

**ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS MEDIANTE ANÁLISIS
TERMOGRAVIMÉTRICO Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO EN
LA SÍNTESIS DE POLIGLICEROL A PARTIR DE GLICEROL CON ÁCIDO
SULFÚRICO COMO CATALIZADOR**

JOSE ROBERTO RODRÍGUEZ PORTILLA

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

2017

**ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS MEDIANTE ANÁLISIS
TERMOGRAVIMÉTRICO Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO EN
LA SÍNTESIS DE POLIGLICEROL A PARTIR DE GLICEROL CON ÁCIDO
SULFÚRICO COMO CATALIZADOR**

JOSE ROBERTO RODRÍGUEZ PORTILLA

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director:

GUSTAVO EMILIO RAMIREZ CABALLERO

Ingeniero Químico, PhD

Codirector:

JORGE ENRIQUE RAMIREZ BELTRÁN

Ingeniero Químico

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

2017

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería Química por ofrecerme la oportunidad de una formación íntegra en el ámbito profesional y personal.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero por permitirme pertenecer al grupo de investigación, por su dirección y aportes a este trabajo además, por brindarme su confianza y apoyo.

Al Ingeniero Jorge Enrique Ramírez Beltrán por sus aportes, colaboración, orientación, consejos y su amistad durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Laboratorio del Grupo de Investigación en Polímeros de la UIS por proporcionar los recursos necesarios para la ejecución del proyecto.

Al laboratorio 102 del Centro de Investigación en Catálisis (CICAT) por permitir hacer uso de equipo espectrómetro Nicole iS 50 FIT-IR.

Al laboratorio de termogravimetría del Centro Integrado de Ingeniería Química.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	13
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	20
1.1.1 Reactivos y preparación de la muestra	20
1.1.2 Método	20
1.1.3 Flujo de nitrógeno.	20
1.2 ARRASTRE.....	20
1.3 MONITOREO DE REACCIÓN MEDIANTE TGA	21
1.3.1 Modelo cinético.	22
1.4 MONITOREO DE REACCIÓN MEDIANTE DSC	23
1.4.1 Modelo cinético	23
1.5 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS	25
2. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS	26
2.1 ARRASTRE.....	26
2.2 MÉTODO	28
2.3 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS MEDIANTE TGA.....	29
2.3.1 Evaluación del modelo cinético	30
2.4 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DSC.....	33
3. CONCLUSIONES	37
4. RECOMENDACIONES	38
CITAS BIBLIOGRAFICAS	39
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Producción nacional de biodiesel.....	13
Figura 2. Molécula de glicerol. Azul: C, rojo: O, blanco: H.	14
Figura 3. Eterificación del glicerol en presencia de catalizador.....	15
Figura 4. Metodología experimental.....	19
Figura 5. Imagen derecha portamuestras usados en el TGA. Imagen izquierda DSC. Imagen izquierda portamuestras usado en el DSC con una perforación en la tapa.	21
Figura 6. Pico de reacción para una muestra con catalizador 5% y velocidad de calentamiento 5 [°C/min].....	24
Figura 7. Termograma de glicerol con ácido sulfúrico 5% en peso. Línea roja, termograma usando el portamuestras tradicional. Línea azul, termograma usando el portamuestras modificado del DSC.....	26
Figura 8. Esquema del portamuestras usado en el TGA.	27
Figura 9. Espectroscopia infrarroja. Espectros: glicerol puro, muestra de glicerol con una concentración de 5% de catalizador sin tratamiento térmico y muestra de glicerol con una concentración de 5% de catalizador con tratamiento térmico.....	29
Figura 10. Velocidad de reacción vs Tiempo. (a) La muestra analizada tiene una concentración de 5% y fue sometida a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. (b) La muestra analizada tiene una concentración de 5% y fue sometida a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.....	31
Figura 11. Conversión (OH) Vs Tiempo. Muestra con concentración 5% de catalizador.....	32
Figura 12. Inverso de la resistencia química vs temperatura.	32
Figura 13. Termograma obtenido en prueba DSC de la polimerización para una muestra de glicerol con una velocidad de calentamiento de 5°C. (a) La muestra tiene una concentración de 15%. (b) La muestra tiene una concentración de 30%.	33

Figura 14. Termograma obtenido en prueba DSC de la polimerización para una muestra de glicerol con una concentración de 5%.....34

Figura 15. Termograma obtenido en prueba DSC de la polimerización para una muestra de glicerol con una concentración de 5% y velocidad de calentamiento 50°C/min.35

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de polimerización usadas.....	21
Tabla 2. Condiciones de polimerización usadas.....	23
Tabla 3. Valores calculados de los parámetros cinéticos.	29
Tabla 4. Valores calculados de los parámetros cinéticos para una muestra de 5% de catalizador y una rampa de 50 °C/min.	36
Tabla 5. Masa y volumen de catalizador para cada porcentaje en peso.	46

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULO DE CATALIZADOR	45
ANEXO B. COMPARACION DATOS EXPERIMENTALES VS DATOS OBTENIDOS CON EL MODELO CINETICO.	47
ANEXO C. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO SOBRE LA CONVERSIÓN DEL GRUPO HIDROXILO.....	50
ANEXO D. DATOS OBTENIDOS EN ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO.	52
ANEXO E. DATOS OBTENIDOS CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.	54

RESUMEN

TITULO: ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO EN LA SÍNTESIS DE POLIGLICEROL A PARTIR DE GLICEROL CON ÁCIDO SULFÚRICO COMO CATALIZADOR.*

AUTOR: JOSE ROBERTO RODRÍGUEZ PORTILLA. **

PALABRAS CLAVES: Glicerol, poliglicerol, parámetros cinéticos, ácido sulfúrico, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido.

DESCRPCIÓN:

La polimerización del glicerol surge como alternativa para generar valor agregado a este subproducto originado en la producción de biodiesel. El poliglicerol es usado como base para producir hidrogeles, oilgeles y tensoactivos, la producción de estos materiales se hace mediante una esterificación del poliglicerol aprovechando los grupos hidroxilos (OH) presentes en el mismo, por lo cual es de gran importancia conocer la cinética de polimerización de glicerol. La comprensión de la cinética de polimerización de cualquier proceso de producción de polímero es un factor importante para poder ajustar la morfología y las propiedades físicas y químicas finales del polímero, de igual manera, en el diseño de reactores.

En este trabajo fue usado glicerol grado USP y catalizador ácido sulfúrico 95% de pureza para llevar a cabo la polimerización. Se propuso un modelo cinético en función de la temperatura y de la concentración del grupo funcional hidroxilo (OH), el cual fue ajustado con datos obtenidos por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se realizaron doce pruebas teniendo en cuenta la concentración de catalizador (5%, 15% y 30%) y dos velocidades de calentamiento (5 °C/min y 10 °C/min). Para la estimación de los parámetros cinéticos: energía de activación, factor preexponencial y orden de reacción se aplicó regresión múltiple no lineal con el método Levenberg-Marquart, obteniendo ajustes (R^2) mayores al 90% para las muestras con concentración de 5% y 15% mediante datos obtenidos por TGA.

*Proyecto de grado para optar el título de Ingeniero Químico.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Jorge Enrique Ramírez Beltrán.

ABSTRACT

TITLE: ESTIMATION OF KINETIC PARAMETERS BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRIC IN THE SYNTHESIS OF POLYGLYCEROL FROM GLYCEROL WITH SULFURIC ACID AS CATALYST*

AUTHOR: JOSE ROBERTO RODRÍGUEZ PORTILLA. **

KEYWORDS: Glycerol, polyglycerol, kinetic parameters, sulfuric acid, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetric.

DESCRIPTION:

The polymerization of glycerol arise as an alternative to generate added value to this byproduct originated in the production of biodiesel. The polyglycerol is used as a base to produce hydrogels, oil-gels and surfactants, the production of this materials is made by esterification of the polyglycerol taking advantage of hydroxyl group (OH) present in the polymer for this reason, is so importance to know the polymerization kinetics of glycerol. Understanding the polymerization kinetics of any polymer production process is an important factor in adjusting the morphology and the final physical and chemical properties of the polymer also in the reactors design.

In this work, USP grade glycerol and 95% purity sulfuric acid were used to carry out the polymerization. A kinetic model was proposed as a function of the temperature and the concentration of hydroxyl functional group (OH), which was fitted with data obtained by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetric (DSC). Twelve test were conducted taking into account the concentration of catalyst (5%, 15% y 30%) and two heating speeds (5 °C/min y 10 °C/min). For the estimation of kinetic parameters: activation energy, preexponential factor and reaction order, non-linear multiple regression was applied with the Levernberg-Marquart method, obtaining fits (R2) greater than 90% for samples with a concentration of 5% and 15 % using data obtained by TGA.

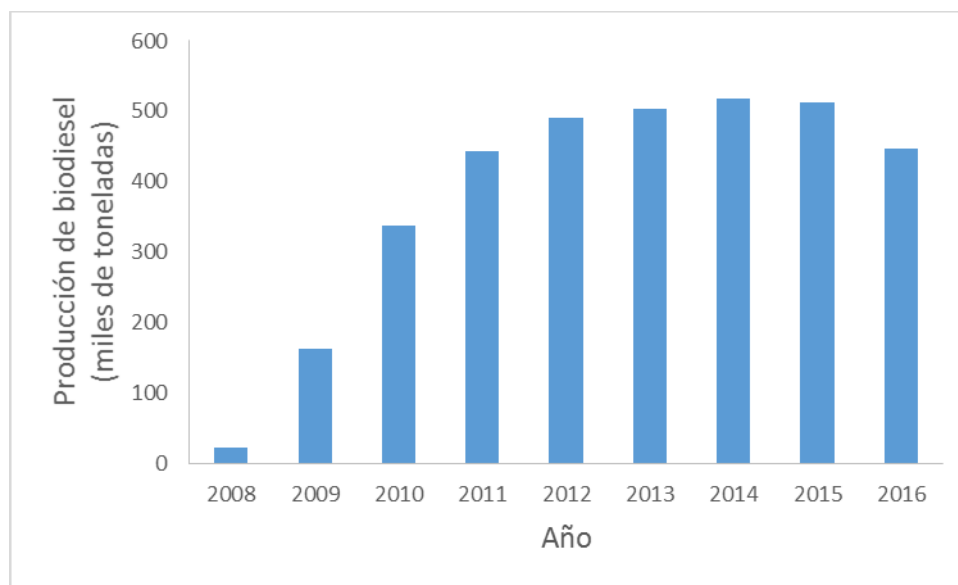
*Proyecto de grado para optar el título de Ingeniero Químico.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector: Ing. Jorge Enrique Ramírez Beltrán.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se requieren que tanto los procesos industriales como los productos sean amigables con el medio ambiente. Esta problemática no es ajena a la industria de los polímeros, para lo cual se busca sintetizar polímeros con materias primas renovables que sustituyan las provenientes de la industria del petróleo; una opción es producir polímeros a partir de monómeros verdes como lo es el glicerol [1], el cual es un subproducto en la producción de biodiesel a partir de la transesterificación de aceites vegetales y representa 10% p/p en la producción total [2].

Figura 1. Producción nacional de biodiesel.



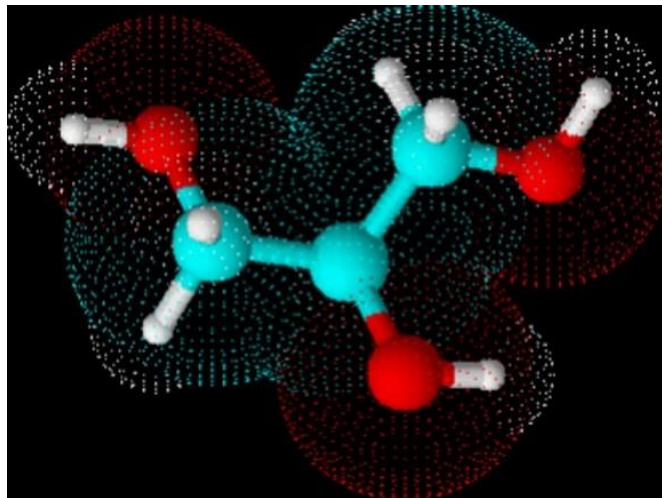
Fuente: Fedebiocombustibles [3].

La necesidad de cambiar las fuentes de energía no renovable en los últimos años ha hecho que la producción de biodiesel proveniente de aceites vegetales aumente (ver figura 1), provocando una sobreoferta de glicerol crudo en el mercado,

causando con ello una disminución drástica en el valor comercial de este producto [3] [4] [5]. Una alternativa para afrontar esta problemática es la síntesis de productos de valor agregado, tradicionalmente el glicerol es utilizado en la industria de alimentos [6], poliuretano [6], productos de tabaco [2] [4], poliglicerol esterres [7], farmacología y cosmética [2] [4]. Sin embargo estas dos últimas aplicaciones requieren de un nivel de pureza del 99% [8], también es utilizado como materia prima para producir acroleína, carbonato de glicerol, 1,2 propanodiol y otros [9].

El glicerol es un alcohol que posee tres grupos hidroxilos (ver Figura 2). Estos grupos hidroxilos funcionan como centros activos, en consecuencia pueden transformarse en muchos otros grupos funcionales [10], esta trifuncionalidad facilita la polimerización, formando desde estructuras lineales hasta complejas estructuras ramificadas de alto peso molecular [6] [8]. El glicerol tiene una característica importante ya que al ser una molécula trifuncional conduce a la formación de una red macromolecular tridimensional [11].

Figura 2. Molécula de glicerol. Azul: C, rojo: O, blanco: H.

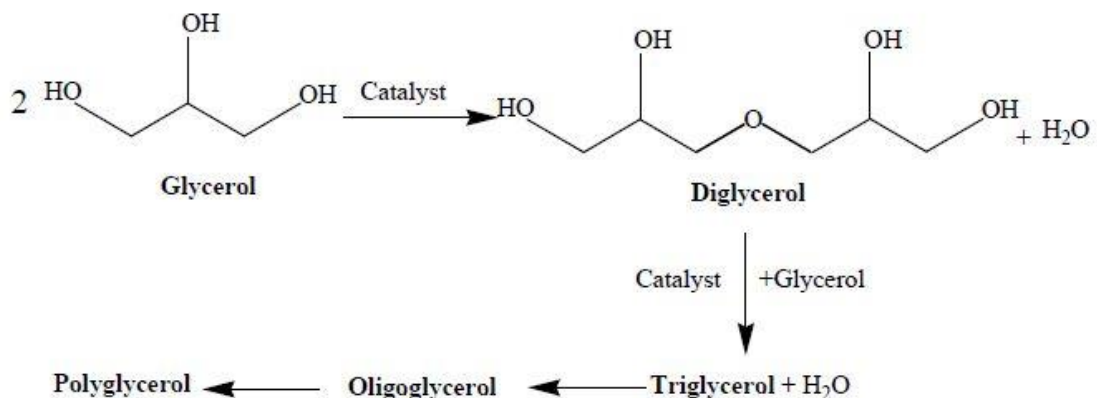


Fuente: Tesis de pregrado en Ingeniería Química [12].

La polimerización inicia cuando una molécula de glicerol reacciona con otra molécula de glicerol formando diglicerol y liberando una molécula de agua, el

diglicerol reacciona con otra molécula de glicerol liberando otra molécula de agua y así sucesivamente (policondensación) como se muestra en la Figura 3, además de reaccionar consigo mismo, reacciona con otros oligómeros formando ramificaciones. La polimerización se lleva a cabo mediante una serie de deshidrataciones catalizadas, que forman un compuesto unido por un enlace éter (eterificación), se han utilizado una amplia variedad de catalizadores: ácidos (H_2SO_4 [6], H_3PO_4 [13]), básicos (KOH , NaOH [12], $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [14]), carbonatados (CaCO_3), óxidos (MgO , CaO , ZnO [14]) entre otros [14]. Siendo el ácido sulfúrico uno de los catalizadores con mayor conversión del grupo hidroxilo y menor tiempo de reacción como lo reporta Salehpour y Dubé [6]. Esta eterificación catalizada con ácido sulfúrico se espera que siga un mecanismo de sustitución nucleofílica ($\text{S}_\text{N}2$) [10].

Figura 3. Eterificación del glicerol en presencia de catalizador.



Fuente: Tesis de grado Doctor en filosofía en Ingeniería Química. [15]

El Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander ha estado desarrollando investigaciones enfocadas en obtener materiales con alto valor agregado, usando el poliglicerol como estructura base para su posterior funcionalización. La funcionalización se hace por medio de esterificaciones de los

grupos OH presentes en el poliglicerol, con el fin de agregarle compuestos que le confieran al polímero una característica especial para una futura aplicación, tal es el caso de los hidrogeles. Los hidrogeles se obtienen haciendo la esterificación del poliglicerol con un compuesto aún más afín al agua, los hidrogeles fueron sintetizados con ácido cítrico [16], ácido oleico [17] y mezcla de los mismos [18]; creando redes poliméricas hidrofílicas cuyas cadenas absorben cantidades significativas de agua a través del hinchamiento de su estructura. Otro material son los oilgeles que al contrario de los hidrogeles, esta red polimérica absorbe componentes no polares por tanto, con el fin de incorporarle esta propiedad se le adiciona a la estructura base una larga cadena carbonada ocasionando con ello el carácter hidrofóbico, se han obtenido oilgeles usando aceite de palma [19] y ácido oleico [20], finalmente materiales tensoactivos fueron producidos empleando glutamina [21] y ácidos grasos [22]. Estos polímeros se caracterizan por presentar una parte hidrofílica y otra hidrofóbica teniendo aplicaciones como floculante o en emulsiones.

La comprensión de la cinética de polimerización de cualquier proceso de producción de polímero es un factor importante para el diseño del reactor, así como poder ajustar la morfología y las propiedades físicas y químicas finales del polímero [8].

En estudios cinéticos es usual asumir que la velocidad de reacción sea proporcional a la concentración de los reactivos elevados a una potencia, y las policondesaciones no son la excepción [11]. El reactivo es el glicerol, pero como se mencionó anteriormente el grupo funcional hidroxilo es el que reacciona en la molécula, por lo tanto la velocidad de reacción se puede expresar en función de la concentración de la siguiente manera:

$$\frac{dX_{OH}}{dt} = kC_{OH}^m \quad (2)$$

Donde,

C_{OH} : Concentración de grupos OH a un tiempo t.

m: Orden de reacción.

k: Función de temperatura.

La deshidratación de alcoholes (glicerol) que lleva a la formación del enlace éter sigue el mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular. La función de temperatura (K) también es conocida como resistencia química, la dependencia a la temperatura se expresa a través de la ecuación de Arrhenius de siguiente modo:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

Donde,

A: Factor pre exponencial.

E_a : Energía de activación.

Experimentalmente se puede obtener el valor de estas dos constantes tanto por calorimetría diferencial de barrido como por análisis termogravimétrico.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica ampliamente usada para el monitoreo de velocidades de formación de polímeros, por su simplicidad, menores limitaciones de operación y capacidad de dar información sobre cinética, energía de activación y propiedades térmicas. Esta técnica se fundamenta en el hecho de que la evolución de calor es directamente proporcional a la conversión de los reactivos en cualquier instante de tiempo [23].

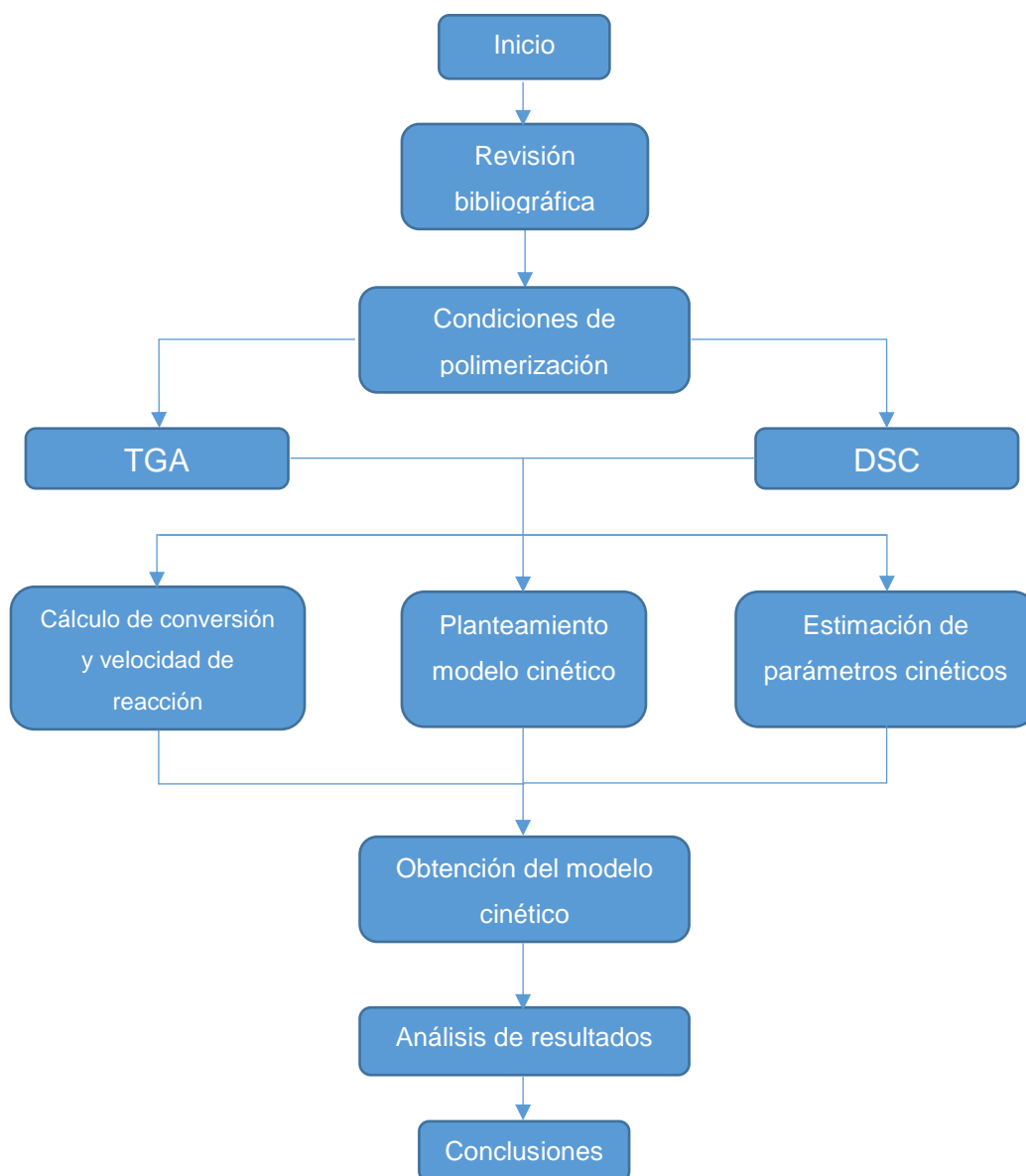
El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que se basa en la medición de la masa de la muestra en función de su calentamiento. El TGA permite el cálculo de los parámetros cinéticos asumiendo la conversión en función de la pérdida de masa [24].

En un trabajo previo realizado por el grupo de investigación en polímeros [8] se analizaron termogramas obtenidos por TGA de polimerización del glicerol con ácido sulfúrico como catalizador con una concentración de 4,8% en peso, obteniendo los parámetros cinéticos sin tener en cuenta el arrastre producido por el flujo de gas inerte. En la presente investigación se estudió la cinética de polimerización haciendo un barrido de catalizador con diferentes rampas de calentamiento monitoreando la reacción mediante TGA y DSC, en el monitoreo se usó un método que incluye una isoterma con el fin de eliminar el agua presente en la muestra además de usar un portamuestras distinto al tradicional en el análisis termogravimétrico con el propósito de reducir el arrastre que el flujo de gas pueda producir en la muestra.

1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la figura 4 se presenta la metodología experimental usada en el proyecto.

Figura 4. Metodología experimental.



1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.1.1 Reactivos y preparación de la muestra

La experimentación se desarrolló usando glicerol grado USP de Laboratorio León y catalizador ácido sulfúrico 95 % de pureza de Merck. Se pesaron 20 g de glicerol en un vaso de precipitado, se adicionó la cantidad necesaria de catalizador correspondiente al 5%, 15% y 30% porcentaje peso a peso (ver Anexo A) mezclando a 200 rpm durante 10 min mediante agitación magnética con la finalidad de homogeneizar la mezcla. Posteriormente se toma una muestra 7 mg para ser monitoreada por TGA y DSC respectivamente.

1.1.2 Método

Tanto para TGA y DSC se utilizó el mismo método el cual fue el siguiente. Se inicia con estabilizar la temperatura en 30°C, luego una rampa de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 110 °C donde se hace una isoterma de 10 min con el fin de eliminar el agua que pudo haber absorbido mientras la preparación de la muestra. Posteriormente se usa un rampa de 5 °C/min hasta 500 °C.

1.1.3 Flujo de nitrógeno.

Se usó un flujo de nitrógeno de 10 mL/min con el fin de mantener una atmosfera inerte, teniendo en cuenta que se quiere el menor arrastre posible de glicerol. Este flujo es el flujo de nitrógeno mínimo por protocolo que puede operar el equipo.

1.2 ARRASTRE

Inicialmente se hicieron dos polimerizaciones usando la balanza Termogravimétrica TGA 5500 con diferente portamuestras, uno con el tradicional y otro con el portamuestras usado en el DSC, siendo este modificado mediante la apertura de un orificio en la cubierta (ver figura 5).

Figura 5. Imagen derecha portamuestras usados en el TGA. Imagen izquierda DSC. Imagen izquierda portamuestras usado en el DSC con una perforación en la tapa.



Fuente: modificado de [25].

1.3 MONITOREO DE REACCIÓN MEDIANTE TGA

Con el propósito de monitorear la reacción de polimerización se utilizó la Balanza Termogravimétrica TGA 5500. Se usó el método antes descrito con una modificación en la última rampa, se usaron rampas de 5°C/min y 10°C/min como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de polimerización usadas.

muestra	Velocidad de calentamiento [°C/min]	Concentración de catalizador [% p/p]
TGA5C5CAT	5	5
TGA10C5CAT	10	
TGA5C15CAT	5	15
TGA10C15CAT	10	
TGA5C30CAT	5	30
TGA10C30CAT	10	

1.3.1 Modelo cinético.

Se planteó un modelo cinético que describe la velocidad de reacción (dX_{OH}/dt) en función de la temperatura y concentración del grupo hidroxilo, donde la función de la temperatura es de tipo Arrhenius y la función de concentración de OH elevado a una potencia:

$$\frac{dX_{OH}}{dt} = F(T)G(C_{OH}) \quad (4)$$

$$F(T) = Ae^{-Ea/RT} \quad (5)$$

$$G(C_{OH}) = C_{OH_0}^m * (1 - X_{OH})^m \quad (6)$$

La conversión máxima de grupos hidroxilos durante la polimerización del glicerol ha sido reportada por Salehpour y Dubé [6] y es de 0,72. Mediante análisis termogravimétrico se puede obtener la conversión del grupo hidroxilo, en el estudio cinético realizado por Ardila [8] se definió la conversión como:

$$X_{OH} = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} * 0,72 \quad (7)$$

Donde,

w_0 : Masa de la solución al inicio de la polimerización.

w_t : Masa de la solución en instante de tiempo t .

w_∞ : Masa de la solución una vez la reacción de polimerización fue completa.

Al reemplazar las ecuaciones (6) y (5) en la ecuación (4), se obtiene una expresión para la cinética.

$$\frac{dX_{OH}}{dt} = Ae^{-Ea/RT} * C_{OH_0}^m * (1 - X_{OH})^m \quad (8)$$

1.4 MONITOREO DE REACCIÓN MEDIANTE DSC

Paralelamente con el propósito de monitorear la reacción de polimerización se utilizó el Calorímetro Diferencial de Barrido Discovery DSC 1-0237. Se usó el método antes descrito con una modificación en la última rampa, se usaron rampas de 5°C/min y 10°C/min.

Tabla 2. Condiciones de polimerización usadas.

muestra	Velocidad de calentamiento [°C/min]	Concentración de catalizador [% p/p]
DSC5C5CAT	5	5
DSC10C5CAT	10	
DSC5C15CAT	5	15
DSC10C15CAT	10	
DSC5C30CAT	5	30
DSC10C30CAT	10	

1.4.1 Modelo cinético

De igual forma que en el TGA se plateó el modelo cinético para el DSC:

$$\frac{dX_{OH}}{dt} = Ae^{-Ea/RT} * C_{OH_0}^m * (1 - X_{OH})^m \quad (8)$$

De la calorimetría diferencial de barrido se obtiene la conversión mediante y la velocidad de reacción como ha sido reportado en un estudio cinético realizado por Fuentes et al. [26]

$$X_{OH} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H} * 0,72 \quad (9)$$

$$\frac{dX_{OH}}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)}{\Delta H} \quad (10)$$

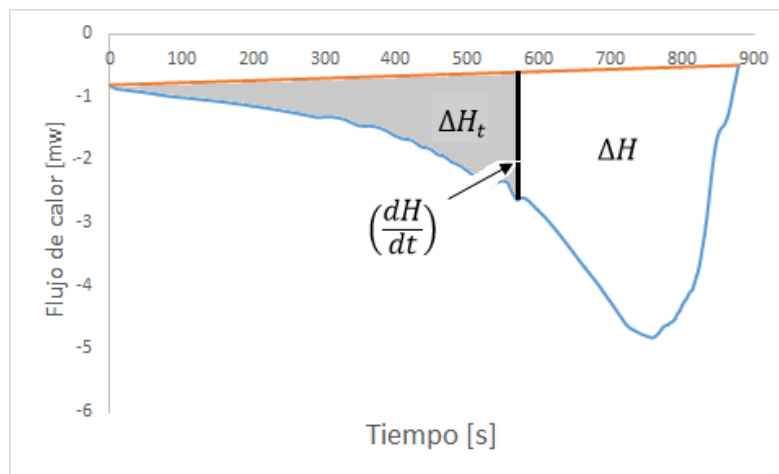
Donde,

X_{OH} : Conversión de los grupos OH.

ΔH_t : Calor absorbido para un tiempo t [mJ]. (Ver figura 6, área gris)

ΔH : Calor absorbido durante la reacción [mJ]. (Ver figura 6, área delimitada entre la línea base y el termograma).

Figura 6. Pico de reacción para una muestra con catalizador 5% y velocidad de calentamiento 5 [°C/min].



1.5 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

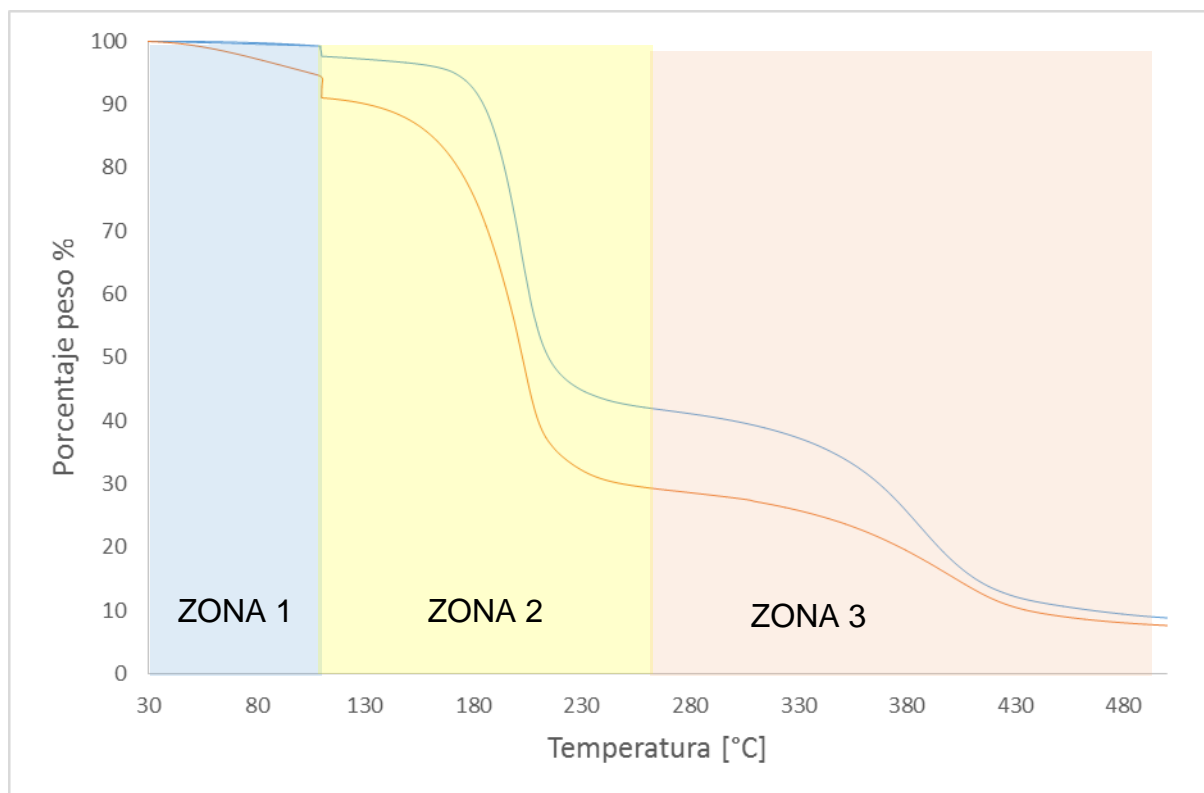
Con el propósito de la estimación de los parámetros cinéticos: Factor preexponencial (A), Energía de activación (E_a) y orden de reacción (m) se usó el software Origin PRO SR0 aplicando regresión múltiple no lineal en los dos modelos; el método de estimación de los parámetros empleado fue Lvenberg-Marquart [8], [26].

2 RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

2.1 ARRASTRE

En primer lugar se hizo una comparación de dos termogramas como se observa en la Figura 7, para una muestra con el mismo método y una rampa final de 5 °C/min, pero con diferente portamuestras.

Figura 7. Termograma de glicerol con ácido sulfúrico 5% en peso. Línea roja, termograma usando el portamuestras tradicional. Línea azul, termograma usando el portamuestras modificado del DSC.

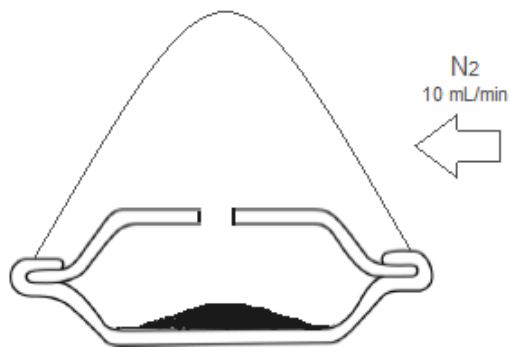


En los termogramas pueden apreciarse tres zonas de pérdida de masa, donde son vinculados a tres procesos. La primera zona donde ocurre una pérdida de masa de alrededor de 3%, la cual es asociada al desprendimiento de volátiles que en este caso puede ser agua, ya que el glicerol es una sustancia higroscópica. La segunda

zona donde hay una pérdida cercana al 50% se asociada a la reacción de polimerización puesto que durante la misma se libera agua. Finalmente la tercera zona se atribuye la pérdida de masa que es alrededor de 30% de masa a la degradación del polímero.

La diferencia entre los porcentajes de peso es muy relevante para los posteriores cálculos de los parámetros cinéticos, por ejemplo la norma ASTM E1641-15 [27] sugiere tomar una isoconversión de 5%, como se demostró para la zona de polimerización la diferencia entre usar un portamuestras y otro, es alrededor de 6% con lo cual ya se estaría incurriendo en un error en los cálculos. Este resultado se explica mediante el fenómeno de arrastre de glicerol por el flujo de nitrógeno, considerando que este fenómeno depende tanto del área de contacto entre gas y el líquido como del flujo de gas, así pues cuando se usa el portamuestras del DSC (ver figura 8), la velocidad del flujo de gas de nitrógeno cambia en el interior del mismo provocando un cambio en la presión dinámica y con ello una reducción del arrastre que se presenta en la muestra.

Figura 8. Esquema del portamuestras usado en el TGA.

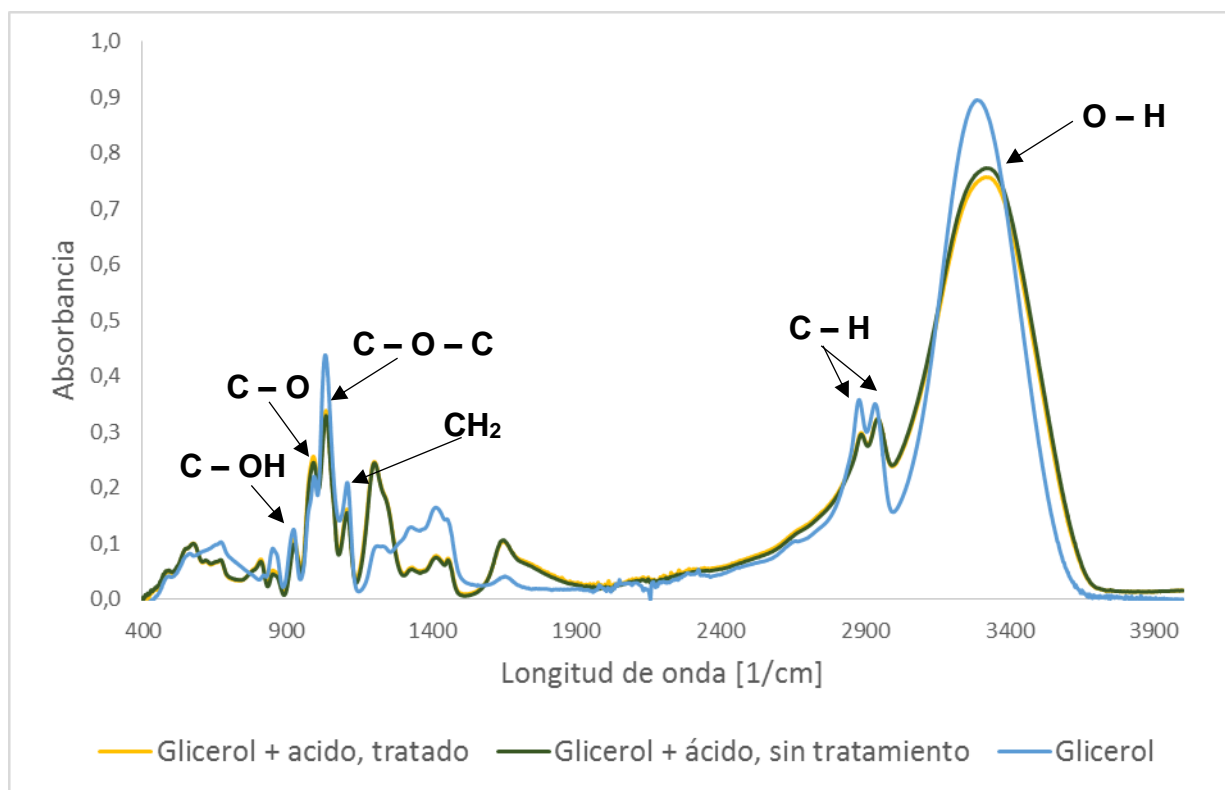


2.2 MÉTODO

Con motivo de verificar que el método propuesto no afecte en la obtención de los parámetros cinéticos debido al calentamiento previo, en donde puede iniciar la polimerización y con ello una reducción de los grupos funcionales hidroxilos (OH), se aplicó en el TGA las dos primeras velocidades de calentamiento usadas en el método con una muestra de concentración 5%. Posteriormente, a la muestra se le hizo un análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) usando un espectrómetro Nicole iS 50 FIT-IR y se comparó el espectro con el espectro de una muestra de glicerol con catalizador sin hacerle tratamiento térmico, además del espectro de una muestra de glicerol puro con el objetivo de observar los grupos funcionales en cada una de las muestras. En la figura 9 se presentan los tres espectros en los cuales se observa una señal característica del estiramiento del enlace O – H comprendida entre 3500 cm^{-1} a 3100 cm^{-1} . En la longitud de onda entre 3000 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} , aparece una señal característica de estiramiento del enlace C – H. En el rango de longitud de onda entre 700 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} se observaron varios picos superpuestos, esta combinación surge de múltiples enlaces que se deforman al mismo tiempo, como lo es absorciones debido flexión de CH_2 (1200 cm^{-1} - 1500 cm^{-1}), estiramiento del enlace C – O (900 cm^{-1} - 1200 cm^{-1}) y estiramiento C – O – C (1100 cm^{-1} - 1290 cm^{-1}), estiramiento del enlace C – OH en una longitud de onda de 926 cm^{-1} .

Al comparar la muestra con catalizador y el glicerol puro se observa una reducción y ensanchamiento en la señal del enlace O – H, esto debido a la protonación que genera el catalizador. Al analizar los espectros con catalizador se aprecia que no hay cambios en la señales de los enlaces O – H como de C – O por tanto no hay un avance significativo de la reacción.

Figura 9. Espectroscopia infrarroja. Espectros: glicerol puro, muestra de glicerol con una concentración de 5% de catalizador sin tratamiento térmico y muestra de glicerol con una concentración de 5% de catalizador con tratamiento térmico.



2.3 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS MEDIANTE TGA

Al realizar el ajuste del modelo cinético se obtuvieron los parámetros: factor preexponencial, Energía de activación y el orden de reacción (ver tabla 3).

Tabla 3. Valores calculados de los parámetros cinéticos.

muestra	A [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Ea [J/mol]	m	R ²
TGA5C5CAT	6342430	145305,95	1,84	0,92
TGA10C5CAT	22924300	154964,89	1,76	0,93

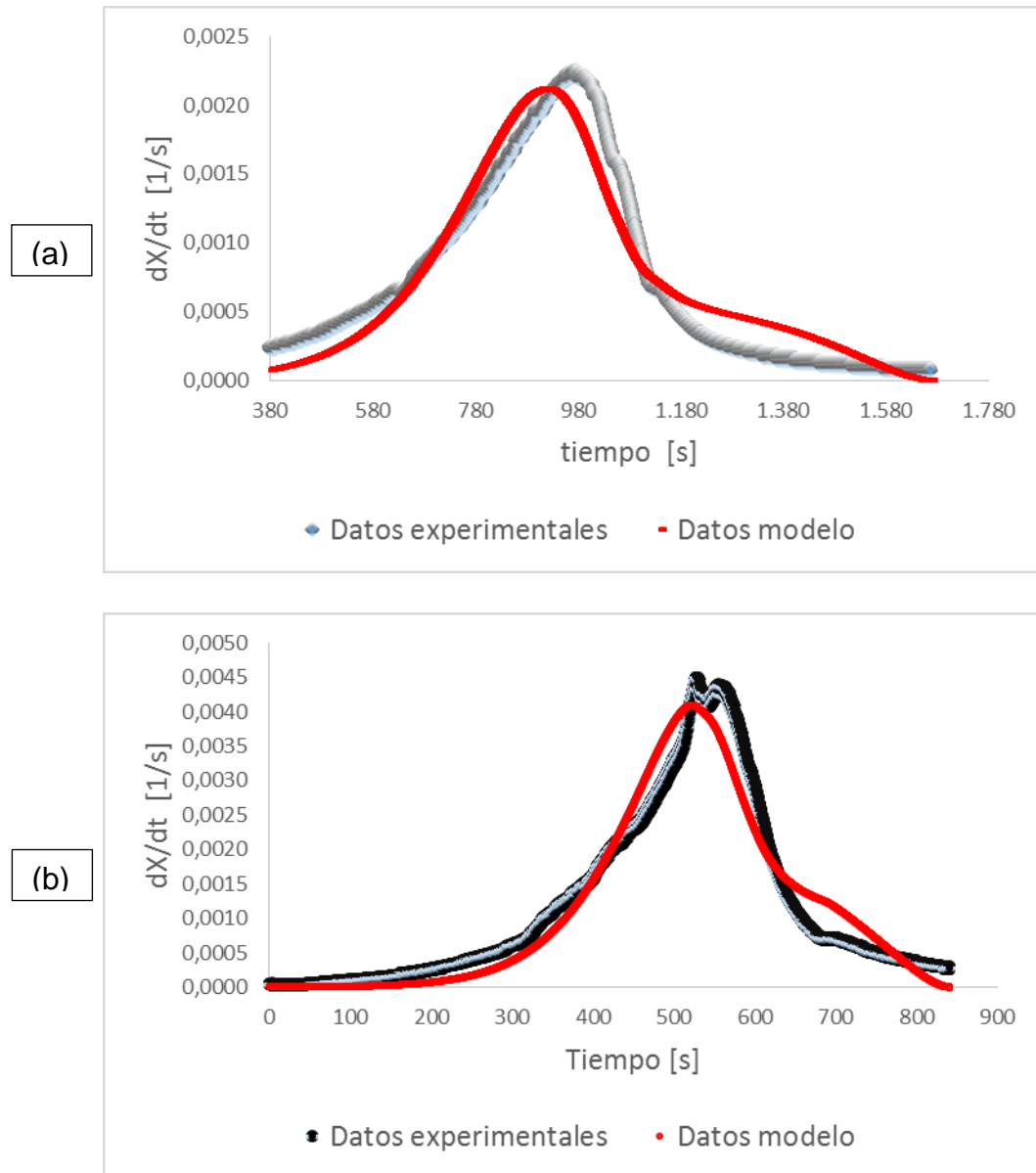
TGA5C15CAT	64462200	159845,64	1,85	0,92
TGA10C15CAT	635021	163006,87	2,44	0,91
TGA5C30CAT	0,83058	85622,79	1,74	0,8
TGA10C30CAT	105258000	229248,35	3,84	0,69

2.3.1 Evaluación del modelo cinético

Se evaluó el modelo cinético propuesto (Ecuación 8) comparando con los datos obtenidos experimentalmente. Las muestras con concentración 5% de catalizador y velocidades de calentamiento 5 °C/min y 10 °C/min presentaron un ajuste R^2 de 0,92 y 0,93 respectivamente (ver figura 10). La diferencia entre los datos experimentales y los datos obtenidos por el modelo puede deberse a la complejidad de la polimerización, como el impedimento estérico. El impedimento estérico existe desde el inicio y se incrementa a medida que avanza la polimerización, los alcoholes primarios son más reactivos que los alcoholes secundarios por tanto la presencia de grupos voluminosos no permite el acercamiento del catalizador al grupo hidroxilo del carbón secundario [10]. El orden de reacción es cercano a 2 lo cual concuerda con las lo expuesto anteriormente sobre la deshidratación de alcoholes que sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular. Los ajustes de los datos experimentales de cada muestra se encuentran reportados en el Anexo B.

En las muestras con una concentración de catalizador de 30% el ajustes (R^2) de los datos experimentales al modelo es bajo, esto sugiere que a esta concentración el catalizador se encuentra en exceso causando que la pérdida de masa no sea debido a la reacción, sino por el aumento en la volatilidad del ácido sulfúrico.

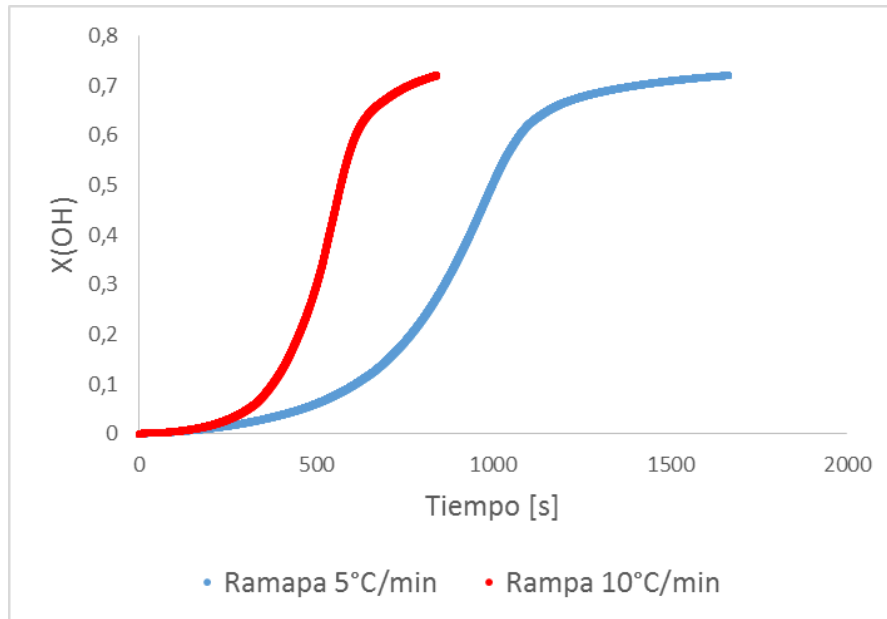
Figura 10. Velocidad de reacción vs Tiempo. (a) La muestra analizada tiene una concentración de 5% y fue sometida a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. (b) La muestra analizada tiene una concentración de 5% y fue sometida a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.



En la Figura 11 se presenta la influencia de la velocidad de calentamiento sobre la conversión del grupo OH en las muestras con 5% en peso de catalizador como era de esperar el aumento de la velocidad de calentamiento es directamente

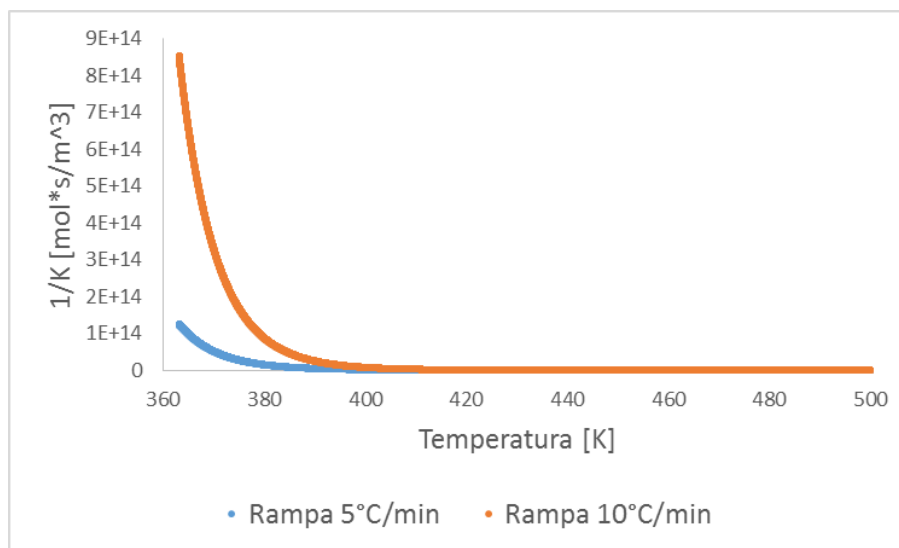
proporcional al aumento de la conversión del grupo hidroxilo (OH). En el Anexo C se reportan las conversiones para cada muestra.

Figura 11. Conversión (OH) Vs Tiempo. Muestra con concentración 5% de catalizador.



En la figura 12 se presenta la influencia de la velocidad de calentamiento en el inverso de la resistencia química ($1/K$) para una muestra de catalizador 5%. Como era de esperarse las resistencias disminuyen a medida que aumenta la temperatura.

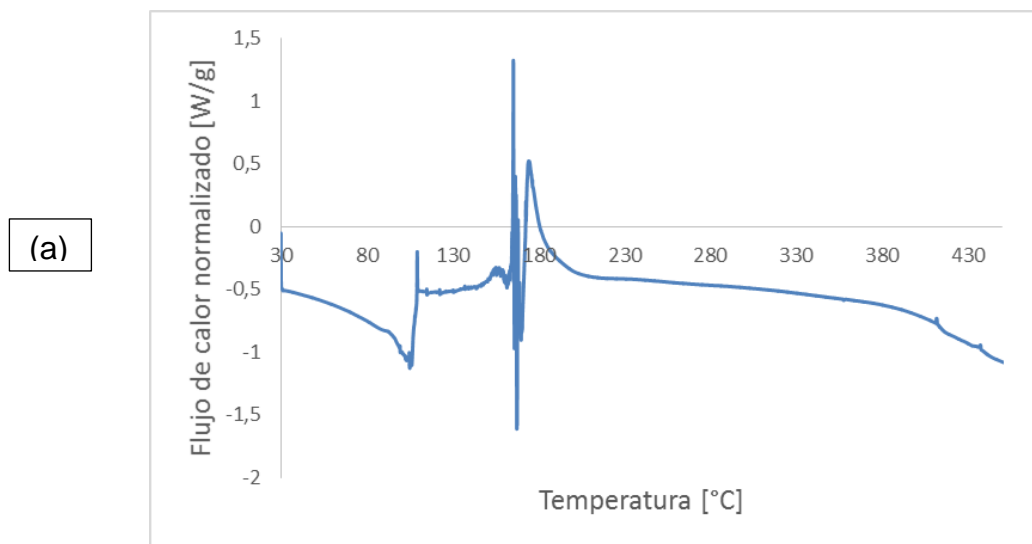
Figura 12. Inverso de la resistencia química vs temperatura.



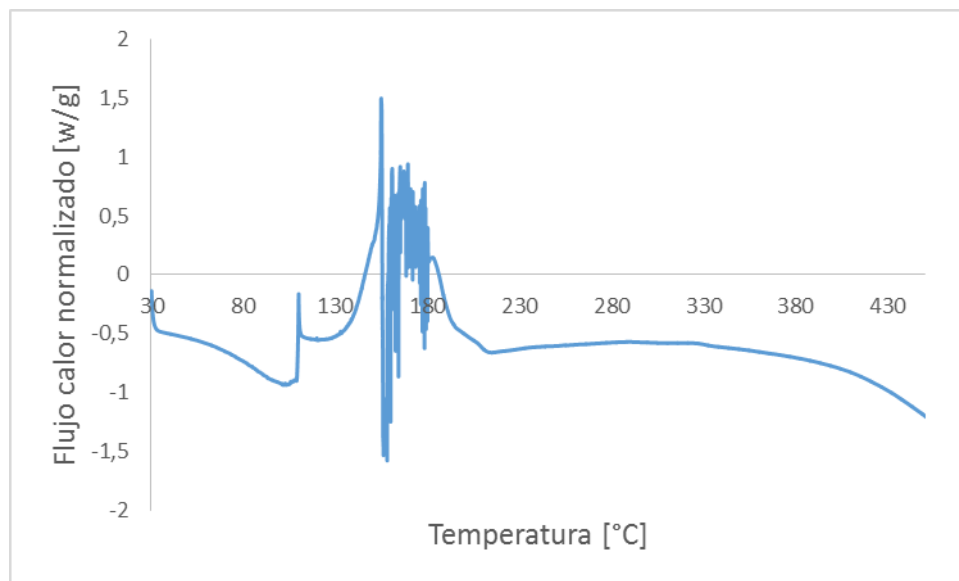
2.4 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DSC

Al intentar obtener los parámetros cinéticos a partir de los termogramas obtenidos del equipo se presentó ruido en las muestras (ver figura 13) con un porcentaje de catalizador de 15% y 30%. El ruido presente en los termogramas puede ser causado por el flujo de calor, la polimerización del glicerol es una reacción endotérmica por ende, al aumentar la concentración de catalizador aumenta la velocidad de reacción y con ello se incrementa el flujo de calor absorbido por la reacción, generando ruido en la lectura del flujo.

Figura 13. Termograma obtenido en prueba DSC de la polimerización para una muestra de glicerol con una velocidad de calentamiento de 5°C. (a) La muestra tiene una concentración de 15%. (b) La muestra tiene una concentración de 30%.

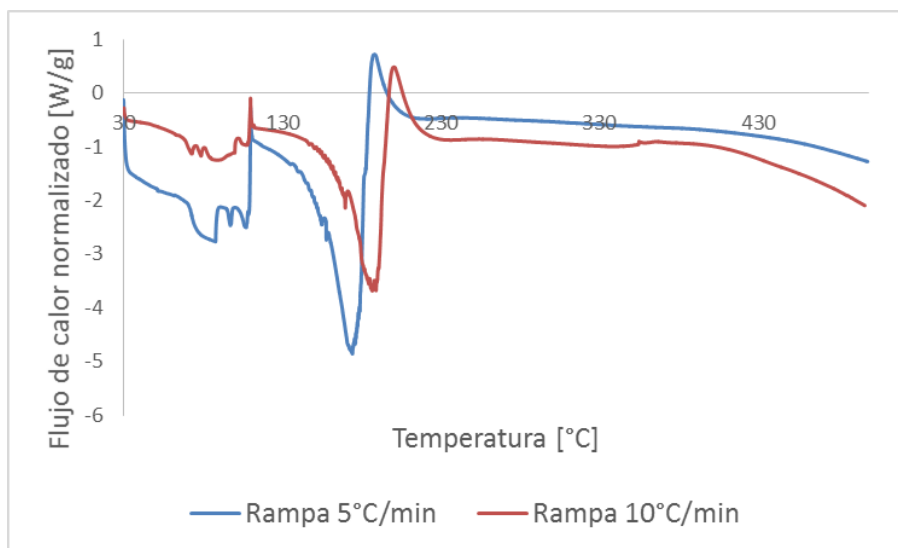


(b)



En las muestras con un porcentaje de catalizador 5% (ver figura 14) se puede observar una fuerte señal endotérmica entre 110°C -185,05 °C con un máximo en 173,57 °C y 110°C - 197,2 °C con un máximo en 186,6 °C para una velocidad de calentamiento de 5°C/min y 10 °C/min respectivamente.

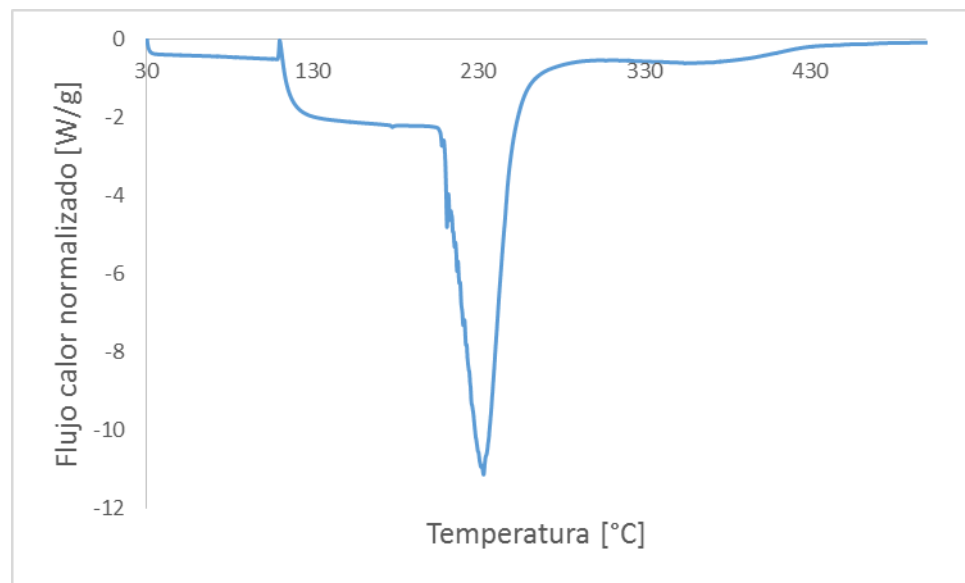
Figura 14. Termograma obtenido en prueba DSC de la polimerización para una muestra de glicerol con una concentración de 5%.



Estos dos picos endotérmicos son atribuidos a la polimerización, aunque estos picos no concuerdan con los datos obtenidos por análisis termogravimétrico el cual indica que la reacción finaliza alrededor de 250 °C.

Como la polimerización del glicerol depende del flujo de calor, se usó una velocidad de calentamiento de 50°C/min en una muestra de glicerol con una concentración de 5%, con el fin de aminorar esta dependencia. El termograma que se obtuvo se presenta en la figura 15.

Figura 15. Termograma obtenido en prueba DSC de la polimerización para una muestra de glicerol con una concentración de 5% y velocidad de calentamiento 50°C/min.



Como se observa en la figura anterior presenta menor cantidad de ruido comparado con las velocidades de calentamiento inferiores. Se calcularon los parámetros cinéticos (ver tabla 4) aunque con un R^2 de 0,84. El error en la estimación de los parámetros puede ser debido a la presencia de un hombro en el pico de reacción [28]. Se consultó la literatura en busca de una explicación al comportamiento mostrado, pero se encontró que la mayoría de estudios cinéticos en polimerizaciones mediante DSC son reacciones exotérmicas [26], [29]. En cuanto a

reacciones endotérmicas se ha obtenido la cinética para polimerizaciones con lentas velocidades de reacción [30]. El autor sugiere que la aparición del hombro puede ser debido a la respuesta del sistema a la velocidad de calentamiento, la respuesta del sistema es lenta para velocidades de calentamiento altas y rápidas para velocidades de calentamiento bajas.

Tabla 4. Valores calculados de los parámetros cinéticos para una muestra de 5% de catalizador y una rampa de 50 °C/min.

A [$\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Ea [J/mol]	M	R ²
3,52249E17	236064,72	1,2	0,84

3 CONCLUSIONES

Se estimaron los parámetros cinéticos mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) teniendo en cuenta el arrastre del gas inerte. Se planteó un modelo cinético básico en función de la temperatura y de la concentración de los grupos hidroxilos (OH) obteniendo ajustes (R^2) superiores al 90% en las muestras de concentración 5% y 15% en peso. En las muestras con concentración de catalizador 30% el ajuste no es bueno lo cual sugiere que a esa concentración el catalizador se encuentra en exceso.

Debido al carácter endotérmico de la polimerización del glicerol, no fue posible ajustar los datos experimentales obtenidos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) al modelo propuesto.

4 RECOMENDACIONES

Con el objetivo de controlar mejor la polimerización del glicerol con ácido sulfúrico como catalizador, se recomienda para el diseño de futuros reactores controlar tanto la temperatura como el flujo de calor.

Se recomienda en posteriores investigaciones hacer la polimerización a una escala mayor y medir la masa de agua producida durante la reacción con el objetivo de estudiar el comportamiento de la cinética a una escala mayor.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Ł. Piszczyk, M. Strankowski, M. Danowska, A. Hejna y J. Haponiuk, «Rigid polyurethane foams from a polyglycerol-based polyol,» *European Polymer Journal*, pp. 143-150, 2014.
- [2] M. Ayoub y Z. A. Ahmad, «Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, nº 5, pp. 2671-2686, 2012.
- [3] Fedebiocombustibles, «Información Estadística Sector Biocombustibles,» [En línea]. Available: <http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-produccion-titulo-Biodiesel.htm>. [Último acceso: 7 Septiembre 2017].
- [4] C. A. Quispe, C. J. Coronado y J. A. Carvalho Jr, «Glycerol:Production,consumption,prices,characterization and new trends in combustion,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, pp. 475-493, 2013.
- [5] M. Anitha, S. Kamarudin y N. Kofli, «The potential of glycerol as a value-added commodity,» *Chemical Engineering Journal*, nº 295, pp. 119-130, 2016.
- [6] S. Salehpour y M. A. Dubé, «Towards the sustainable production of higher-molecular-weight polyglycerol,» *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 212, pp. 1284-1293, 2011.
- [7] M. Ardi, M. Aroua y N. A. Hashim, «Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 42, p. 1164–1173, 2015.

- [8] C. Ardila Suárez, «synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels.,» Tesis de magister en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2014.
- [9] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski y F. Lindner, «Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol,» *Green Chemistry*, vol. 10, nº 1, pp. 13-30, 2008.
- [10] L. G. Wade, Química orgánica, Séptima ed., Mexico: Pearson, 2011.
- [11] M. Uribe Velasco y P. Y. Mehrenberger, Los polímeros: síntesis, caracterización, degradación y reología, Mexico: Instituto Politécnico Nacional, 2010.
- [12] A. M. Mendoza Gonzales y A. A. Morales Diaz, «Síntesis y caracterización de poliglicerol a partir de hidróxido de sodio como catalizador,» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2016.
- [13] M. A. Medeiros, C. M. Leite y R. M. Lago, «Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant,» *Chemical Engineering Journal*, nº 180, pp. 364-369, 2012.
- [14] C. Alvarez Márquez, E. Sastre y J. Pariente Perez, «Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol, polyglycerols and sorbitol from renewable resources,» *Topics in Catalysis*, vol. 27, p. 105–117, 2004.
- [15] S. Salehpour, «Synthesis of stimuli-responsive hydrogel from glycerol,» Tesis de grado Doctor en filosofía en Ingeniería Química. Universidad de Ottawa. Departamento de Ingeniería Química y Biología. Ottawa, 2012.

- [16] A. A. Martínez Colmenares y D. L. Uribe Santos, «Síntesis y caracterización de un hidrogel a partir de glicerol usando ácido cítrico como agente entrecruzante,» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2014.
- [17] C. S. González Téllez y D. T. Zea Ballesteros, «Síntesis y caracterización de hidrogeles a partir de la esterificación de poliglicerol con ácido oleico,» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2014.
- [18] C. A. Bravo Sanabria y L. C. Solano Delgado, «Síntesis y caracterización de hidrogeles de poliglicerol utilizando una mezcla de ácido cítrico y ácido oleico como agente entrecruzante,» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2014.
- [19] C. M. Torres Jiménez y S. L. Silva Sepelano, «Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de la esterificación de poliglicerol,» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2014.
- [20] P. A. Castellanos Hernández y L. Gómez León , «Síntesis y caracterización de un oilgel a partir de poliglicerol por el método de microemulsión,» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2014.
- [21] J. C. Ariza Pachón y J. A. Velandia Ramirez, «Síntesis, Caracterización y evaluación de polímeros catiónicos a partir de glicerol para su aplicación como floculante de microalgas en medio acuoso,» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2015.

- [22] S. L. Hernández Sierra y S. L. Rojas López, «Síntesis y caracterización de moléculas anfifílicas obtenidas mediante esterificación de poliglicerol con ácidos grasos,» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2015.
- [23] I. D. Gómez Mosquera y N. d. J. Arias Aarón, «Estudio de la cinética de formación de poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera modificado con glicerina por calorimetría diferencial de barrido (DSC),» Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2009.
- [24] L. M. Aranzasu Rios, P. V. Cárdenas Muñoz y J. M. Cárdenas Giraldo, «Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros una revisión,» *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, vol. 12, nº 23, pp. 113-130, 2013.
- [25] D. Consumables, «DSCCONSUMABLES incorporated,» [En línea]. Available: <http://www.dscconsumables.com/category/TA-Instruments.html>. [Último acceso: 23 Enero 2017].
- [26] L. E. Fuentes, S. S. Ramirez, A. L. Coconubo y R. Álvaro., «Estudio cinético de la síntesis del poliuretano producido a partir de aceite de ricino mediante calorimetría diferencial de barrido,» *Ion*, vol. 26, nº 1, pp. 15-26, 2013.
- [27] D. ASTM 1641-15, «Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method,» 2015.
- [28] D. ASTM E2041-13, «Standard Test Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method,» 2013.

- [29] J. Rodrigues, M. Pereira, S. A.G, C. M.L, A. Dantas Neto, T. Dantas y J. Fonseca, «DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane,» *Thermochimica Acta*, vol. 427, nº 2, pp. 31-36, 2005.
- [30] J. A. Reyes-Labarta, A. Marcilla y F. J. Sempere Alemany, «Modelo cinético para curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC): aplicación a diferentes polímeros y mezclas,» *Plásticos Modernos*, vol. 82, nº 546, pp. 692-702, 2000.
- [31] R. T. Morrison y R. N. Boyd, *Química Orgánica*, Quinta ed., México: PEARSON, 1998.
- [32] S. Salehpour, C. J. Zuliani y M. A. Dubé, «Synthesis of novel stimuli-responsive polyglycerol-based hydrogels,» *European Journal of Lipid Science and Technology*, vol. 114, pp. 92-99, 2012.
- [33] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, New York: Cornell University Press, 1953.
- [34] M. L. Maminski, R. Szymanski, P. Parzuchowski, A. Antczack y K. Szymona, «Hyperbranched polyglycerols with bisphenol a core as glycerol-derived,» *BioResources*, vol. 7, nº 2, pp. 1440-1451, 2012.

BIBLIOGRAFÍA

ANITHA, M; KAMARUDIN, S y KOFLI, N. «The potential of glycerol as a value-added commodity,» *Chemical Engineering Journal*, nº 295, pp. 119-130, 2016.

ARDILA SUÁREZ, C. «synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels.,» Tesis de magister en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2014.

BEHR, A; EILTING, J; IRAWADI, K; LESCHINSKI J Y LINDNER F. «Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol,» *Green Chemistry*, vol. 10, nº 1, pp. 13-30, 2008.

FLORY P. J. Principles of polymer chemistry, New York: Cornell University Press, 1953.

MORRISON, R. T Y BOYD, R. N. Química Orgánica (Quinta ed.). México: Pearson, 1998.

SALEHPOUR, S. «Synthesis of stimuli-responsive hyrogel from glycerol,» Tesis de grado Doctor en filosofía en Ingeniería Química. Universidad de Ottawa. Departamento de Ingeniería Química y Biología. Ottawa, 2012.

URIBE VELASCO, M Y MEHRENBARGER, P. Y. Los polímeros: síntesis, caracterización, degradación y reología, Mexico: Instituto Politécnico Nacional, 2010.

WADE, L. G. Química orgánica, Séptima ed., Mexico: Pearson, 2011.

ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULO DE CATALIZADOR

Inicialmente se calculó el porcentaje en peso máximo de catalizador teórico asumiendo que la conversión máxima es de 0,72, como lo reporto Salehpour y Dubé [6].

$$1 \text{ mol Glicerol} * \frac{3 \text{ mol OH}}{1 \text{ mol glicerol}} * 0,72 * \frac{1 \text{ mol H}^+}{2 \text{ mol OH}} * \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol H}^+} = 0,54 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

$$0,562 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 * \frac{98,079 \text{ g}}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} = 52,96 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol Glicerol} * \frac{92,09 \text{ g}}{1 \text{ mol glicerol}} = 92,09 \text{ g}$$

Por tanto la fracción peso a peso será:

$$\frac{\text{masa catalizador}}{\text{masa catalizador} + \text{masa de glicerol}} * 100$$

Reemplazando,

$$\frac{52,96}{52,96 + 92,09} * 100 = 37\%$$

Posteriormente se calculó la cantidad de catalizador necesario para 5%, 15%, y 30%. A continuación se muestran los cálculos para una concentración de 5% en masa.

$$\text{masa catalizador} = \frac{0,05 * \text{masa de glicerol}}{(1 - 0,005)}$$

Reemplazando la masa de glicerol (20 g)

$$\text{masa catalizador} = 1,052 \text{ g}$$

Se procede a calcular el volumen de catalizador sabiendo que la densidad ácido sulfúrico es 1,84 g/mL y posee una pureza 95%

$$volumen\ catalizador = \frac{1,052\ g}{1,84 * 0,95} = 0,6\ ml$$

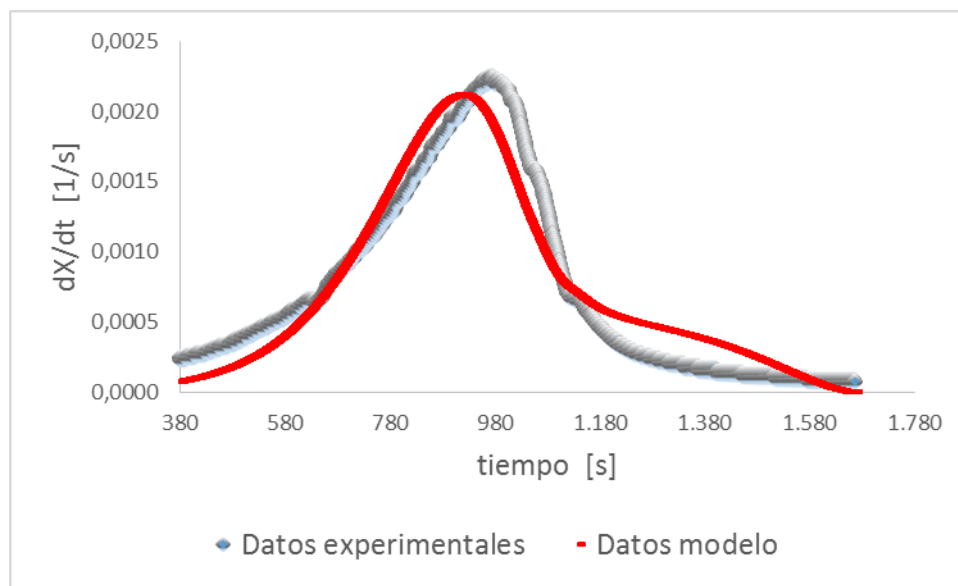
De igual forma se calculó para los otros porcentajes en peso los resultados se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5. Masa y volumen de catalizador para cada porcentaje en peso.

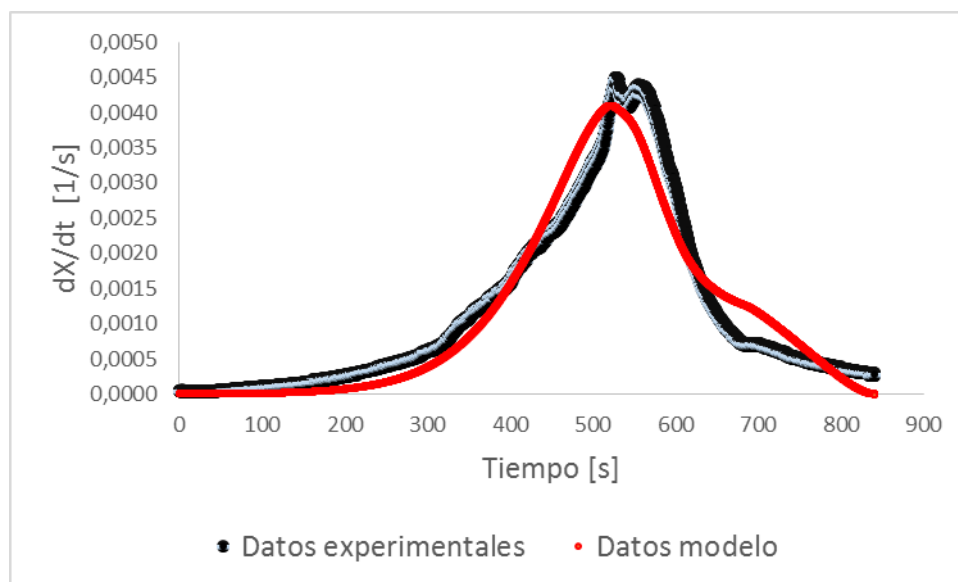
Porcentaje en peso	Masa de catalizador [g]	Volumen de catalizador [ml]
5%	1,052	0,6
15%	3,529	2,02
30%	8,571	4,9

ANEXO B. COMPARACION DATOS EXPERIMENTALES VS DATOS OBTENIDOS CON EL MODELO CINETICO.

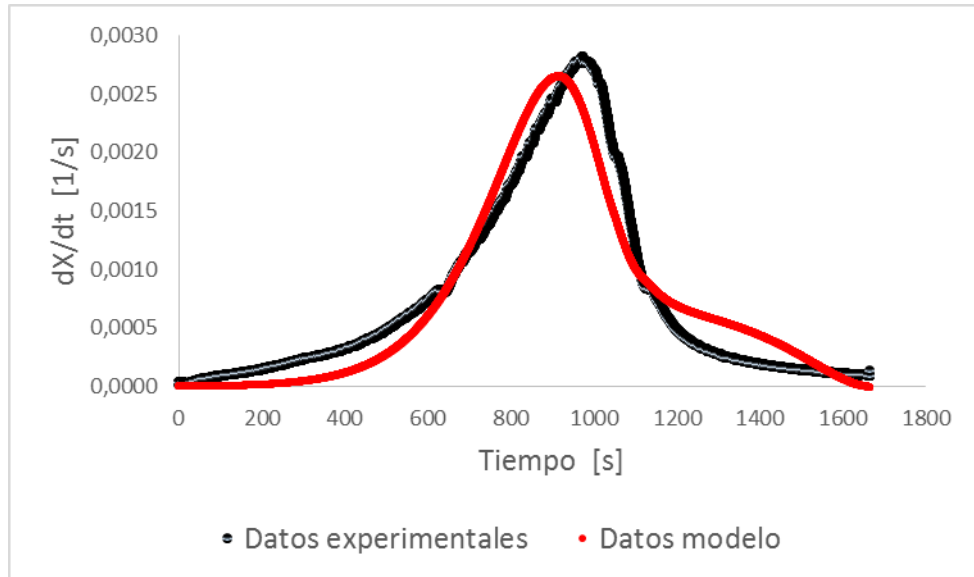
MUESTRA: TGA5C5CAT



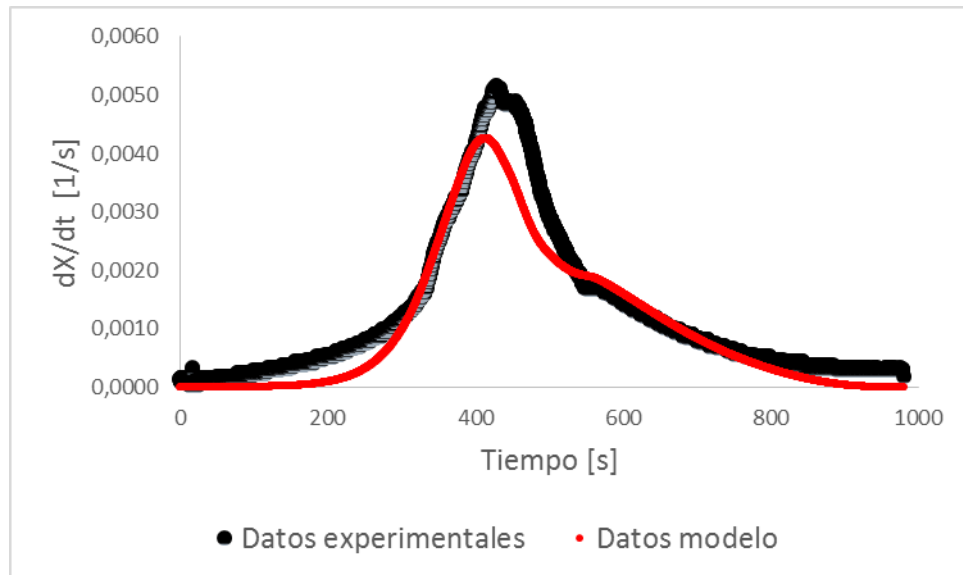
MUESTRA: TGA10C5CAT



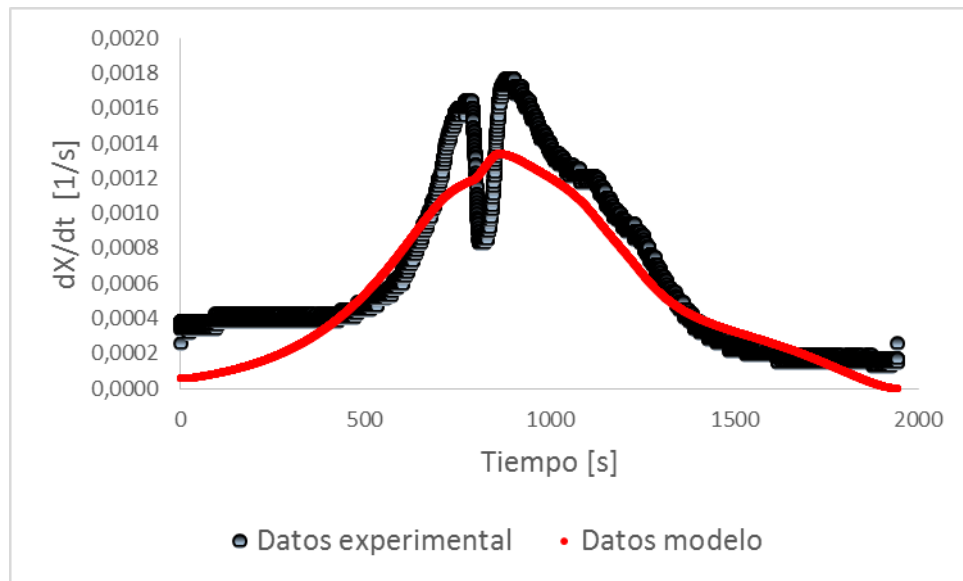
MUESTRA: TGA5C15CAT



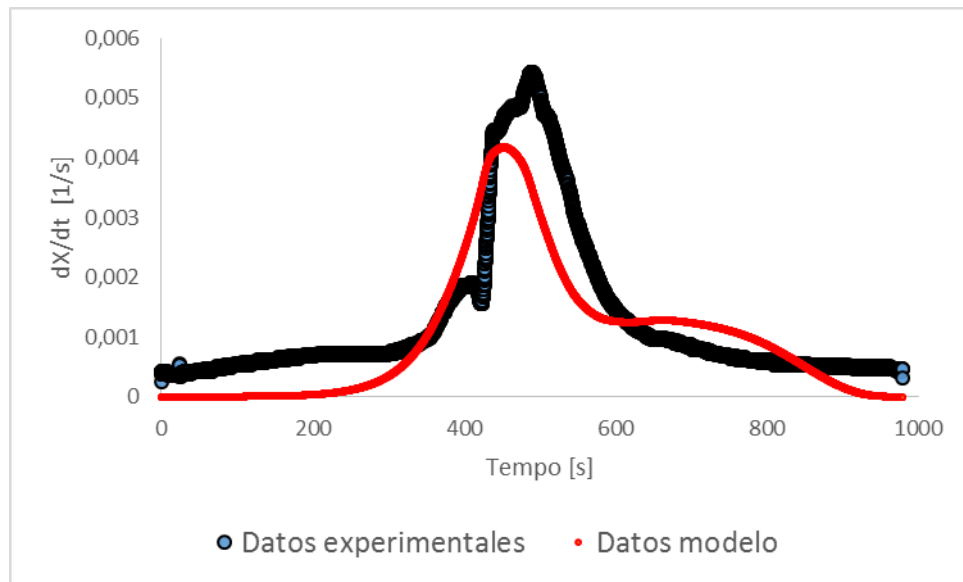
MUESTRA: TGA10C15CAT



MUESTRA: TGA5C30CAT

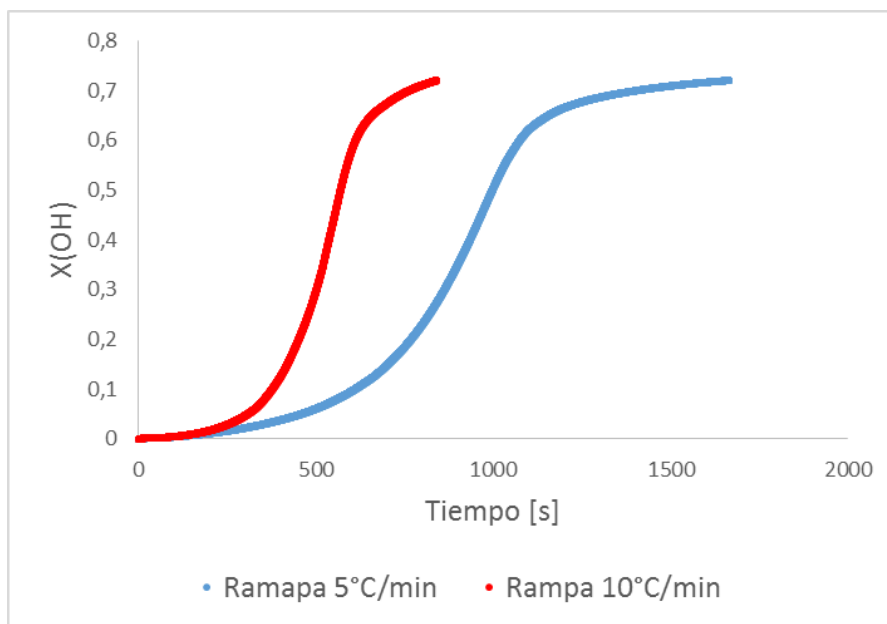


MUESTRA: TGA10C30CAT

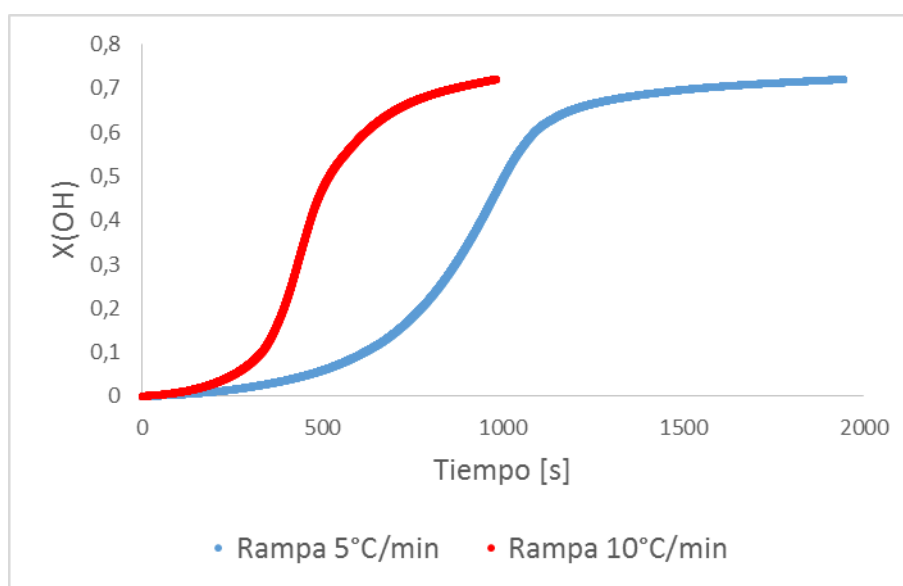


ANEXO C. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO SOBRE LA CONVERSIÓN DEL GRUPO HIDROXILO.

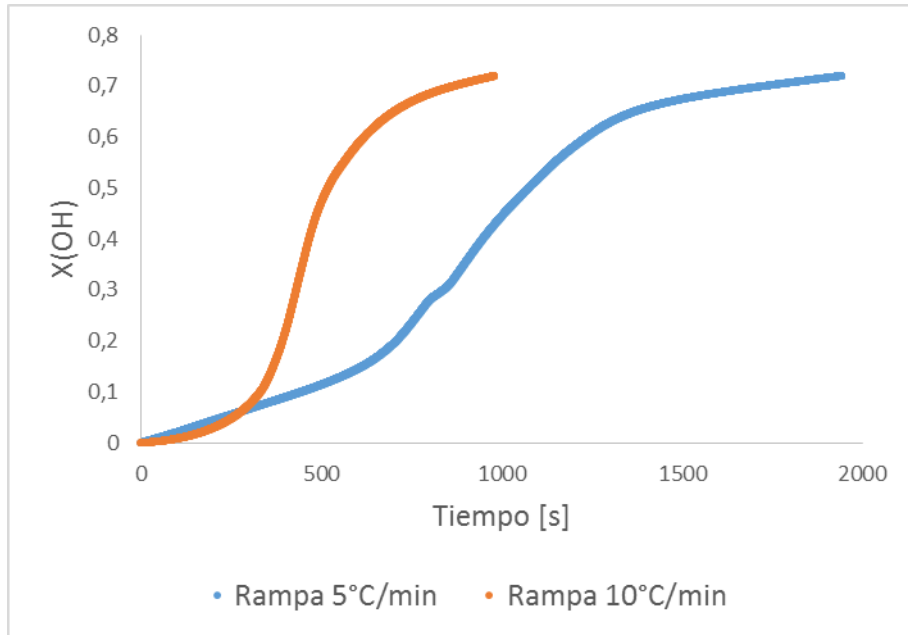
MUESTRAS: TGA5C5CAT y TGA10C5CAT



MUESTRAS: TGA5C15CAT y TGA10C15CAT

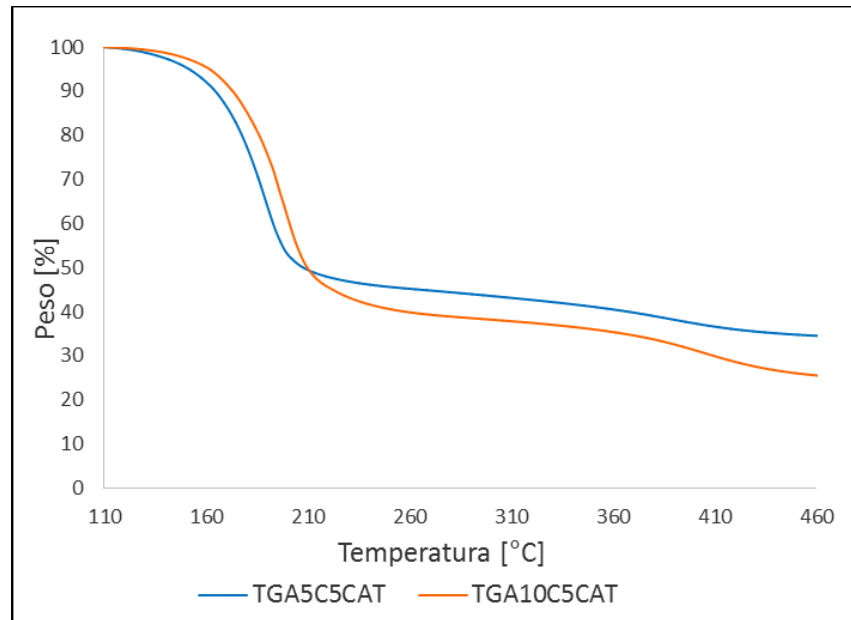


MUESTRAS: TGA5C30CAT y TGA10C30CAT

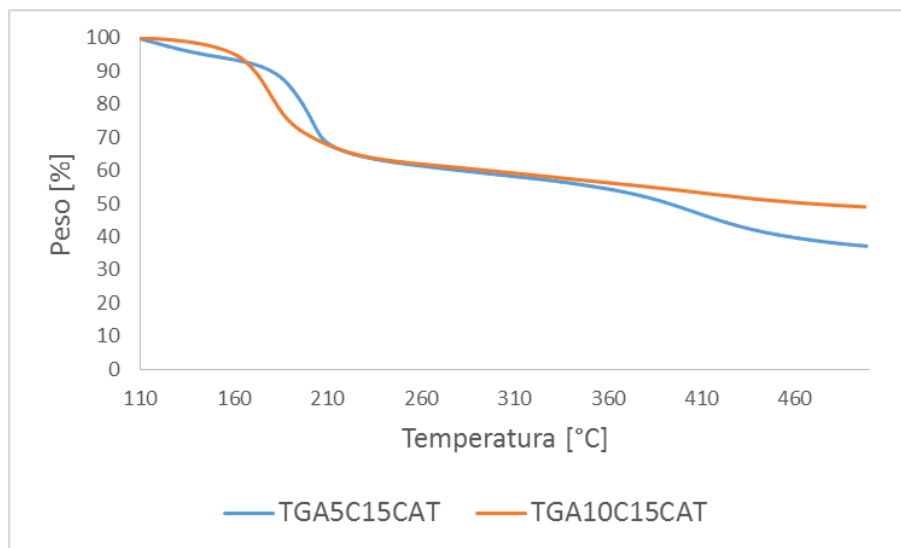


ANEXO D. DATOS OBTENIDOS EN ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO.

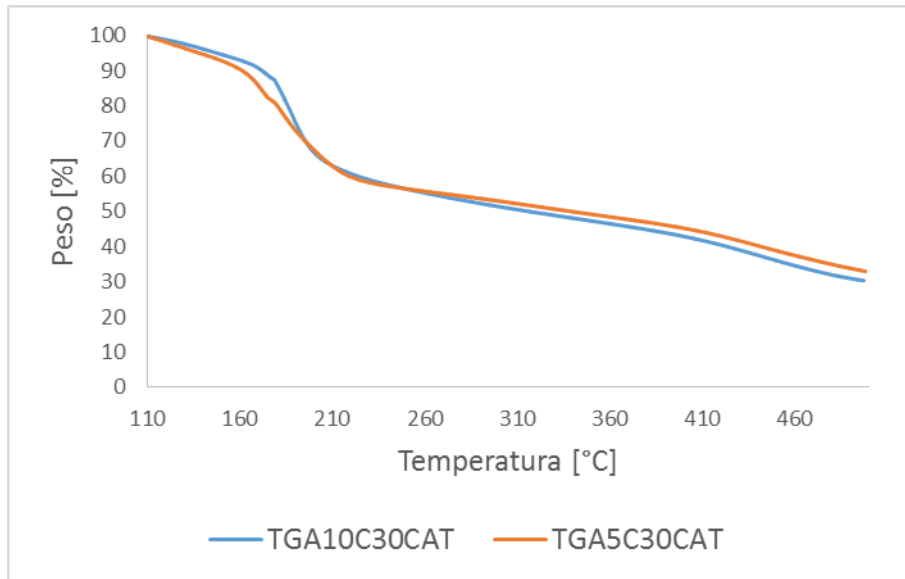
MUESTRAS: TGA5C5CAT y TGA10C5CAT



MUESTRAS: TGA5C15CAT y TGA10C15CAT

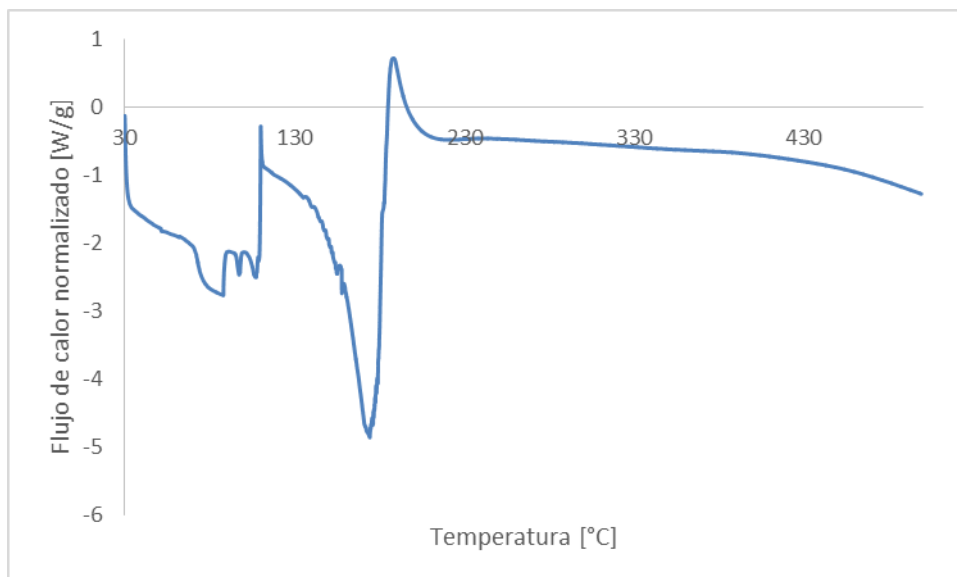


MUESTRAS: TGA5C30CAT y TGA10C30CAT

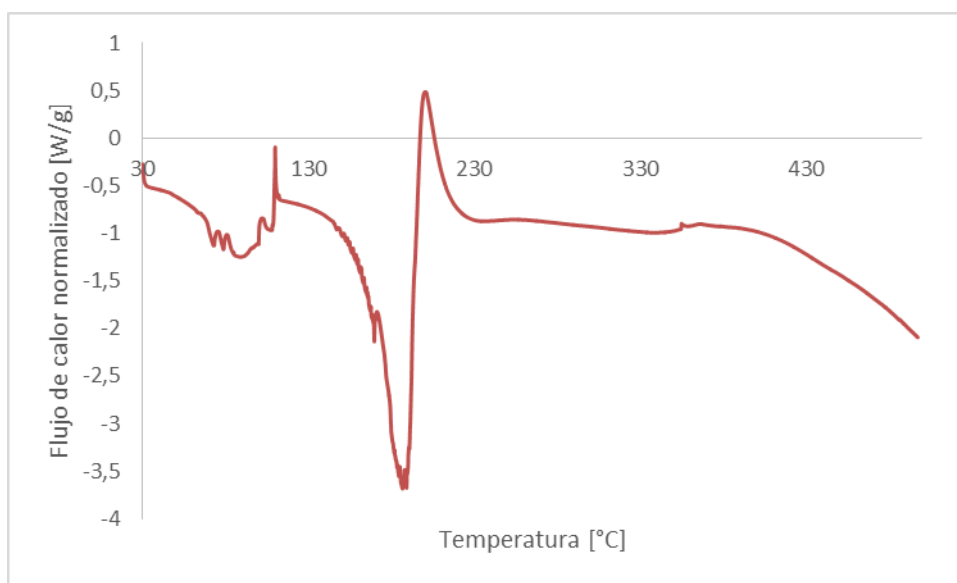


ANEXO E. DATOS OBTENIDOS CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

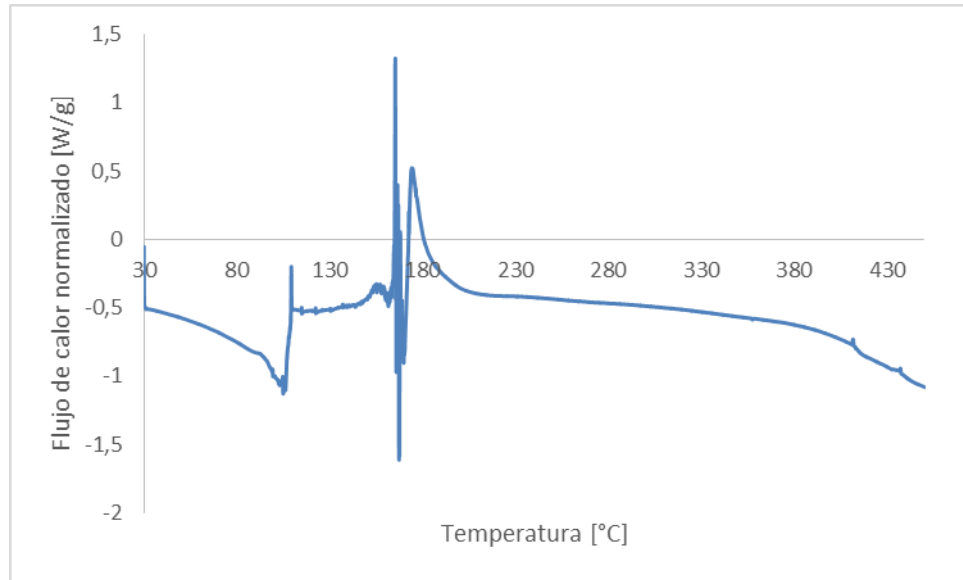
MUESTRAS: DSC5C5CAT



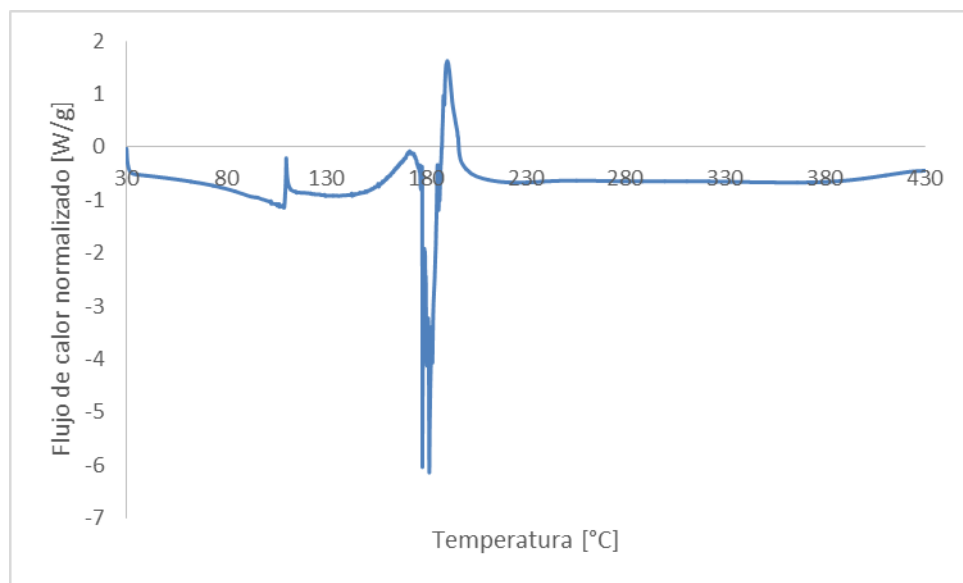
MUESTRAS: DSC10C5CAT



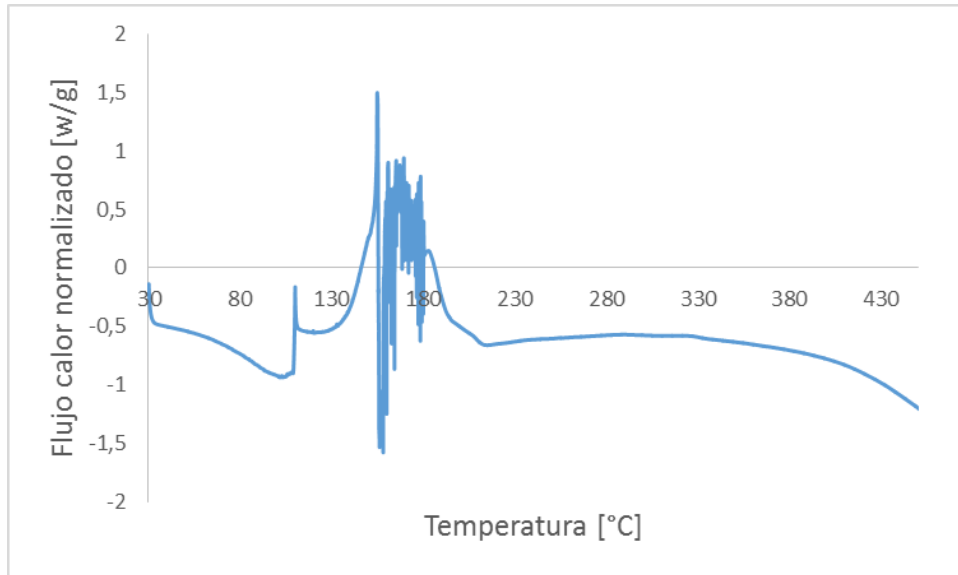
MUESTRAS: DSC5C15CAT



MUESTRAS: DSC10C15CAT



MUESTRAS: DSC5C30CAT



MUESTRAS: DSC10C30CAT

