhenius ( $A_0$ ) y orden de reacción. Finalmente se analizó como influían la relación R y la presencia de catalizador sobre la velocidad de reacción y sobre la conversión.

---

\* \* Proyecto de grado

\*\* Facultad de ingenierías físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, PhD. Alvaro Ramirez Garcia. Codirector Luis Enrique Fuentes

## ABSTRACT

### TITLE

**KINETIC STUDY OF FORMATION OF POLYURETHANES DERIVED FROM MODIFIED CASTOR OIL WITH GLYCERIN BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)\***

### AUTHORS

**IVÁN DARÍO GÓMEZ MOSQUERA\*\*  
NORBEY DE JESÚS ARIAS AARÓN\*\***

### KEYWORDS

Castor oil, polyol, glycerol, isophorone diisocyanate (IPDI), polyurethane, Dibutyltin dilaurate, differential scanning calorimetry (DSC), kinetics.

### ABSTRACT

In this paper we make a study of the kinetics of formation of polyurethanes obtained from the polymerization reaction between isophorone diisocyanate (IPDI), Dibutyltin dilaurate (Catalyst) and a modified polyol ("Glice" Polyol), the Glice Polyol is obtained as result of the transesterification of castor oil in presence of glycerol.

Was used differential scanning calorimetry (DSC) as a technique for the analysis of kinetics, using non-isothermal method. The thermograms obtained showed two peaks product of the reaction of isophorone diisocyanate with diglycerides and monoglycerides (Peaks 1 and 2 respectively).

were conducted eight tests taking into account an experimental design in which the heating rate varied (5 and 10 ° C / min), the molar ratio R (1 and 0.8 mole NCO / mole OH) and catalyst percentage (0 and 0.006%).

We conducted a peak separation obtained by the thermogram and adjusted to each one a kinetic model, the kinetic model has two apparent reaction orders, the apparent activation energy and frequency factor.

A kinetic model was obtained for each of the separate peaks, their kinetic parameters such as activation energy (Ea), the Arrhenius preexponential factor (Ao) and reaction order were found. Finally studied the influence of ratio R and the presence of a catalyst on the reaction rate and conversion.

---

\*Degree Project

\*\* Faculty of Physical - Chemistry. Chemical Engineering. PhD. Álvaro Ramírez García.  
Co director Luis Enrique Fuentes

## INTRODUCCIÓN

Para ayudar a disminuir la dependencia de los materiales poliméricos obtenidos a partir del petróleo y sus derivados (Polipropileno, Poliestireno, PVC, Polietileno, etc.) y para aliviar el impacto sobre el medio ambiente, la industria ha visto como una alternativa viable, la preparación de polímeros a partir de fuentes naturales o renovables. Hoy en día hay un creciente interés en producir biopolímeros a partir de aceites naturales, tales como los de linaza, girasol, ricino, soya, y de palma, entre otros [1,2]; estos poseen muchas características competitivas comparados con los producidos a partir del petróleo, debido a que son biodegradables y en muchos casos más económicos a la hora de sintetizarlos.

Actualmente, dentro de los biopolímeros más utilizados en la industria química se encuentra el poliuretano, el cual exhibe una variedad de propiedades entre las que se resaltan: la estabilidad térmica, flexibilidad, resistencia química, biocompatibilidad [3], biodegradabilidad [4], adhesión a sustancias metálicas [5], conductividad térmica, etc., que tienen gran aplicabilidad en diversas áreas de la industria [6].

Como un aporte a la industria de poliuretanos, el Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander ha venido trabajando en investigaciones sobre síntesis de poliuretanos, a partir de aceite de higuera, modificado por diferentes vías de transesterificación (transesterificación con glicerina, pentaeritritol y almidón de yuca) [7, 8, 9, 10]. El objetivo de la modificación del aceite de higuera, es incrementar el índice de hidroxilo, con la finalidad de obtener poliuretanos con una mayor densidad de entrecruzamiento y por tanto, diferentes propiedades morfológicas, químicas y fisicomecánicas.

El presente trabajo de investigación, consiste en la medición e interpretación de los datos obtenidos a través de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), que resultan de la reacción de polimerización entre la isoforona diisocianato (IPDI) y un polioliol, el cual es el resultado de la modificación del aceite de higuera con glicerol. El objetivo principal es el cálculo de expresiones algebraicas que representen la velocidad de reacción del sistema en estudio.

Para el desarrollo de este trabajo se realizó un diseño experimental que permitiera evaluar la influencia de los factores, concentración de reactivos, concentración de catalizador (Dibutyltin Dilaurate) y velocidad de calentamiento sobre la velocidad de reacción. Se calcularon los parámetros orden de reacción, factor de frecuencia y energía de activación por regresión múltiple no lineal.

## 1. MARCO TEÓRICO

Desde los primeros trabajos sobre poliuretanos realizados por Otto Bayer y colaboradores en 1937, el estudio de estos materiales ha sido de continuo interés por sus diferentes aplicaciones tecnológicas en forma de espumas, elastómeros, pinturas, adhesivos y recubrimientos entre muchas otras aplicaciones [6]. Este tipo de materiales se caracteriza por tener el grupo uretano en sus cadenas, el cual es el resultado de la reacción de un grupo hidroxil y un grupo isocianato. De esta reacción se obtiene un material cuyas propiedades finales dependerán del método de polimerización y de las características de los reactivos involucrados [11, 12].

Inicialmente en la producción de poliuretanos eran utilizados como fuente de grupos hidroxilos polialcoholes derivados del petróleo (poliéster, polieter, polietilenglicol y polialcoholes vinílicos, entre otros). En los últimos años se ha venido disminuyendo esta dependencia, debido a la necesidad de producir polímeros a partir de fuentes disponibles, renovables y económicas, como es el caso de los aceites naturales, contribuyendo de esta forma a la solución de algunas preocupaciones originadas por la crisis mundial petrolera y el impacto ambiental [4].

Dentro de las fuentes de materias primas renovables y biodegradables para la obtención de poliuretanos se encuentra el aceite de ricino [1, 13]. Este es un triglicérido de ácidos grasos, que contiene ácido ricinoleico como mayor constituyente (90%) y triglicéridos de los ácidos linoleico, oleico, esteárico, palmítico, 9,10 – dihidroxiestearico, eicosaneico y linolénico. La estructura básica del aceite de ricino es:

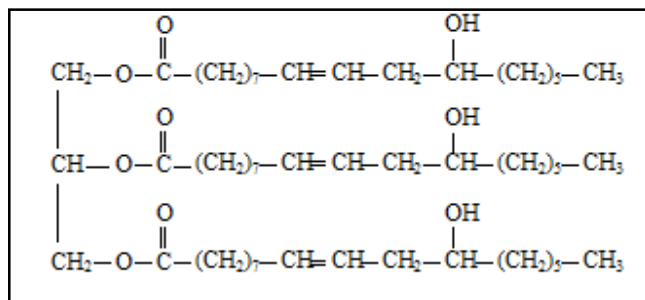


Figura 1. Estructura básica del aceite de higuera

Los grupos hidroxilo localizados en las diferentes cadenas pendientes, hacen de la molécula del aceite de ricino un monómero polifuncional para la obtención de poliuretanos entrecruzados en presencia de diisocianatos. Las cadenas largas de ácidos grasos imparten flexibilidad y resistencia a la hidrólisis, el doble enlace ofrece oportunidades adicionales de reacción por injerto, sin embargo, se puede observar que en relación a la complejidad de la molécula, el número de hidroxilos es comparativamente bajo, por consiguiente, las redes de poliuretanos tendrán un bajo grado de entrecruzamiento; los segmentos de cadena entre puntos de entrecruzamiento serán largos y la misma extensión de los brazos de la molécula del aceite de ricino podrá servir de interferencia para la reacción de los grupos hidroxilo e isocianato [14]. De lo anterior se puede esperar lo que experimentalmente ha sido observado: un material con bajo modulo de resistencia mecánica y baja energía de ruptura [15].

En la búsqueda de poliuretanos con diferente morfología, mejores propiedades mecánicas y mayor densidad de entrecruzamiento, el grupo de Investigación en polímeros de la Universidad Industrial de Santander, ha venido desarrollando trabajos orientados a modificar (aumentar) el índice de hidroxilo del aceite de ricino con alcoholes polihidroxílicos (pentaeritritol y glicerol), almidón de yuca y almidón de yuca glucoxilado, mediante reacciones de transesterificación [7, 8, 9, 10, 16, 17].

En este trabajo la modificación del aceite de ricino, se realizó por transesterificación con glicerol. Conde [18] y Corma [19] estudiaron la reacción de transesterificación del aceite de ricino con glicerol, deduciendo que esta ocurre secuencialmente. En la primera etapa el glicerol reacciona con el triglicérido produciendo los isómeros 1,2 y 1,3 diglicéridos y estos, a través de una segunda etapa producen el  $\alpha$  y  $\beta$  monoglicéridos como se ilustra en la figura 2.

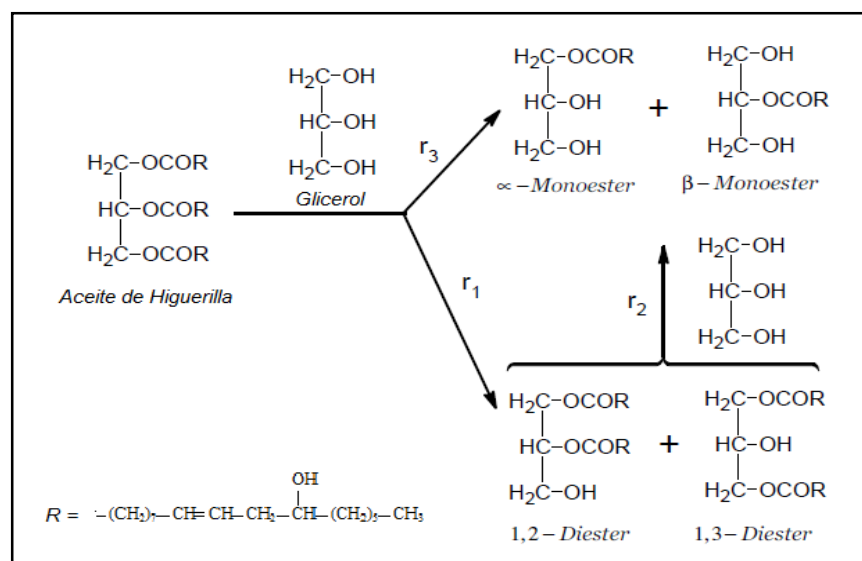


Figura 2. Reacción de transesterificación del aceite de ricino con glicerol.

Ellos además concluyeron que la relación existente entre monoglicéridos y diglicéridos en el producto de la transesterificación era de 64% y 36% respectivamente.

En la actualidad la revisión bibliográfica muestra importantes aportes en el estudio de cinética de formación de poliuretanos a partir de aceite de ricino [20, 21, 22, 23, 24, 25], sin embargo, pocos estudios se han realizado sobre cinéticas de formación de poliuretanos a partir de aceite de ricino modificado. Es por este

motivo que en el presente trabajo se desarrolló un estudio sobre la cinética de formación de un poliuretano entrecruzado obtenido a partir de aceite de higuera modifico con glicerol, utilizando como técnica de monitoreo de la reacción, la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica ampliamente utilizada para el monitoreo de velocidades de formación de poliuretanos, por su simplicidad, menores limitaciones de operación y capacidad de dar información sobre cinética, energía y propiedades térmicas [20, 21, 25].

El DSC permite el cálculo de dos parámetros cinéticos básicos: la conversión ( $X_A$ ) y la velocidad de reacción ( $dX_A/dt$ ). Esta técnica se basa en el hecho, de que la evolución de calor es directamente proporcional a la conversión de reactivos en cualquier instante de tiempo. Entonces se podría deducir que:

$$X_{NCO} = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H_0} \quad (1)$$

$$X_{NCO} = \frac{C_{NCO_0} - C_{NCO}}{C_{NCO_0}} \quad (2)$$

Por tanto la velocidad de reacción se puede expresar como:

$$\frac{dX_{NCO}}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_0} \quad (3)$$

Donde,

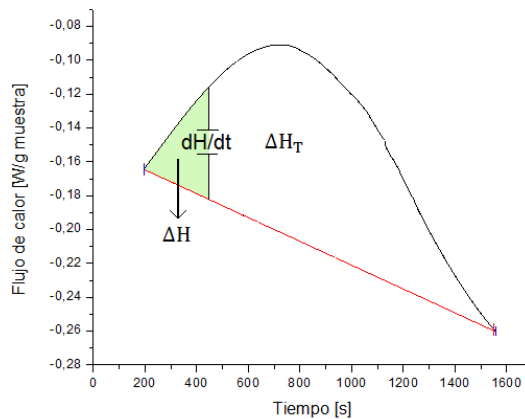
$X_{\text{NCO}}$ : Conversión de los grupos NCO, adimensional.

$C_{\text{NCO}_0}$ : Concentración inicial de grupos NCO,  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ .

$C_{\text{NCO}}$ : Concentración de grupos NCO a un tiempo  $t$ ,  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ .

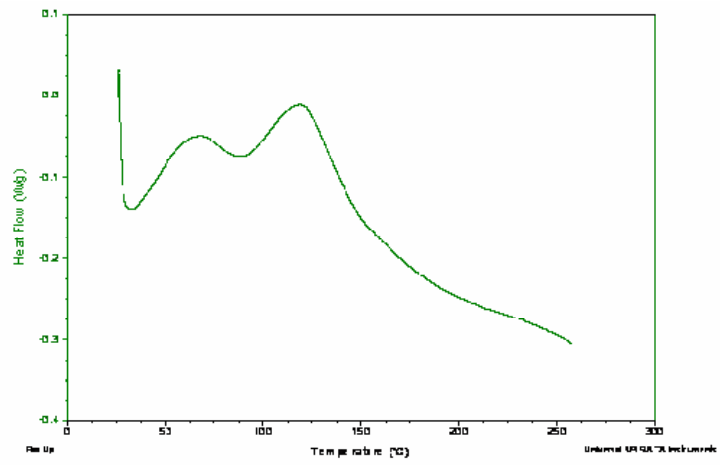
$\Delta H(T)$ : Calor liberado para un tiempo específico  $t$  (Área bajo la curva de color verde),  $[\text{J}/\text{g muestra}]$ . (Ver figura 4).

$\Delta H_0$ : Calor total liberado durante la reacción (Área comprendida entre la curva del termograma y la línea base),  $[\text{J}/\text{g muestra}]$ . (Ver figura 4).



**Figura 3.** Flujo de Calor vs Tiempo

En un trabajo previo realizado por el grupo de Investigación en Polímeros [9] se analizaron termogramas obtenidos por DSC de reacciones de formación de poliuretanos modificados con glicerol. Estos termogramas mostraron la presencia de dos picos (Figura 3) los cuales fueron interpretados como la existencia de dos reacciones simultáneas causadas por la reacción de los monoglicéridos y diglicéridos presentes en el polioliol modificado y el IPDI. Por lo tanto, en este trabajo se estudió la cinética de formación de cada uno de los picos por separado, observando la influencia que tuvieron las condiciones de síntesis sobre la velocidad de formación de cada una de las reacciones.



**Figura 4.** Termograma típico de la reacción de transesterificación de aceite de ricino con glicerol.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

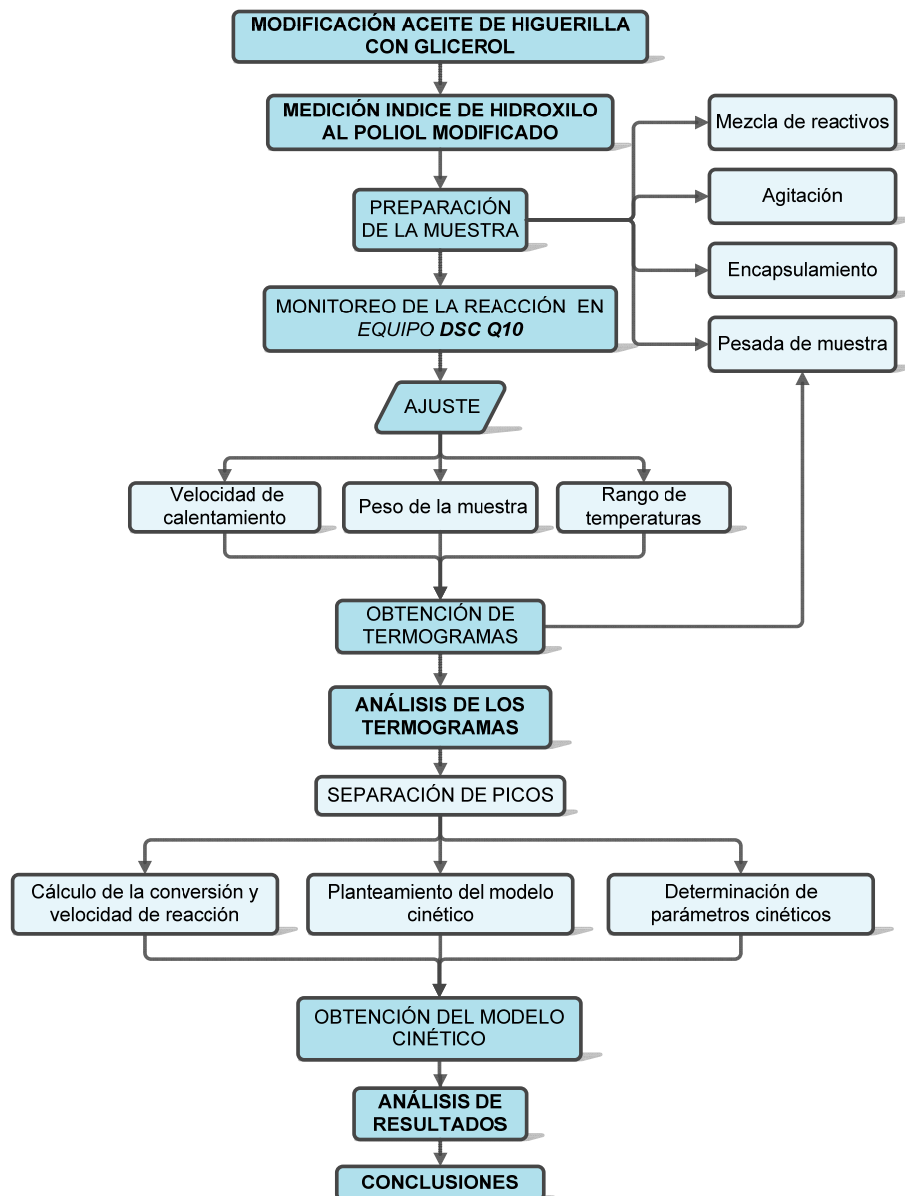


Figura 5. Metodología experimental

## **2.2. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **2.2.1. Modificación del aceite de ricino con glicerol**

La modificación del aceite de higuera con glicerol se hizo por reacciones de transesterificación, obteniéndose un poliálcool denominado poliálcool-glicerol (Anexo A). La modificación del aceite de higuera tiene como finalidad aumentar el índice de hidroxilo. Se obtuvo un poliálcool el cual tenía una gravedad específica de 0,96803 y una viscosidad de 649,6 cp.

### **2.2.2. Medición del índice de hidroxilo**

Al poliálcool preparado se le midió el índice de hidroxilo según el procedimiento descrito en la norma ASTM D 1957-86, indicando la cantidad total de grupos hidroxilo presente en la muestra. Este procedimiento está registrado en el Anexo B.

El índice de hidroxilo del poliálcool-glicerol obtenido en este trabajo fue: 231,92 mg KOH/g aceite y un valor ácido de 0,3741 mg KOH/g,

### **2.2.3. Preparación de la muestra**

Se realizaron los cálculos estequiométricos según las relaciones molares de NCO/OH (R) para obtener las cantidades de poliálcool e isoforona a utilizar en cada una de las pruebas (Véase anexo D); de igual forma se llevaron a cabo los análisis de la cantidad de catalizador (Dibutiltin Dilaureato) necesario en las pruebas realizadas en presencia de este. Las relaciones molares (R) fueron de 1 y 0,8 y los porcentajes de catalizador (p/p) utilizado de 0 y 0,06 %.

Para cada una de las pruebas se mezclaron las cantidades estipuladas en los cálculos estequiométricos en un tubo de ensayo, el cual luego de la adición de los reactivos fue cerrado y sometido a agitación constante durante dos minutos, garantizándose la homogeneidad de la mezcla; debido a que la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja (aproximadamente 30 °C, según estudios previos [9, 10]), la muestra era reservada en un vaso de precipitado que contenía hielo.

Para encapsular la muestra se colocaba una cantidad de esta (de 5 a 20 mg) en una capsula de aluminio de alta presión para líquidos (Previamente tarada), la capsula era sellada herméticamente con la prensa selladora Presslterm, por último se realizó la pesada de la capsula con muestra en la balanza analítica para conocer el peso de la muestra que sería analizada. El peso de la muestra fue calculado según se presenta a continuación.

$$Peso_{Muestra} = Peso_{Cápsula+muestra} - Peso_{Cápsula\ vacia}$$

#### **2.2.4. Monitoreo de la reacción entre el poliol-glice y la isoforona diisocianato (IPDI) en equipo DSC Q-10**

Para iniciar el barrido de las muestras es necesario ingresar en el *software* del equipo los valores de: Peso de la muestra, velocidad de calentamiento e intervalo de temperaturas del barrido. Las velocidades de calentamiento utilizadas fueron de 5° C/min y 10 °C/min y el rango de temperaturas de barrido de las muestras oscilo entre 25 °C y 250 °C. Los termogramas obtenidos en el barrido de las muestras pueden ser apreciados en el Anexo E.

La nomenclatura utilizada para la identificación de las muestras se estableció teniendo en cuenta las variables, como se expresa a continuación:

PU: Poliuretano

XR: Relación molar de NCO/OH.

XCAT: % Dibutyltin dilaureate (Catalizador).

XC: Velocidad de calentamiento.

Donde X es el valor numérico que precede a cada una de las variables.

El diseño experimental empleado en las pruebas se fundamenta en 3 variables: Velocidad de calentamiento, relación molar inicial NCO/OH (R) y la concentración de catalizador (Dibutyltin dilaureate) en la muestra. Véase tabla 1.

MUESTRA	VARIABLES		
	R	Concentración de catalizador (p/p)	Velocidad de calentamiento (°C/minuto)
PU1R0CAT5C	1	0	5
PU1R0CAT10C			10
PU1R006CAT5C		0,06	5
PU1R006CAT10C			10
PU08R0CAT5C	0,8	0	5
PU08R0CAT10C			10
PU08R006CAT5C		0,06	5
PU08R006CAT10C			10

**Tabla 1.** Condiciones de síntesis utilizadas en el diseño experimental.

## 2.3. ANÁLISIS DE TERMOGRAMAS

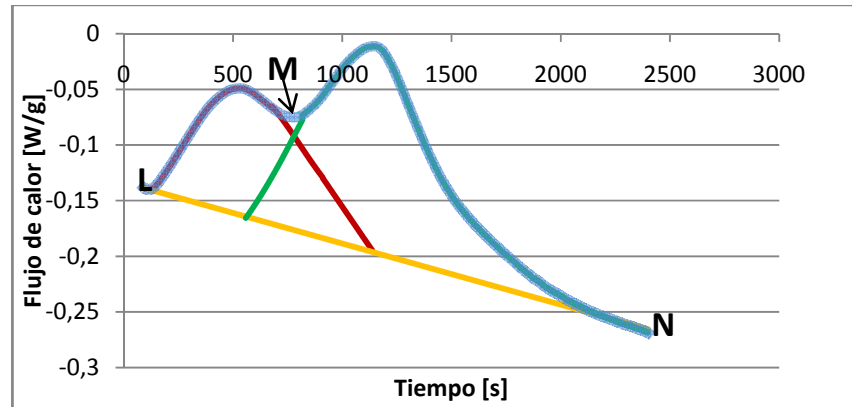
### 2.3.1. Recopilación de datos

Con la ayuda del *software TA UNIVERSAL ANALISIS 2000*, es posible obtener de los termogramas (Véase Anexo E) información de gran importancia para el desarrollo de los análisis cinéticos, dentro de los valores que podemos obtener se encuentran: La temperatura [°C], calor de reacción [J/g] y flujo de calor [W/g] para un tiempo específico.

### 2.3.2. Separación de los picos obtenidos en los termogramas (Ver Anexo F)

En este trabajo se realizó un seguimiento de la cinética de cada una de las reacciones que se llevan a cabo durante la obtención del poliuretano, por lo tanto se hizo necesario separar los picos del termograma. Para la separación de los picos del termograma se siguió el procedimiento descrito a continuación.

- Se determinó gráficamente el punto de inflexión “M” (Ver figura 6), el cual permite separar el termograma en dos curvas; curva 1 (Línea de color azul) comprendida entre los puntos L-M y la curva 2 (Línea de color azul) comprendida entre los puntos M-N que representan los picos 1 y 2 del termograma respectivamente.
- Aplicando la herramienta “ajuste de funciones” del *software ORIGIN PRO 8 SRO*, a cada una de las curvas del procedimiento anterior, se obtuvieron 2 picos bien diferenciados, pico 1 y pico 2 (Ver figura 6).
- Fueron seleccionadas para la determinación de los parámetros cinéticos las funciones que mejor se ajustaron a cada uno de los picos.

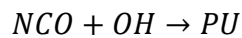


**Figura 6.** Separación de Picos. La línea azul representa los datos obtenidos en el equipo *DSC Q-10*, la línea roja (pico 1) y la línea verde (pico 2) fueron generadas por el software *ORIGIN PRO 8 SRO*, línea naranja corresponde a la línea base del termograma.

## 2.4. MODELO CINÉTICO

Se ha planteado un modelo cinético que describe la velocidad de reacción ( $dX_{NCO}/dt$ ) en función de la conversión ( $X_{NCO}$ ) y la temperatura ( $T$ ); para la determinación del modelo se empleó una expresión cinética sencilla de segundo orden [20, 26], la deducción del modelo cinético utilizado se presenta a continuación:

### Reacción de formación del poliuretano



### Balance molar

$$r_{NCO} = -\frac{dC_{NCO}}{dt} \quad (4)$$

$$r_{NCO} = F(T) * G(X_{NCO}) \quad (5)$$

$$F(T) = A_0 * \text{Exp}(-E_a/RT) \quad (6)$$

En este trabajo la función de la conversión G ( $X_{NCO}$ ) está definida por:

$$G(X_{NCO}) = C_{NCO}^a * C_{OH}^b \quad (7)$$

Reemplazando las ecuaciones 6 y 7 en la ecuación 5, tenemos:

$$r_{NCO} = [A_0 * \text{Exp}(-E_a/RT)] * (C_{NCO}^a * C_{OH}^b) \quad (8)$$

$$\frac{dX_{NCO}}{dt} = -\frac{1}{C_{NCO_0}} * \frac{dC_{NCO}}{dt} \quad (9)$$

Combinando las ecuaciones 4, 8 y 9:

$$\frac{dX_{NCO}}{dt} = \frac{A_0 * \text{Exp}(-E_a/RT) * (C_{NCO}^a * C_{OH}^b)}{C_{NCO_0}} \quad (10)$$

$$C_{NCO} = C_{NCO_0} * (1 - X_{NCO}) \quad (11)$$

$$C_{OH} = C_{NCO_0} * (\theta_{OH} - X_{NCO}), \theta_{OH} = C_{OH_0}/C_{NCO_0} \quad (12)$$

Al reemplazar la ecuación 11 y 12 en la ecuación 10 y simplificar obtenemos la expresión final de nuestro modelo cinético.

$$\frac{dX_{NCO}}{dt} = [A_0 * \text{Exp}(-E_a/RT)] * (C_{NCO_0})^{a+b-1} * (1 - X_{NCO})^a * (\theta_{OH} - X_{NCO})^b \quad (13)$$

Donde:

$A_0$ : Factor pre-exponencial de Arrhenius, adimensional.

$E_a$ : Energía de activación, [J/mol].

$R$ : Constante de los gases ideales, [J/(mol\*K)].

$T$ : Temperatura, [K].

$a, b$ : ordenes de la reacción, adimensional.

$\theta_{OH}$ : Relación de concentración inicial de OH/NCO, adimensional.

Según estudios realizados por Sultan [21] es posible realizar un seguimiento de la cinética total de la reacción teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- La conversión total de la reacción se puede expresar como el resultado de la suma de la conversión de la reacción uno (pico 1) y la conversión de la reacción dos (pico 2), es decir:

$$X_{NCO_{Total}} = X_{NCO_1} + X_{NCO_2} \quad (14)$$

- La velocidad de reacción total es igual a la velocidad de reacción en el pico 1 más la velocidad de reacción en el pico 2, por consiguiente:

$$\frac{dX_{NCO_{Total}}}{dt} = \frac{dX_{NCO_1}}{dt} + \frac{dX_{NCO_2}}{dt} = \frac{\frac{dH_1}{dt}}{\Delta H_T} + \frac{\frac{dH_2}{dt}}{\Delta H_T} \quad (15)$$

$X_{NCO_{1,2}}$ : Conversión de los grupos NCO, adimensional. Los subíndices 1 y 2 se utilizan para identificar el pico al cual corresponde.

$\frac{dX_{NCO_{Total}}}{dt}$ : Velocidad total de reacción, [s<sup>-1</sup>].

$\Delta H_T$ : Calor total liberado durante la reacción, [J/g muestra].

Conociendo con la ayuda de los termogramas los valores de: temperatura (T), conversión ( $X_{NCO}$ ) y velocidad de reacción ( $dX_{NCO}/dt$ ) durante el transcurso de la reacción, los parámetros del modelo cinético (Ecuación 13) a estimar son: Factor pre-exponencial de Arrhenius ( $A_0$ ), ordenes de la reacción (a,b) y la energía de activación ( $E_a$ ).

Para la estimación de los parámetros desconocidos se utilizó el *software* **ORIGIN PRO 8 SRO** aplicando la técnica de regresión múltiple no lineal al modelo cinético descrito en la ecuación 13; el método de estimación de los parámetros utilizado fue Levenberg-Marquardt.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1. Obtención de parámetros cinéticos

Al realizar el ajuste del modelo cinético (Ecuación 10) a cada uno de los picos del termograma se lograron establecer los valores de los parámetros (Ver tabla 3): Factor preexponencial de Arrhenius ( $A_0$ ), Energía de activación aparente ( $E_a$ ) y los órdenes de reacción aparente ( $a$ ,  $b$ ).

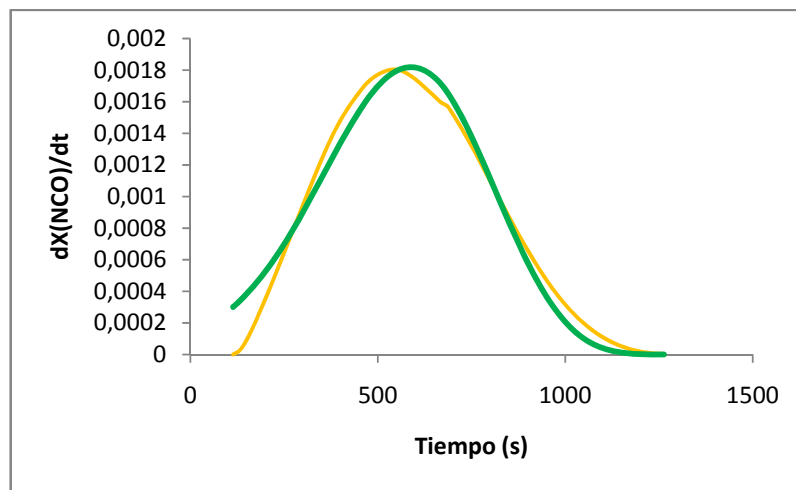
Nombre de la muestra	Pico	$A_0$ [s <sup>-1</sup> ]	$E_a$ [J/mol]	$a$	$B$	Ajuste $R^2$
PU1R0CAT5C	1	29467,28	46948,36	0,54	0,43	0,98
	2	48088,08	56920,46	0,57	0,57	0,99
PU1R0CAT10C	1	37039,66	51179,92	0,54	0,54	0,98
	2	8039440	74751,99	0,59	0,59	0,98
PU1R006CAT5C	1	19144,76	47732,02	0,59	0,60	0,97
	2	732,53	39792,69	0,53	0,53	0,98
PU1R006CAT10C	1	1175,78	41816,39	0,60	0,60	0,98
	2	9666,13	52775,62	0,66	0,66	0,98
PU08R0CAT5C	1	253,95	61895,23	0,58	1,7	0,98
	2	3050000	85499,26	0,68	1,2	0,97
PU08R0CAT10C	1	18600,00	76337,96	0,69	1,6	0,98
	2	5602,44	67838,70	0,57	1,47	0,97
PU08R006CAT5C	1	196,12	57757,37	0,81	1,35	0,97
	2	424867,67	87308,50	0,99	1,36	0,98
PU08R006CAT10C	1	217,00	53373,70	0,80	1,15	0,98
	2	332000000	110943,77	1,3	1,2	0,98

**Tabla 2.** Valores calculados de los parámetros cinéticos.

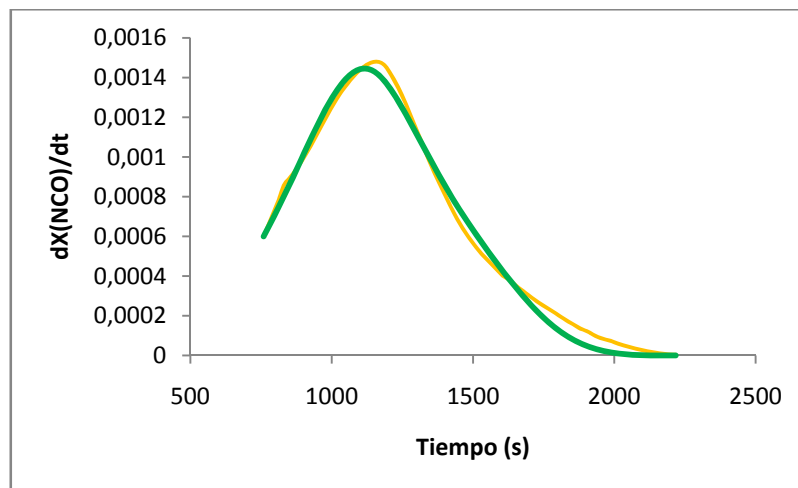
El peso de las muestras no varió durante barrido en el equipo **DSC Q-10** (No se presentó pérdida de muestra).

### 3.2. Evaluación del modelo cinético

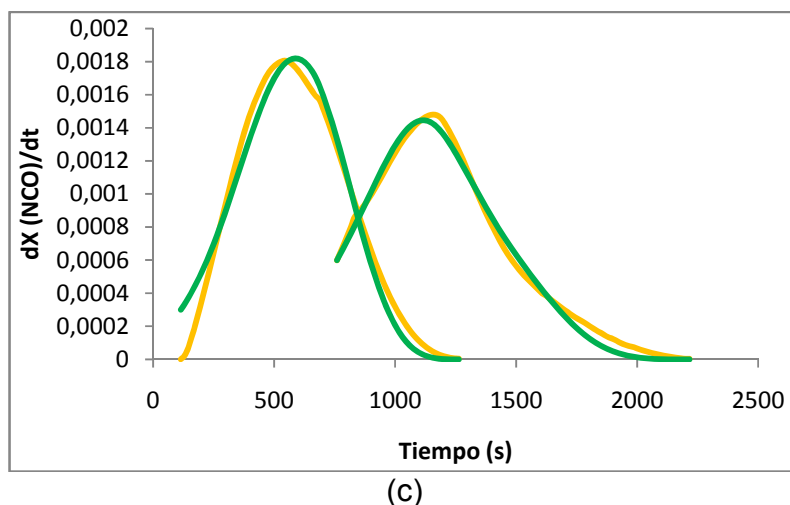
El modelo cinético planteado (Ecuación 10) comparado con los datos experimentales (Obtenidos en el equipo **DSC Q-10**) presentó un ajuste de  $R^2$  de 0,98 y 0,99 para los picos 1 y 2 respectivamente (Ver figura 7).



(a)



(b)



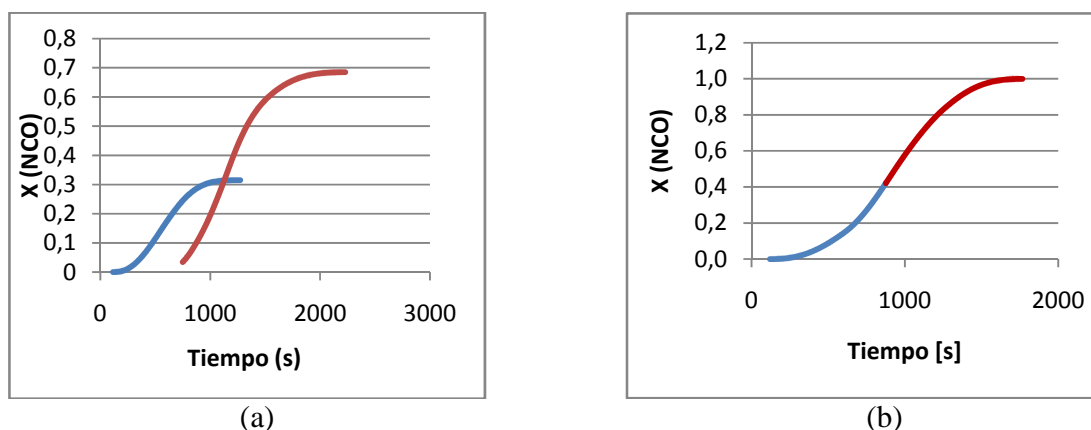
**Figura 7.** Velocidad de reacción vs Tiempo. (a) Pico 1. (b) Pico 2. (c) Combinación de los picos. Se presenta el ajuste del modelo cinético a los datos experimentales. La muestra analizada fue tomada a las condiciones de síntesis: Relación molar NCO/OH = 1, concentración de catalizador = 0 % p/p y velocidad de calentamiento = 5 °C/min. Las líneas de color naranja corresponden a los valores experimentales y las líneas de color verde a valores teóricos (modelo cinético).

Como se puede apreciar en las ilustraciones anteriores los ajustes obtenidos del modelo cinético (Ecuación 10) a los datos experimentales permite concluir que la cinética de formación de poliuretano modificado con glicerol es de segundo orden. En el gráfico 7 c. se corroboró lo propuesto por Sultan [21] en la ecuación 12 (La velocidad de reacción total se puede expresar como la suma de las velocidades de reacción de los picos 1 y 2).

Las diferencia que se presentan entre los valores obtenidos por el modelo cinético y los datos experimentales se están sujetos a la complejidad de la reacción (Dos reacciones simultáneas, sin embargo, los ajustes del modelo fueron superiores al 98%).

El ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales a las diferentes condiciones de síntesis se encuentra reportado en el Anexo H.

En la figura 8 a. y 8 b. se ilustra el avance de la conversión de grupos NCO en función del tiempo para cada uno de los picos, la conversión alcanzada por el primer pico fue de 32% y la alcanzada en el segundo pico de 68%.



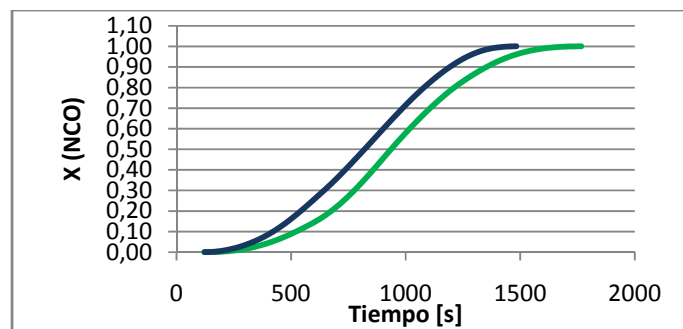
**Figura 8.** (a) Conversión (NCO) vs Tiempo. (b) Sumatoria de la conversión de los picos 1 y 2. La línea de color azul representa la conversión durante la reacción en el primer pico y la línea roja la conversión alcanzada en la reacción del segundo pico. Muestra realizada a las condiciones de síntesis: Relación molar NCO/OH = 1, concentración de catalizador (p/p) = 0 y velocidad de calentamiento = 5 °C/min.

Los valores de conversión obtenidos en la figura 8 a. son concordantes con valores presentados en un estudio previo sobre caracterización de polioles modificados con glicerol [18], donde se encontró que los porcentajes de monoglicéridos y diglicéridos del polirol están alrededor de 66 % y 34 % respectivamente. Al analizar los valores obtenidos de conversión para cada pico y observar la diferencia de energía de activación entre los picos 1 y 2 (Ver tabla 3), se puede corroborar la existencia de dos reacciones simultáneas y concluir que el primer pico corresponde a la reacción entre los diglicéridos e IPDI y el segundo pico a la reacción entre los monoglicéridos e IPDI.

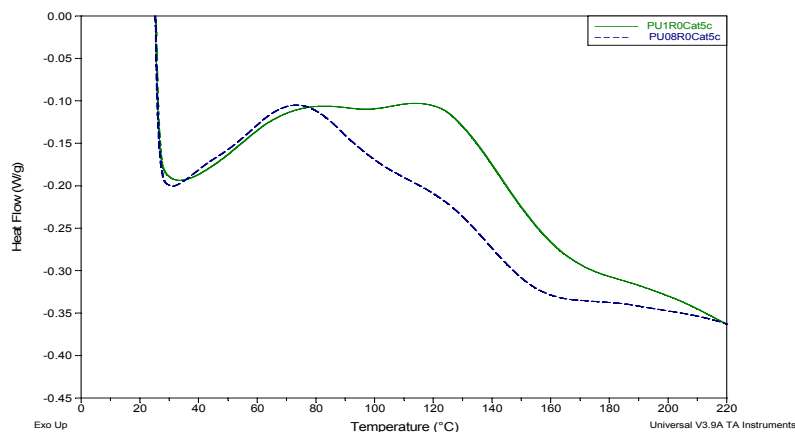
Las figuras correspondientes a las diferentes condiciones de síntesis se observan en el Anexo I.

### 3.3. Influencia de las condiciones de síntesis sobre la velocidad de reacción

En las figuras 9(a) y 9(b) se ilustra el efecto de la relación molar NCO/OH sobre la conversión, para mostrar este efecto se presentan dos muestras a las cuales se les ha variado la relación molar NCO/OH.



(a)



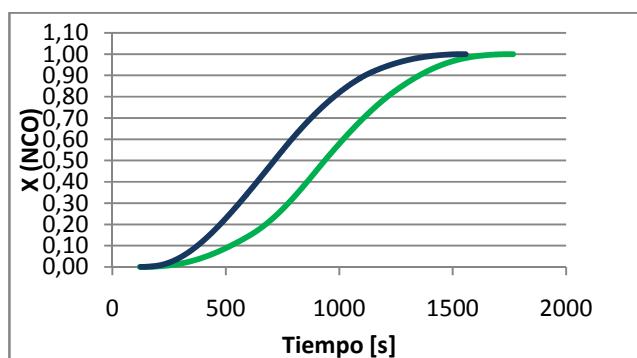
(b)

**Figura 9.** (a) Conversión (NCO) vs Tiempo. (b) Termograma superpuesto. Se observa la influencia de la relación molar R (NCO/OH) sobre la conversión. Las condiciones de síntesis velocidad de calentamiento (5 °C/min) y concentración de catalizador (0 % p/p) fueron iguales en ambas muestras. La línea verde representa una muestra que posee una relación molar NCO/OH = 1 y la línea azul corresponde a una muestra que posee una relación molar NCO/OH = 0,8.

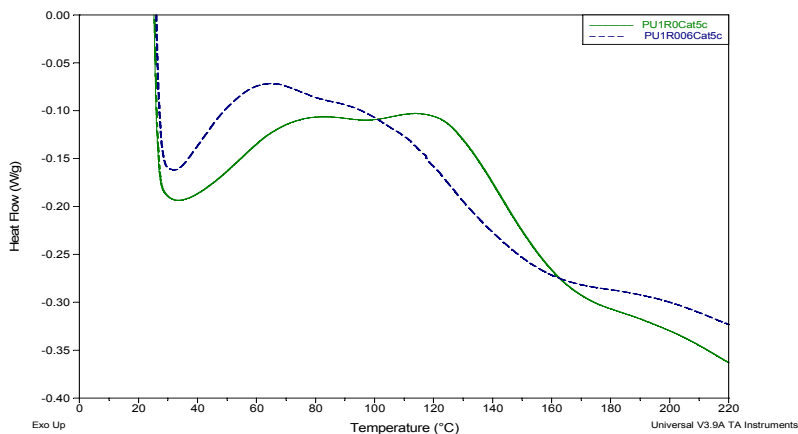
Las muestras en las que se varió la relación NCO/OH a 0,8 presentaron una reducción en el tamaño del segundo pico, lo que nos lleva a concluir que la cantidad de isocianato es insuficiente para reaccionar con la totalidad del polioli,

esto se debe a que la isoforona diisocianato se consume casi por completo en la reacción con los diglicéridos, limitándose la reacción con los monoglicéridos.

En la Figura 10 se ilustra el efecto del catalizador (Dibutyltin Dilaurate) sobre la conversión, en estas figuras se comparan una muestra en presencia de catalizador con una ausente de este.



(a)

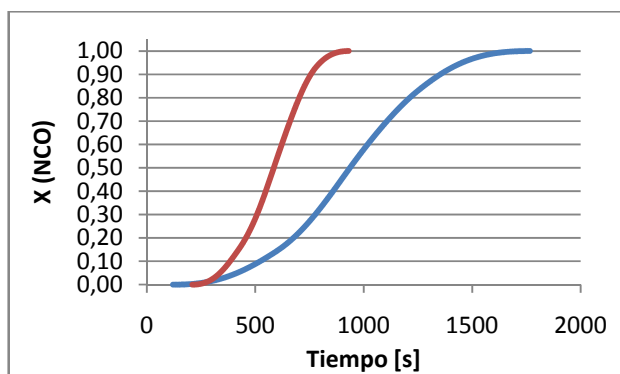


(b)

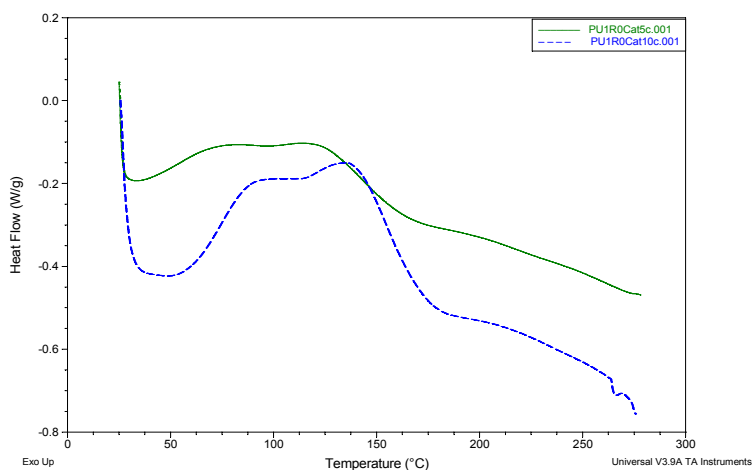
**Figura 10.** (a) Conversión (NCO) vs Tiempo. (b) Termogramas superpuestos. Se observa la influencia del catalizador sobre la conversión. Las condiciones de síntesis relación molar NCO/OH y velocidad de calentamiento para ambas pruebas no varió (Relación molar NCO/OH = 1, Velocidad de calentamiento = 5 °C/min). La línea verde representa una muestra tomada en ausencia de catalizador (Dibutyltin dilaurate) y la línea azul una muestra con una concentración de catalizador de 0,06 % (p/p).

En muestras analizadas en presencia de catalizador se observa una reducción en la energía de activación (Ver tabla 3) en la reacción entre los monoglicéridos y la IPDI, esta disminución favorece la simultaneidad de las reacciones (Ver figura 10 b), y una mayor densidad de entrecruzamiento en el poliuretano obtenido.

En las figuras 11(a) y 11(b) se muestra la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la conversión.



(a)



(b)

**Figura 11.** (a) Conversión (NCO) vs Tiempo Influencia de la velocidad de calentamiento sobre la conversión. (b) Termogramas superpuestos. La línea verde representa una muestra tomada a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min y la línea azul una muestra cuya velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. Las condiciones de síntesis concentración de catalizador (0 % p/p) y relación molar NCO/OH (R =1) no se variaron.

Teniendo en cuenta que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la temperatura, era de esperarse que un aumento de la velocidad de calentamiento ocasionara un incremento en la velocidad de reacción como se observa en la figura 11.

Las figuras restantes correspondientes a los análisis de la influencia sobre la velocidad de reacción de las variables de diseño experimental: Concentración de catalizador, relación molar NCO/OH (R) y velocidad de calentamiento se encuentran referidas en los Anexos G y J.

#### 4. CONCLUSIONES

- Se confirmó que los picos arrojados por los termogramas corresponden a las reacciones entre los diglicéridos y monoglicéridos del polirol con la IPDI, así mismo se puede afirmar que el primer pico corresponde a la reacción de los diglicéridos con IPDI y el segundo pico a la reacción de los monoglicéridos con IPDI, apoyados en la diferencia de energías de activación entre los picos y los porcentajes de conversión alcanzados en cada uno de los picos.
- Se planteó un modelo cinético sencillo de segundo orden dependiente de la temperatura y la concentración de los reactivos obteniéndose ajustes ( $R^2$ ) superiores al 98%.
- Se observó que para una relación molar NCO/OH (R) menor a la el tamaño del segundo pico disminuye, esto se debe a que la IPDI es insuficiente para reaccionar con la totalidad de los monoglicéridos causando que el poliuretano obtenido posea menor densidad de entrecruzamiento.
- La presencia del dibutiltin dilaurate (catalizador) provoca una disminución de la energía de activación ( $E_a$ ) de la segunda reacción, lográndose mayor simultaneidad entre las dos reacciones, esto se ve reflejado en el aumento de la velocidad de reacción y la densidad de entrecruzamiento del poliuretano.
- El incremento de la velocidad de calentamiento provocó un aumento de la velocidad de reacción, como era de esperarse, debido a la proporcionalidad que guardan estas variables.

## RECOMENDACIONES

- ✚ Se recomienda para futuras investigaciones evaluar la influencia de la velocidad de reacción sobre la morfología y las propiedades mecánicas del poliuretano obtenido, teniendo en cuenta que se trata de nuevos materiales.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Güner F.Seniha, Yagei Yusuf, Polymers from triglyceride oils. Prog. Polymer Science: 31(2006) 633-670.
2. Sharma Vinay, Kundu P.P. Condensation polymers from natural oils. Prog. Polymer Science: 33(1199-1215), 2008.
3. Ferreira .P, Pereira. R, Coelho J.F.L, Modification of the biopolymer castor oil with free isocyanate groups to be applied as bioadhesive. International Journal of Biological Macromolecules: 40/144-152), 2007.
4. Gil Angélica. M, Jaramillo Franklin, Cruz Luis.J, Poliuretanos degradables a partir de aceite de higuera. Scientia Et Technica, Año XIII, N° 36, 2007.
5. Somani Keypur.P, Kansara Sujata. S, Castor oil based polyurethane adhesives for Wood-to-wood bonding. International Journal of Adhesion & Adhesives: 23(269-275), 2003.
6. Saunders J.H and Frisch K.C. Polyurethanes Chemistry and Technology, part I. New York: Interscience; 1962.
7. Hernández Roberto. R, Pérez Yurannis. Determinación de la cinética de reacción de poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritritol más almidón de yuca glucoxilado, mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2006.
8. Marín Angelo. R, Ramírez José. M. Monitoreo DSC de las curas cinéticas de un poliuretano basado en aceite de castor modificado con pentaeritritol. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2006.
9. Gallego Claudia. L, Bustos Juan. M, Análisis de termogramas obtenidos mediante monitoreo por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del IPN formado por poliuretano a partir de aceite de higuera modificado y poliestireno. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2008.

10. Mantilla Julie. A. Determinación de la cinética de formación de un poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritritol. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2008.
11. Kaufman, Herman. S and Falcetta, Joseph .J. Introduction to Polymer Science and Technology: An SPE Textbook. New York: A wiley- Interscience; 1977.p.43-44.
12. Sandler, Stanley.R. and Karo, Wolf. Polymer Syntheses, Vo I. New York: Academic Press Inc, 1974.
13. Yeganeh. H. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly (ethylene glycol). Polymer Degradation and Stability, vol 92, p.p 480-489, 2007.
14. Zoran S.R, Dragica F. "Preparation and Properties of Castor Oil-Based Polyurethanes" J. Appl. Polim. Sci., 29, 1031 (1984).
15. Ghatge N. D, Phadke V. B. "Elastomers from castor oil"J. Appl. Polim. Sci.,11, 629 (1964).
16. Valero Manuel. F, Pulido Jorge. E, Ramírez Álvaro. Determinación de la densidad de entrecruzamiento de poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino modificado por transesterificación. Polímeros: Ciencia e Tecnología, Vol.19, nº 1, p.14-21, 2009.
17. Valero Manuel. F. Síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos, poliuretanos E IPNs, a partir de aceite de higuera modificado, estireno y almidón de yuca. Tesis de Doctorado - Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 2009.
18. Conde A., Cinética de la transesterificación del aceite de higuera, Tesis Magister. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 1970.
19. Corma A, Iborra S, Miquel S and Primo J. Catalysts for the Production of Fine Chemicals. J Catal; 173: 315–321, 1998.

20. Rodrigues J.M.E, Pereira M.R, De Souza A.G. DSC Monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. *Termochimica Acta* 427(2005) 31-36.
21. Sultan W, Busnel J.P. Kinetic study of polyurethanes formation by using Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*: Vol.83 (2006) 2, 355-359.
22. Parnell Shane, Min K, Cakmak M. Kinetic studies of polyurethane polymerization with Raman spectroscopy. *Polymer* .44 (2003) 5137–5144.
23. Ajithkumar S, Kansara S.S and Patel N.K. kinetics of castor oil based polyol-toluene diisocyanate reactions. *Eur. Polym. J.* Vol. 34, No. 9, pp. 1273-1276, 1998.
24. Elwell Michael. J, Ryan Anthony. J. An FTIR study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems. *Polymer* Vol.37 No. 8, pp.1353-1361, 1996.
25. Suthar B, Xiao H.X, Klempner D and Frisch K.C."A review of kinetic studies on the formation of IPN" *Polymer for Advanced Technologies*, 7, 221(1996).
26. Fogler, H. Scott. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson Educación, tercera edición, 2001.

## ANEXOS

### **ANEXO A. PREPARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON GLICERINA (POLIOLES DENOMINADOS “GLICE”)**

Se utiliza un matraz de cuatro bocas equipado con agitador, termómetro, condensador y entrada de nitrógeno, para asegurar una atmósfera inerte. Para el calentamiento se utilizó una manta de calentamiento para balones con regulador de temperatura.

1. Se carga la cantidad de aceite a modificar. El proceso se inicia con una velocidad de calentamiento alta hasta llegar a  $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; se mantiene el aceite a esta temperatura alrededor de 10 minutos, para retirar las trazas de humedad presentes en el aceite.
2. Cuando la temperatura alcanza los  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  se agrega la cantidad indicada de modificador (g de modificador/g de aceite de higuera); inmediatamente se adiciona el catalizador. Se utilizó óxido de plomo (Litharge) en una composición de 0.05% en peso de catalizador por peso de aceite.
3. La temperatura se eleva hasta los  $210\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La reacción se lleva cabo durante dos horas. Es importante controlar la temperatura en este punto para evitar la sublimación del pentaeritritol (temperatura de sublimación  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). En el caso de la glicerina, según referencias la reacción de transesterificación se puede llevar a una temperatura de hasta  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pero en aras de comparar los resultados se decidió llevar a cabo esta reacción a  $210\text{ }^{\circ}\text{C}$  también.

**ANEXO B. PROTOCOLO DE CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIOLES (SE INCLUYEN EL ACEITE DE HIGUERILLA, POLIOLES “PENTA”, POLIOLES “GLICE”, SUSPENSIONES Y POLIOLES SUSPENSIONES)**

ÍNDICE DE HIDROXILO: según norma ASTM D 1957-86

El índice de hidroxilo es una medida importante para establecer la reactividad de los polioles con isocianatos. Este método determina la cantidad total de grupos hidroxilo presentes en los polioles, y se reporta como índice de hidroxilo.

Aparatos: Balón redondo de 250 ml, condensador, manta de calentamiento, vaso de precipitado 1000 ml.

Agentes (reactivos analíticos): Agua destilada, anhídrido acético, alcohol n-butílico, alcohol etílico, fenolftaleína como indicador, hidróxido de potasio en solución alcohólica 0.5 N, piridina, solución piridina - anhídrido acético (3+1 en volumen).

Procedimiento: Se pesan 2 g de muestra (poliol) en un balón redondo de 250 ml. Se agregan 5 ml de la solución piridina - anhídrido acético. La muestra se calienta en baño maría durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10 ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la muestra este fría, se le agregan 25 ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5 N.

Se pesan 9 a 11 g de la muestra en otro balón, para determinar el valor ácido. Se le adicionan 10 ml de piridina neutralizada. La muestra se calienta en baño maría durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10 ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la muestra este fría, se le agregan 25 ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5 N.

Para determinar el blanco se toman 5 ml de la solución piridina - anhídrido acético. Se calienta en baño maría durante una hora (debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10 ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la solución este fría, se le agregan 25 ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5 N.

$$\text{ÍNDICE DE HIDROXILO} = \frac{N*(56,1)*(B + \frac{S*A}{C} - V)}{S}$$

N: normalidad de la solución KOH

B: volumen de KOH para el blanco en ml

S: gramos de poliol de la muestra



A: volumen de KOH para el valor ácido en ml

C: gramos de poliol en el valor ácido

V: volumen de KOH para la muestra en ml

## ANEXO C. FICHAS DE SEGURIDAD DE LOS REACTIVOS

### ACEITE DE HIGUERILLA

			
N° ICSC 1452 N° CAS 8001-79-4 N° RTECS FI4100000			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	Combustible.	Evitar las llamas.	Polvo, dióxido de carbono.
<b>EXPLOSION</b>			
<b>EXPOSICION</b>			
• <b>INHALACION</b>			
• <b>PIEL</b>			
• <b>OJOS</b>			
• <b>INGESTION</b>	Dolor abdominal. Diarrea. Náuseas. Vómitos.	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	
DERRAMES Y FUGAS		ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes tapados.			NU (transporte): No clasificado CE: No clasificado
VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE			
ICSC: 1452		Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión Europea © CE, IPCS, 2003	
Fichas Internacionales de Seguridad Química			
<b>ACEITE DE RICINO</b>		ICSC: 1452	
<b>D A T O S I M P O R T A N T E S</b>	<b>ESTADO FISICO: ASPECTO:</b> Líquido incoloro, viscoso, de olor característico.  <b>PELIGROS FISICOS:</b>  <b>PELIGROS QUIMICOS:</b>  <b>LIMITES DE EXPOSICION:</b> TLV no establecido.	<b>VIAS DE EXPOSICION:</b>  <b>RIESGO DE INHALACION:</b>  <b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION:</b> La sustancia irrita el tracto gastrointestinal .  <b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA:</b> El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis.	
<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	Punto de ebullición: 313°C Punto de fusión: -10 a -18°C Densidad relativa (agua = 1): 0.96	Solubilidad en agua: muy escasa Punto de inflamación: 229 °C c.c. Temperatura de autoignición: 448°C	
<b>DATOS AMBIENTALES</b>			

© CE, IPCS, 2003

## DIBUTYL TIN DILAUREATE


			
<b>DILAURATO DE DIBUTILESTAÑO</b> Dibutilbis (lauroiloxi) de estaño $(C_4H_9)_2Sn(OOC(CH_2)_{10}CH_3)_2 / C_{32}H_{64}O_4Sn$ Masa molecular: 631.6			
Nº CAS 77-58-7 Nº RTECS WH7000000 Nº ICSC 1171 Nº NU 2788, 3146			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	Combustible. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.	Evitar las llamas.	Polvo, espuma resistente al alcohol, agua pulverizada, dióxido de carbono.
<b>EXPLOSION</b>			
<b>EXPOSICION</b>		¡HIGIENE ESTRICTA!	
• <b>INHALACION</b>		Ventilación.	Aire limpio, reposo.
• <b>PIEL</b>		Guantes protectores.	Quitar las ropas contaminadas. Aclarar y lavar la piel con agua y jabón.
• <b>OJOS</b>	Enrojecimiento.	Gafas de protección de seguridad.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
• <b>INGESTION</b>		No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo. Lavarse las manos antes de comer.	Enjuagar la boca. Provocar el vómito (¡UNICAMENTE EN PERSONAS CONSCIENTES!).
DERRAMAS Y FUGAS		ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Recoger el líquido procedente de la fuga en recipientes precintables. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente; si fuera necesario, humedecer el polvo para evitar su dispersión. Recoger cuidadosamente el residuo y trasladarlo a continuación a un lugar seguro. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).		Separado de alimentos y piensos. Ventilación a ras del suelo.	No transportar con alimentos y piensos. Clasificación de Peligros NU: 6.1

© INSHT

D A T O S  I M P O R T A N T E S	<b>ESTADO FISICO; ASPECTO</b> Líquido amarillo, aceitoso o cristales cerosos.	<b>VIAS DE EXPOSICION</b> La sustancia se puede absorber por ingestión.
	<b>PELIGROS FISICOS</b>	<b>RIESGO DE INHALACION</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C no se alcanza, o se alcanza sólo muy lentamente, una concentración nociva en el aire.
	<b>PELIGROS QUIMICOS</b> La sustancia se descompone al calentarla intensamente o al arder, produciendo humos tóxicos e irritantes.	<b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> La sustancia irrita los ojos.
	<b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV no establecido.	<b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</b> La sustancia puede afectar al hígado, riñón y tracto gastrointestinal.
<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	Punto de ebullición a 1.3 kPa: 205°C Punto de fusión: 22-24°C Densidad relativa (agua = 1): 1.1	Solubilidad en agua: Ninguna. Densidad relativa de vapor (aire = 1): 21.8 Punto de inflamación: 178°C (c.c.)
<b>DATOS AMBIENTALES</b>		
<b>NOTAS</b>		
Los datos disponibles sobre efectos de esta sustancia en la salud humana son insuficientes, por consiguiente, debe procederse con gran cuidado. Nombres comerciales: Butinorate, Davainex, Tinostat.		
<b>INFORMACION ADICIONAL</b>		
FISQ: 5-073 DILAURATO DE DIBUTILESTAÑO		
ICSC: 1171	© CCE, IPCS, 1994	DILAURATO DE DIBUTILESTAÑO
<b>NOTA LEGAL IMPORTANTE:</b>	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 383/95 (BOE 5.8.95).	



© INSHT



# ISOFORONA DIISOCIANATO

**ISOCIANATO DE 3-ISOCIANOTOMETIL-3,5,5-TRIMETILCICLOHEXILO**  
 3-Isocianometil-3,5,5,-trimetilciclohexilisocianato  
 Isoforona diisocianato  
 $C_{12}H_{16}N_2O_2$   
 Masa molecular: 222.32

Nº CAS: 4098-71-9  
 Nº RTECS: NQ9370000  
 Nº ICSC: 0499  
 Nº NII: 2290  
 Nº CE: 615-008-00-5

TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	Combustible.	Evitar llama abierta.	Pulverización con agua, polvo.
<b>EXPLOSION</b>			En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones por pulverización con agua.
<b>EXPOSICION</b>		¡EVITAR LA FORMACION DE NIEBLAS! ¡EVITAR TODO CONTACTO!	
• <b>INHALACION</b>	Tos, dolor de garganta. (Síntomas de efectos no inmediatos. véanse Notas).	Ventilación.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicado y someter a atención médica.
• <b>PIEL</b>	Enrojecimiento.	Guantes protectores, traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y solicitar atención médica. Utilizar guantes protectores cuando se administren primeros auxilios.
• <b>OJOS</b>	Enrojecimiento.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.
• <b>INGESTION</b>			NO provocar el vómito. Reposo y someter a atención médica.
DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO	
Evacuar la zona de peligro. Recoger el líquido procedente de una fuga en recipientes herméticos. Absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO verter en el alcantarillado. (Protección personal adicional: traje de protección completa incluyendo equipo autónomo de respiración).	A prueba de incendio. Separado de alimentos y piensos; separado de oxidantes fuertes. Mantener en lugar fresco y seco.	Hermético. símbolo T símbolo N R: 23-36/37/38-42/43-51/53 S: (1/2)-26-28-38-45-61 Clasificación de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III NO transportar con alimentos y piensos. Cb:	
		 	

© INSHT

<b>D A T O S I M P O R T A N T E S</b>	<b>ESTADO FISICO; ASPECTO</b> Líquido incoloro, de olor acre.	<b>VIAS DE EXPOSICION</b> La sustancia se puede absorber por inhalación del aerosol y por ingestión.
	<b>PELIGROS FISICOS</b>	<b>RIESGO DE INHALACION</b> Por evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante lentamente una concentración nociva en el aire.
	<b>PELIGROS QUIMICOS</b> La sustancia se descompone al calentarla intensamente produciendo humos tóxicos (óxidos de nitrógeno). Reacciona con oxidantes, ácidos, alcoholes, aminas, amidas, mercaptanos. Ataca muchos metales, plásticos y caucho.	<b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La inhalación del aerosol puede originar reacciones asmáticas (véanse Notas).
	<b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV (como TWA): 0.005 ppm; 0.045 mg/m <sup>3</sup> (piel) (ACGIH 1990-1991).	<b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</b> El contacto prolongado o repetido puede producir sensibilización de la piel. Los pulmones pueden ser afectados por la exposición prolongada o repetida (sensibilización).
<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	Punto de ebullición a 13.3 kPa: 216°C Punto de fusión: -60°C Densidad relativa (agua = 1): 1.06 Solubilidad en agua: reacciona	Presión de vapor, Pa a 20°C: 0.04 Punto de inflamación: 155-161°C Temperatura de autoignición: 430°C
<b>DATOS AMBIENTALES</b>		
<b>NOTAS</b>		
No se encuentran referenciados en la bibliografía los límites de explosividad. El valor límite de exposición laboral aplicable no debe superarse en ningún momento de la exposición laboral. Los síntomas de asma no se ponen de manifiesto a menudo hasta pasadas unas pocas horas y se agravan por el esfuerzo físico. Reposo y observación médica son por ello imprescindibles. Ninguna persona que haya mostrado síntomas de asma debe entrar nunca en contacto con esta sustancia. La alerta de olor es insuficiente cuando se supera el valor límite de exposición.  Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-845 Código NFPA: H 3; F 1; R 2; no water		
<b>INFORMACION ADICIONAL</b>		
FISQ: 2-122 ISOCIANATO DE 3-ISOCIANOTOMETIL-3,5,5-TRIMETILCICLOHEXILO		
<b>ICSC: 0499</b>	<b>ISOCIANATO DE 3-ISOCIANOTOMETIL-3,5,5-TRIMETILCICLOHEXILO</b> © CCE, IPCS, 1994	

© INSHT

**ANEXO D. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE LAS CANTIDADES DE REACTIVOS UTILIZADAS EN LA REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL POLIURETANO**

$$\frac{\# \text{ moles } OH}{g \text{ muestra poliol}} = \frac{\text{Indice } OH}{\text{Peso molecular}_{KOH}}$$

Peso molecular KOH = 56,1 g/mol

$$\frac{\# \text{ moles } NCO}{\# \text{ moles } OH} = R$$

$$\# \text{ moles } NCO = R * \# \text{ moles } OH$$

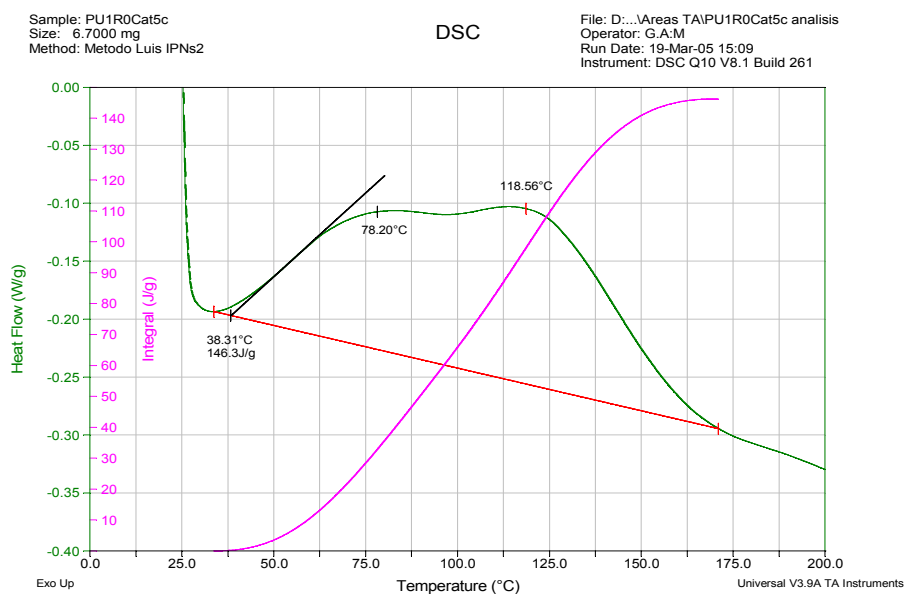
$$\# \text{ moles } NCO = \frac{g \text{ } NCO * 2}{\text{Peso molecular}_{IPDI}}$$

$$g \text{ } NCO = \frac{\# \text{ moles } NCO * \text{Peso molecular}_{IPDI}}{2}$$

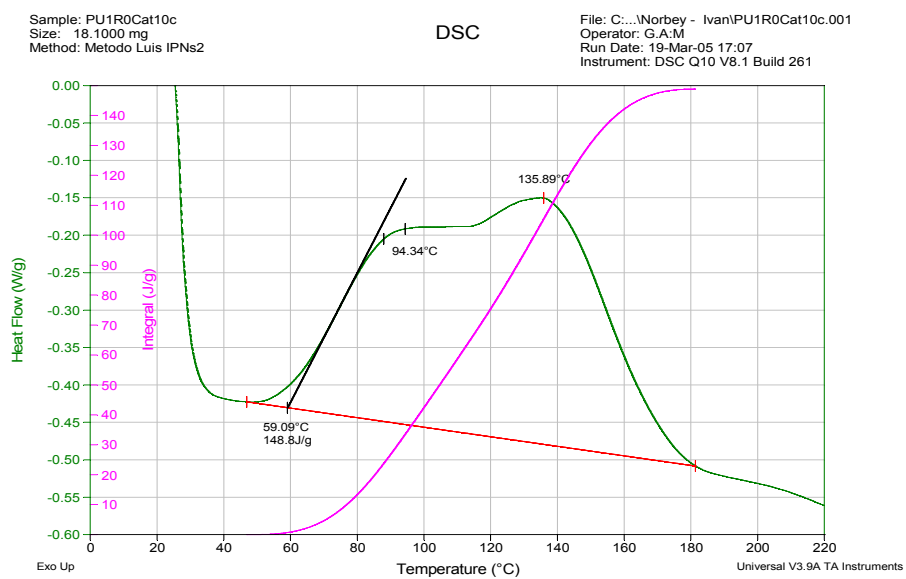
Peso molecular de la Isoforona Diisocianato (IPDI) = 222,3 g/mol

## ANEXO E. TERMOGRAMAS

### MUESTRA 1: PU1R0CAT5C



### MUESTRA 2: PU1R0CAT10C

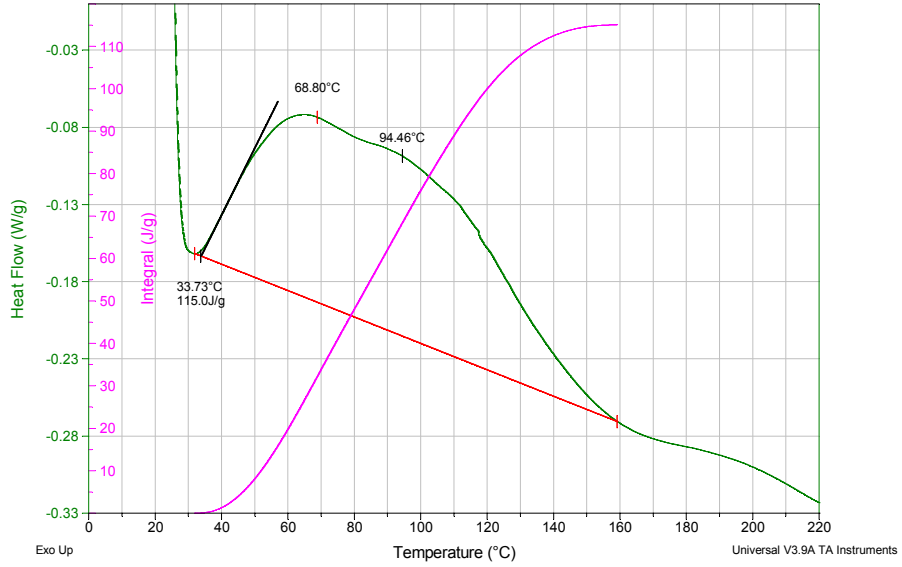


### MUESTRA 3: PU1R006CAT5C

Sample: PU1R006Cat5c  
Size: 15.3000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: D:\...Areas TAI\PU1R006Cat5c analysis  
Operator: G.A:M  
Run Date: 19-Mar-05 18:51  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

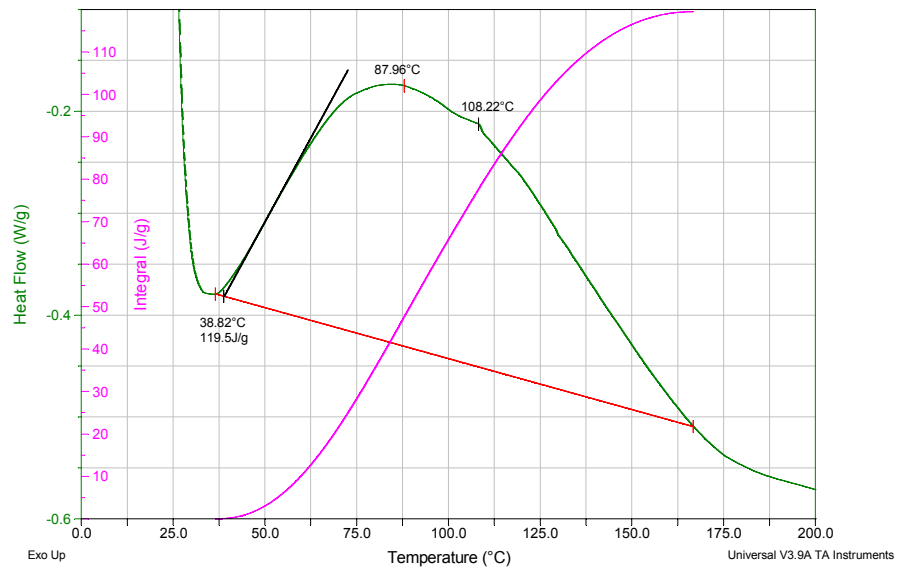


### MUESTRA 4: PU1R006CAT10C

Sample: PU1R006Cat10c  
Size: 11.5000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: D:\...Areas TAI\PU1R006Cat10c analysis  
Operator: G.A:M  
Run Date: 20-Mar-05 17:49  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

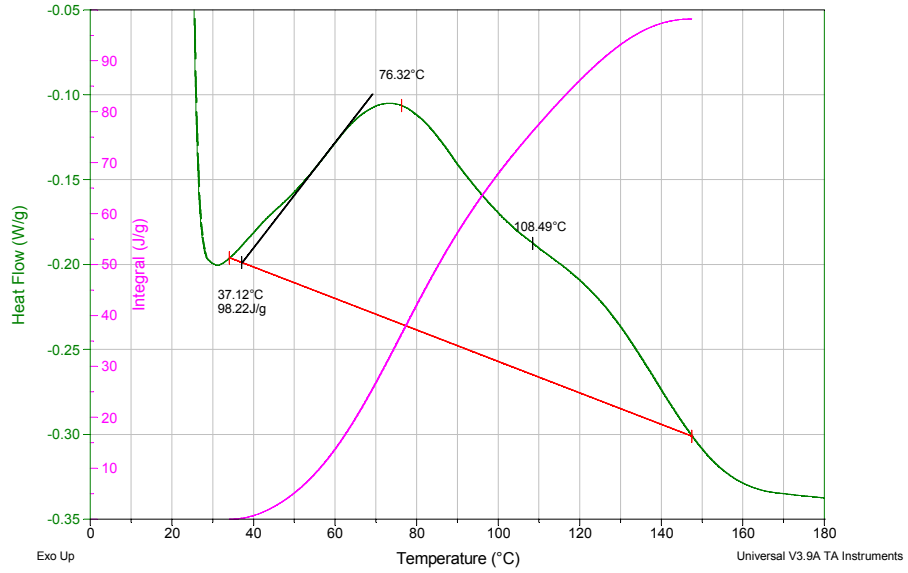


## MUESTRA 5: PU08R0CAT5C

Sample: PU08R0Cat5c  
Size: 9.7000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: D:\...Areas TA\PU08R0Cat5c analysis  
Operator: G.A:M  
Run Date: 29-Mar-05 09:09  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

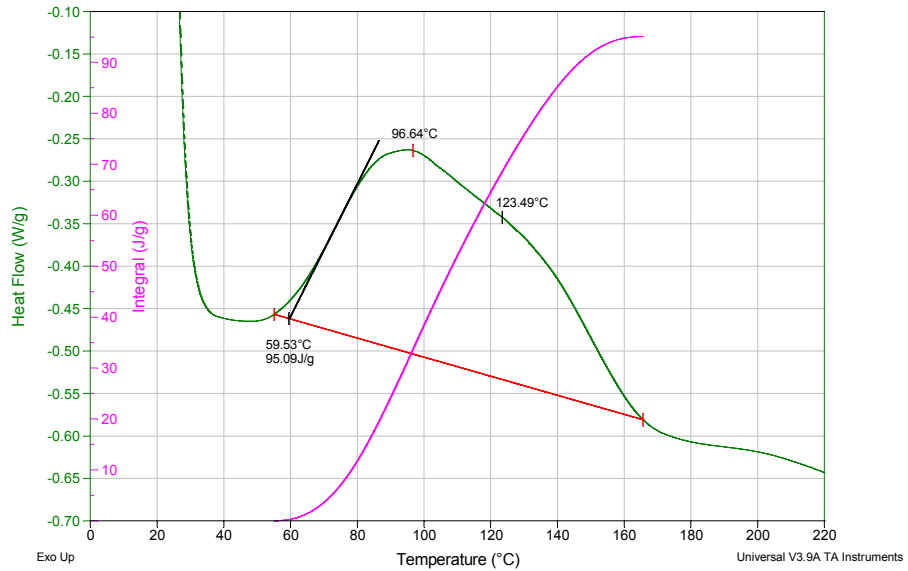


## MUESTRA 6: PU08R0CAT10C

Sample: PU08R0Cat10c  
Size: 13.3000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: D:\...Areas TA\PU08R0Cat10c analysis  
Operator: G.A:M  
Run Date: 29-Mar-05 11:17  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

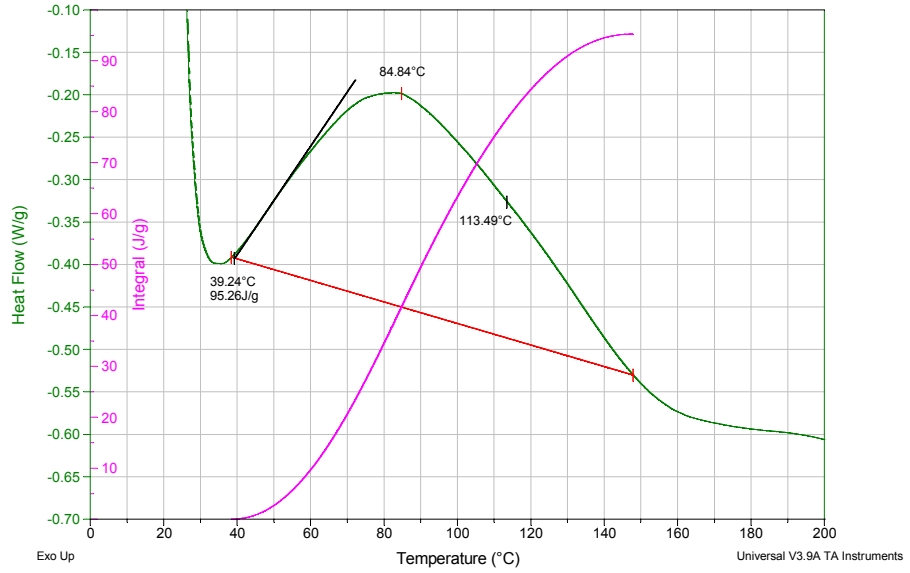


## MUESTRA 7: PU08R006CAT5C

Sample: PU08R006Cat10c  
Size: 16.4000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs2

DSC

File: D:\...Areas TA\PU08R006Cat10c analisis  
Operator: G.A:M  
Run Date: 29-Mar-05 17:46  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

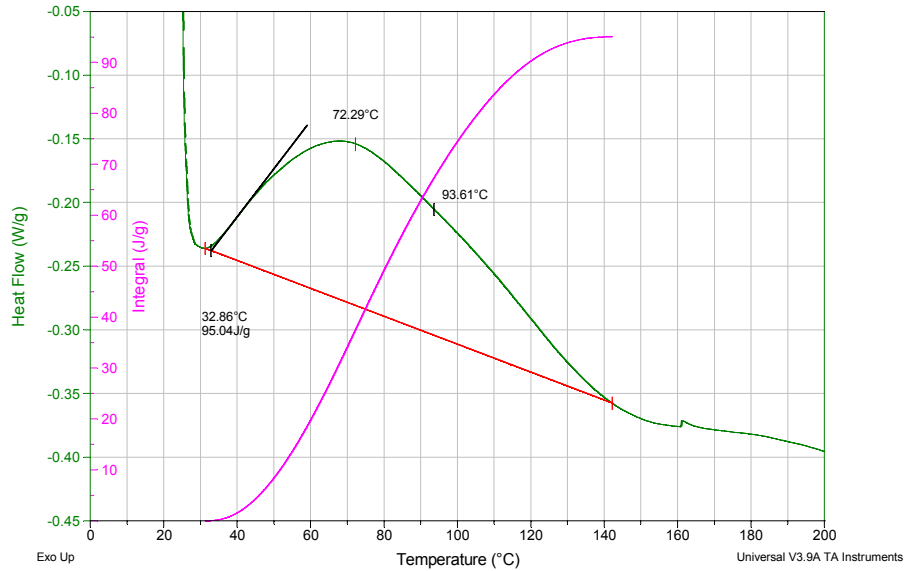


## MUESTRA 8: PU08R006CAT10C

Sample: PU08R006Cat5c  
Size: 9.0000 mg  
Method: Metodo Luis IPNs2

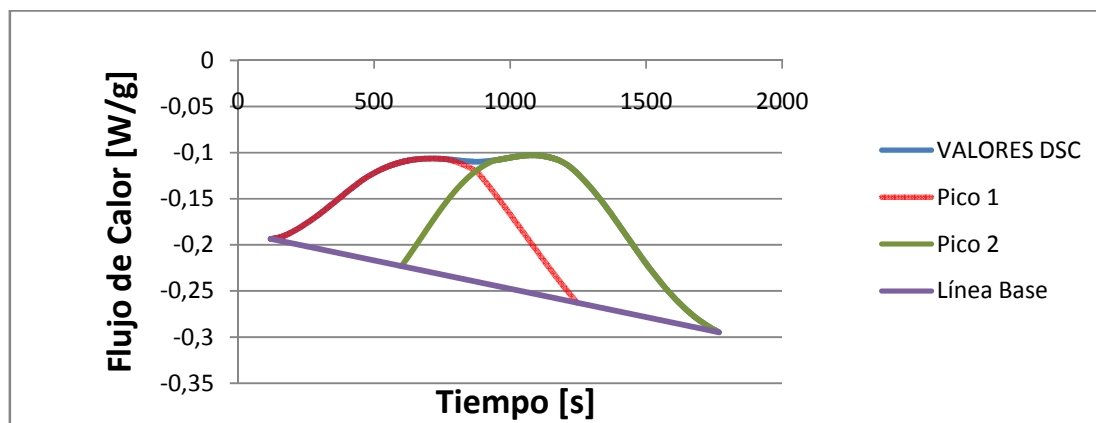
DSC

File: D:\...Areas TA\PU08R006Cat5c analisis  
Operator: G.A:M  
Run Date: 29-Mar-05 15:24  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



## ANEXO F. PICOS SEPARADOS

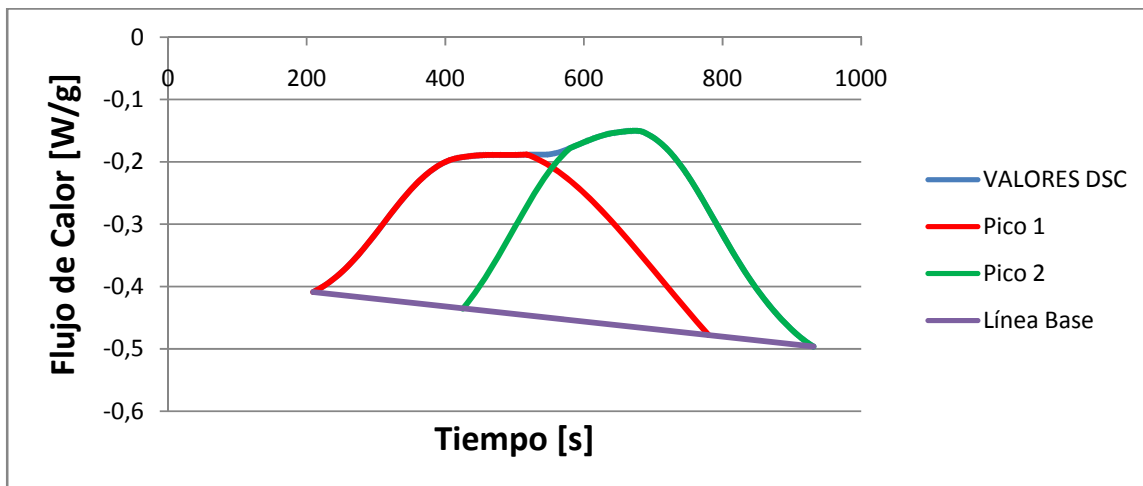
MUESTRA PU1R0CAT5C



### Funciones ajustadas a los picos

PICO	MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS	NOMBRE	VALORES	AJUSTE				
<b>PICO 1</b>	<b>CCE</b> (Chesler-Cram Peak Function for use in chromatography), Function type: <b>Built-in</b>	$y = y_0 + A * (\exp(-z^2 / (2 * w)) + (1 - 0.5 * (1 - \tanh(k_2 * (x - xc_2)))) * B * \exp(-0.5 * k_3 * (\text{abs}(x - xc_3) + (x - xc_3)))));$	y0	Offset	-6,23817	R	<b>0,9996</b>			
			xc1	P. maximum	702,84907					
			A	Height	0,12636					
			w	Coeficiente1	121153,8214					
						k2	Coeficiente2	-6,87E-06	R <sup>2</sup>	<b>0,9992</b>
						xc2	Coeficiente3	229621,4292		
						B	Coeficiente4	49,58287		
			k3	Rate of decrease of the exponential	3,06E-05					
			xc3	Coeficiente5	878,13488					
<b>PICO 2</b>	<b>INVSPOLY</b> (Inverse polynomial peak function with center), Tipe Function: <b>Built-in</b>	$y = y_0 + A / (1 + A_1 * (2 * (x - xc) / w)^2 + A_2 * (2 * (x - xc) / w)^4 + A_3 * (2 * (x - xc) / w)^6)$	y0	Offset	-0,330780	R	<b>0,9999</b>			
			xc	Center	1053,450360					
						w	Width	1020,942490	R <sup>2</sup>	<b>0,9998</b>
						A	Amplitude	0,228900		
						A1	Coeficiente1	0,562270		
						A2	Coeficiente2	1,104450		
			A3	Coeficiente3	0,000000					
<b>LÍNEA BASE</b>	a + bx		a	Intercept	-0,18613000	R	<b>1</b>			
			b	Slope	-0,000061423	R <sup>2</sup>	<b>1</b>			

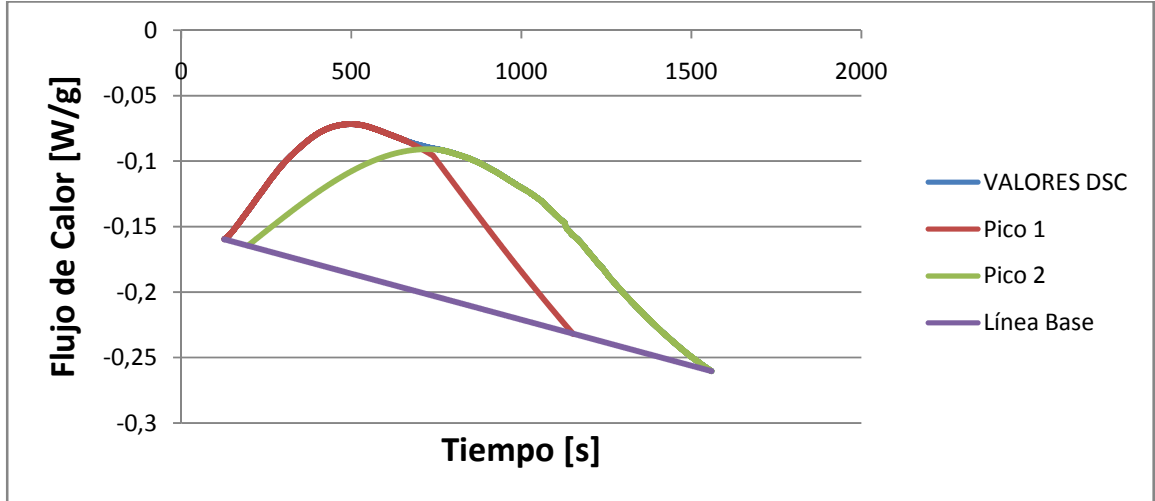
MUESTRA PU1R0CAT10C



Funciones ajustadas a los picos

PICO	MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS	NOMBRE	VALORES	AJUSTE	
<b>PICO 1</b>	LOGISTPK (Logistic Peak Function)	$y = y_0 + \frac{4 \cdot A \cdot \exp(-z)}{(1 + \exp(-z))^2}$ $z = (x - x_c) / w$	y0	Offset	-0,79812	R	<b>0,99607</b>
			xc	Center	475,12081		
			w	Width	177,84081	R <sup>2</sup>	<b>0,99217</b>
			A	Amplitude	0,61875		
<b>PICO 2</b>	PSDVOIGT 1 (Pseudo-Voigt peak function type 1)	$y = y_0 + A \cdot \left( \mu \cdot \frac{(2/\pi)^{1/2} \cdot (w / (4 \cdot (x - x_c)^2 + w^2)) + (1 - \mu) \cdot (\sqrt{4 \cdot \ln(2)} / (\sqrt{\pi} \cdot w)) \cdot \exp(-(4 \cdot \ln(2) / w^2) \cdot (x - x_c)^2)} \right)$	y0	Offset	-0,46311	R	<b>0,99973</b>
			xc	Center	647,78044		
			A	Amplitude	38,95621		
			w	Width	297,19821	R <sup>2</sup>	<b>0,99945</b>
			mu	Profile shape factor	-4,7566		
<b>LÍNEA BASE</b>		a + bx	a	Intercept	-0,38352	R	<b>1</b>
			b	Slope	-1,21E-04	R <sup>2</sup>	<b>1</b>

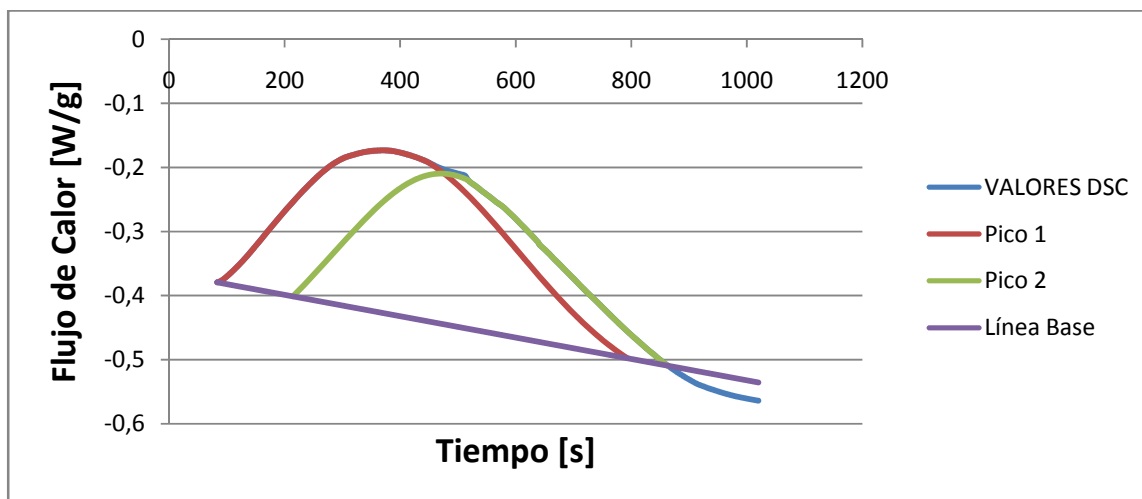
MUESTRA PU1R006CAT5C



Funciones ajustadas a los picos

PICO	MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS	NOMBRE	VALORES	AJUSTE				
PICO 1	CCE(Chesler-Cram Peak Function for use in chromatography), Function tipe: <b>Built-in</b>	$y = y_0 + A * (\exp(-z^2 / (2 * w)) + (1 - 0.5 * (1 - \tanh(k_2 * (x - xc_2)))) * B * \exp(-0.5 * k_3 * (\text{abs}(x - xc_3) + (x - xc_3)))));$	y0	Offset	-0,63784	R	0,9998			
			xc1	Position of the maximum	-2746,68057					
			A	Height	0,95943					
						w	Coeficiente1	4,40E+06	R <sup>2</sup>	0,9997
						k2	Coeficiente2	0,0039		
						xc2	Coeficiente3	215,82911		
						B	Coeficiente4	0,31911		
			k3	Rate of decrease of the exponential	6,37E-04					
			xc3	Coeficiente5	740,1154					
PICO 2	GCAS (Gram-Charlier peak function for use in chromatography), Function tipe: <b>Built-in</b>	$y = y_0 + (A / (w * \sqrt{2 * \text{PI}})) * \exp(-((x - xc) / w)^2 / 2) * (1 + \text{abs}((a_3 / 6) * (((x - xc) / w)^3 - 3 * ((x - xc) / w)) + (a_4 / 24) * (((x - xc) / w)^4 - 6 * ((x - xc) / w)^3 + 3)))$	y0	Offset	-0,28892	R	0,9998			
			xc	Center	2113,06101					
			A	Amplitude	-16,20716					
						w	Width	745,9165	R <sup>2</sup>	0,9996
						a3	Coeficiente1	27,16917		
			a4	Coeficiente2	-56,44312					
LÍNEA BASE		a + bx	a	Intercept	-1,50840E-01	R <sup>2</sup>	1			
			b	Slope	-7,03223E-05	R <sup>2</sup>	1			

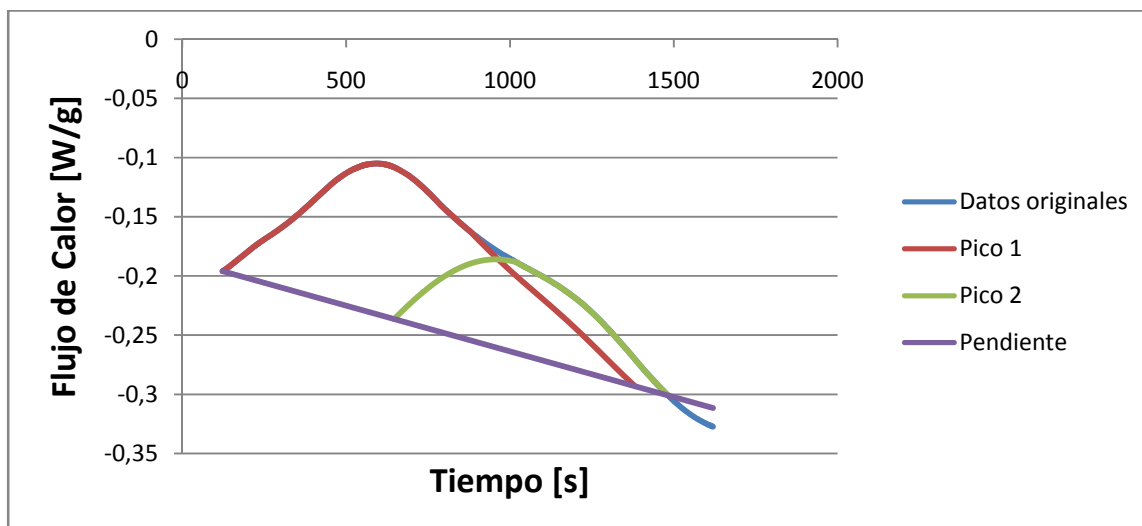
MUESTRA PU1R006CAT10C



Funciones ajustadas a los picos

PICO	MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS	NOMBRE	VALORES	AJUSTE	
PICO 1	GCAS (Gram-Charlier peak function for use in chromatography), Function tipe: <b>Built-in</b>	$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(x-xc)^2}{2w^2}\right) \cdot \left(1 + \frac{\text{abs}\left(\frac{a_3}{6}\right) \cdot \left(\frac{(x-xc)^3}{w^3} - 3 \cdot \frac{(x-xc)}{w}\right) + \frac{a_4}{24} \cdot \left(\frac{(x-xc)^4}{w^4} - 6 \cdot \frac{(x-xc)^2}{w^2} + 3\right)}{1}\right)$	y0	Offset	-0,56567	R	0,9993
			xc	Center	346,46802		
			A	Amplitude	231,31067		
			w	Width	230,55152	R <sup>2</sup>	0,9986
			a3	Coeficiente1	-0,21768		
			a4	Coeficiente2	-0,14778		
PICO 2	LORENTZ (Lorentzian peak function), Function tipe: <b>Built-in</b>	$y = y_0 + \frac{2 \cdot A \cdot \pi}{w \cdot (4 \cdot (x-xc)^2 + w^2)}$	y0	Offset	-0,69943	R	0,9994
			xc	Center	470,7073		
			w	Width	640,08518	R <sup>2</sup>	0,9988
			A	Area	492,48636		
LÍNEA BASE		a + bx	a	Intercept	-3,65390E-01	R	1
			b	Slope	-1,66795E-04	R <sup>2</sup>	1

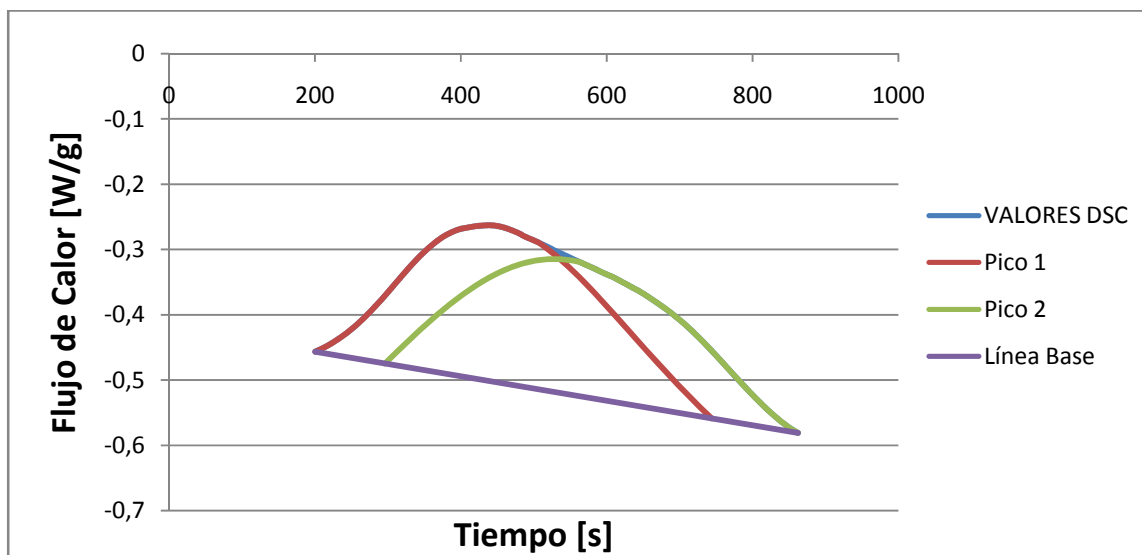
MUESTRA PU08R0CAT5C



Funciones ajustadas a los picos

PICO	MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS	NOMBRE	VALORES	AJUSTE	
PICO 1	CCE (Chesler-Cram Peak Function for use in chromatography), Function Tipe: <b>Built-in</b>	$y = y_0 + A * (\exp(-z * z / (2 * w)) + (1 - 0.5 * (1 - \tanh(k_2 * (x - xc_2)))) * B * \exp(-0.5 * k_3 * (\text{abs}(x - xc_3) + (x - xc_3))))$	y0	Offset	-0,34709	R	0,9997
			xc1	Position of the maximum	594,85229		
			A	Height	0,10005		
			w	Width	56305,77798		
			k2	Coefficient 1	-0,0037	R <sup>2</sup>	0,9994
			xc2	Coefficient 2	1315,67804		
			B	Coefficient 3	1,41049		
			k3	Rate of decrease of the exponential	-5,54E+11		
xc3	Coefficient 4	1,06E+12					
PICO 2	LOGISTPK (Logistic Peak Function), Function Tipe: <b>Built-in</b>	$y = y_0 + \frac{4 * A * \exp(-z)}{(1 + \exp(-z))^2}$ $z = (x - xc) / w$	y0	Offset	-0,44009	R	0,9981
			xc	Center	956,93019		
			w	Width	323,39747	R <sup>2</sup>	0,9962
			A	Amplitude	0,25411		
LÍNEA BASE		a + bx	a	Intercept	-0,1865	R	1
			b	Slope	-7,72E-05	R <sup>2</sup>	1

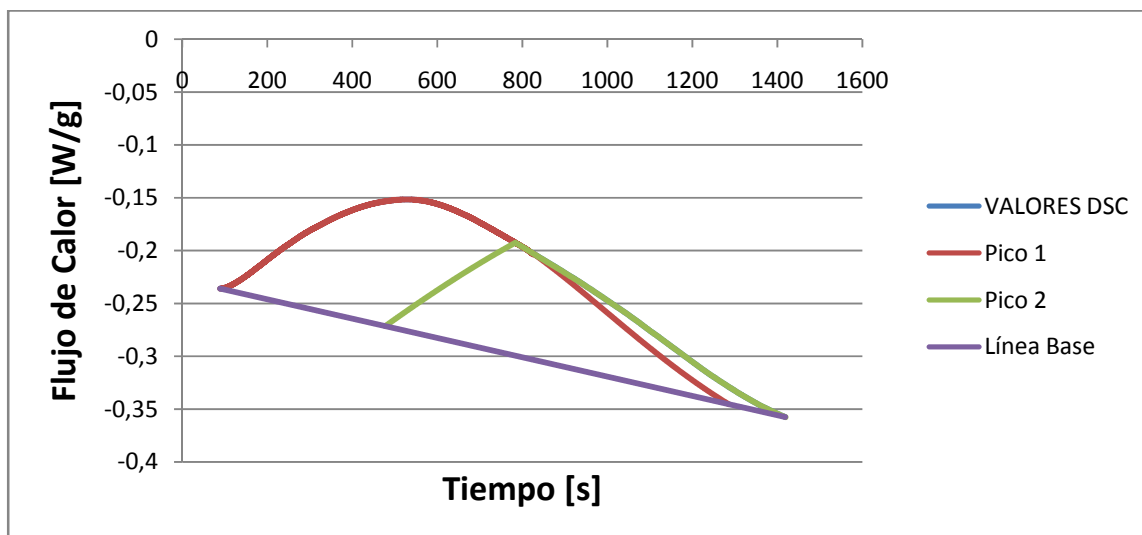
MUESTRA PU08R0CAT10C



Funciones ajustadas a los picos

PICO	MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS	NOMBRE	VALORES	AJUSTE	
PICO 1	PSDVOIGT (Pseudo-Voigt peak function type 1), Tipe Function: <b>Built in</b>	$y = y_0 + A * \left( \mu * \frac{2}{\pi} * \frac{w}{4 * (x-xc)^2 + w^2} + (1 - \mu) * \frac{\sqrt{4 * \ln(2)}}{\sqrt{\pi} * w} * \exp\left(-\frac{4 * \ln(2)}{w^2} * (x-xc)^2\right) \right)$	y0	Offset	-0,84148	R	0,9986
			xc	Center	437,73149		
			A	Amplitude	495,73809	R <sup>2</sup>	0,9973
			w	Width	600,40002		
			mu	Profile shape factor	0,78825		
PICO 2	LORENTZ (Lorentzian peak function), Function tipe: <b>Built-in</b>	$y = y_0 + \frac{2 * A * \pi}{w} * \frac{w}{4 * (x-xc)^2 + w^2}$	y0	Offset	-1,1172	R	0,9988
			xc	Center	527,90736		
			w	Width	929,92514	R <sup>2</sup>	0,9976
			A	Area	1172,29868		
LÍNEA BASE	a + bx	a	Intercept	-4,1908E-01	R	1	
		b	Slope	-1,8780E-04	R <sup>2</sup>	1	

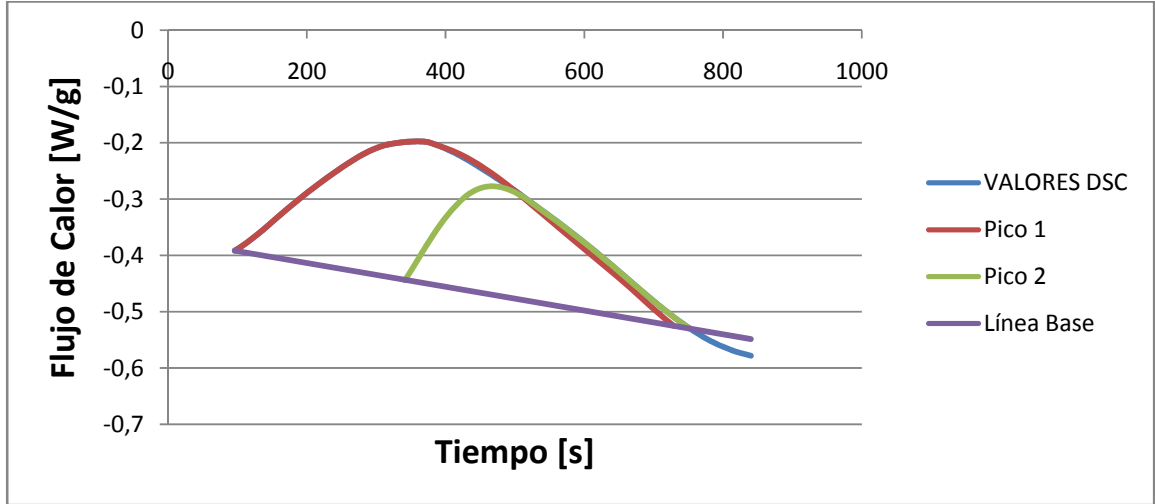
MUESTRA PU08R006CAT5C



Funciones ajustadas a los picos

PICO	MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS	NOMBRE	VALORES	AJUSTE	
PICO 1	GAUSS(Area version of Gaussian Function), Function tipe: <b>Built-in</b>	$y=y_0 + \frac{A}{(w \cdot \sqrt{\pi/2})} \cdot \exp(-2 \cdot ((x-xc)/w)^2)$	y0	Offset	-0,41776	R	0,9997
			xc	Center	520,51486		
			w	Width	951,27398	R <sup>2</sup>	0,9994
			A	Area	314,79278		
PICO 2	CCE(Chesler-Cram Peak Function for use in chromatography), Function tipe: <b>Built-in</b>	$\text{double } z=x-xc1;$ $y = y_0 + A \cdot (\exp(-z^2/(2 \cdot w)) + (1 - 0.5 \cdot (1 - \tanh(k_2 \cdot (x-xc_2)))) \cdot B \cdot \exp(-0.5 \cdot k_3 \cdot (\text{abs}(x-xc_3) + (x-xc_3)))));$	y0	Offset	-0,62232	R	0,9998
			xc1	Position of the maximum	3,73E+06		
			A	Height	-0,9015		
			w	Coeficiente1	1,24369		
			k2	Coeficiente2	1,08E-03	R <sup>2</sup>	0,9995
			xc2	Coeficiente3	249,14731		
			B	Coeficiente4	-0,62616		
			k3	Rate of decrease of the exponential	1,10E-03		
xc3	Coeficiente5	788,58457					
LÍNEA BASE	LÍNEA BASE	a + bx	a	Intercept	-0,22782	R	1
			b	Slope	-9,15E-05	R <sup>2</sup>	1

MUESTRA PU08R006CAT10C



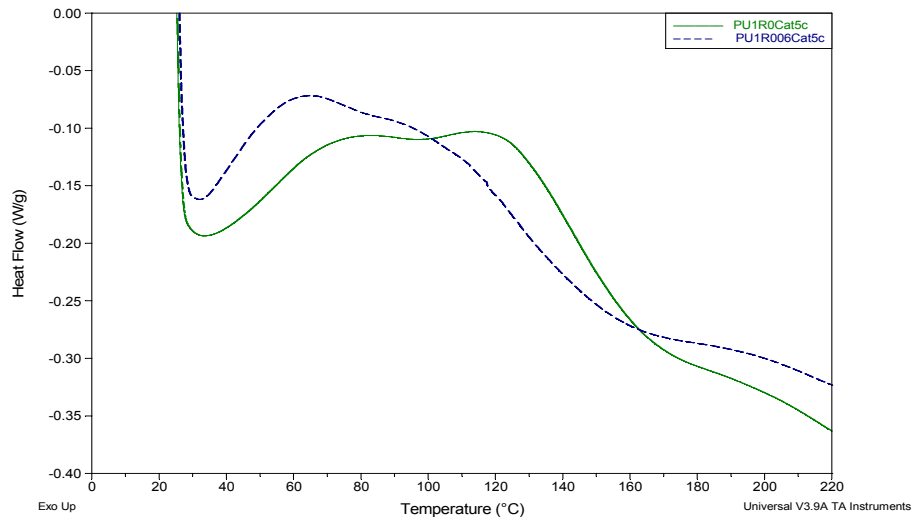
Funciones ajustadas a los picos

PICO	MODELO	ECUACIÓN	PARÁMETROS	NOMBRE	VALORES	AJUSTE				
PICO 1	CCE(Chester-Crammer Peak Function for use in chromatography), Function type: <b>Built-in</b>	$\text{double } z=x-xc1;$ $y = y0+A*(\exp(-z*z/(2*w)) + (1 - 0.5*(1 - \tanh(k2*(x-xc2)))) * B * \exp(-0.5*k3*(\text{abs}(x-xc3) + (x-xc3)))));$	y0	Offset	-0,58888	R	0,9999			
			xc1	Position of the maximum	351,91981					
			A	Height	0,31002					
			w	Coeficiente1	33594,86588					
						xc2	Coeficiente3	704,71798	R <sup>2</sup>	0,9997
						B	Coeficiente4	0,25724		
						k3	Rate of decrease of the exponential	-1,98E-03		
						xc3	Coeficiente5	831,48001		
PICO 2	ECS (Edgeworth-Cramer Peak Function for use in chromatography), Function Type: <b>Built-in</b>	$y=y0+A/(w*2*pi)*(e^{-0.5*((x-xc)/w)^2}*(1+(a3/(3*2*1))*((x-xc)/w)^2-3)+(a4/(4*3*2*1))*((x-xc)/w)^4-6*((x-xc)/w)^3+3)+((10*a3^2)/(6*5*4*3*2*1))*(((x-xc)/w)^6-15*((x-xc)/w)^4+45*((x-xc)/w)^2-15))$	y0	Offset	-0,58075	R	0,9999			
			xc	Center	523,0847					
			A	Amplitude	91,70056					
						w	Width	121,52185	R <sup>2</sup>	0,9999
						a3	Coeficiente1	0,6813		
						a4	Coeficiente2	0,10181		
LÍNEA BASE	a + bx		a	Intercept	-0,37133000	R	1			
			b	Slope	-0,000211111	R <sup>2</sup>	1			

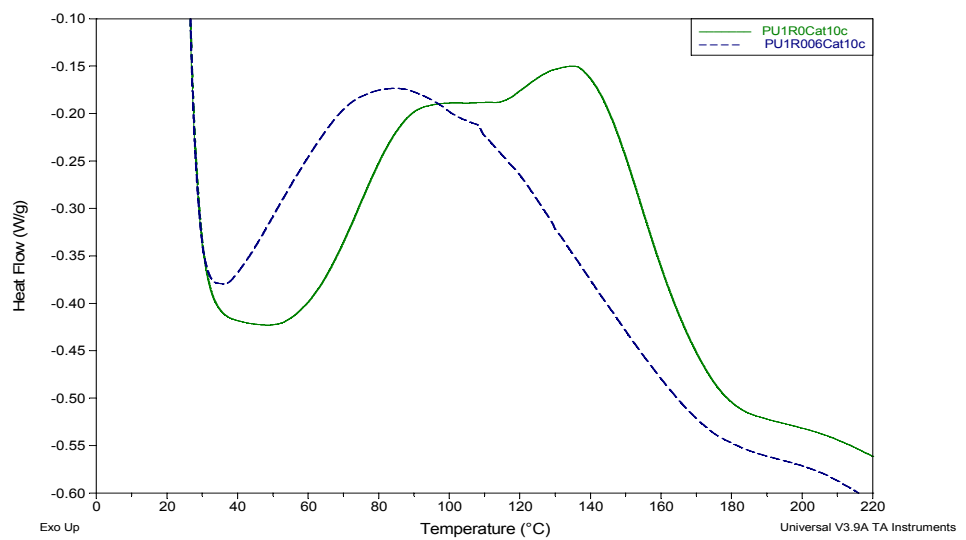
## ANEXO G. SUPERPOSICIÓN DE TERMOGRAMAS (COMPARACIÓN DE VARIABLES DE DISEÑO EXPERIMENTAL)

### CATALIZADOR

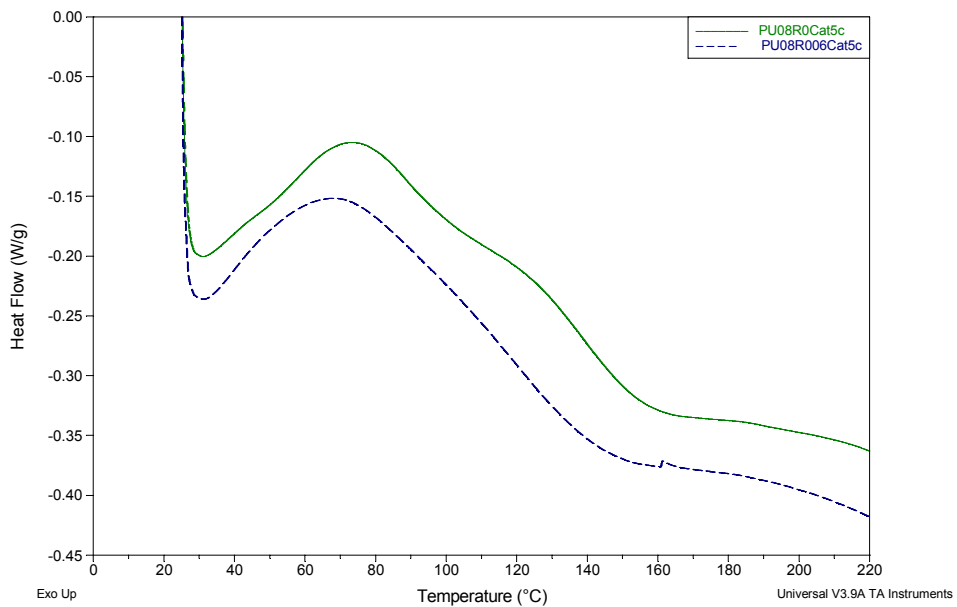
MUESTRAS: PU1R0CAT5C – PU1R006CAT5C



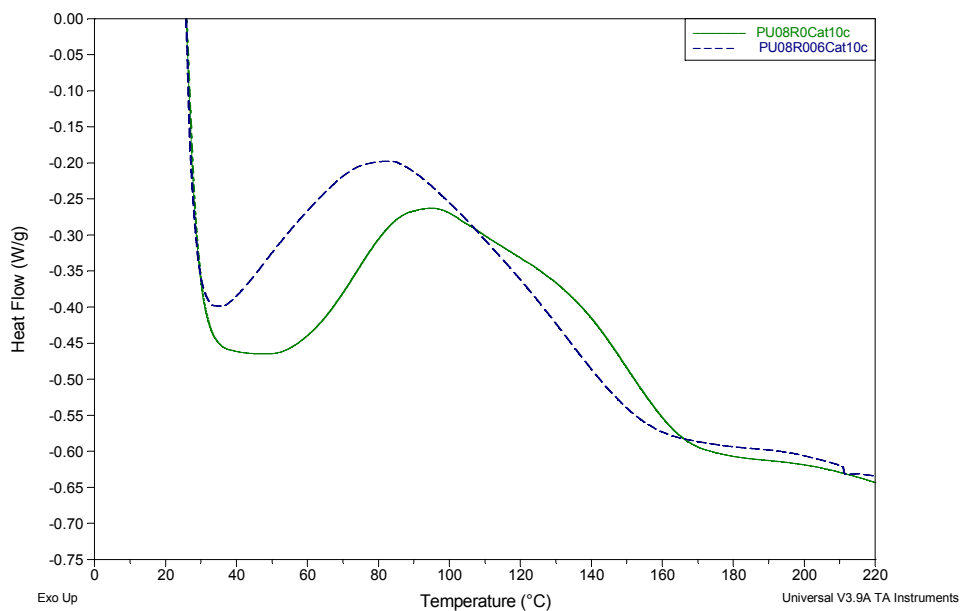
MUESTRAS: PU1R0CAT10C – PU1R006CAT10C



MUESTRAS: PU08R0CAT5C – PU08R006CAT5C

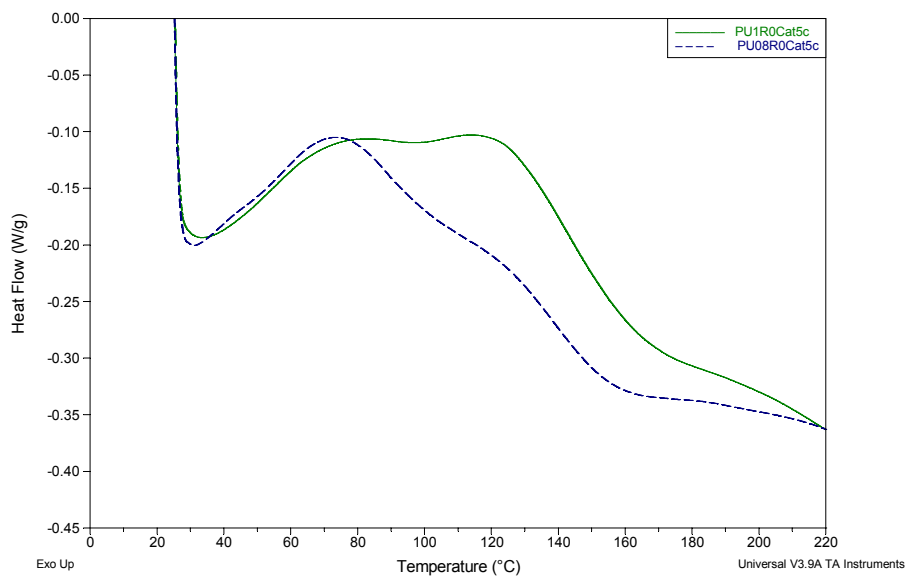


MUESTRAS PU08R0CAT10C – PU08R006CAT10C

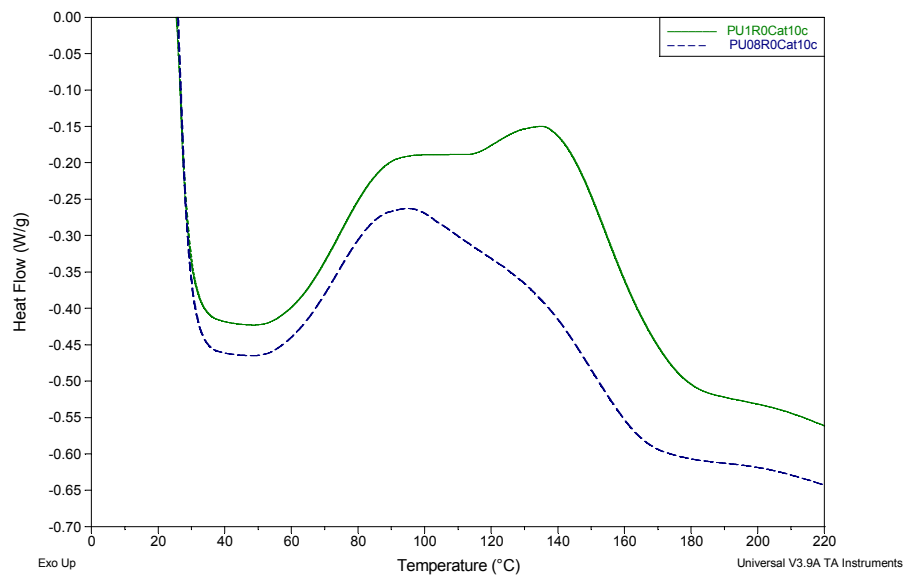


## RELACIÓN MOLAR (R) NCO/OH

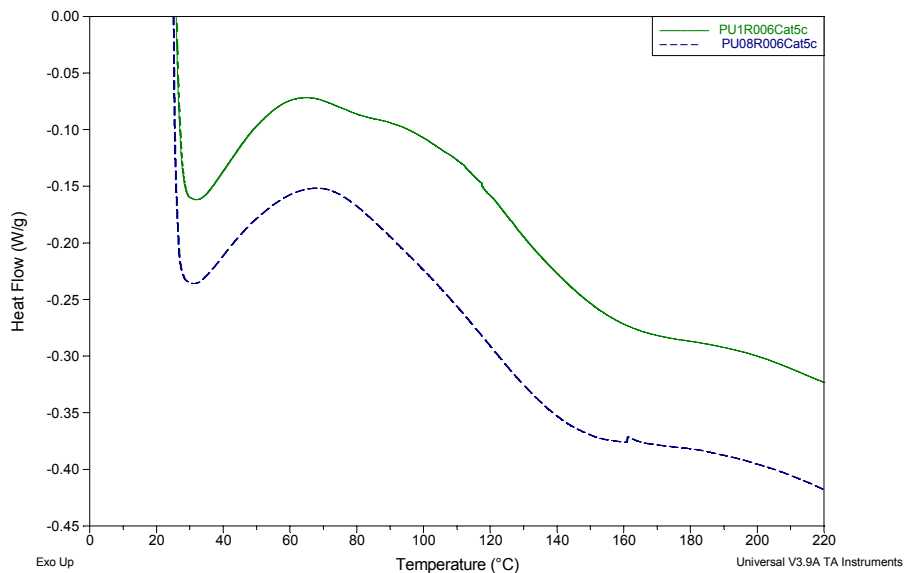
MUESTRAS: PU1R0CAT5C – PU08R0CAT5C



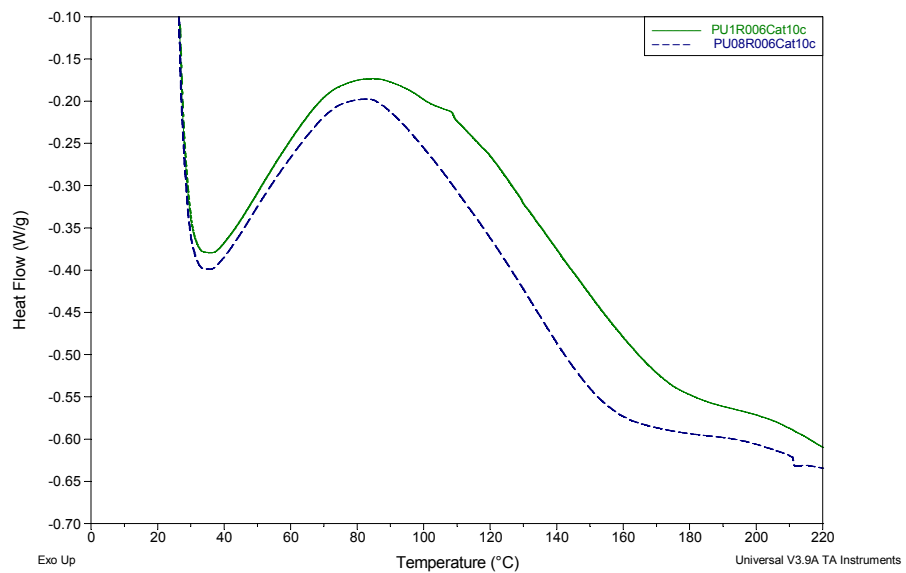
MUESTRAS: PU1R0CAT10C – PU08R0CAT10C



MUESTRAS: PU1R006CAT5C - PU08R006CAT5C

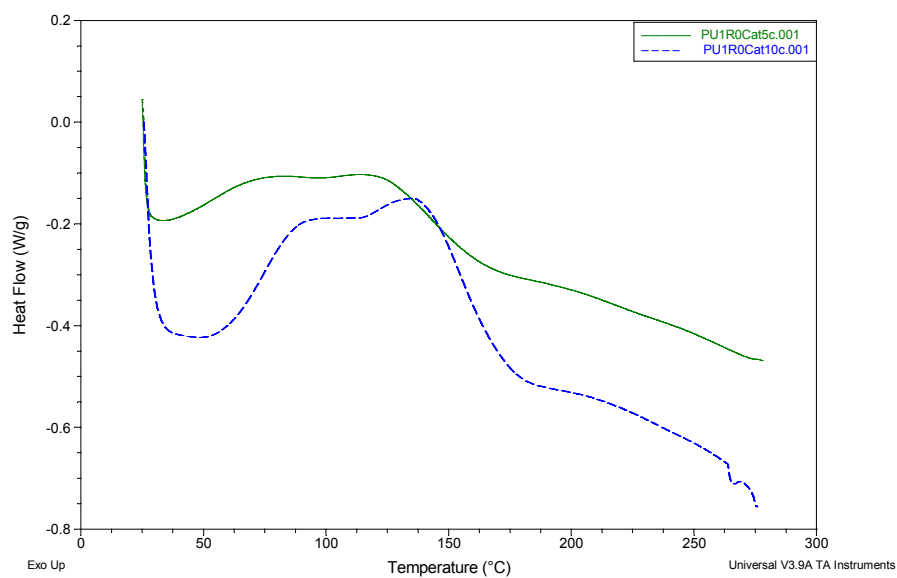


MUESTRAS: PU1R006CAT10C – PU08R006CAT10C

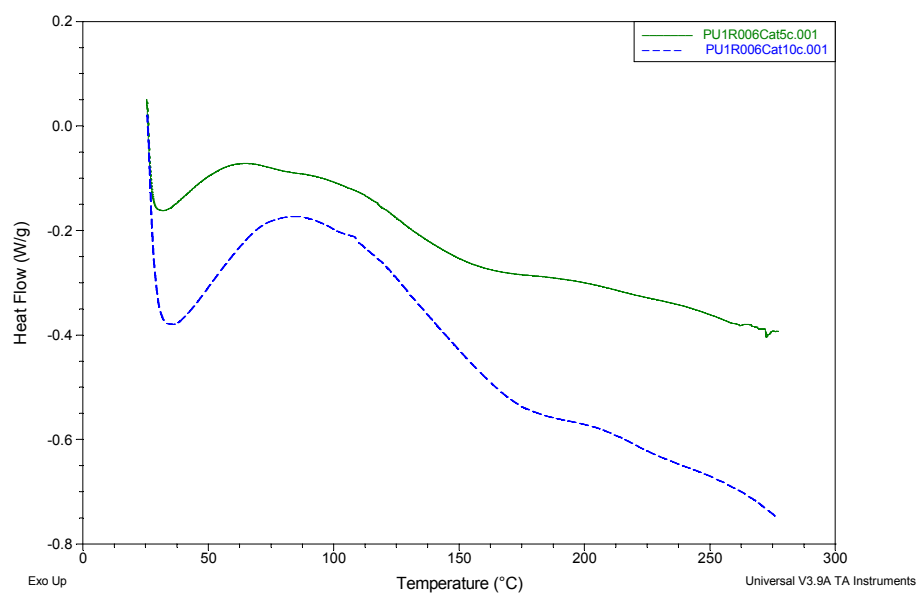


## VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO

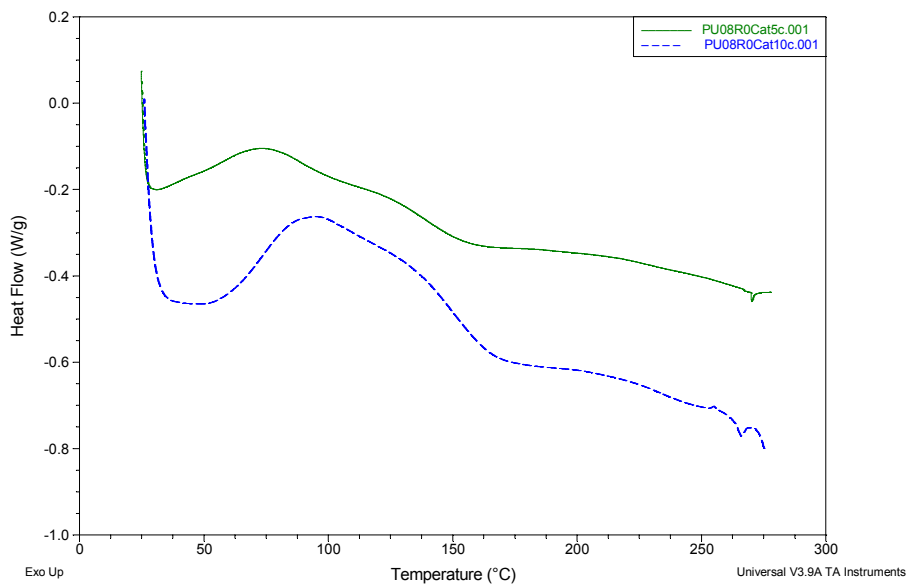
MUESTRAS: PU1R0CAT5C – PU1R0CAT10C



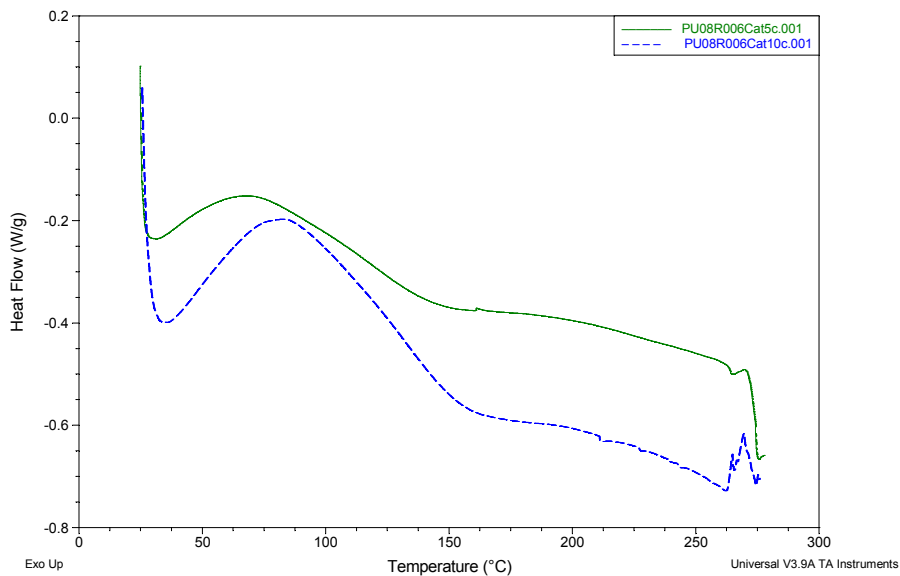
MUESTRAS: PU1R006CAT5C – PU1R006CAT10C



MUESTRAS: PU08R0CAT5C – PU08R0CAT10C

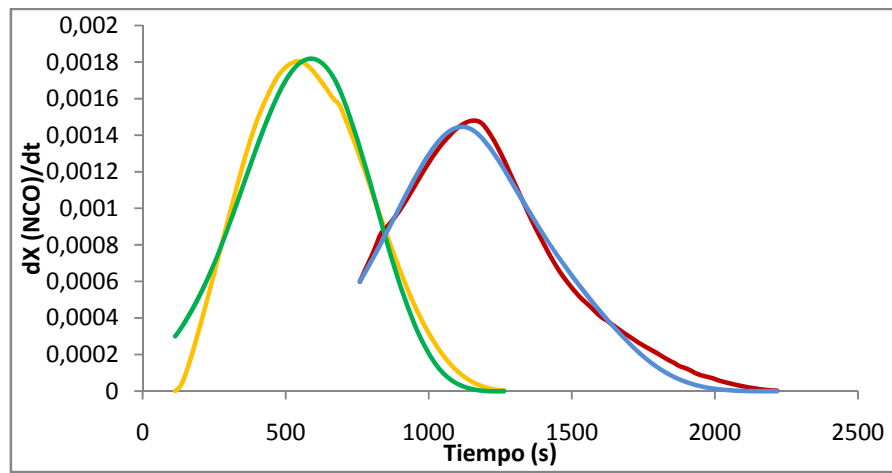


MUESTRAS: PU08R006CAT5C – PU08R006CAT10C

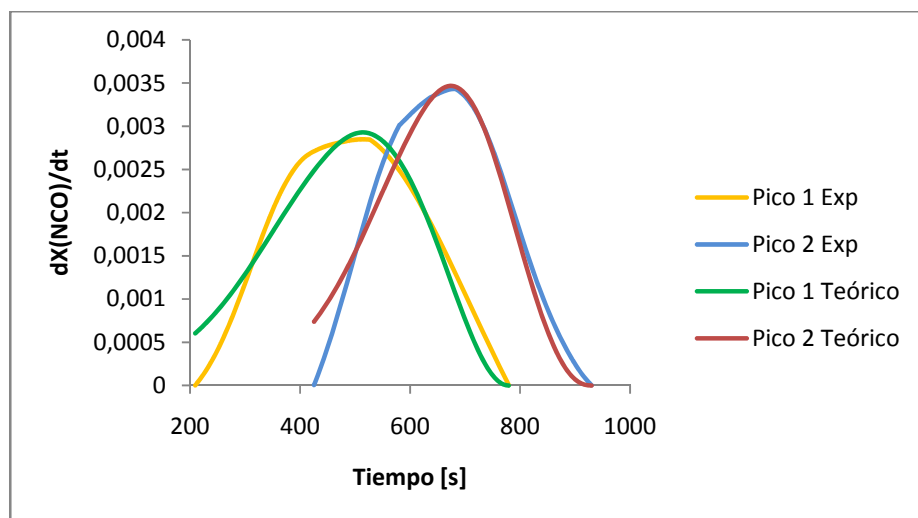


**ANEXO H. COMPARACIÓN MODELO CINÉTICO:  
VALORES EXPERIMENTALES VS TEÓRICOS ( $dX_{NCO}/dt$  vs Tiempo)**

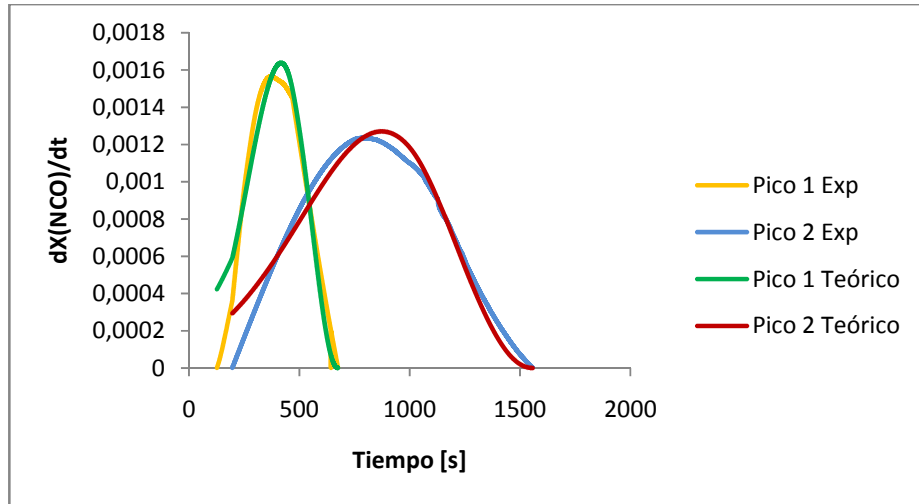
**MUESTRA PU1R0CAT5C**



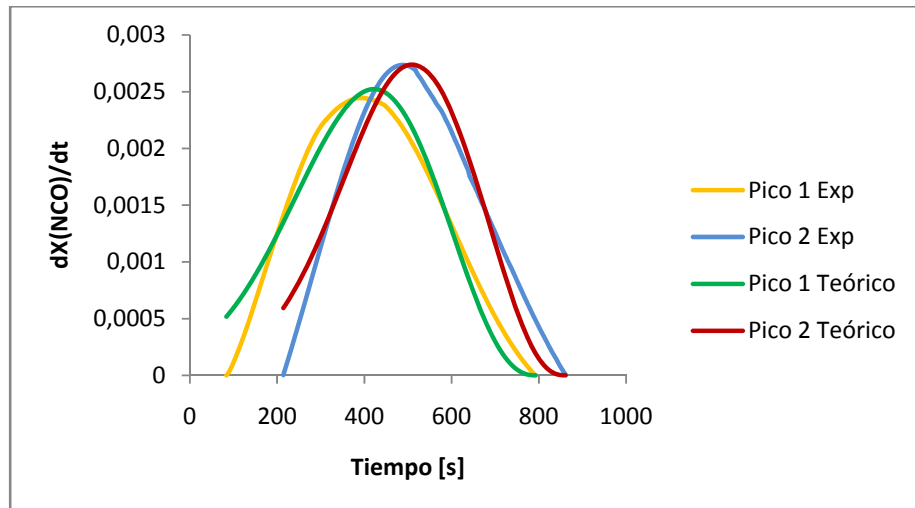
**MUESTRA PU1R0CAT10C**



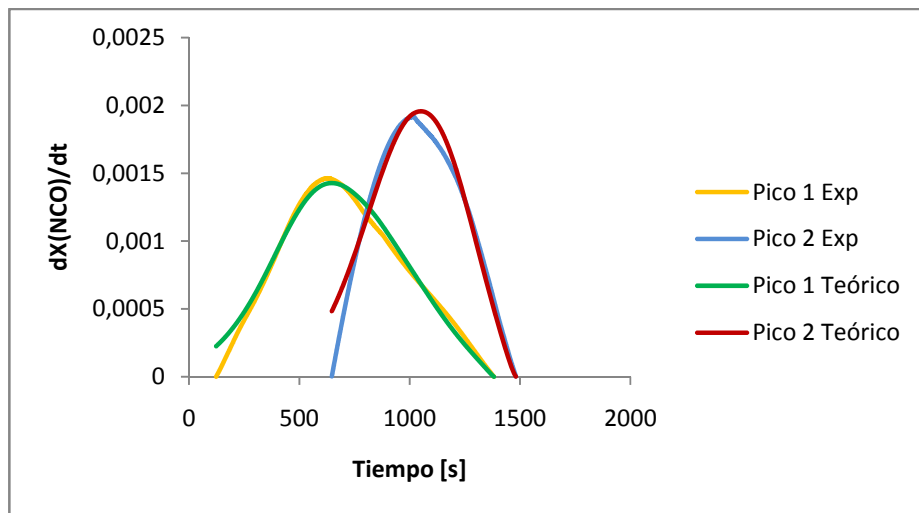
### MUESTRA PU1R006CAT5C



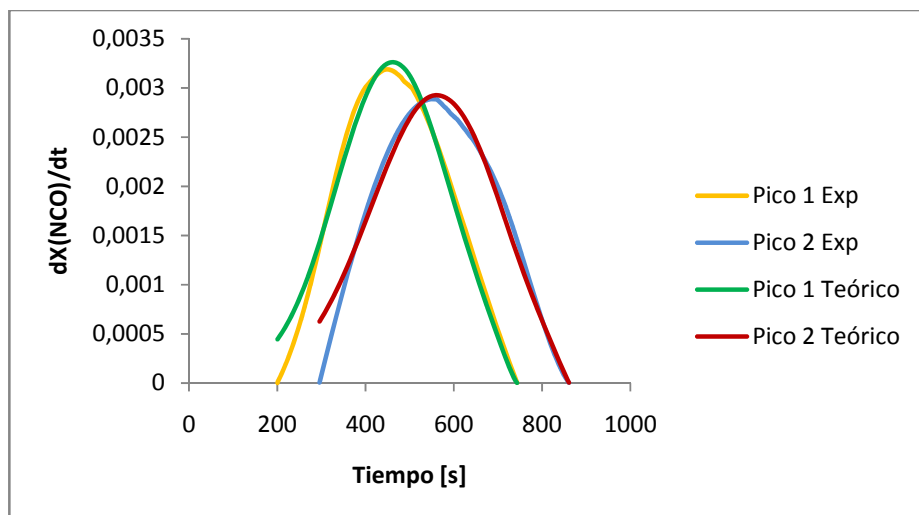
### MUESTRA PU1R006CAT10C



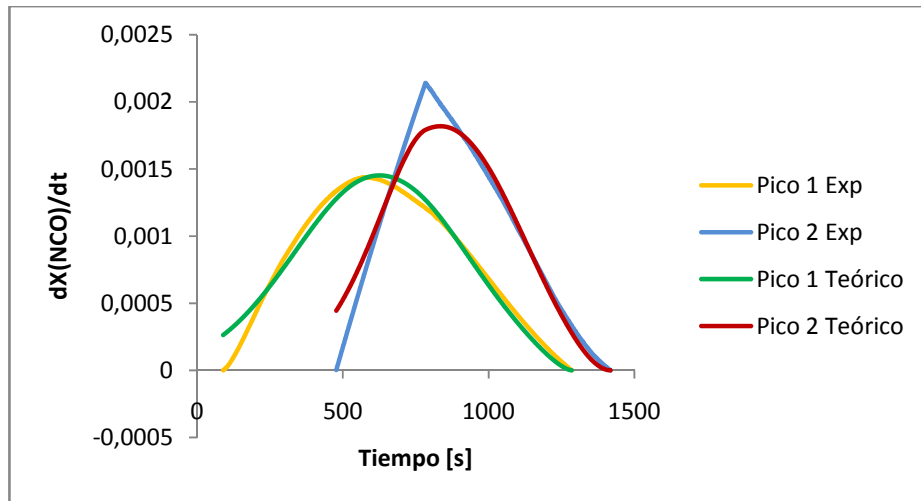
### MUESTRA PU08R0CAT5C



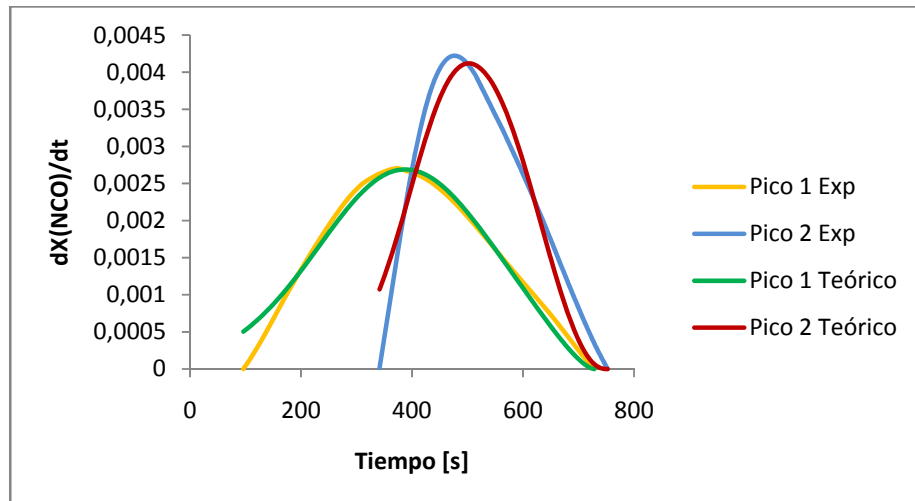
### MUESTRA PU08R0CAT10C



### MUESTRA PU08R006CAT5C

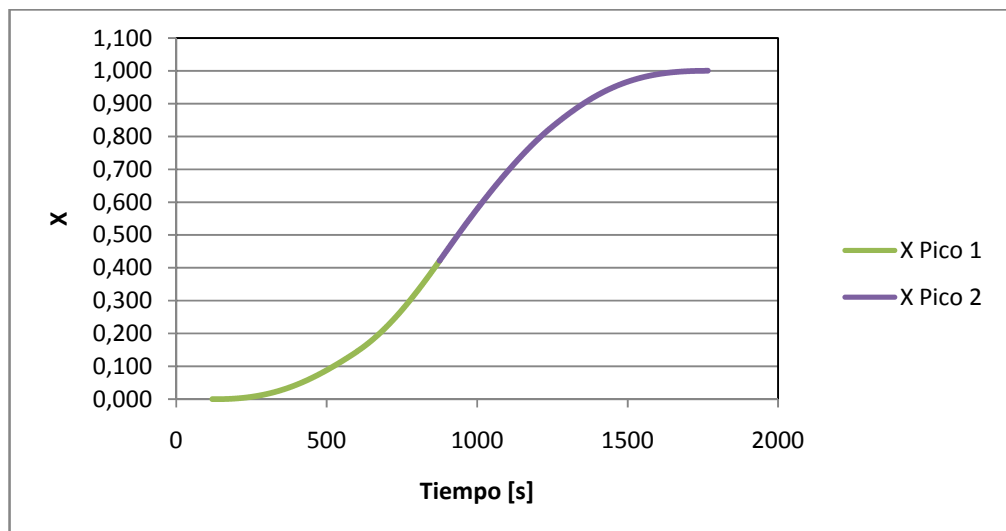
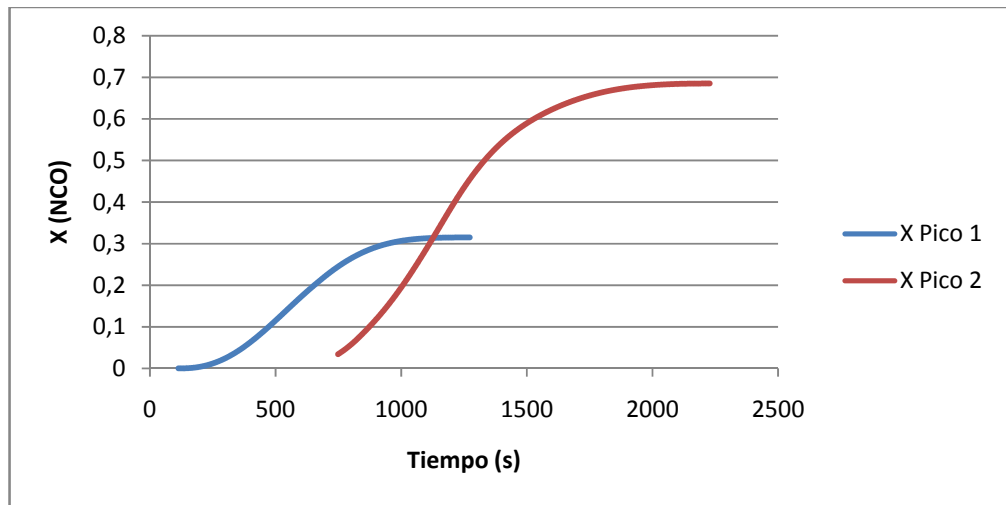


### MUESTRA PU08R006CAT10C

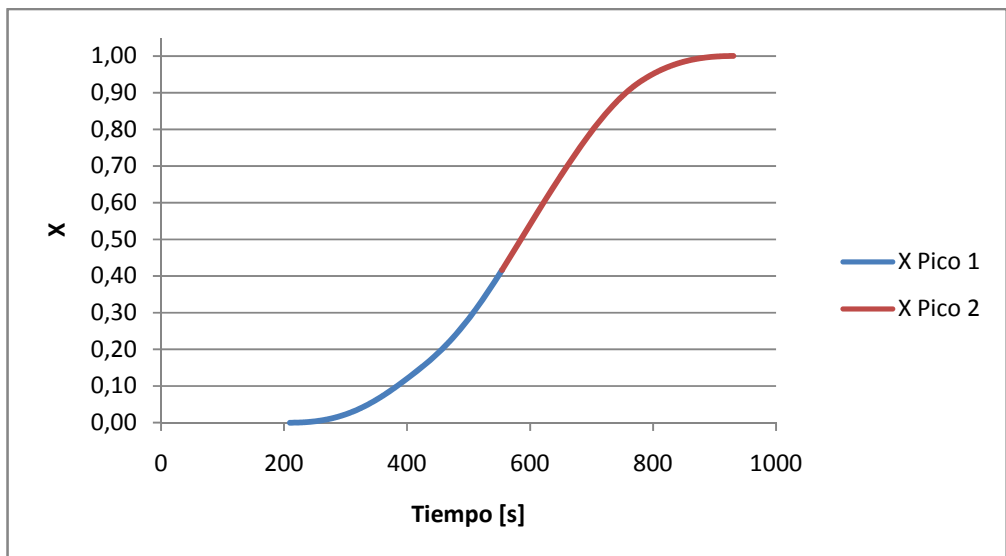
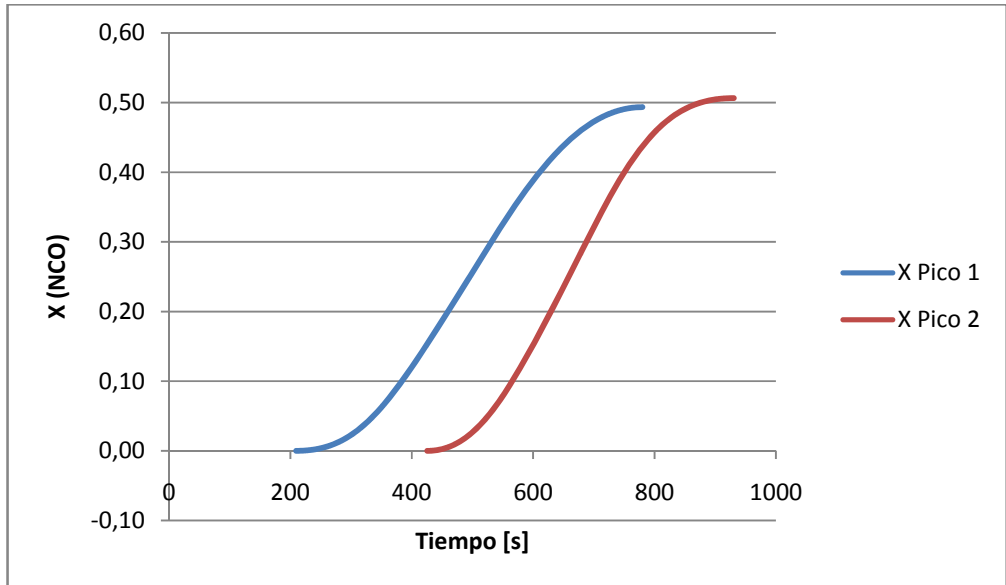


## ANEXO I. CONVERSIONES ALCANZADAS POR CADA UNO DE LOS PICOS DEL TERMOGRAMA

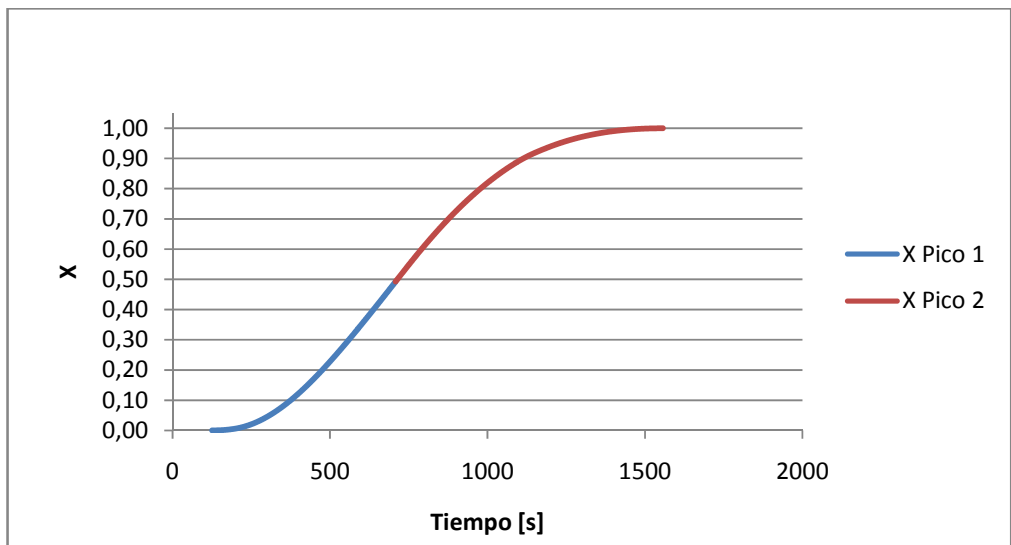
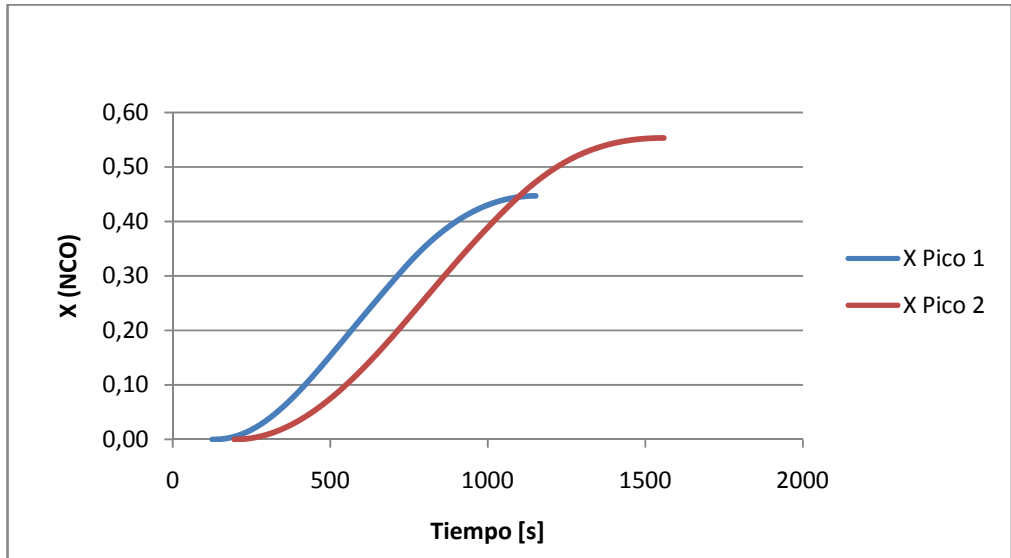
### ❖ MUESTRA PU1R0CAT5C



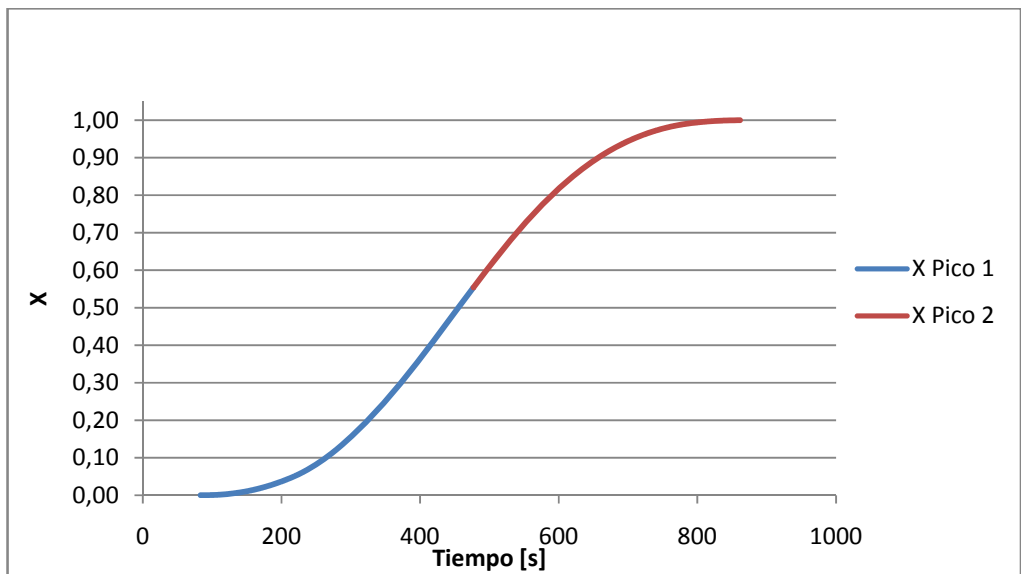
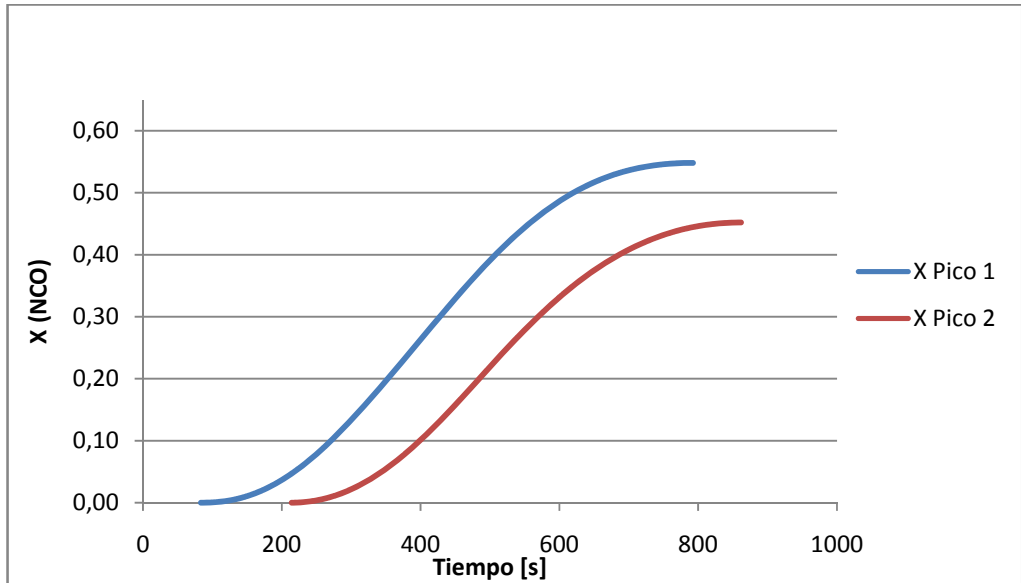
❖ MUESTRA PU1R0CAT10C



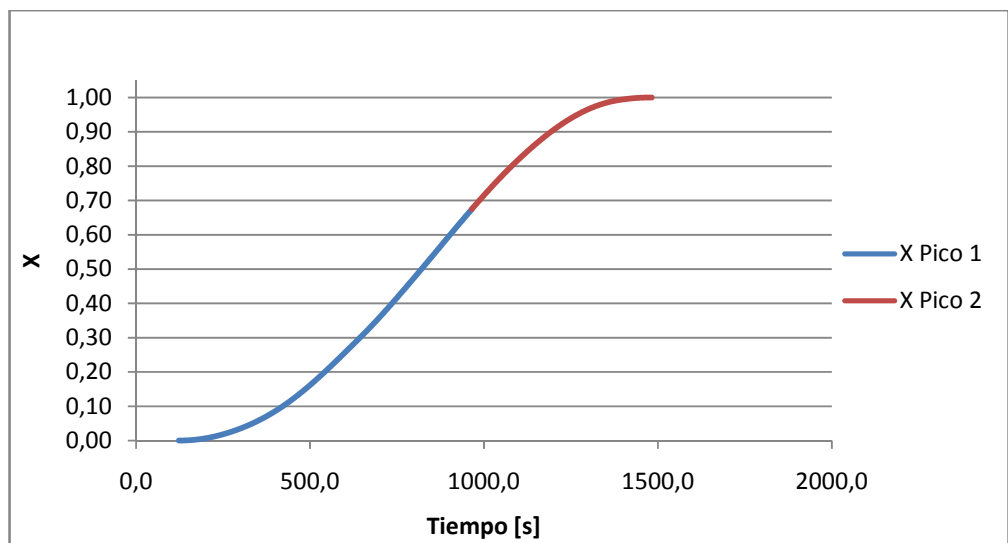
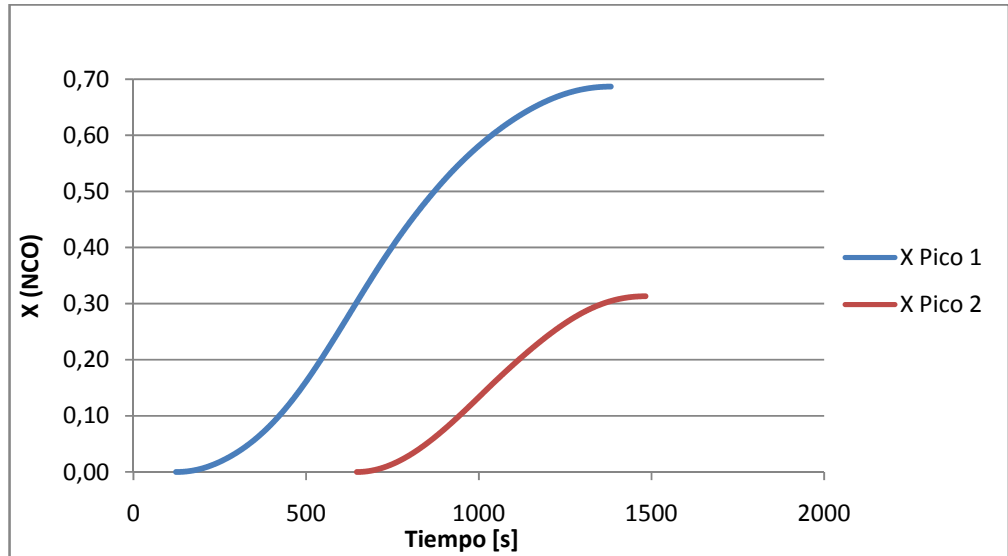
❖ MUESTRA PU1R006CAT5C



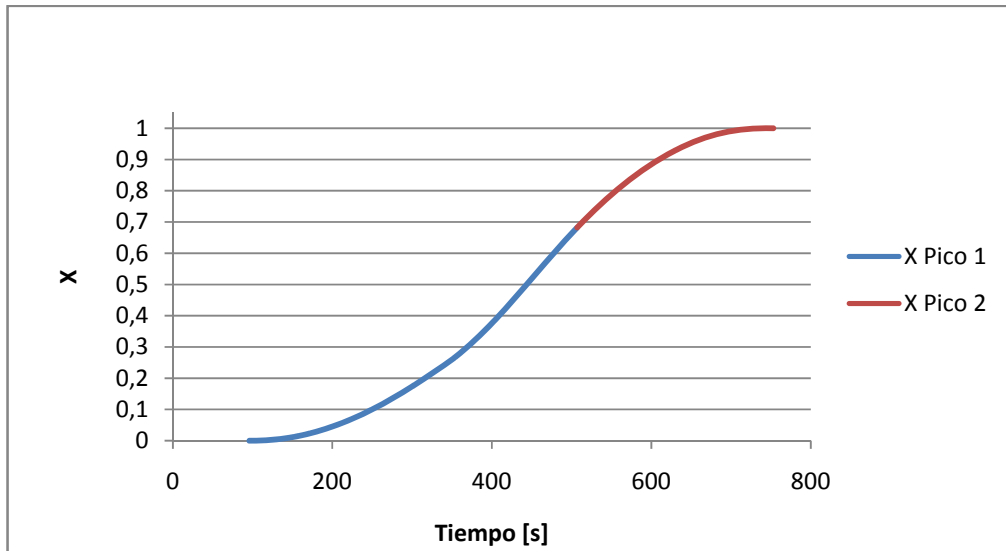
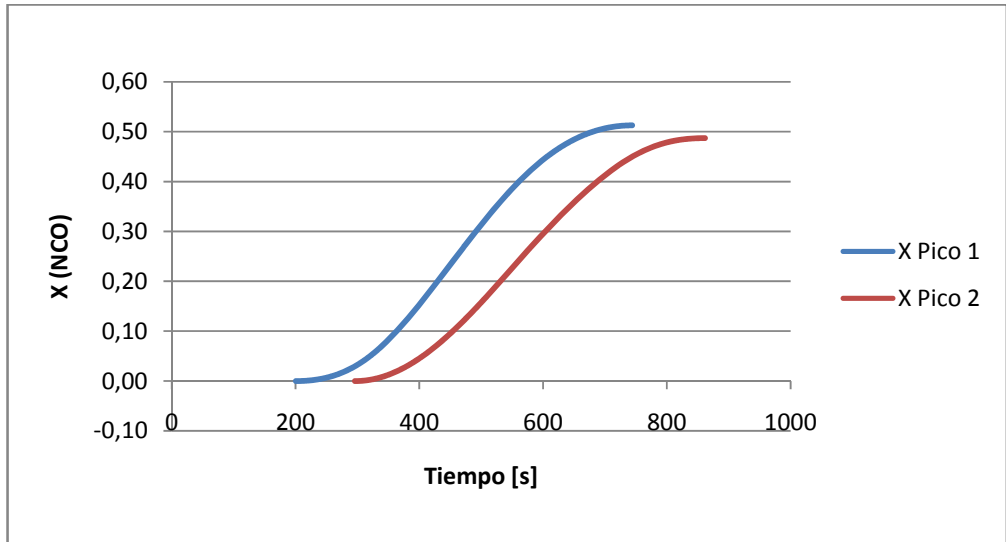
❖ MUESTRA PU1R006CAT10C



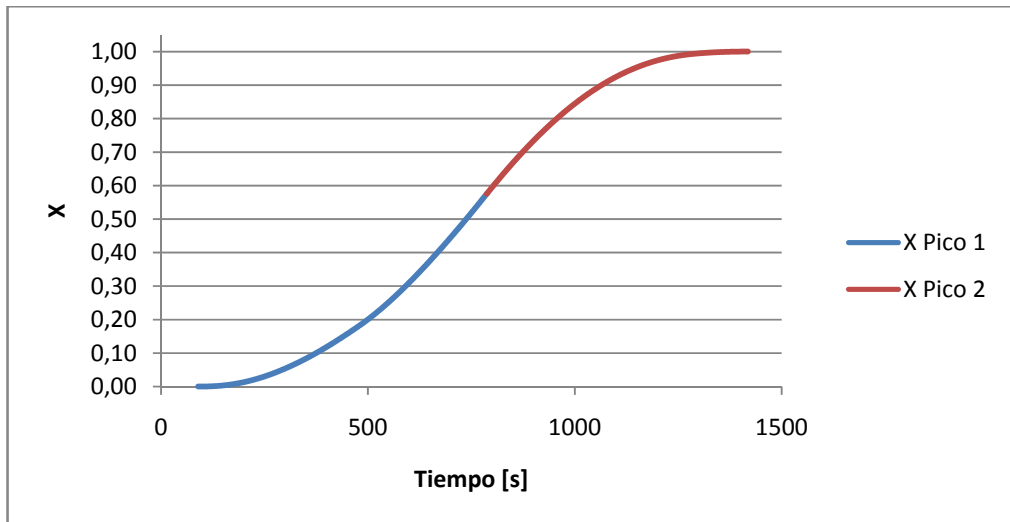
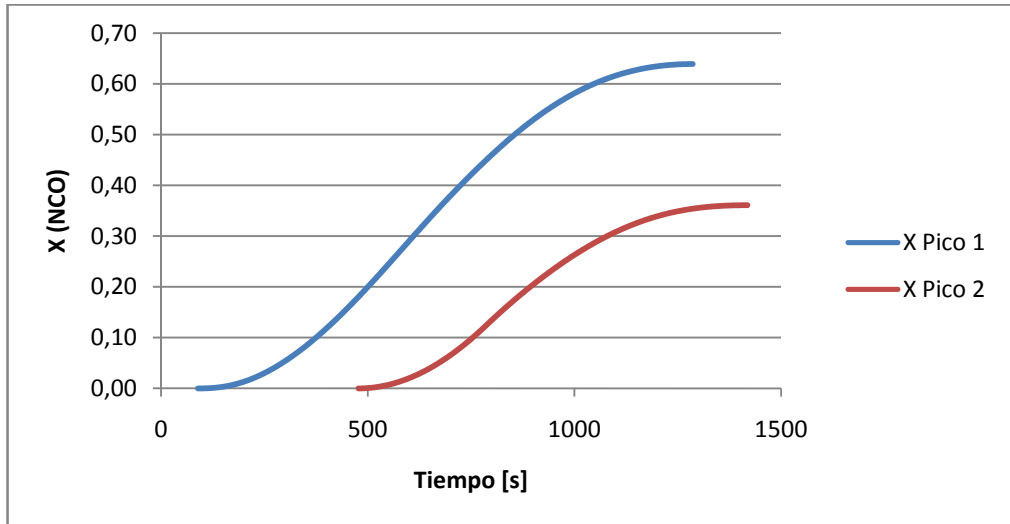
❖ MUESTRA PU08R0CAT5C



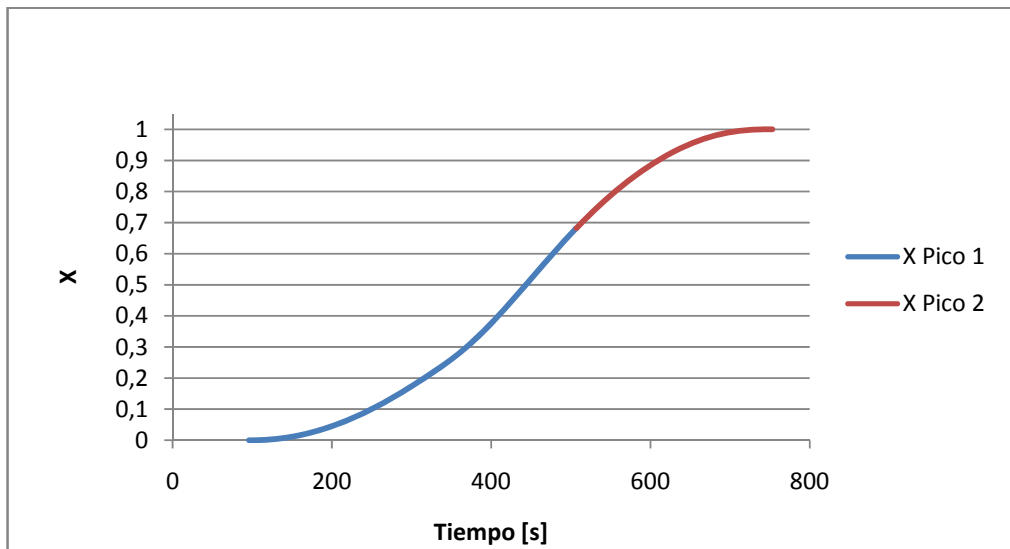
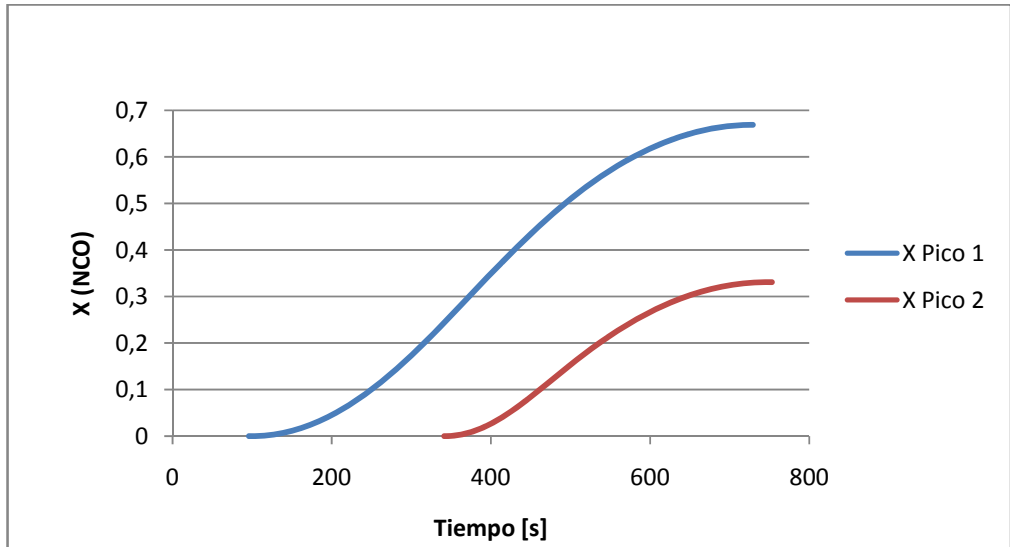
❖ MUESTRA PU08R0CAT10C



❖ MUESTRA PU08R006CAT5C



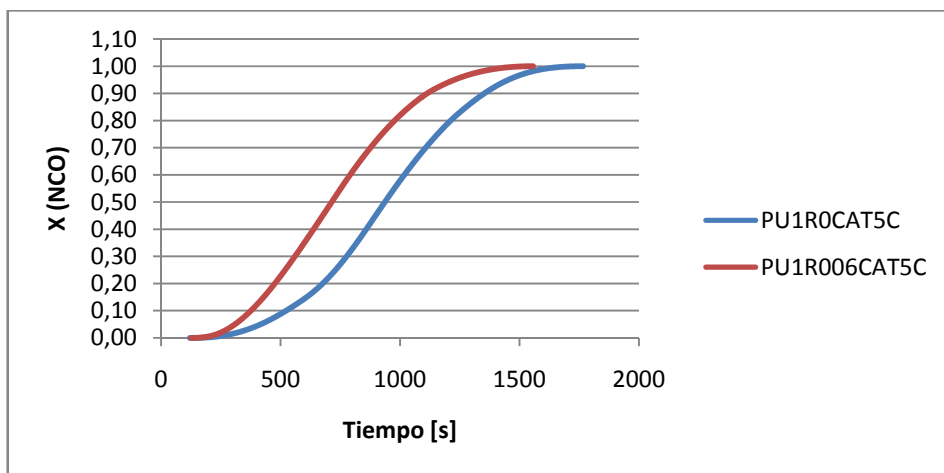
❖ MUESTRA PU08R006CAT10C



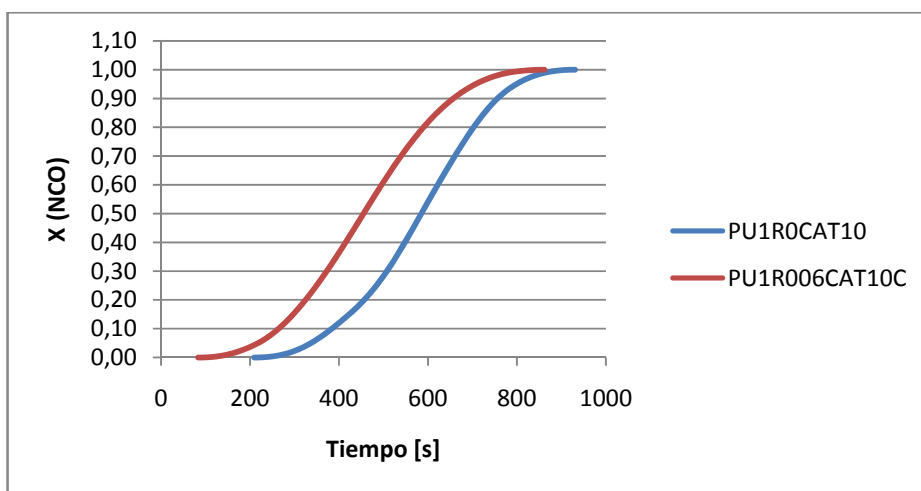
## ANEXO J. INFLUENCIA DE LA VARIABLES: CONCENTRACIÓN CATALIZADOR, RELACIÓN MOLAR R (NCO/OH) Y VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO SOBRE LA CONVERSIÓN DE GRUPOS NCO

### 🚧 CATALIZADOR

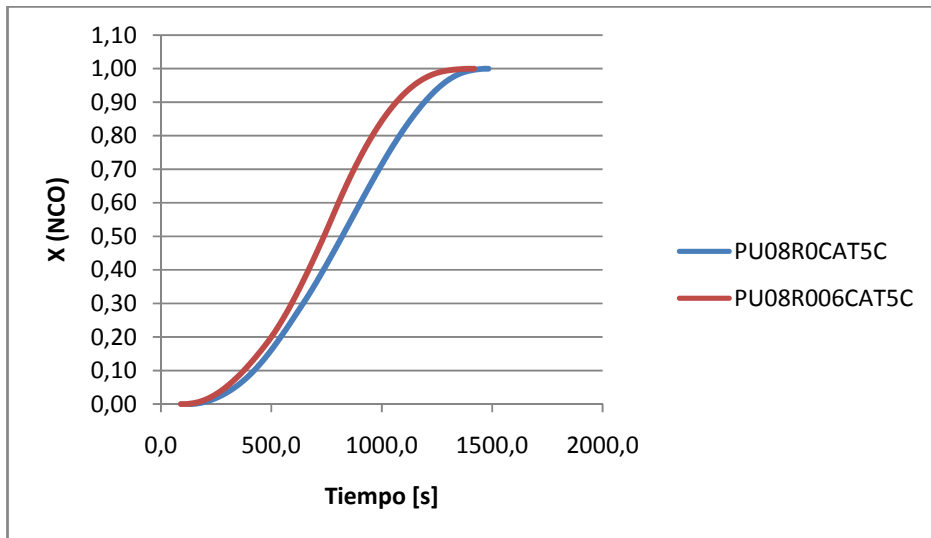
MUESTRAS: PU1R0CAT5C – PU1R006CAT5C



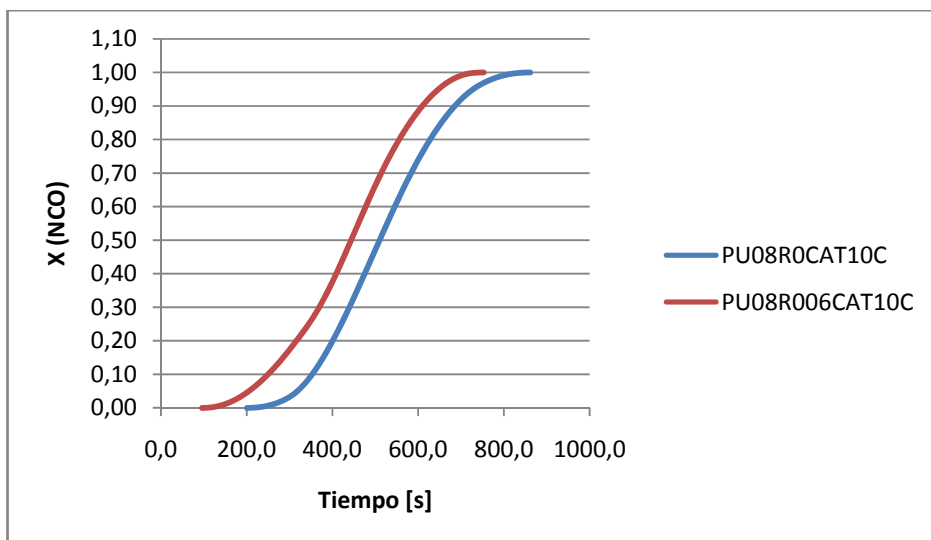
MUESTRAS: PU1R0CAT10C – PU1R006CAT10C



MUESTRAS: PU08R0CAT5C – PU08R006CAT5C

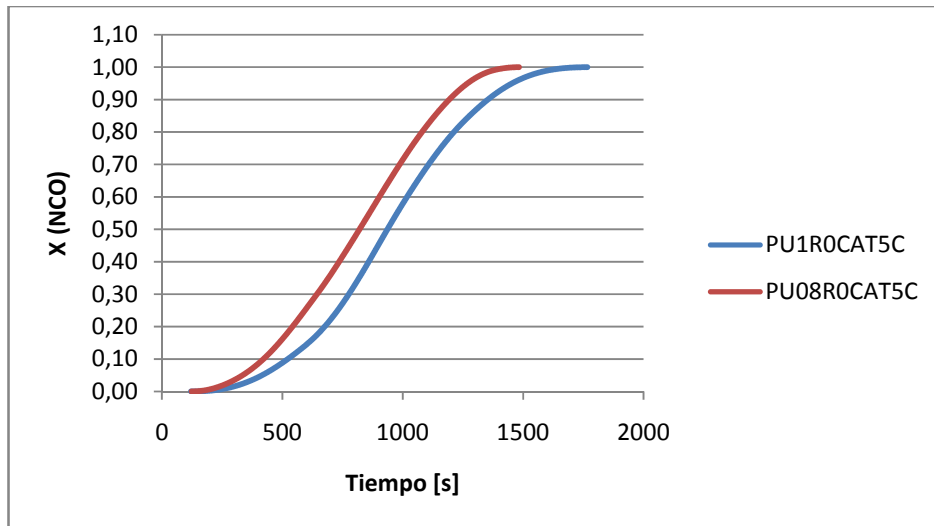


MUESTRAS PU08R0CAT10C – PU08R006CAT10C

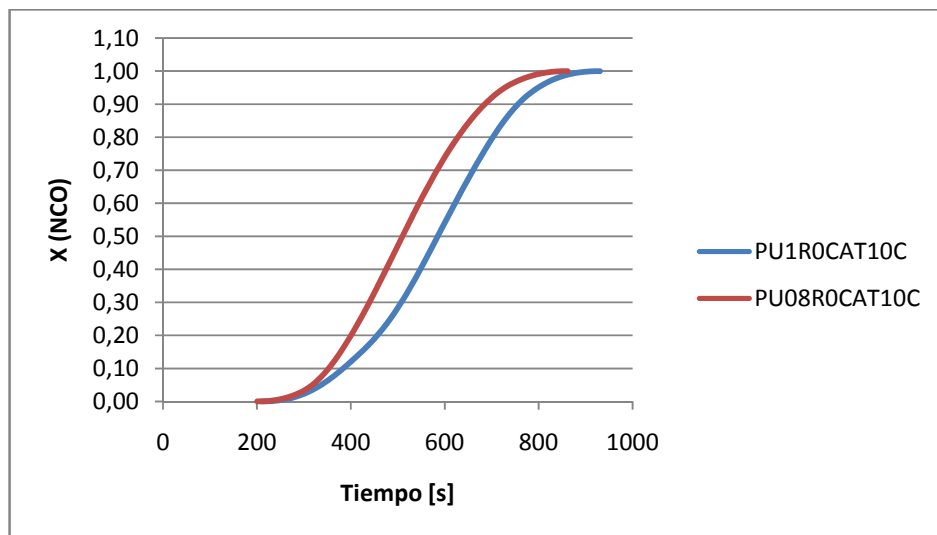


RELACIÓN MOLAR (R) NCO/OH

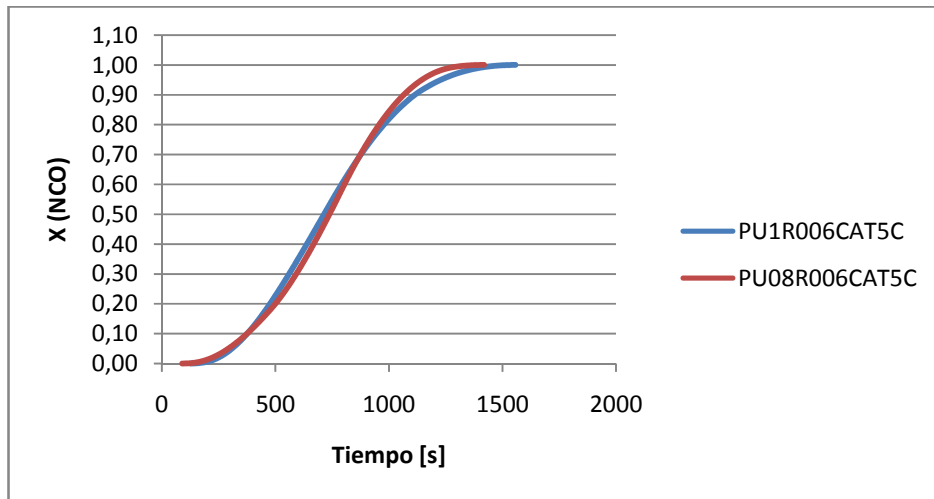
MUESTRAS: PU1R0CAT5C – PU08R0CAT5C



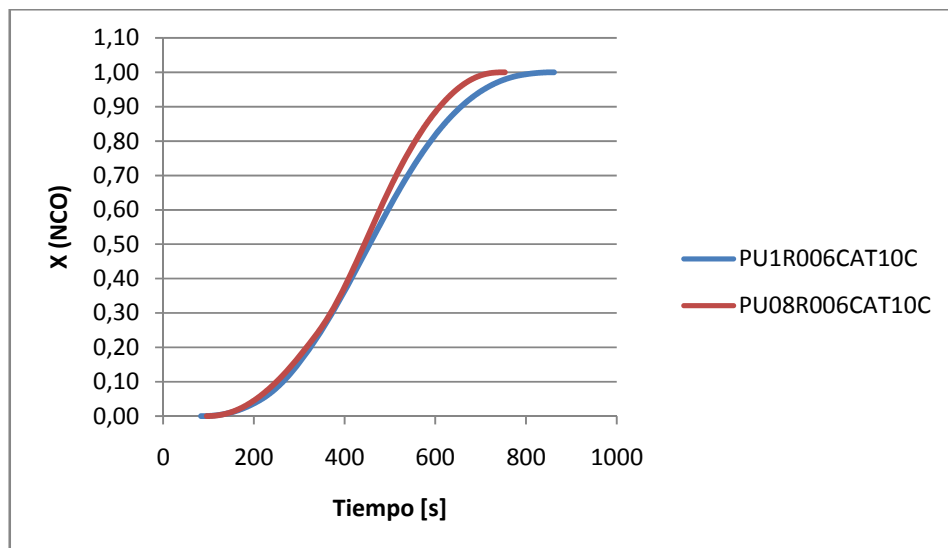
MUESTRAS: PU1R0CAT10C – PU08R0CAT10C



MUESTRAS: PU1R006CAT5C - PU08R006CAT5C

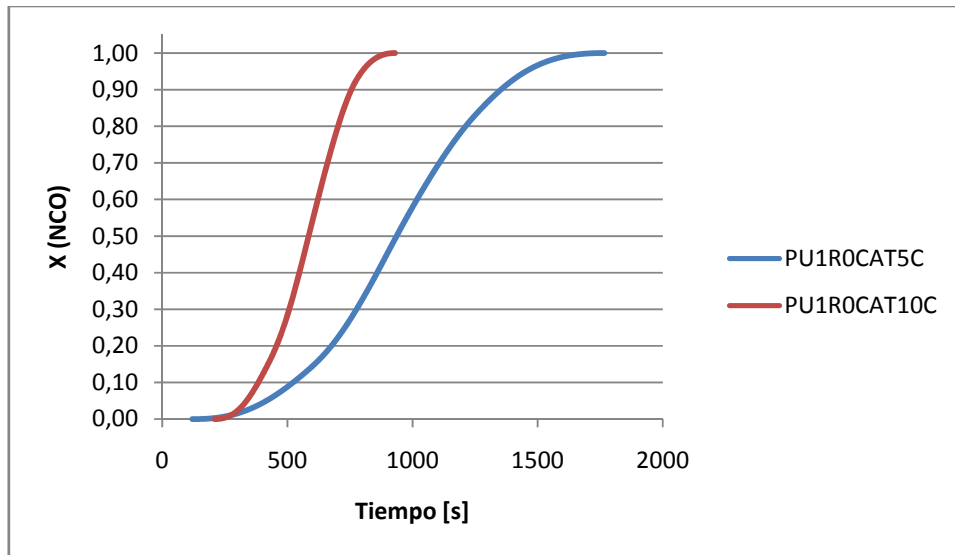


MUESTRAS: PU1R006CAT10C – PU08R006CAT10C

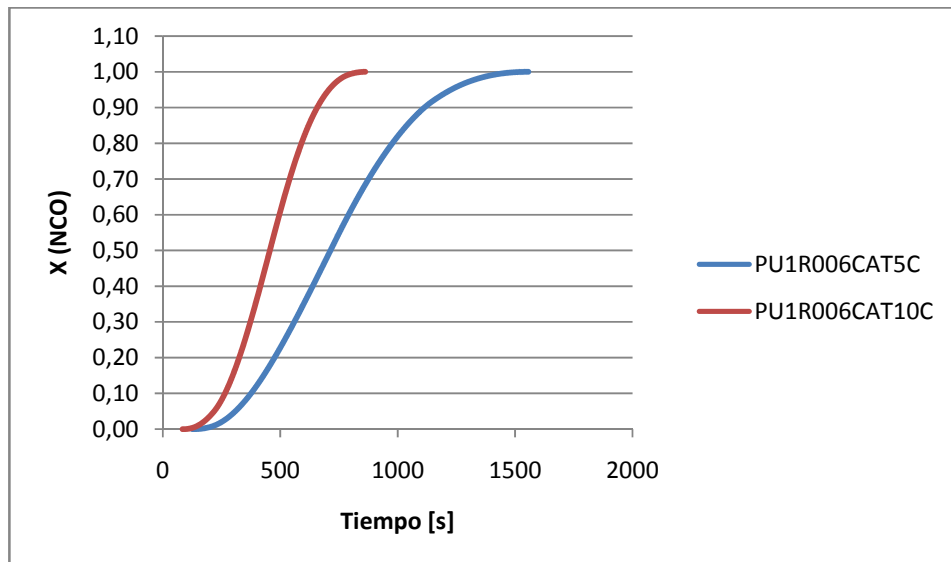


## ✚ VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO

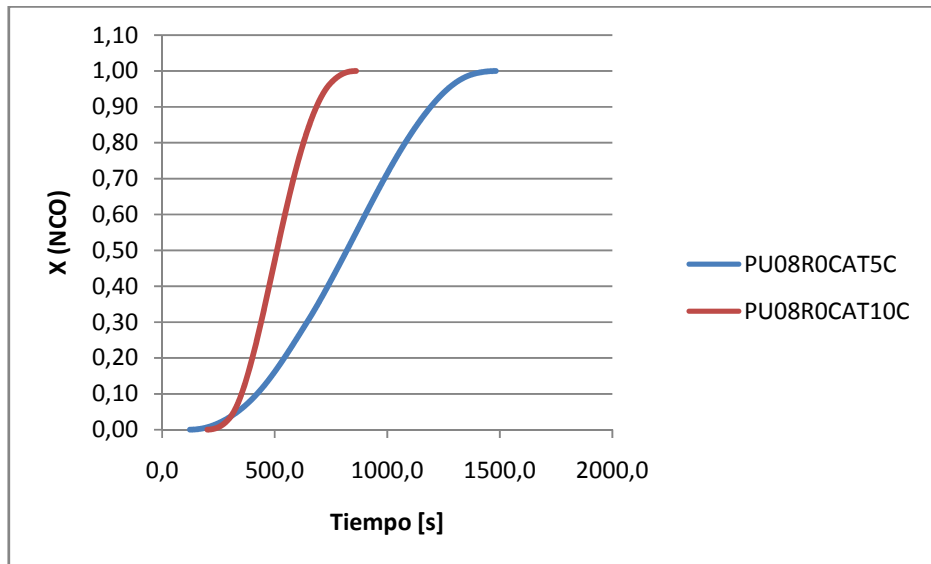
MUESTRAS: PU1R0CAT5C – PU1R0CAT10C



MUESTRAS: PU1R006CAT5C – PU1R006CAT10C



MUESTRAS: PU08R0CAT5C – PU08R0CAT10C



MUESTRAS: PU08R006CAT5C – PU08R006CAT10C

