

**DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE UN POLIURETANO  
OBTENIDO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON  
PENTAERITRITOL**

**JULIE ALEJANDRA MANTILLA HOME**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2008**

**DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE UN POLIURETANO  
OBTENIDO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON  
PENTAERITRITOL**

**JULIE ALEJANDRA MANTILLA HOME**

Trabajo presentado como requisito para  
Optar al título de Ingeniero Químico

Director

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA**

Ingeniero Químico Ph.D

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

**2008**

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	3
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	4
1.2 POLIOLES <sup>(11)</sup>	5
1.3 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN	6
1.4 ISOCIANATOS	8
1.5 POLIURETANOS	8
1.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) <sup>(1)</sup>	9
2. METODOLOGÍA	11
2.1 MÉTODO DE SEPARACIÓN DE PICOS	11
2.2 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS POR DSC	16
3. RESULTADOS	23
3.1 MODELOS CINÉTICOS PARA CADA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR	23
3.1.1 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0 % de catalizador.	23
3.1.2 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0.03% de catalizador.	24
3.1.3 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0.06% de catalizador.	26
3.2 TERMOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA EXPERIMENTACIÓN	27
CONCLUSIONES	30
BIBLIOGRAFÍA	31

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composición del Aceite de Higuierilla <sup>(6)</sup>	4
Tabla 2. Propiedades Polirol 1	6
Tabla 3. Factores de ajuste Pico 1 (0 % Catalizador)	23
Tabla 4. Factores de ajuste Pico 2 (0 % Catalizador)	23
Tabla 5. Análisis de varianza para el modelo del Pico 1 (0% de catalizador).	24
Tabla 6. Valor R <sup>2</sup> para modelo del Pico 1 (0% de Catalizador)	24
Tabla 7. Análisis de varianza para el modelo del Pico 2 (0% de catalizador).	24
Tabla 8. Valor R <sup>2</sup> para modelo del Pico 2 (0% de Catalizador)	24
Tabla 9. Factores de ajuste Pico 1 (0.03 % Catalizador)	25
Tabla 10. Factores de ajuste Pico 2 (0.03 % Catalizador)	25
Tabla 11. Análisis de varianza para el modelo del Pico 1 (0.03% de catalizador).	25
Tabla 12. Valor R <sup>2</sup> para modelo del Pico 1 (0.03% de Catalizador)	26
Tabla 13. Análisis de varianza para el modelo del Pico 2 (0.03% de catalizador).	26
Tabla 14. Valor R <sup>2</sup> para modelo del Pico 2 (0.03% de Catalizador).	26
Tabla 15. Factores de ajuste (0.06 % Catalizador)	27
Tabla 16. Análisis de varianza para el modelo (0.06% de catalizador).	27
Tabla 17. Valor R <sup>2</sup> para el modelo (0.06% de Catalizador).	27

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Molécula del triglicérido del ácido ricinoleico <sup>(2)</sup>	5
Figura 2. Reacción de Formación de poliuretanos <sup>(12)</sup>	6
Figura 3. Reacción General de Transesterificación. <sup>(9)</sup>	7
Figura 4. Estructura Química del Pentaeritritol. <sup>(3)</sup>	7
Figura 5. Estructura de la Isoforona Diisocianato	8
Figura 6. Estructura General de los poliuretanos	9
Figura 7. Metodología de Obtención de Modelos Cinéticos para cada Familia de Catalizador (0%, 0,03%, 0,06% de Concentración)	11
Figura 8. Gráfico Áreas mencionadas algoritmo separación de picos	12
Figura 9. Gráfica Puntos Referenciados en el algoritmo separación de picos.	12
Figura 10. Algoritmo Separación de Picos	13
Figura 11. Termograma 12-Picos Separados.	16
Figura 12. Información obtenida a partir de los termogramas por DSC	17
Figura13. Termograma 20- $X_A$ vs. Temperatura	19
Figura14. Termograma 20- $dX_A/dt$ vs. Temperatura	20
Figura15. Termograma Experimento 22	20
Figura 16. Termograma Experimento 12.	22
Figura 17. Gráfica 20 – 0% Catalizador	28
Figura 18. Gráfica 5 - 0.03% Catalizador	28
Figura 19. Gráfica 26-0.06% Catalizador	29

## RESUMEN

**TITULO** DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE UN POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON PENTAERITRITOL<sup>1</sup>

**AUTOR** JULIE ALEJANDRA MANTILLA HOME\*\*

### **PALABRAS CLAVES**

Calorimetría de Barrido Diferencial, Cinética, Aceite de Higuierilla, Polioli, Pentaeritritol, Poliuretano, Isoforona Diisocianato, Dilaurato de Dibutil Estaño.

### **CONTENIDO**

La reacción entre el aceite de higuierilla modificado con pentaeritritol e isoforona diisocianato (IPDI) con Dilaurato de Dibutil Estaño (DBTDL) como catalizador fue seguida mediante la técnica de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) usando un método no isotérmico, a diferentes velocidades de calentamiento (5.0, 10.0 y 15.0 °C/min), concentración de catalizador (0.00, 0.03 y 0.06 %p/p) y relación de reactivos OH/NCO (2, 1.43, 1.25).

Se obtuvieron modelos cinéticos para cada familia de concentración de catalizador 0%, 0,03%, y 0,06%. Los modelos cinéticos constan de coeficientes de ajuste a la regresión no lineal y un factor de frecuencia. El desarrollo de los modelos cinéticos se realizó teniendo en cuenta que producto de la modificación del Aceite de Higuierilla se obtienen dos familias de polioles (la familia de Esteres de Glicerol y la familia de Esteres de Pentaeritritol), la presencia de dos picos en los termogramas se asocia a cada una de éstas familias.

Se encontró que al considerar la existencia de dos reacciones simultáneas en el desarrollo de los modelos cinéticos se obtuvo un mejor ajuste en comparación con trabajos anteriores realizados en los cuales se consideró únicamente una reacción en el desarrollo de los modelos cinéticos respectivos. Con el aumento de la concentración de catalizador los dos picos se solapan dando como resultado uno solo.

---

<sup>1</sup> Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Química, Ingeniería Química. PhD. Álvaro Ramírez García.

## ABSTRACT

**TITLE** KINETIC DETERMINATION OF THE FORMATION OF A POLYURETHANE FROM MODIFIED CASTOR OIL WITH PENTAERYTHRITOL\*

**AUTHOR** JULIE ALEJANDRA MANTILLA HOME\*\*

### KEYWORDS

Differential Scanning Calorimetry, Kinetic, Castor oil, Polyol, Pentaerythritol, Polyurethane, Isophorone Diisocyanate, Dibutyltin Dilaurate.

### CONTAINED

Reaction between castor oil with pentaerythritol and isophorone diisocyanate (IPDI) with dibutyltin dilaurate (DBTDL) as the curing catalyst was followed by means of differential scanning calorimetry (DSC) using a non-isothermal method at different heating rates (5.0, 10.0 and 15.0 °C/min), concentration of catalyst (0.00, 0.03 and 0.06 %p/p) and ratio OH/NCO (2, 1.43 and 1.25).

Three kinetic models were obtained for each catalyst concentration family 0%, 0,03%, and 0,06%. These kinetic models have parameters to fit to non lineal regression and an frequency factor. The kinetic models were developed for two families of polyols (glycerol esters family and pentaeritritol esters family) products obtained from the castor oil modification. Two peaks noticed on the termograms are associated to each one of the families.

It was obtained better fit parameters for the kinetic models by considering simultaneous reactions than in previous works that considers one reaction to obtain the respective kinetic models. By increasing the concentration of catalyst the two peaks overlap until they converted in one peak.

---

\* Degree Project

\*\* Faculty of Physical-Chemistry Engineerings, Chemical Engineering. PhD. Álvaro Ramírez García.

## INTRODUCCIÓN

Éste trabajo surge debido a la necesidad de mejorar un trabajo anterior (“Monitoreo DSC de las curvas cinéticas de un poliuretano basado en aceite de castor modificado con pentaeritritol”<sup>(5)</sup>) en el cuál se realizó el monitoreo por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del sistema reaccionante constituido por el Aceite de Higuera modificado e Isoforona Diisocianato (IPDI) con Dilaurato de Dibutil Estaño como catalizador. En el trabajo anterior se determinaron los modelos cinéticos para cada familia de catalizador (0%, 0,03%, 0,06% de Concentración), en el desarrollo de estos se consideró la presencia de un solo pico para todos los termogramas, obteniendo un bajo porcentaje de ajuste al modelo cinético para las familias 0% y 0,03%, debido a que los termogramas de estas dos familias presentaban dos picos.

La novedad de este trabajo radica en considerar la ocurrencia de dos reacciones simultáneas (cada una asociada a un pico) en la determinación de los modelos cinéticos para las familias 0%, y 0,03% de catalizador, y así obtener un mejor porcentaje de ajuste del modelo, con respecto al trabajo anterior.

Este documento comenzará aclarando conceptos teóricos claves en el desarrollo del trabajo, referentes a la descripción de los reactivos usados, las reacciones donde éstos intervienen y la descripción del principio de funcionamiento del calorímetro diferencial de barrido. Posteriormente se describirá la metodología desarrollada en el proyecto para la obtención de los modelos cinéticos, luego se presentarán los modelos cinéticos obtenidos, y finalmente se plantearán las conclusiones arrojadas por el trabajo.

## 1. CONCEPTOS TEÓRICOS

### 1.1 ACEITE DE HIGUERILLA <sup>(2, 6, 8)</sup>

El aceite de higuera también llamado aceite de ricino o castor oil, es un triglicérido vegetal que se extrae de la semilla de la planta de higuera (*Ricinus communis*) que se puede encontrar en muchas áreas tropicales y subtropicales. Es un líquido viscoso con olor desagradable característico y alta gravedad específica, que lo distingue de otros aceites; es soluble en solventes orgánicos y es relativamente menos soluble en hidrocarburos alifáticos.

El ácido ricinoleico (ricinoleína) forma aproximadamente el 89.5% del aceite de higuera (Ver Tabla 1), siendo este último uno de los pocos glicéridos naturales casi puros; el 10.5% restante incluye ácidos grasos no hidroxilados. Cerca del 70% del aceite está en forma de triglicérido y el restante en forma de deglicéridos y monoglicéridos.

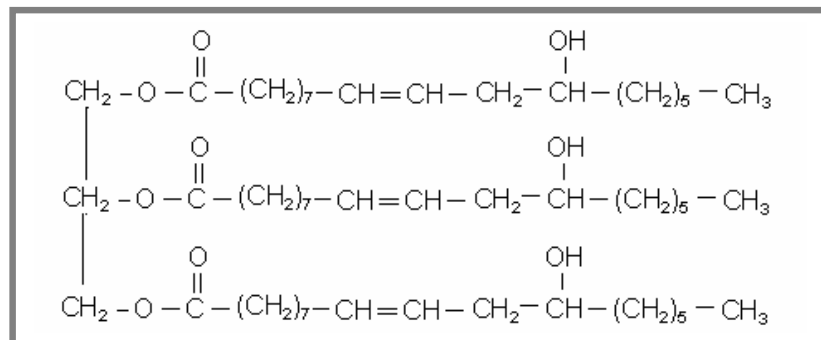
**Tabla 1.** Composición del Aceite de Higuera <sup>(6)</sup>

ÁCIDO	PORCENTAJE (%)
Ricinoleico	89.5
Linoleico	4.2
Oleico	3.0
Palmítico	1.0
Estearico	1.0
Dihidroxiesteárico	0.7
Eicosanóico	0.3
Linolénico	0.3

El ácido ricinoleico contiene un doble enlace en la posición 9,10 y un grupo hidroxilo en el carbono número 12, como se observa en la figura 1. Su estructura trihidroxílica permite la producción de sistemas de uretano

altamente entrecruzados. Debido a las largas cadenas del ácido graso, el aceite de higuera imparte características no polares a los polímeros de uretano, dándole a éstos flexibilidad y buena resistencia al agua. Sin embargo una desventaja del uso del aceite de higuera es el bajo número de hidroxilo (aproximadamente 2.7), lo cual origina materiales con bajo módulo, baja velocidad de curado de los grupos hidroxilo secundarios y una estructura irregular conlleva a una baja resistencia a la tensión.

**Figura 1.** Molécula del triglicérido del ácido ricinoleico <sup>(2)</sup>



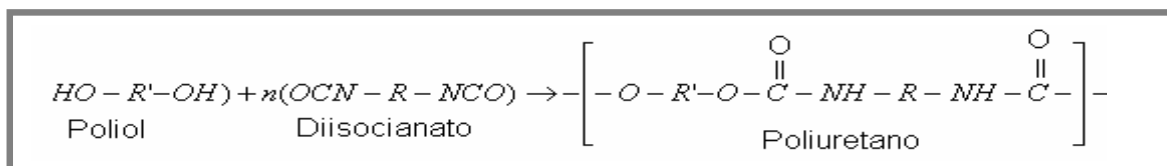
## 1.2 POLIOLES <sup>(11)</sup>

Los polioles son alcoholes que contienen en su estructura varios grupos hidroxilo. Sus propiedades son modificadas por el número de hidroxilos presentes y por otros grupos activos que pueden estar en la molécula. Por su habilidad para formar enlaces de hidrógeno, los polioles presentan mayores puntos de ebullición y son mejores solventes para muchas sustancias de lo que lo son sus hidrocarburos equivalentes.

Estos compuestos llevan a cabo reacciones que son características del grupo hidroxilo, como esterificación, oxidación, deshidratación, desplazamiento y adición, siendo las primeras las más importantes en el campo de los polímeros, pues son usadas para obtener diferentes clases de materiales,

entre los que se encuentran los poliuretanos, cuya reacción de formación se muestra a continuación en la figura 2.

**Figura 2.** Reacción de Formación de poliuretanos <sup>(12)</sup>



Esta reacción está influenciada por diferentes factores como la estructura y funcionalidad de sus componentes, ubicación de sustituyentes, tipo de solvente y catalizador en caso de ser utilizado, presencia de impurezas y temperatura.

Poliol 1 es el nombre dado al producto; que resulta de la modificación del aceite de higuera con pentaeritritol, esta modificación se realiza siguiendo el procedimiento 1, reportado en la tesis “Monitoreo DSC de las curas cinéticas de un poliuretano basado en aceite de castor modificado con pentaeritritol”.

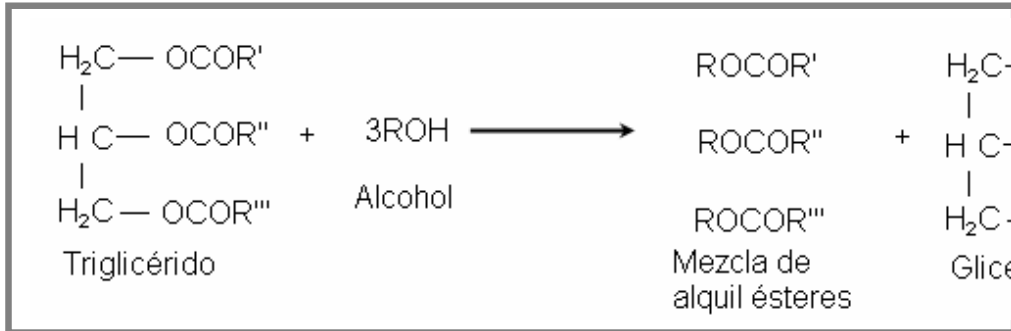
**Tabla 2.** Propiedades Polioliol 1

Índice de Hidroxilo	233 mg KOH/g polioliol
Densidad	0.9425 g/ml

### 1.3 REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN <sup>(3, 7, 9)</sup>

El término de transesterificación es generalmente usado para describir una clase importante de reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcoxi. Esta reacción ocurre por simple mezcla de reactivos, aunque la presencia de un catalizador (típicamente un ácido o una base fuerte) aumenta considerablemente su velocidad. La transesterificación de aceites vegetales se muestra en la figura 3.

**Figura 3.** Reacción General de Transesterificación. <sup>(9)</sup>

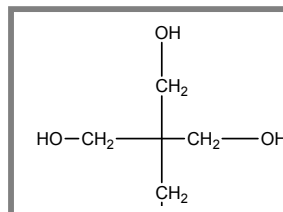


El proceso total es una secuencia de tres reacciones consecutivas irreversibles en el cual di y monoglicéridos son formados como productos intermedios. La estequiometría de la reacción requiere un mol de triglicérido y tres moles de alcohol, sin embargo un exceso de alcohol es usado para incrementar la producción de ésteres alquílicos y permitir la separación de fases del glicerol.

A diferencia de la hidrogenación, la transesterificación mantiene inmodificable la composición de los ácidos grasos y sólo altera su distribución de triglicéridos. La estabilidad térmica frente a la oxidación del aceite se mantiene esencialmente inmodificada.

El aceite de higuera puede ser modificado con sustancias que presenten grupos hidroxilo en su estructura mediante la reacción de transesterificación con pentaeritritol (ver figura 4) o glicerina, o por la incorporación de almidón de yuca. En el presente trabajo la modificación se hizo con pentaeritritol.

**Figura 4.** Estructura Química del Pentaeritritol. <sup>(3)</sup>



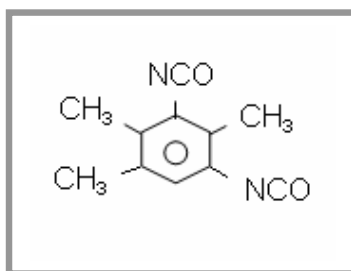
Factores tales como catalizador, relación molar alcohol / aceite vegetal, temperatura, pureza de los reactivos (principalmente humedad) y contenido de ácidos grasos libres, influyen en el curso de la transesterificación.

#### 1.4 ISOCIANATOS

Son compuestos que se obtienen industrialmente a través de la fosgenación (reacción con grupo fosgeno:  $\text{COCl}_2$ ) de aminas primarias. Su grupo funcional es ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ), el cual es de elevada reactividad dado el gran contenido de insaturaciones. Estos compuestos poseen en su estructura uno o dos grupos funcionales; reaccionan con aminas, amidas y ácidos carboxílicos para formar urea y con ésteres, éteres y alcoholes para formar uretanos. Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los cuales los más comunes son TDI, MDI, NDI e IPDI.

La isoforona diisocianato (IPDI) es una mezcla de isómeros cis y trans, es un líquido incoloro de olor penetrante. La figura 3 presenta la estructura del IPDI.

**Figura 5.** Estructura de la Isoforona Diisocianato

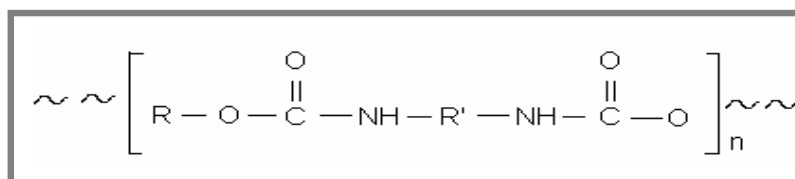


#### 1.5 POLIURETANOS <sup>(3)</sup>

El nombre poliuretano se deriva del uso de la palabra *uretano*, usada genéricamente para describir los ésteres del ácido carbámico ( $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$ ).

El método comercial más común para formar poliuretanos es la reacción de compuestos hidroxil di o polifuncionales, como los poliésteres o poliéteres con terminación hidroxil, como isocianatos di o polifuncionales. La estructura general de un poliuretano derivado de compuesto dihidroxil (HO-R-OH) y un diisocianato (OCN-R'-NCO) se presenta en la figura 6.

**Figura 6.** Estructura General de los poliuretanos



Dependiendo del tipo de polirol, isocianato, catalizador, estabilizador y aditivo se puede obtener un número muy amplio de estructuras y propiedades del material, loas cuales han visto incrementadas sus aplicaciones y usos en muchas industrias debido a la diversidad de las propiedades físicas obtenidas.

Entre las aplicaciones más comunes de los poliuretanos se incluyen espumas flexibles para sellantes, cojines y colchones; espumas de recubrimiento en volantes, tablero de instrumentos e interiores para automóviles. Las espumas semi-rígidas se usan para paneles industriales, espumas de absorción de energía y como material termoaislante. Mediante el uso de aditivos y catalizadores, los poliuretanos pueden también ser usados como recubrimientos, adhesivos sellantes y elastómeros.

## 1.6 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) <sup>(1)</sup>

La Calorimetría diferencial de barrido, es una técnica experimental, en la cual la muestra y un material de referencia<sup>2</sup>están sujetos a un cambio de temperatura programado con precisión, en la DSC la muestra y la referencia tienen sistemas de calentamiento individuales. Cuando ocurre una transición

<sup>2</sup> Este es un material ya calibrado con el dispositivo DSC.

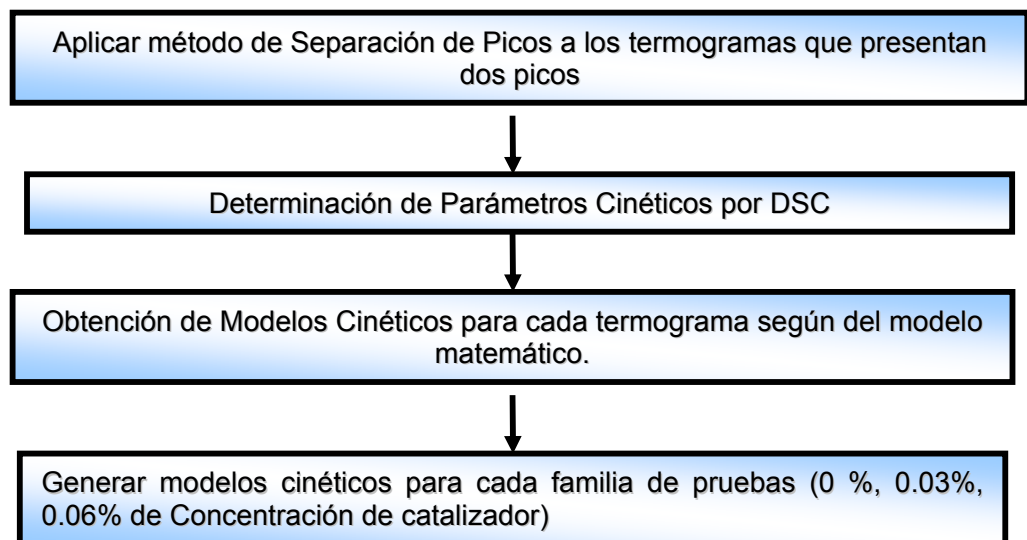
térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una emisión o absorción de calor) en la muestra, se adiciona energía térmica bien sea a la muestra o a la referencia con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía transferida es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o producida en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de transición. La prueba se realiza en un intervalo de temperatura a una velocidad determinada de calentamiento.

La metodología experimental utilizada para obtener los termogramas por DSC, el diseño de experimentos y los termogramas obtenidos se encuentran en el **ANEXO 1**.

## 2. METODOLOGÍA

La Figura 7 representa un esquema general de la metodología utilizada seguida en este trabajo para la obtención de los modelos cinéticos.

**Figura 7.** Metodología de Obtención de Modelos Cinéticos para cada Familia de Catalizador (0%, 0,03%, 0,06% de Concentración)



### 2.1 MÉTODO DE SEPARACIÓN DE PICOS

A continuación se presenta el algoritmo utilizado para la separación de los picos (Figura 10). El algoritmo se desarrolla teniendo en cuenta las Figuras 8 y 9.

Figura 8. Gráfico Áreas mencionadas algoritmo separación de picos

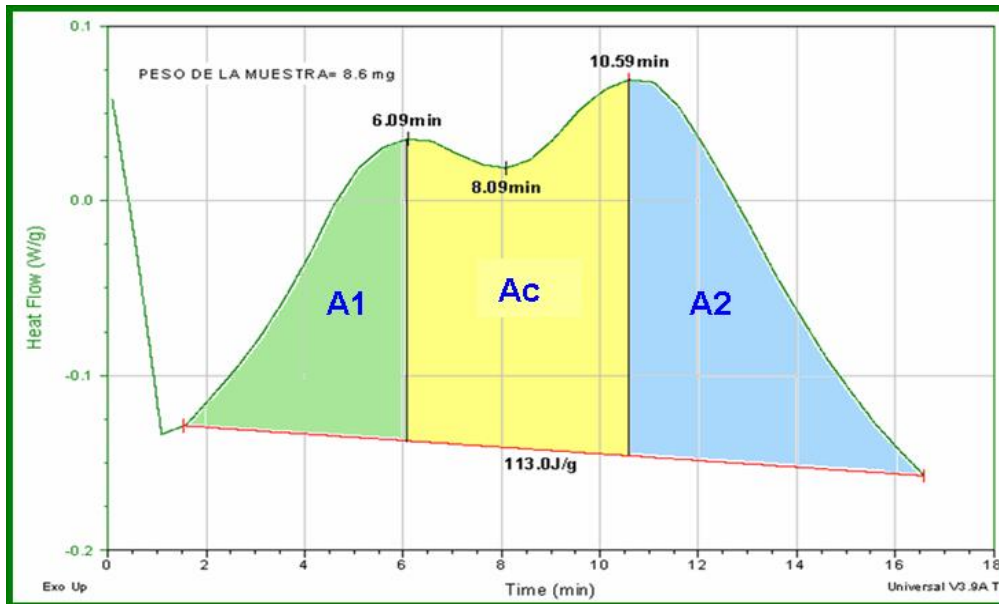


Figura 9. Gráfica Puntos Referenciados en el algoritmo separación de picos.

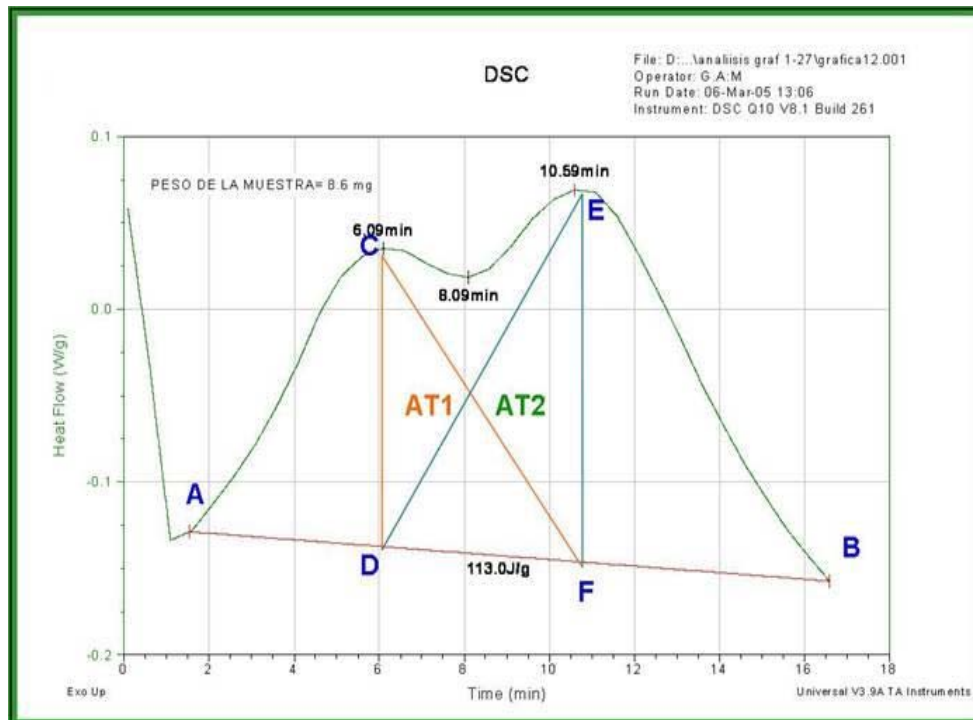
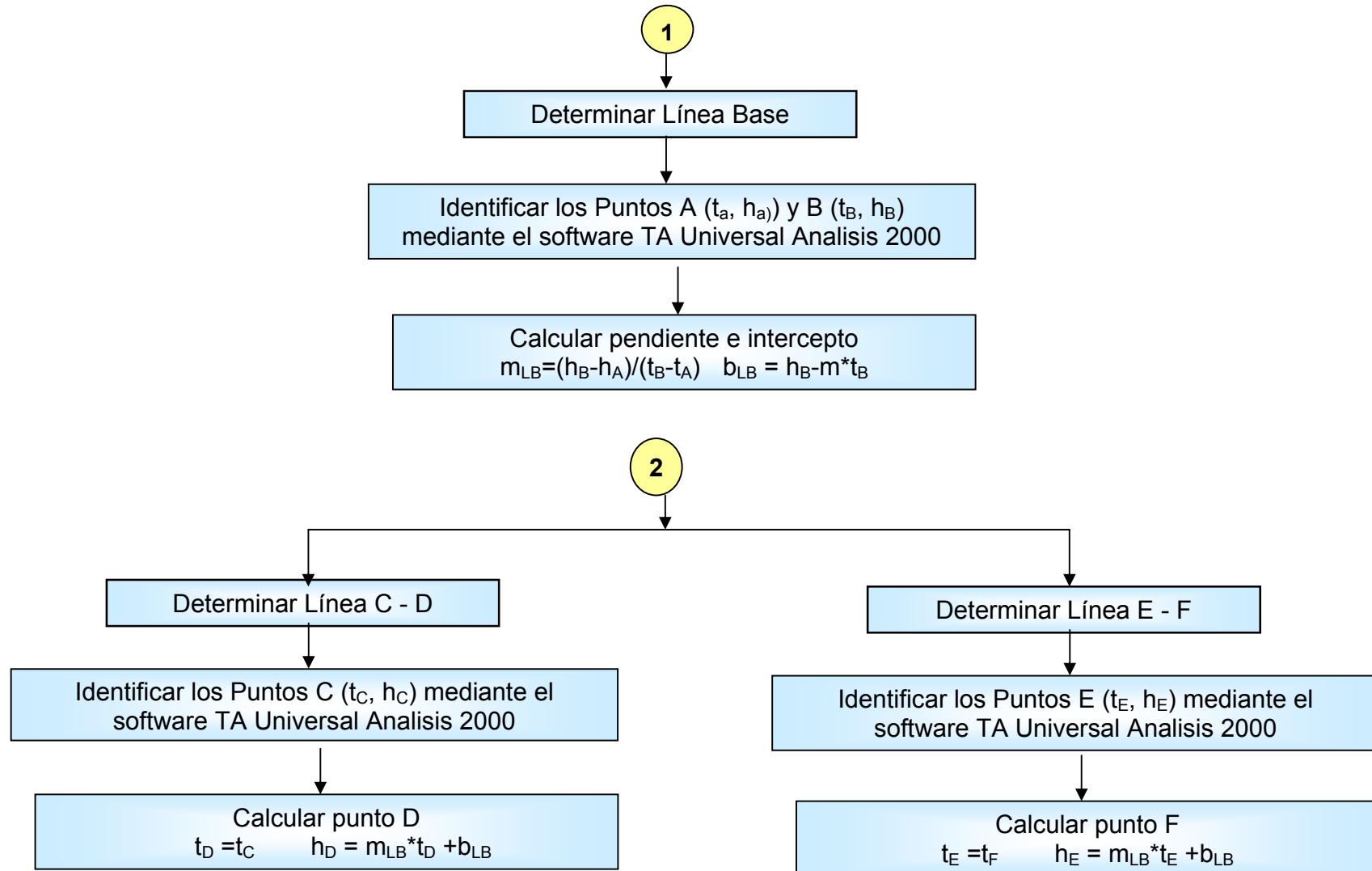
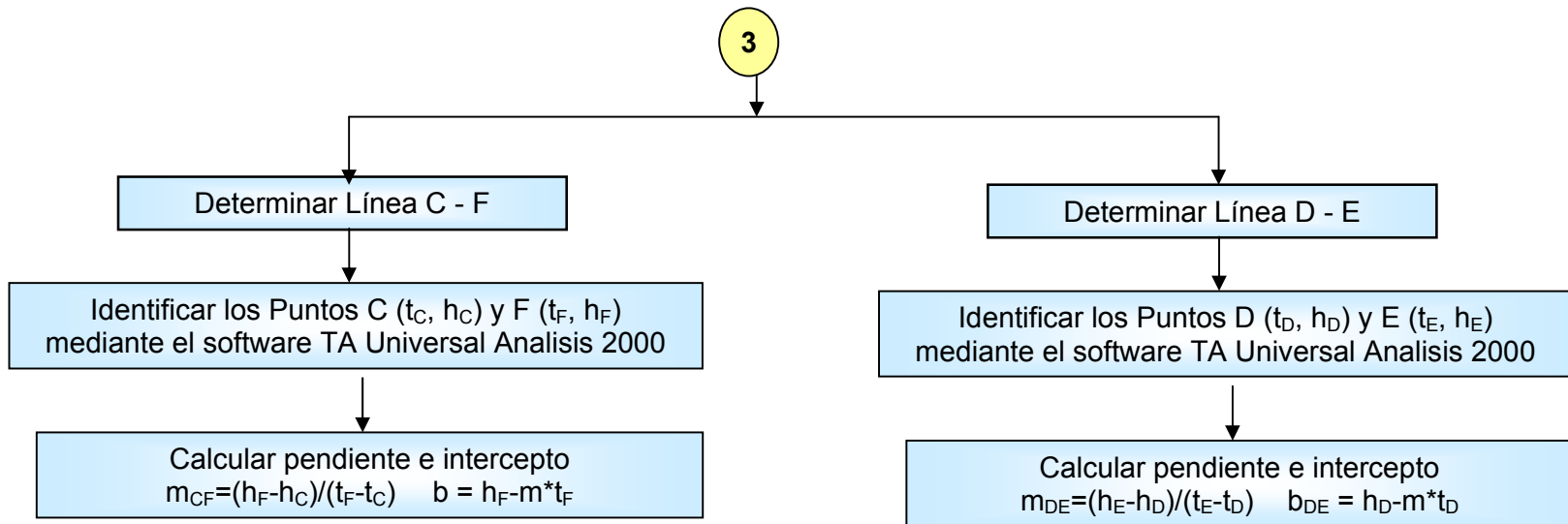
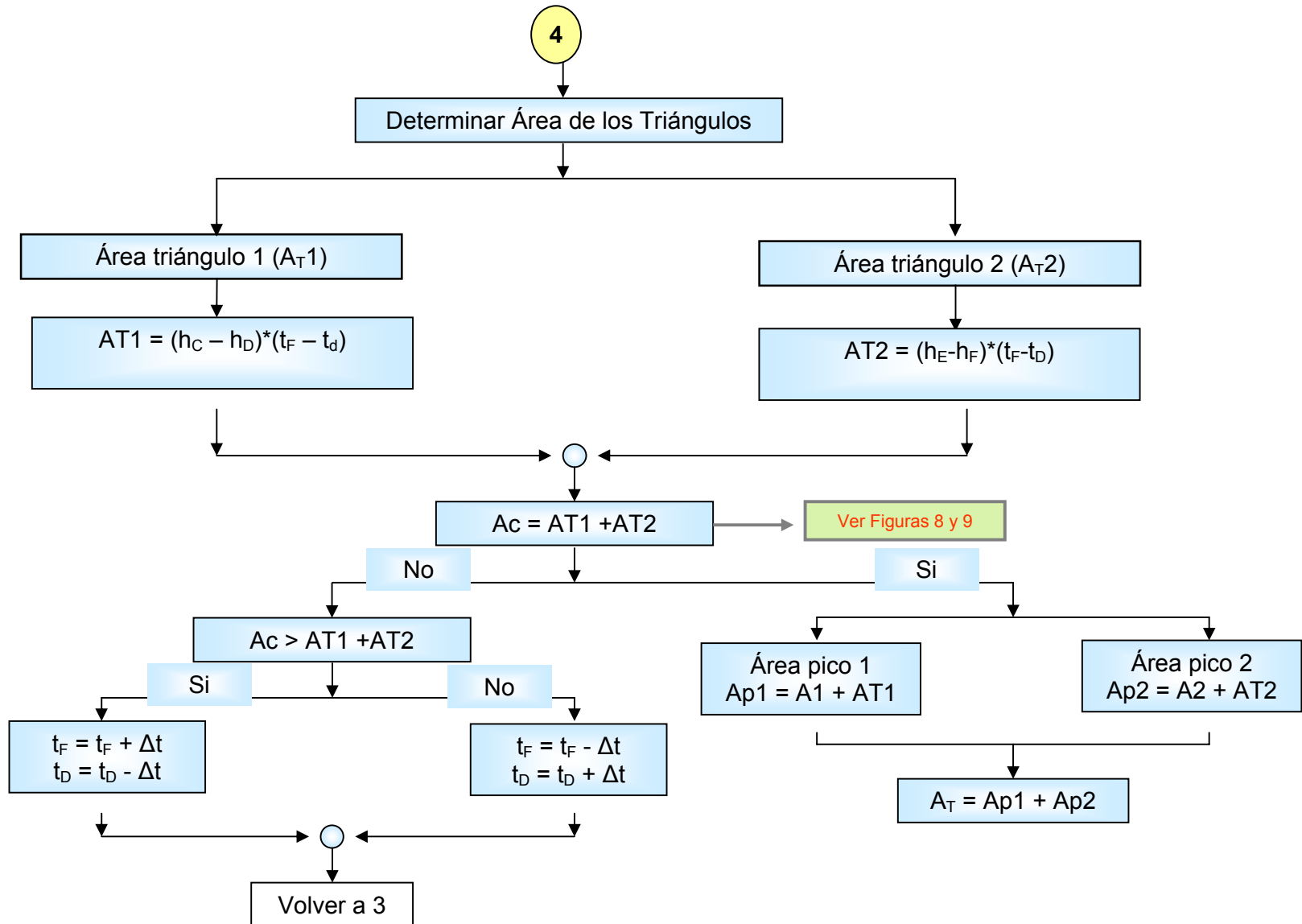


Figura 10. Algoritmo Separación de Picos

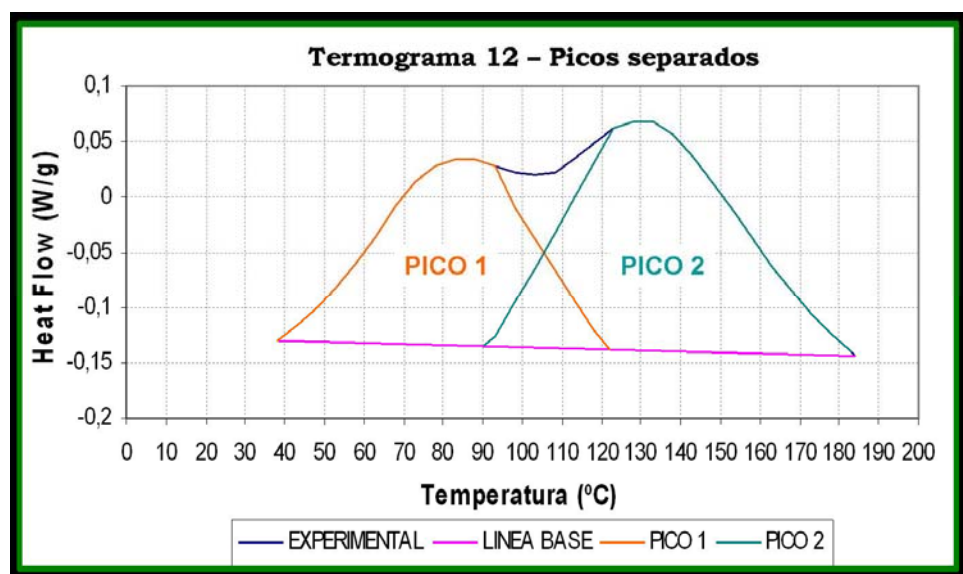






Aplicando el algoritmo de separación de picos se procedió a graficar el Flujo de Calor contra la Temperatura para cada termograma con los picos separados (Figura 11). En el **ANEXO 2** se presentan las gráficas con los picos separados correspondientes a todos termogramas. La curva naranja se llamó Pico 1 y la verde Pico 2. (Figura 11).

**Figura 11.** Termograma 12-Picos Separados.



## 2.2 ESTIMACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS POR DSC

Las reacciones de polimerización estudiadas en este trabajo son exotérmicas, por lo tanto la energía liberada es proporcional a la conversión de reactivos.

Los monitores DSC se pueden efectuar a temperatura constante o variable. Para los termogramas analizados en este trabajo, el monitoreo de las reacciones se llevó a cabo por el método no isotérmico (dinámico).

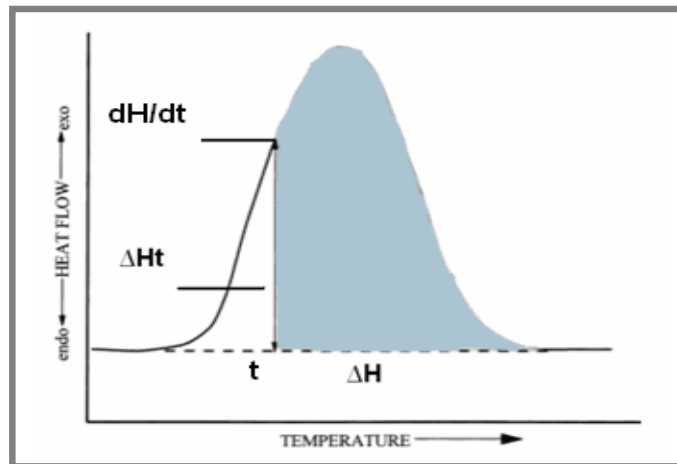
En la reacción participan los grupos OH y NCO, provenientes de los compuestos que contienen el polioliol y el IPDI respectivamente, la conversión

se puede monitorear en función del cambio en la concentración de grupos NCO:

$$X_A = \frac{[NCO]_o - [NCO]}{[NCO]_o} \quad \text{Ec. 1}$$

$[NCO]_o$  es la concentración inicial de NCO. La conversión se puede definir a partir del termograma (Figura12).

**Figura 12.** Información obtenida a partir de los termogramas por DSC



$$X_A = \frac{\Delta Ht}{\Delta H} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde,

$X_A$  = Conversión de grupos NCO

$\Delta Ht$  = Calor liberado hasta el tiempo t (área bajo la curva de color blanco) tiene unidades de J/g (g =gramos de muestra reaccionante)

$\Delta H$  = Calor total liberado en la reacción (área total bajo la curva), tiene unidades de J/g (g =gramos de muestra reaccionante).

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{dH}{\Delta H} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde dH/dt debe tener como sistema de referencia la línea base del termograma.

Teniendo en cuenta que por DSC se miden éstos dos parámetros cinéticos (Conversión y Velocidad de Reacción), se calcularon éstos para cada uno de los picos separados, tomando como referencia los estudios de Sultan<sup>(10)</sup>, quien en sus trabajos sobre la cinética de formación de poliuretanos usando Calorimetría Diferencial de Barrido identificó dos picos en sus termogramas los cuales asoció a la ocurrencia de dos reacciones simultáneas, cada una de ellas asociadas a un pico; se puede decir que:

- ❖ La conversión total es igual a la conversión en la reacción 1 (Pico 1) más la conversión en la reacción 2 (Pico 2). Es decir:

$$X_A = X_{A1} + X_{A2} \quad \text{Ec. 4}$$

- ❖ La velocidad de reacción total es igual a la velocidad de reacción en la reacción 1 (Pico 1) más la conversión en la reacción 2 (Pico 2). Es decir:

$$X_{A1} = \frac{\Delta H t_1}{\Delta H} \quad X_{A2} = \frac{\Delta H t_2}{\Delta H} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde,

$X_{A1}$  = Conversión de grupos NCO en el Pico 1

$X_{A2}$  = Conversión de grupos NCO en el Pico 2

$\Delta H t_1$  = Calor liberado hasta el tiempo t (área bajo la curva de color naranja, ver Figura 11) tiene unidades de J/g (g =gramos de muestra reaccionante).

$\Delta H t_2$  = Calor liberado hasta el tiempo t (área bajo la curva de color Verde, ver Figura 11) tiene unidades de J/g (g =gramos de muestra reaccionante)

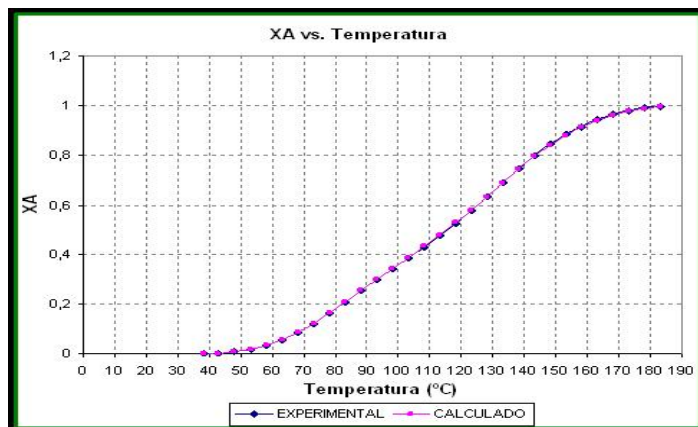
$\Delta H$  = Calor total liberado en la reacción (área total de los dos picos, suma área bajo la curva color naranja y área bajo la curva de color verde, Ver Figura 11), tiene unidades de J/g (g =gramos de muestra reaccionante).

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{dX_{A1}}{dt} + \frac{dX_{A2}}{dt} \quad Ec.6$$

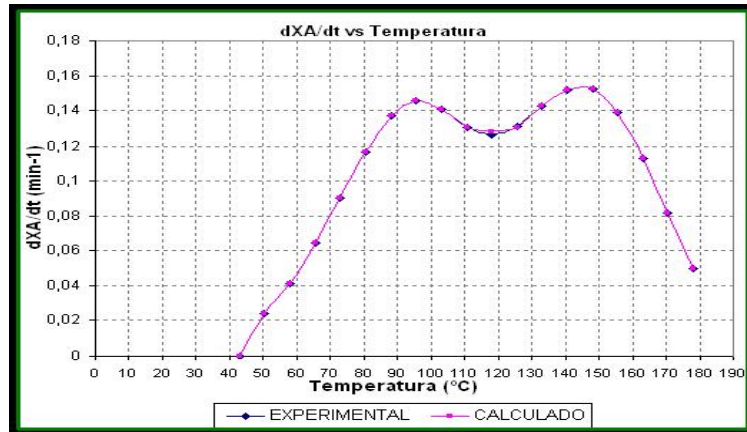
$$\frac{dX_{A1}}{dt} = \frac{dH_1}{\Delta H} \quad \frac{dX_{A2}}{dt} = \frac{dH_2}{\Delta H} \quad Ec. 7$$

Teniendo en cuenta la ecuación 4 y la ecuación 5 se graficó  $X_A$  vs. Temperatura (Experimental y Calculado a partir de los datos con los picos Separados) y  $dX_A/dt$  vs. Temperatura (Experimental y Calculado a partir de los datos con los picos Separados). En las Figuras 13 y 14 se presentan éstas gráficas para un termograma representativo, las gráficas para los demás termogramas se encuentran en el **ANEXO 2**.

**Figura13.** Termograma 20-  $X_A$  vs. Temperatura



**Figura14.** Termograma 20- dXA/dt vs. Temperatura

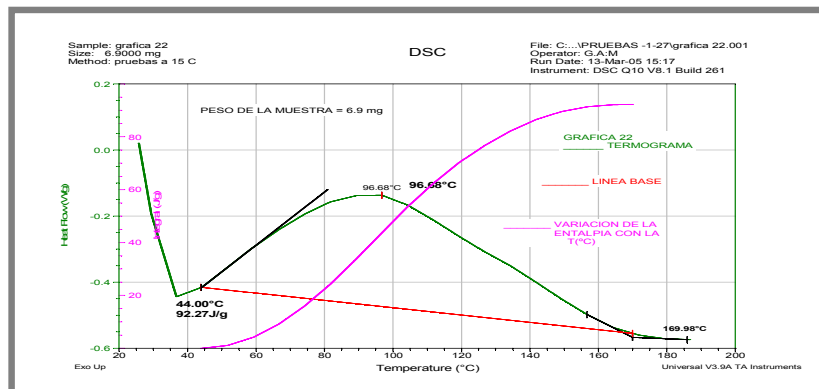


En las Figuras 13 y 14, podemos observar como los datos calculados a partir de los picos separados se sobreponen a las curvas que representan los datos experimentales, lo cual nos indica que el método desarrollado para la separación de los picos funciona adecuadamente.

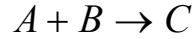
### 2.3 MODELO MATEMÁTICO

A continuación se presenta el modelo matemático que sirve de base para la obtención de el modelo cinético, para los termogramas en los cuales se presenta un solo pico, es decir, éste modelo considera que ocurre una sola reacción como en el caso del experimento 22, cuyo termograma se presenta en la figura 15.

**Figura15.** Termograma Experimento 22



Reacción:



$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A \quad (\text{Ec. 8})$$

$$r_A = K(T) * F(X_A) \quad (\text{Ec. 9})$$

$$K(T) = A_o * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Ec.10})$$

En este trabajo:

$$F(X_A) = C_A^a * C_B^b \quad (\text{Ec.11})$$

$$X_A = \frac{C_{A_o} - C_A}{C_{A_o}} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H} \quad (\text{Ec. 12})$$

$$\frac{dX_A}{dt} = -\frac{1}{C_{A_o}} * \frac{dC_A}{dt} = \frac{dH}{\Delta H} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$C_A = C_{A_o} * (1 - X_A) \quad (\text{Ec.14})$$

$$C_B = C_{A_o} * (\theta_B - X_A) ; \theta_B = \frac{C_{B_o}}{C_{A_o}} \quad (\text{Ec.15})$$

(EC 8,11,12)

$$C_{A_o} \frac{dX_A}{dt} = K(T) * C_A^a * C_B^b \quad (\text{Ec.16})$$

(Ec. 14,15,16)

$$\frac{dX_A}{dt} = K(T) * C_{A_o}^{a+b-1} * (1 - X_A)^a * (\theta_B - X_A)^b \quad (\text{Ec. 17})$$

(Ec. 10, 17)

$$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right) = a \ln(1 - X_A) + b \ln(\theta_B - X_A) - \frac{E_a}{RT} + \ln(C_{A_o}^{a+b-1} * A_o) \quad (\text{Ec. 18})$$

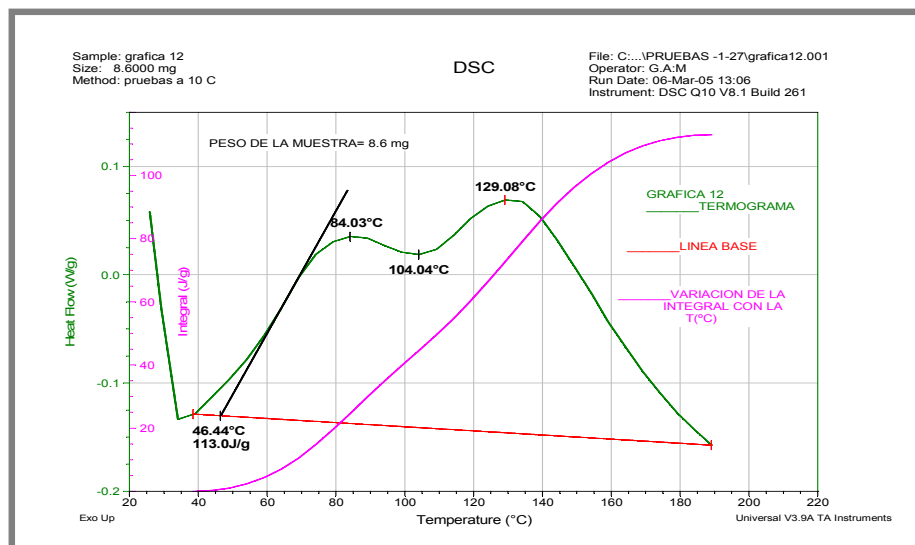
Donde,

$$\begin{aligned}
 W &= \ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right) \\
 X &= \ln(1 - X_A) \\
 Y &= \ln(\theta_B - X_A) \\
 Z &= \frac{1}{T} \\
 c &= \frac{E_a}{R} \\
 W &= aX + bY - cZ + \ln(C_{A_0}^{a+b-1} * A_0) \quad (\text{Ec.19})
 \end{aligned}$$

La técnica de regresión múltiple no lineal permite estimar el valor de los coeficientes a, b, y c, y a partir de ellos calcular A<sub>0</sub> (Factor preexponencial de Arrhenius).

En los termogramas que presentan dos picos como en el caso del experimento 12, (ver termograma Figura 16), el modelo matemático desarrollado para los termogramas que tienen un solo pico, se aplica para cada uno de ellos, obteniendo mediante la técnica de regresión múltiple no lineal los coeficientes a, b, y c, para cada pico, y a partir de ellos se calcula A<sub>0</sub> (Factor preexponencial de Arrhenius).

**Figura 16.** Termograma Experimento 12.



### 3. RESULTADOS

#### 3.1 MODELOS CINÉTICOS PARA CADA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

**3.1.1 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0 % de catalizador.** En la tabla 4 y 5 se reportan los factores de ajuste para la ecuación:

$$W = aX + bY - cZ + \ln(C_{Ao}^{a+b-1} * Ao) \quad (\text{Ec.19})$$

Donde la energía de activación es el factor de ajuste “c” multiplicado por la constante universal de los gases y Ao (Factor preexponencial de Arrhenius).

Las unidades utilizadas para cada una de las variables son T [K] , Energía de activación [J/mol], y R[8.314 J/mol.K].

**Tabla 3.** Factores de ajuste Pico 1 (0 % Catalizador)

<b>a</b>	0,648545
<b>b</b>	2,76203
<b>c</b>	10719,6
<b>Ao</b>	1,026E+12
<b>Ea (J/mol)</b>	89122,7544

**Tabla 4.** Factores de ajuste Pico 2 (0 % Catalizador)

<b>a</b>	0,781024
<b>b</b>	2,974213
<b>c</b>	14206,098
<b>Ao</b>	1,0098E+14
<b>Ea (J/mol)</b>	118109.4988

Los factores de ajuste a, b, c, se determinaron con el software “STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS 4” En las tablas 6 a 9 se presenta un análisis estadístico para cada uno de los modelos.

**Tabla 5.** Análisis de varianza para el modelo del Pico 1 (0% de catalizador).

Fuente	Sum of Squares	Df	Mean Square
Model	22.2422	3	7.41406
Residual	0.945293	30	0.0315098
Total (Corr.)	23.1875	33	7.4455698

**Tabla 6.** Valor  $R^2$  para modelo del Pico 1 (0% de Catalizador)

$R^2$	95,9233%
$R^2$ (Adjusted for df)	95,5156%
Standard Error of Est.	0,17751
Mean absolute Error	0,110748

**Tabla 7.** Análisis de varianza para el modelo del Pico 2 (0% de catalizador).

Fuente	Sum of Squares	Df	Mean Square
Model	13,2458	3	4,41526
Residual	3,57436	37	0,0966044
Total (Corr.)	16,8201	40	4,5118644

**Tabla 8.** Valor  $R^2$  para modelo del Pico 2 (0% de Catalizador)

$R^2$	98,1464%
$R^2$ (Adjusted for df)	97,8946%
Standard Error of Est.	0,15573
Mean absolute Error	0,102451

**3.1.2 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0.03% de catalizador.** En la tabla 9 y 10 se reportan los factores de ajuste para la ecuación:

$$W = aX + bY - cZ + \ln(C_{A_0}^{a+b-1} * A_0) \quad (\text{Ec.19})$$

Donde la energía de activación es el factor de ajuste  $c$  multiplicado por la constante universal de los gases y  $A_0$  (Factor preexponencial de Arrhenius).

Las unidades utilizadas para cada una de las variables son  $T$  [K] , Energía de activación [J/mol], y  $R$  [8.314 J/mol.K].

**Tabla 9.** Factores de ajuste Pico 1 (0.03 % Catalizador)

<b>a</b>	0,887274
<b>b</b>	0,818325
<b>c</b>	10722,986
<b>Ao</b>	6,1525E+19
<b>Ea (J/mol)</b>	89150.,906

**Tabla 10.** Factores de ajuste Pico 2 (0.03 % Catalizador)

<b>a</b>	0,77137
<b>b</b>	1,60114
<b>c</b>	8418,88
<b>Ao</b>	2,3659E+13
<b>Ea (J/mol)</b>	69994,56832

Los factores de ajuste  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , se determinaron con el software “STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS 4” En las tablas 11 a la 14 se presenta un análisis estadístico para cada uno de los modelos.

**Tabla 11.** Análisis de varianza para el modelo del Pico 1 (0.03% de catalizador).

<b>Fuente</b>	<b>Sum of Squares</b>	<b>Df</b>	<b>Mean Square</b>
Model	9,48791	3	3,16264
Residual	0,298046	17	0,0175321
Total (Corr.)	9,78596	20	3,1801721

**Tabla 12.** Valor R<sup>2</sup> para modelo del Pico 1 (0.03% de Catalizador)

<b>R<sup>2</sup></b>	96,9544%
<b>R<sup>2</sup> (Adjusted for df)</b>	96,4169 %
<b>Standard Error of Est.</b>	0,132409
<b>Mean absolute Error</b>	0,0827575

**Tabla 13.** Análisis de varianza para el modelo del Pico 2 (0.03% de catalizador).

<b>Fuente</b>	<b>Sum of Squares</b>	<b>Df</b>	<b>Mean Square</b>
Model	42,4076	3	14,1359
Residual	0,966862	47	0,0205715
Total (Corr.)	43,3745	50	14,1564715

**Tabla 14.** Valor R<sup>2</sup> para modelo del Pico 2 (0.03% de Catalizador).

<b>R<sup>2</sup></b>	97,7709 %
<b>R<sup>2</sup> (Adjusted for df)</b>	97,6286 %
<b>Standard Error of Est.</b>	0,143428
<b>Mean absolute Error</b>	0,0949459

**3.1.3 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0.06% de catalizador.** En la tabla 15 se reportan los factores de ajuste para la ecuación:

$$W = aX + bY - cZ + \ln(C_{A_0}^{a+b-1} * A_0) \quad (\text{Ec.19})$$

Donde la energía de activación es el factor de ajuste c multiplicado por la constante universal de los gases y A<sub>0</sub> (Factor preexponencial de Arrhenius).

Las unidades utilizadas para cada una de las variables son T [K], Energía de activación [J/mol], y R [8.314 J/mol.K].

**Tabla 15.** Factores de ajuste (0.06 % Catalizador)

<b>a</b>	0,6254
<b>b</b>	2,47353
<b>c</b>	6687,2
<b>Ao</b>	803729,049
<b>Ea (J/mol)</b>	55597,3808

Los factores de ajuste a, b, c, se determinaron con el software “STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS 4” En las tablas 16 y 17 se presenta un análisis estadístico a para el modelo.

**Tabla 16.** Análisis de varianza para el modelo (0.06% de catalizador).

<b>Fuente</b>	<b>Sum of Squares</b>	<b>Df</b>	<b>Mean Square</b>
Model	66,69	3	22,23
Residual	1,03873	54	0,0192358
Total (Corr.)	67,7287	57	22,2792358

**Tabla 17.** Valor  $R^2$  para el modelo (0.06% de Catalizador).

<b><math>R^2</math></b>	98,4663 %
<b><math>R^2</math> (Adjusted for df)</b>	98,3811 %
<b>Standard Error of Est.</b>	0,138693
<b>Mean absolute Error</b>	0,10255

### 3.2 TERMOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA EXPERIMENTACIÓN

A continuación se presentan tres termogramas uno por cada familia de concentración donde se compara el  $dX_A/dt$  experimental (azul) con el calculado por el modelo (rosado).

Figura 17. Gráfica 20 – 0% Catalizador

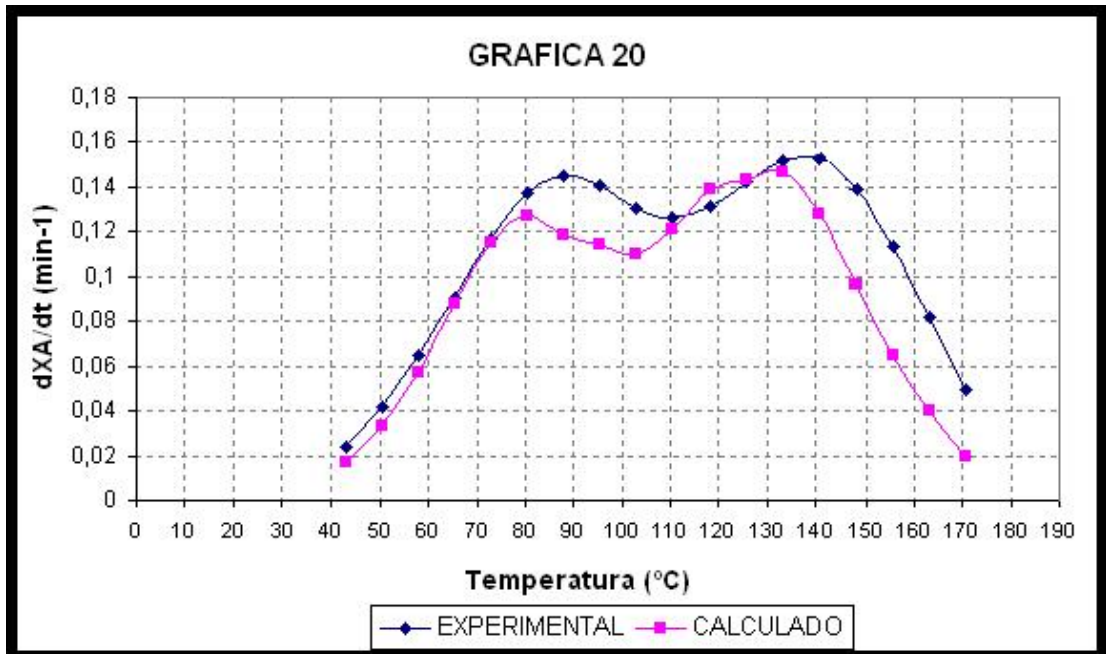


Figura 18. Gráfica 5 - 0.03% Catalizador

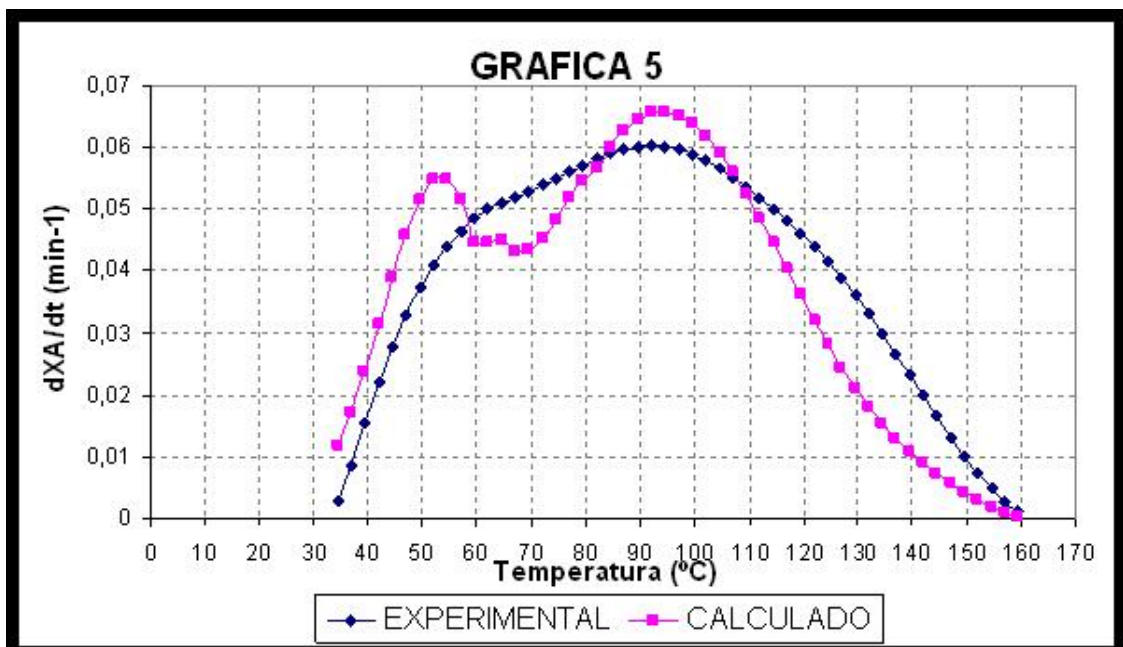
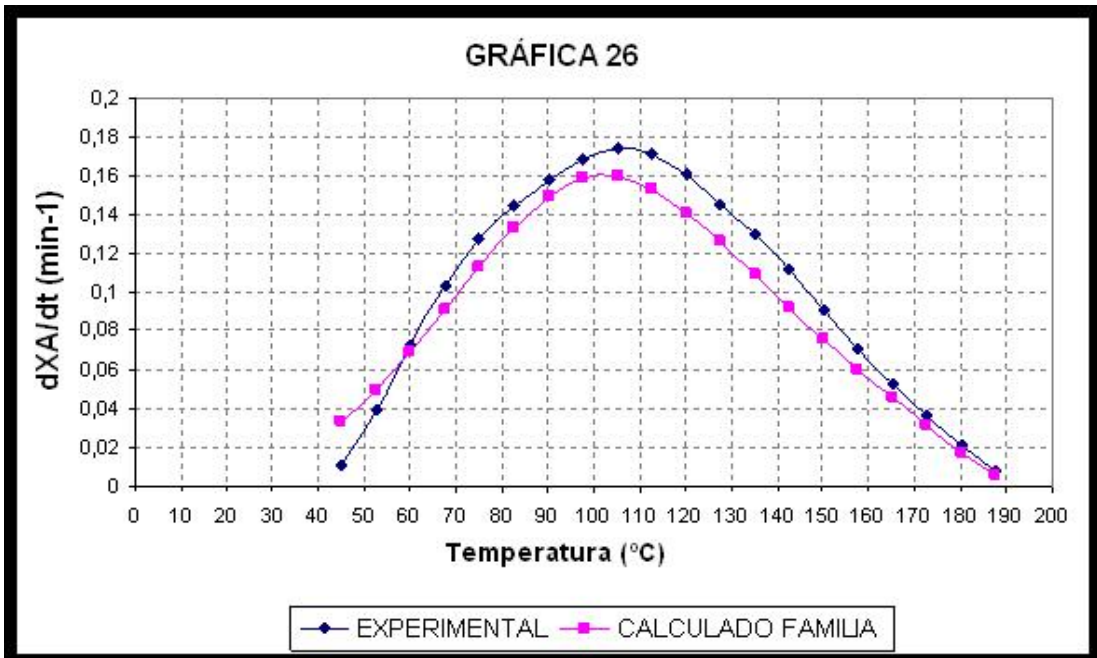


Figura 19. Gráfica 26-0.06% Catalizador



## CONCLUSIONES

- ❖ En éste trabajo se desarrolló el modelo cinético para cada familia de catalizador (0%, 0,03%, 0,06% de concentración), teniendo en cuenta que cuando un termograma presenta dos picos cada uno de ellos está asociado a una reacción, es decir están ocurriendo dos reacciones simultáneas. Al tener en cuenta esto, los modelos cinéticos obtenidos presentan un mejor ajuste con respecto al trabajo anterior.
- ❖ En trabajos desarrollados recientemente por el Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander se identificaron como productos de la transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol dos familias de polioles, familia de Esteres de Pentaeritritol y la familia de Esteres de glicerol. Teniendo en cuenta esto se puede decir que probablemente cada uno de los picos presentes en los termogramas obtenidos por DSC está asociado a la reacción de cada una de estas familias con la isoforona (IPDI).

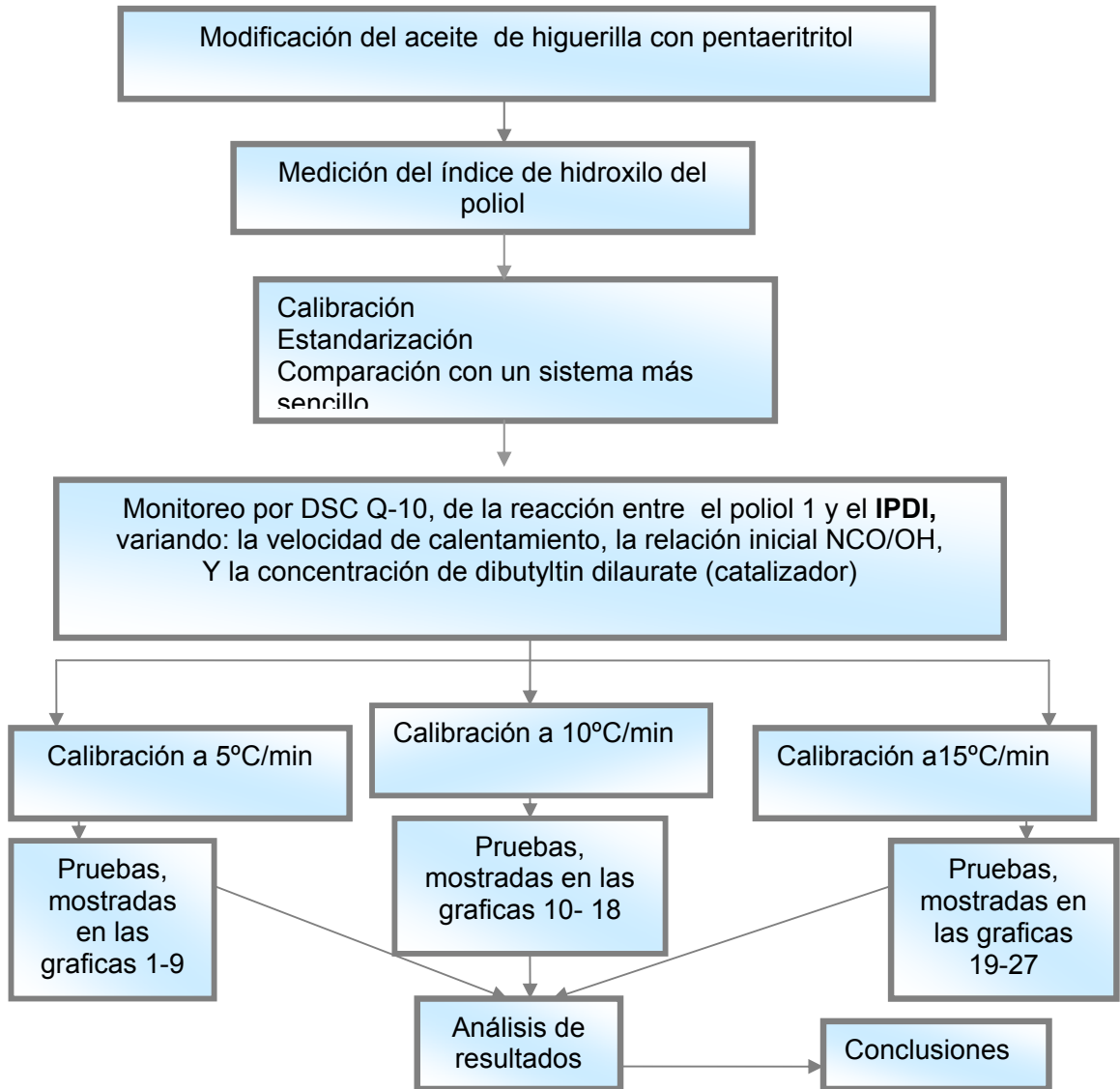
## BIBLIOGRAFÍA

1. BALART GIMENO, Rafael. Técnicas experimentales de análisis térmico de polímeros. España: Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, 2004. p. 51-70. <http://site.ebrary.com>.
2. DEVIA, N. MANSON, J.A. SPERLING, H. CONDE, A. Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene. V. Behavioral trends and analysis in Journal of applied polymer science, Vol.24, 559-582, 1979.
3. DUARTE, Diana y VALDIVIESO, María. Obtención y Caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Aceite de higuera modificada. Bucaramanga, 2004. Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
4. ESCALANTE, Susana y SOCARRAS, Jorge. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de metileno difenil diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificada con almidón de yuca. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
5. MARIN, Angelo Rolando y RAMIREZ, José Manuel. Monitoreo DSC de las curvas cinéticas de un poliuretano basado en aceite de castor modificado con pentaeritritol. Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
6. MEJÍA, Sandra I., La Higuera (Ricinus communis), Universidad Nacional. Bogotá.

7. PRASHANTHA, K. VASANTH KUMAR PAI, K. SHERIGARA, B.S. PRASANNAKUMAR, S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly (2-hydroxyethylmethacrylate) Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties of polymer, Vol. 40, 3153-3163, 1999.
8. SAUNDERS, J. FRISCH, K. Polyurethanes in Chemistry and technology. Parte I, Volumen XVI, p. 49-53, 1964.
9. SHURCHARDI, U. SERCHELI, R. MATHEUS VARGAS. Transesterification of vegetable oils; a review en Chem. Soc Vol.9 N°1, 199-210, 1998.
10. SULTAN W. and 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
11. VALERO, M.F., PULIDO, J.E., y otros. Relación estructura-propiedades de poliuretanos obtenidos a partir de recursos renovables. Revista Iberoamericana de Polímeros. Volumen 8(3), Julio de 2007,
12. WILEY, John. Enciclopedia of polymer science and technology. Vol. 1, p.586-607, 1964.
13. WILEY, Op. Cit., Vol. 11, p.506-563.
14. Norma ASTM E 2041 – 03. Standard Method for Estimating Kinetic Parameters and Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method.

## ANEXO 1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- Diagrama de Metodología experimental



Los procedimientos experimentales para las 27 pruebas, están descritos en el trabajo de grado: “MONITOREO DSC DE LAS CURAS CINÉTICAS DE UN POLIURETANO BASADO EN ACEITE DE CASTOR MODIFICADO CON PENTAERITRITOL.”<sup>(5)</sup>

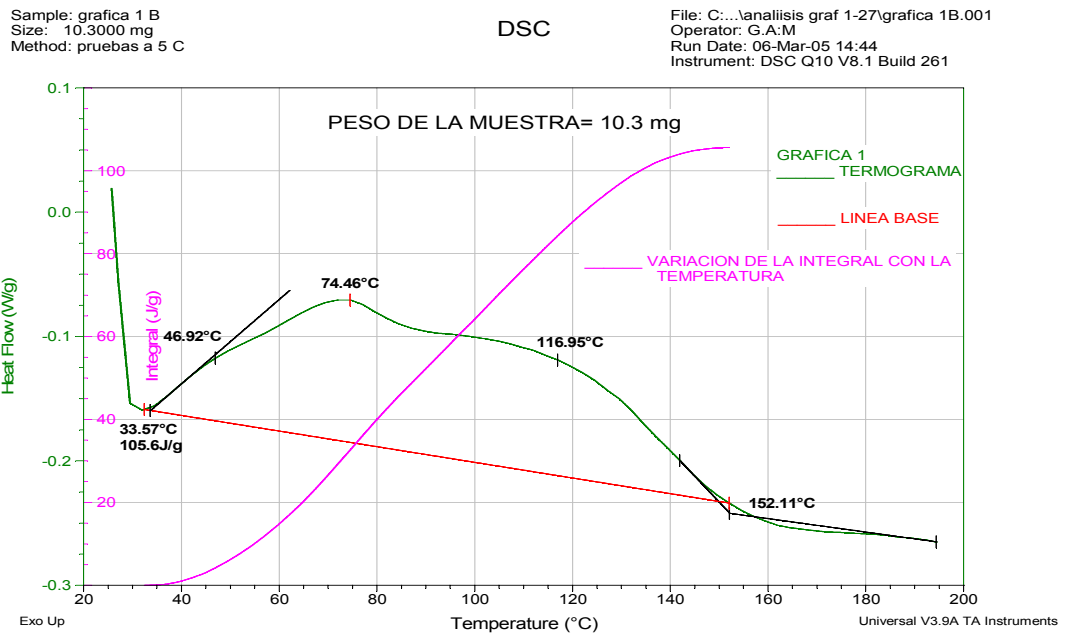
Las reacciones se hicieron con base en la siguiente planeación experimental

- Diseño Experimental

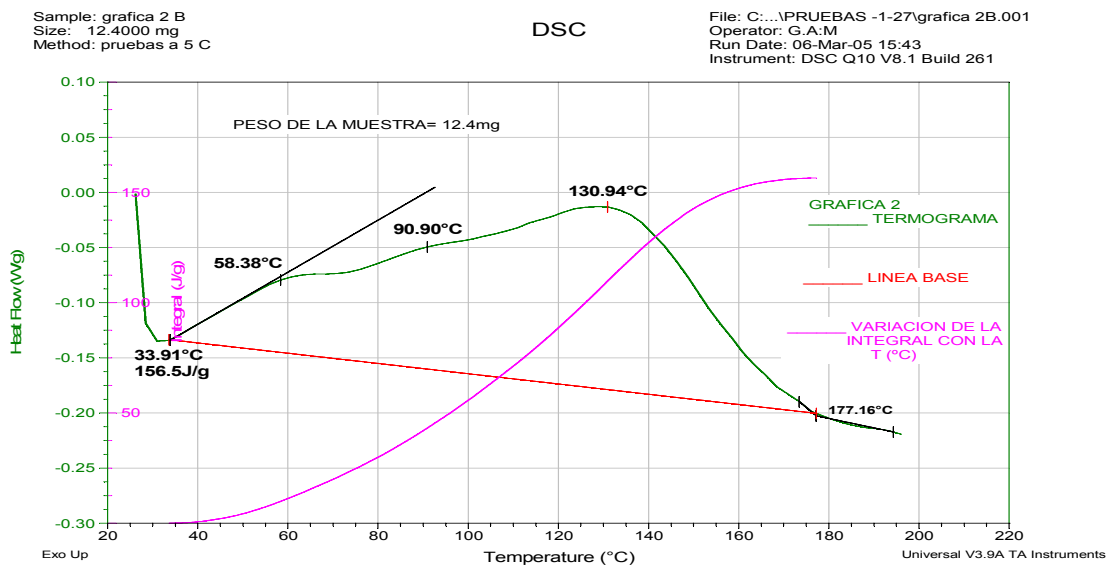
DISEÑO EXPERIMENTAL										
$\beta$	<b>[cat]</b>									
	0%			0,03%			0,06%			
	$\theta$									
	2	1.43	1.25	2	1.43	1.25	2	1.43	1.25	
5	GRAFICA 1	GRAFICA 2	GRAFICA 3	GRAFICA 4	GRAFICA 5	GRAFICA 6	GRAFICA 7	GRAFICA 8	GRAFICA 9	
10	GRAFICA10	GRAFICA 11	GRAFICA 12	GRAFICA13	GRAFICA14	GRAFICA 15	GRAFICA16	GRAFICA17	GRAFICA18	
15	GRAFICA19	GRAFICA 20	GRAFICA 21	GRAFICA22	GRAFICA23	GRAFICA 24	GRAFICA25	GRAFICA26	GRAFICA 27	
<b>Símbolos</b>	<b>Unidades</b>	Índice de hidroxilo polioliol 1 = 233				$\theta$	<b>[NCO]o (mol/L)</b>	<b>[OH]o (mol/L)</b>		
$\beta$	°C/min	Densidad polioliol 1 = 0,9425 g/ml				2	1.625	3.25		
$\theta$	<b>[OH]o/[NCO]o</b>	Densidad isofozona = 1,06 g/ml				1.43	2.13	3.04		
<b>[cat]</b>	<b>% de la m total</b>	Catalizador =Dibutyltin dilaurate 95%, su densidad= 1.1g/ml				1.25	2.358	2.94		

A continuación se presentan los 27 termogramas

## GRÁFICA 1



## GRÁFICA 2

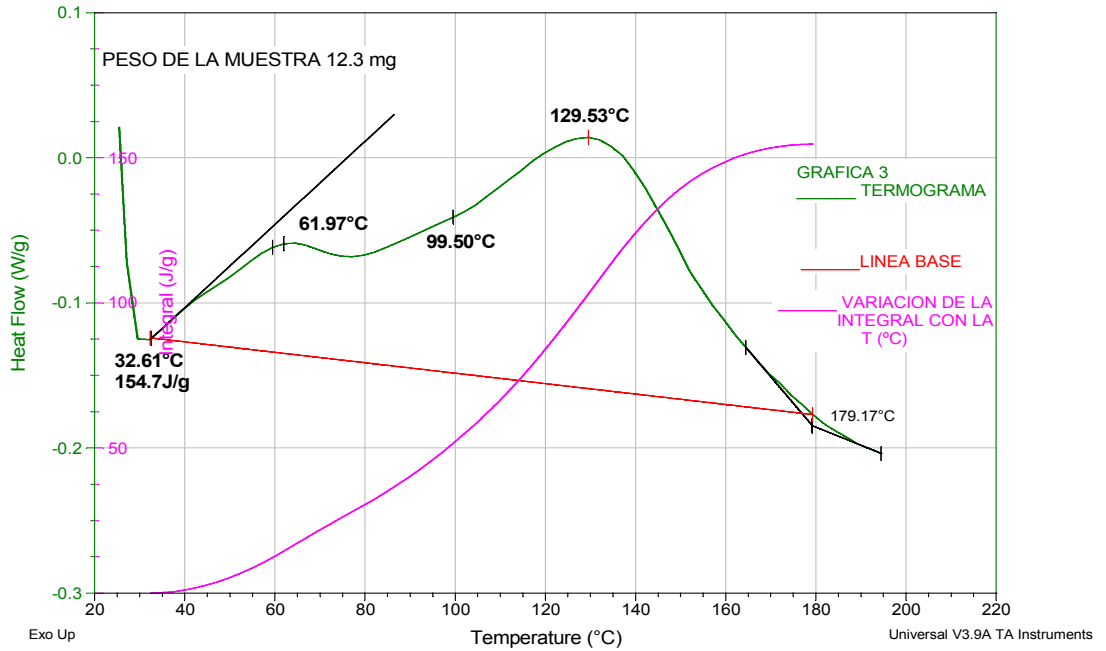


### GRÁFICA 3

Sample: grafica 3 B  
 Size: 12.3000 mg  
 Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica 3B.001  
 Operator: G.A:M  
 Run Date: 06-Mar-05 16:37  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

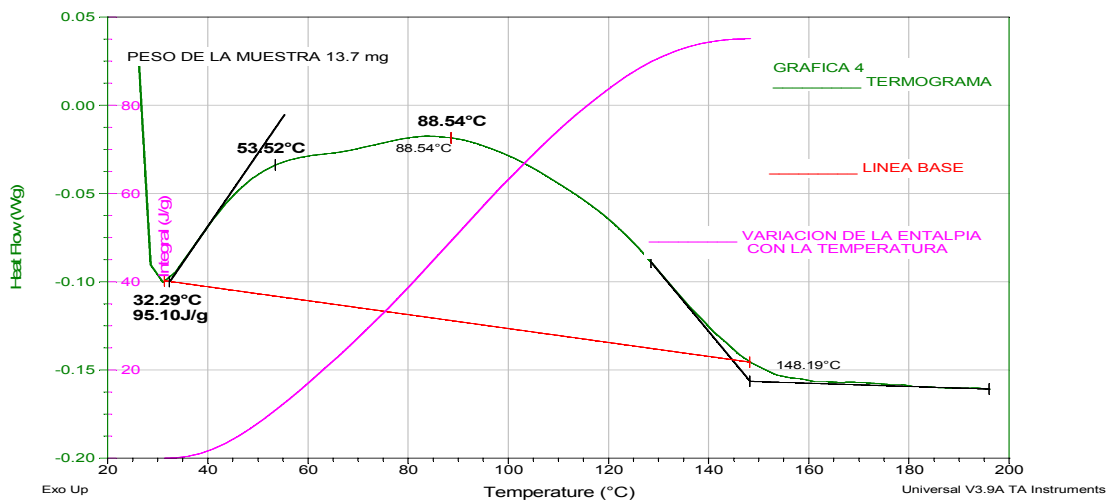


### GRÁFICA 4

Sample: grafica 4 B  
 Size: 13.7000 mg  
 Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica 4B.001  
 Operator: G.A:M  
 Run Date: 07-Mar-05 10:27  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

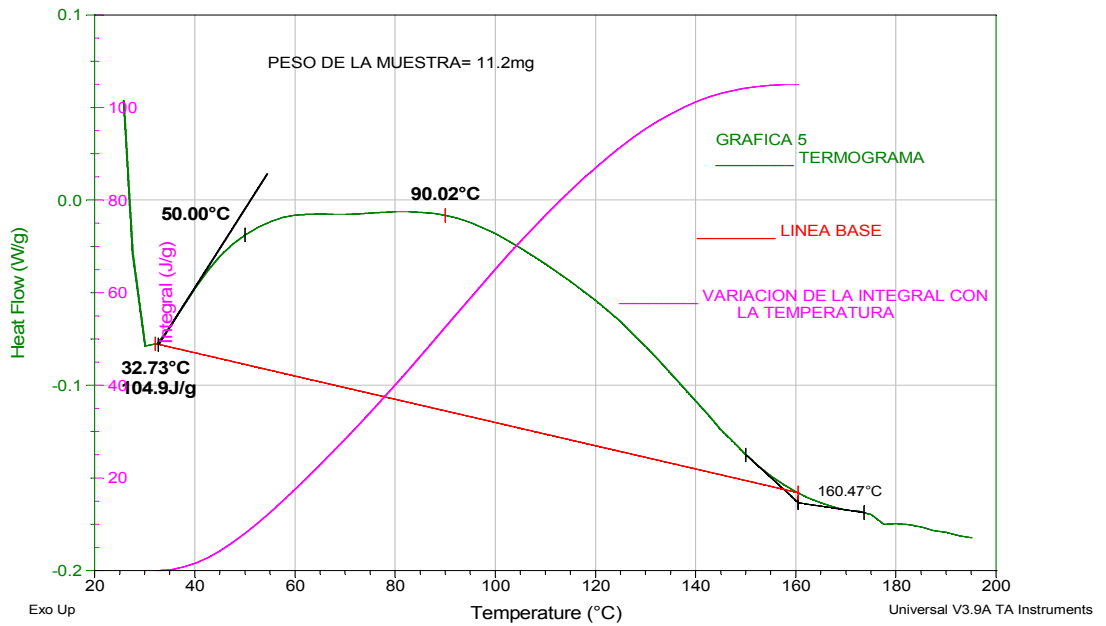


## GRÁFICA 5

Sample: grafica 5 B  
Size: 11.2000 mg  
Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...análisis graf 1-27\grafica 5B.001  
Operator: G.A:M  
Run Date: 07-Mar-05 11:27  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

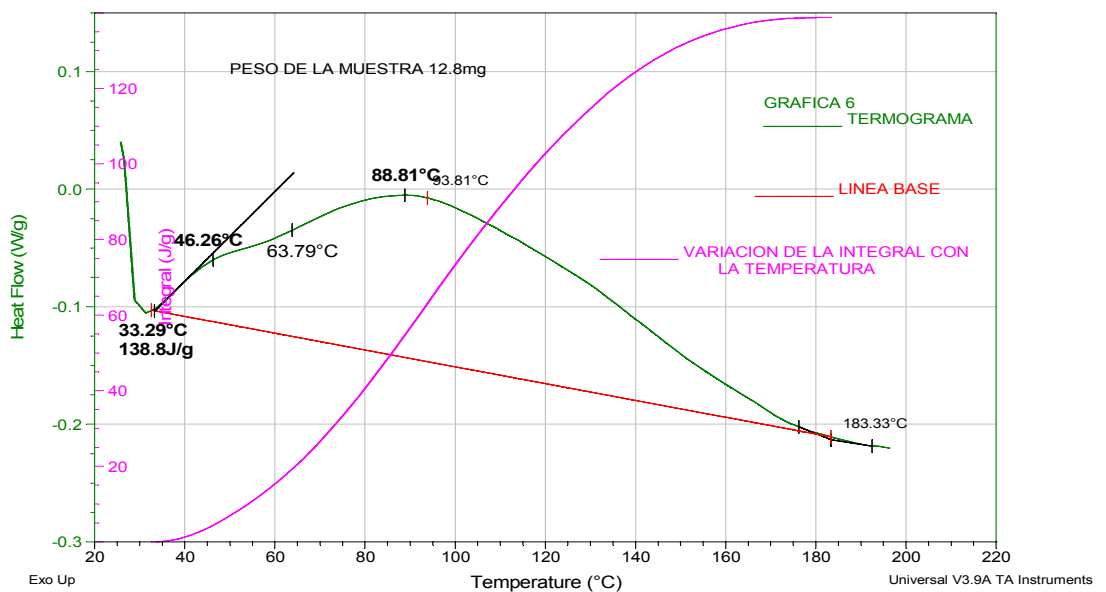


## GRÁFICA 6

Sample: grafica 6 B  
Size: 12.8000 mg  
Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...análisis graf 1-27\grafica 6B.001  
Operator: G.A:M  
Run Date: 07-Mar-05 13:36  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

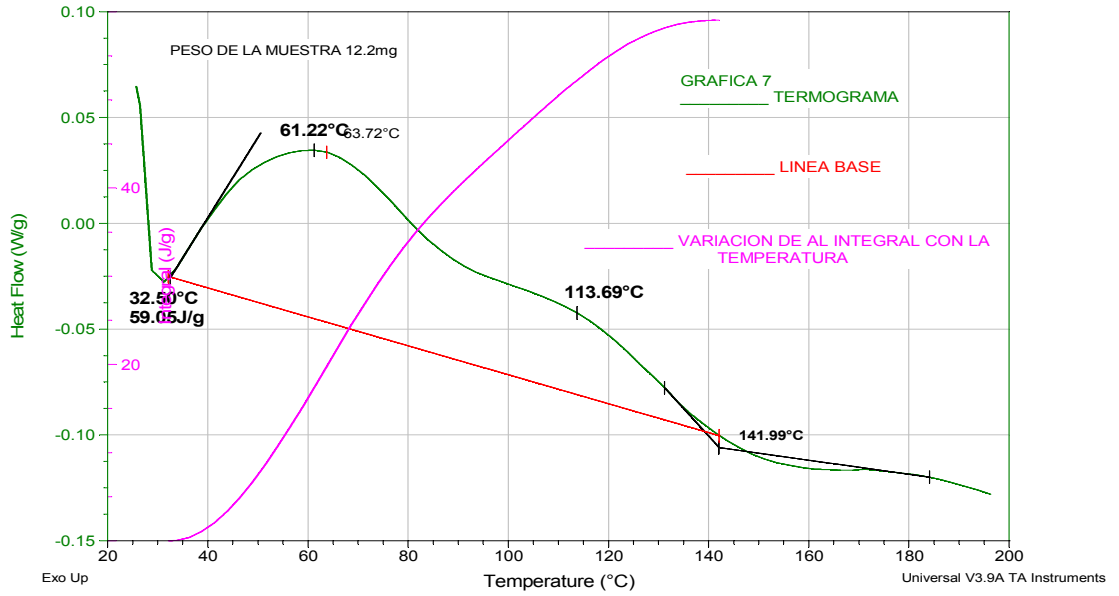


## GRÁFICA 7

Sample: grafica 7  
 Size: 12.2000 mg  
 Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica 7.001  
 Operator: G.A.M  
 Run Date: 24-Mar-05 16:20  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

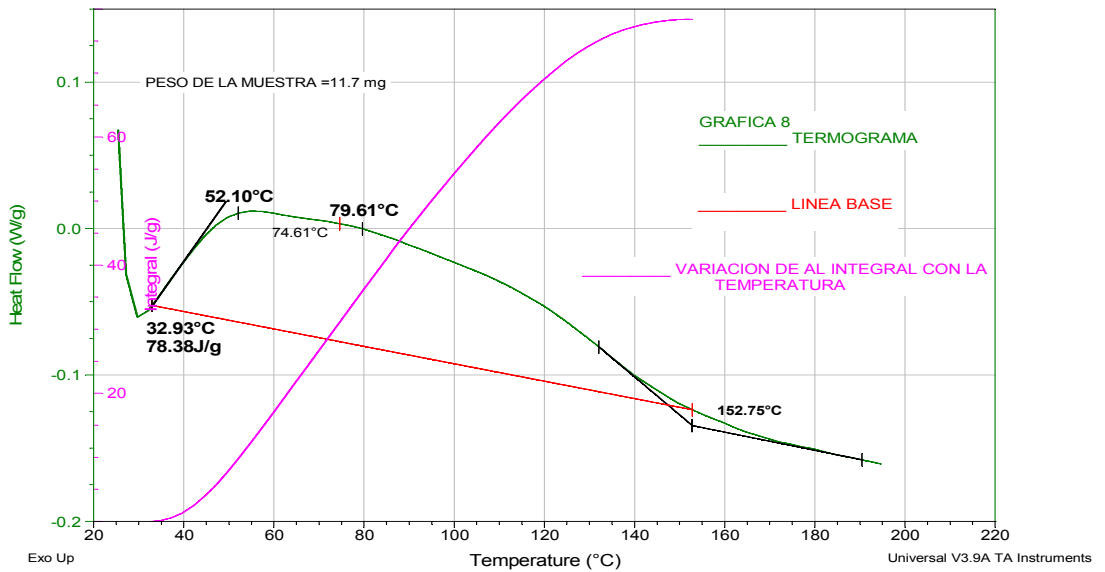


## GRÁFICA 8

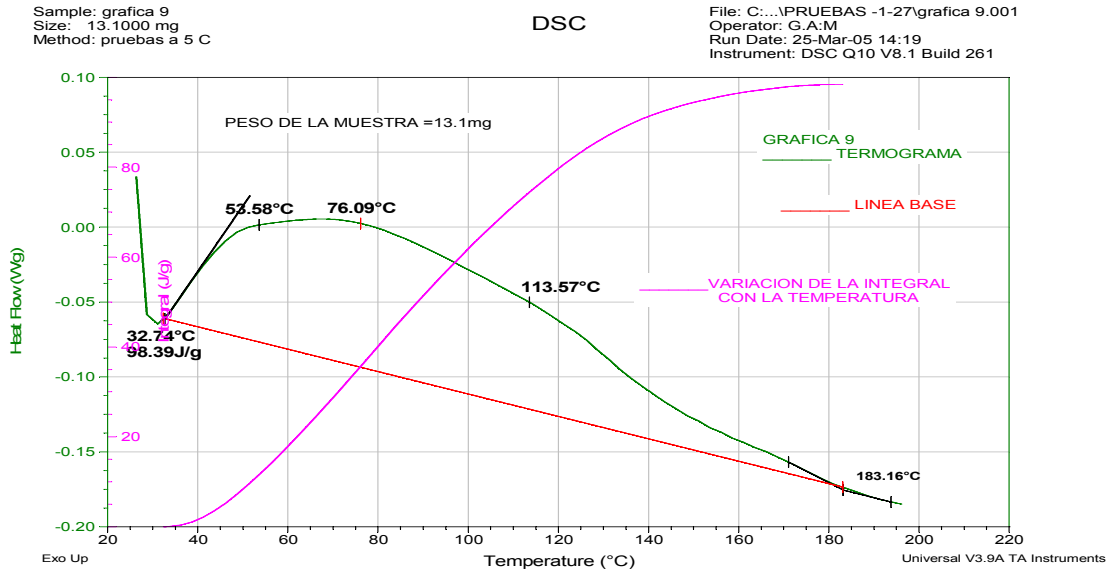
Sample: grafica 8  
 Size: 11.7000 mg  
 Method: pruebas a 5 C

DSC

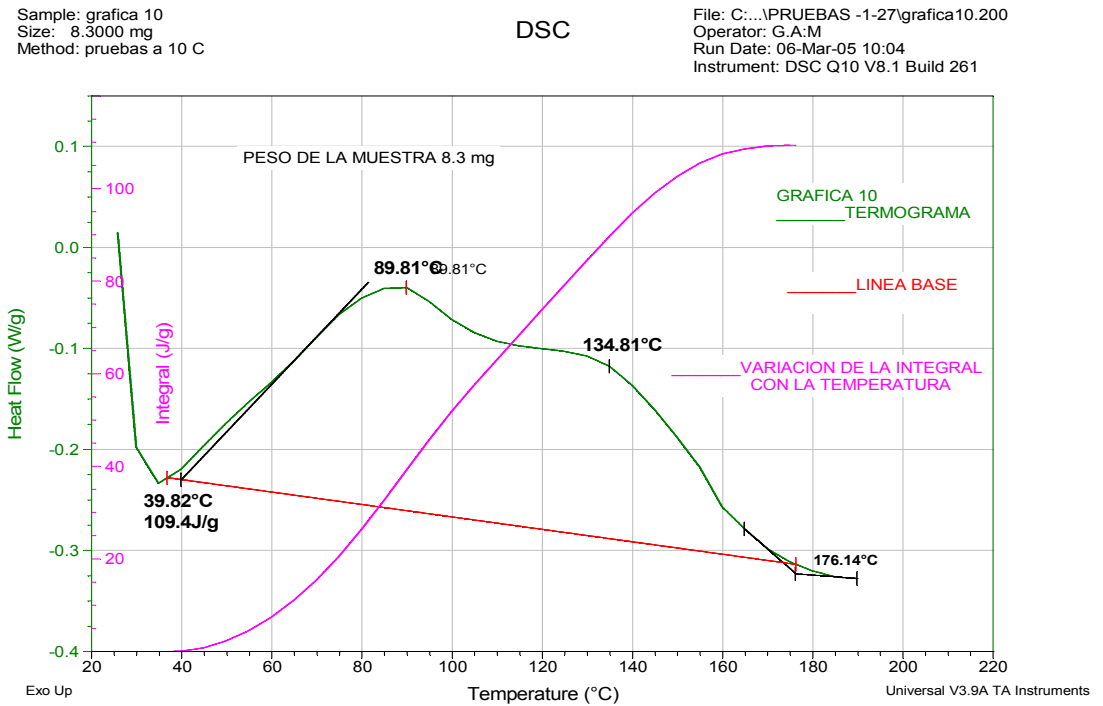
File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica 8.001  
 Operator: G.A.M  
 Run Date: 25-Mar-05 13:10  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



## GRÁFICA 9



## GRÁFICA 10

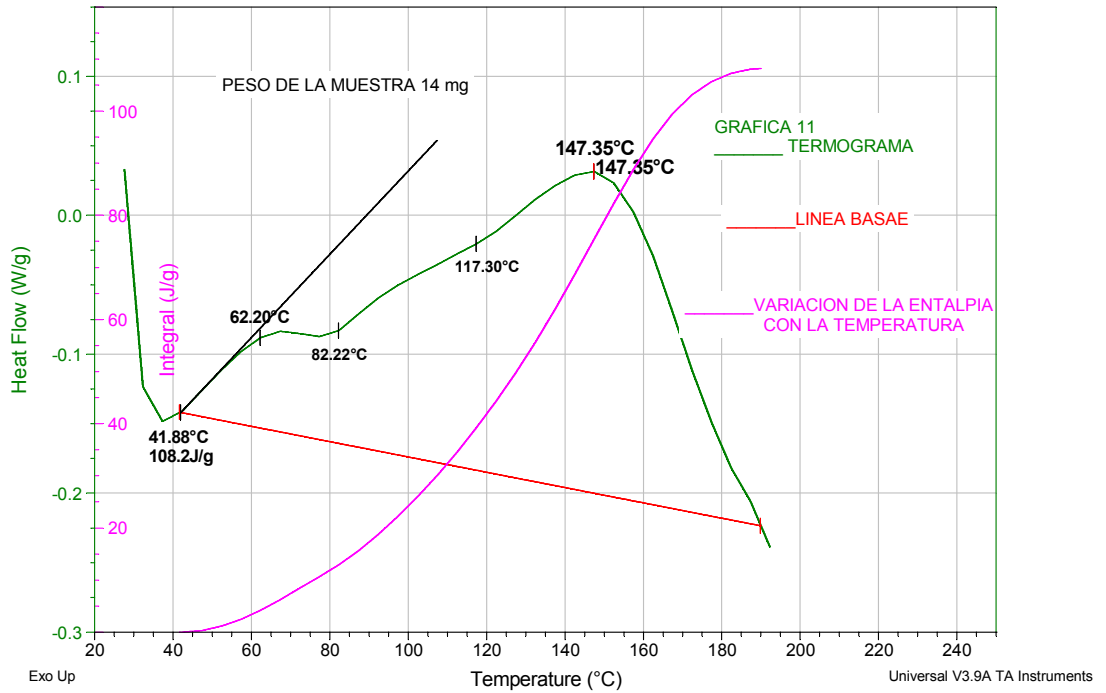


## GRÁFICA 11

Sample: grafica 11  
 Size: 14.0000 mg  
 Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica11.001  
 Operator: G.A:M  
 Run Date: 06-Mar-05 10:58  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

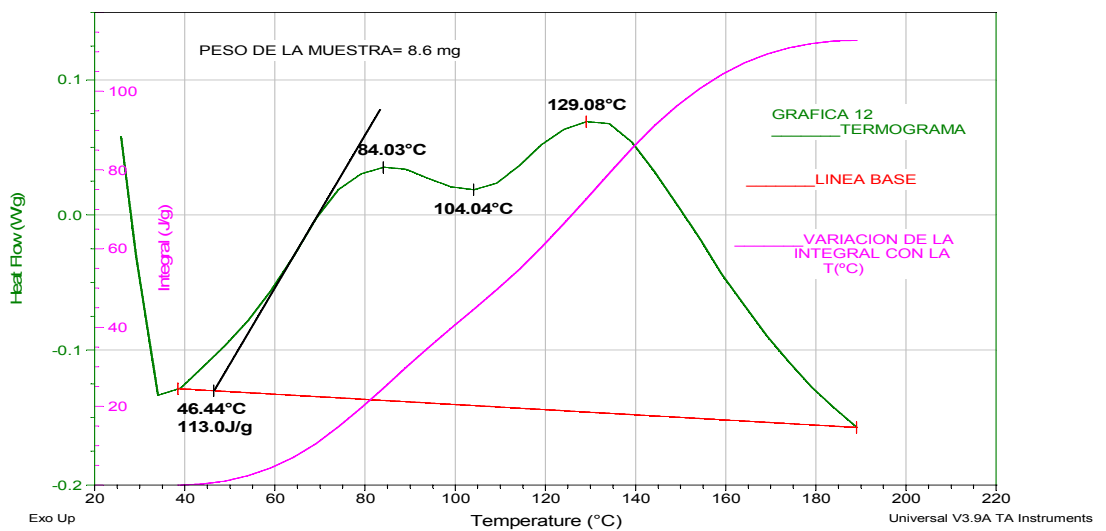


## GRÁFICA 12

Sample: grafica 12  
 Size: 8.6000 mg  
 Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica12.001  
 Operator: G.A:M  
 Run Date: 06-Mar-05 13:06  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

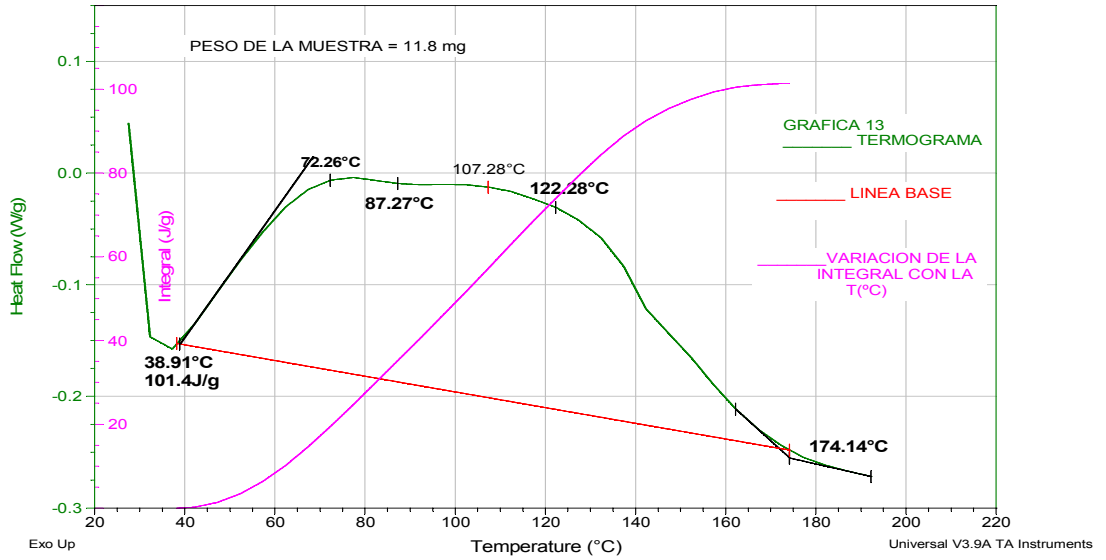


### GRÁFICA 13

Sample: grafica 13  
 Size: 11.8000 mg  
 Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica13.001  
 Operator: G.A:M  
 Run Date: 06-Mar-05 14:45  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

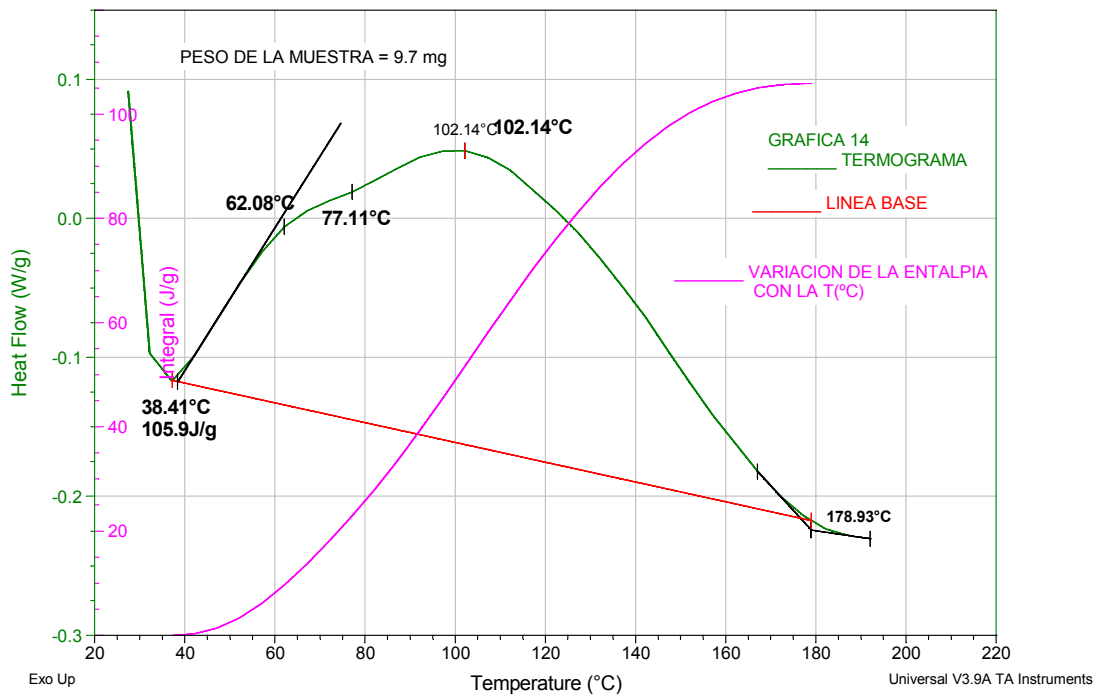


### GRÁFICA 14

Sample: grafica 14  
 Size: 9.7000 mg  
 Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica14.001  
 Operator: G.A:M  
 Run Date: 06-Mar-05 15:49  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

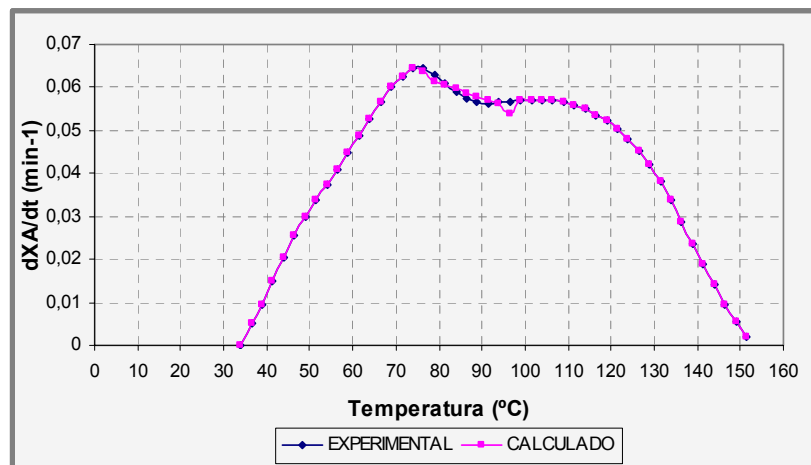
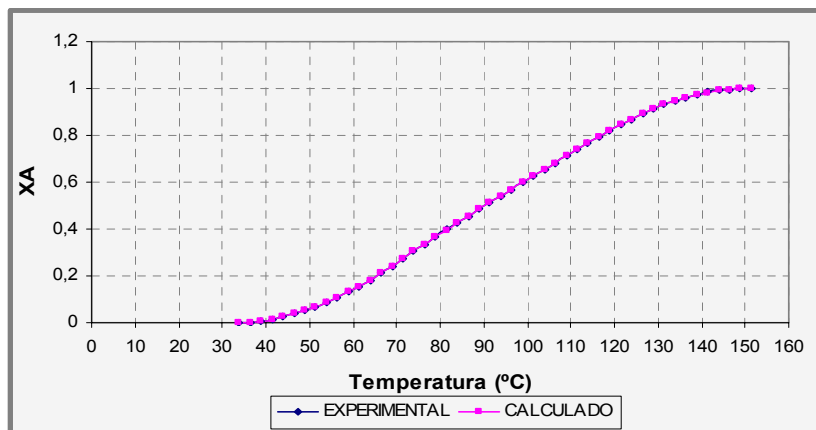
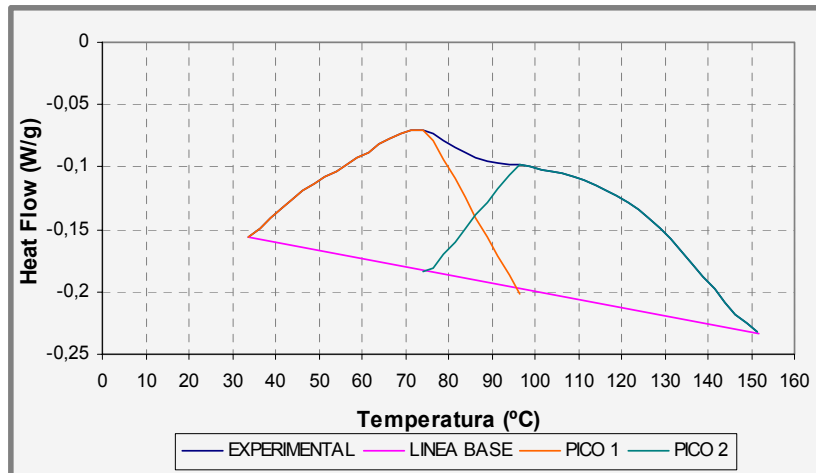




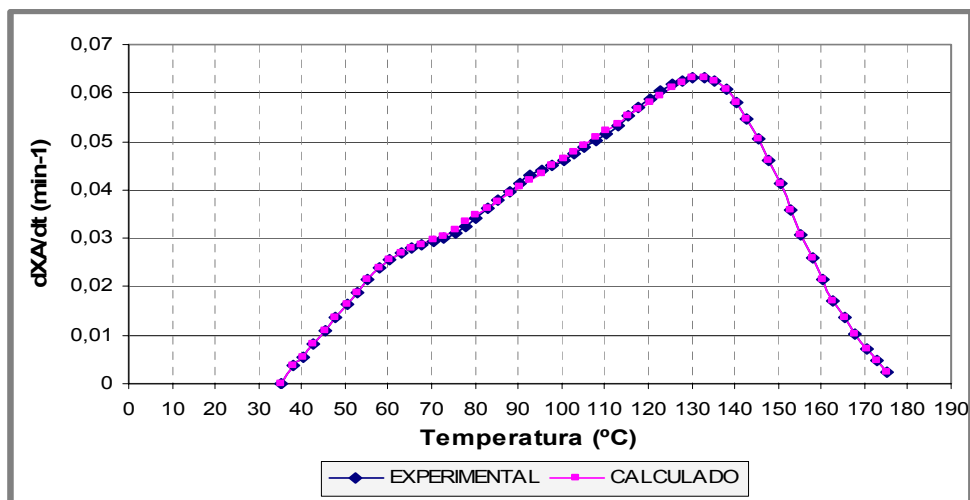
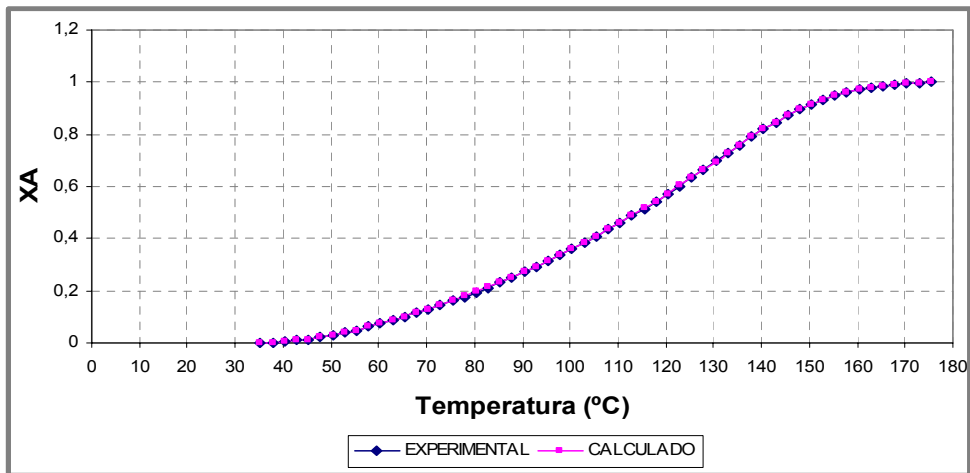
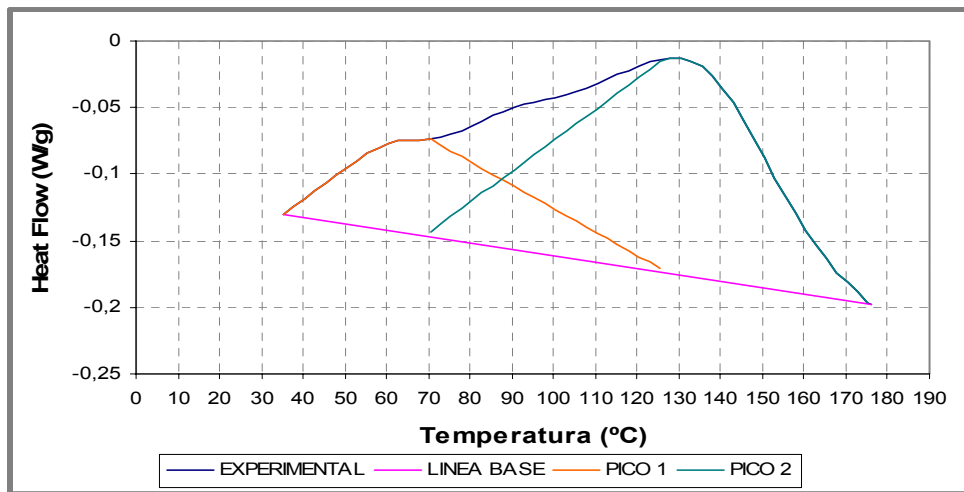
## ANEXO 2.

A continuación se presentan los gráficos correspondientes a la separación de los picos para los termogramas que presentan dos picos.

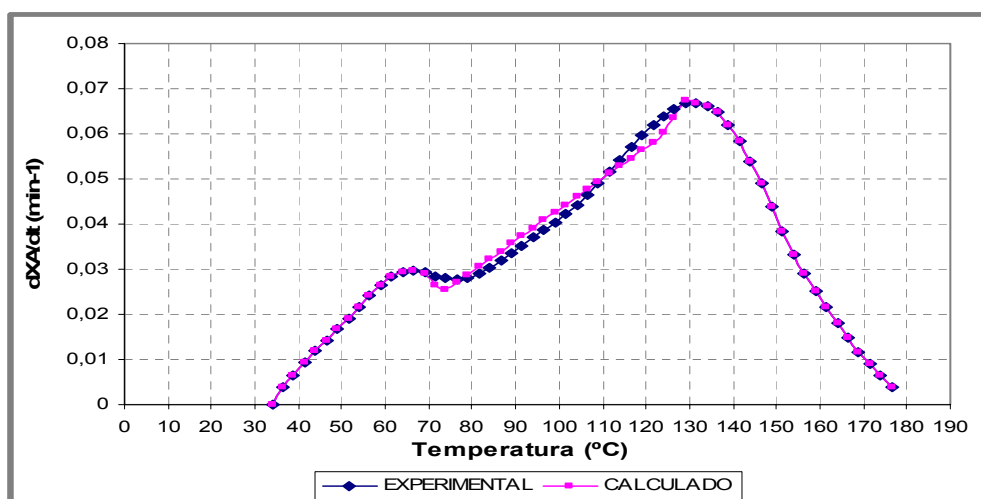
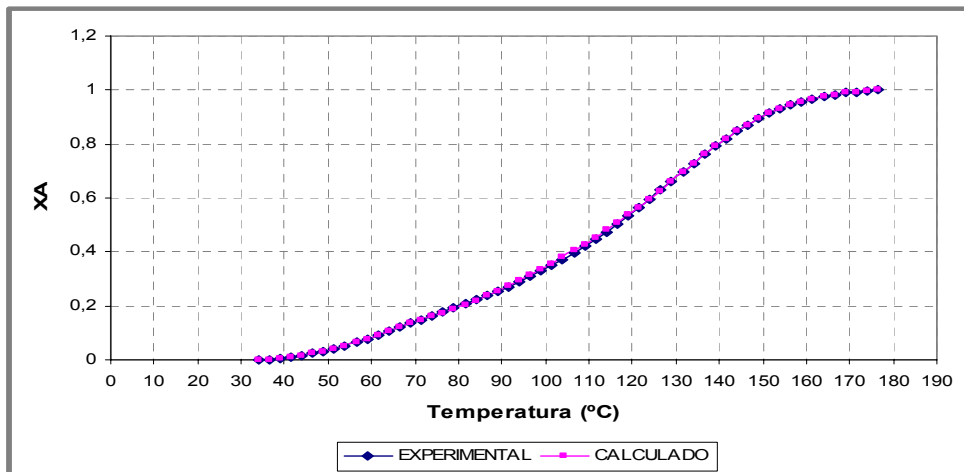
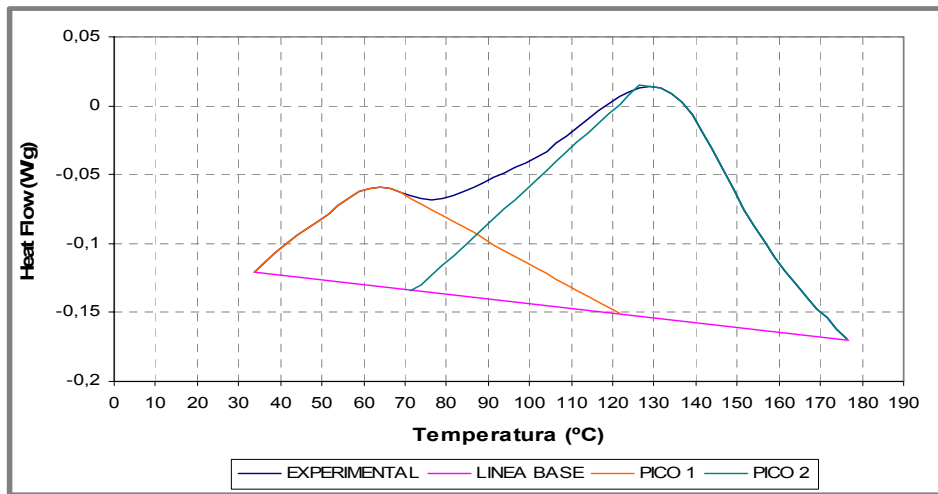
**GRÁFICA 1**



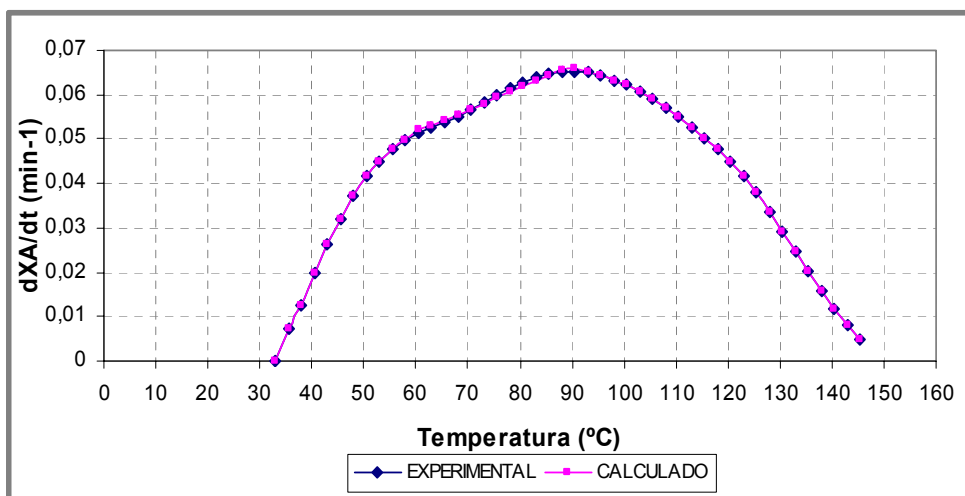
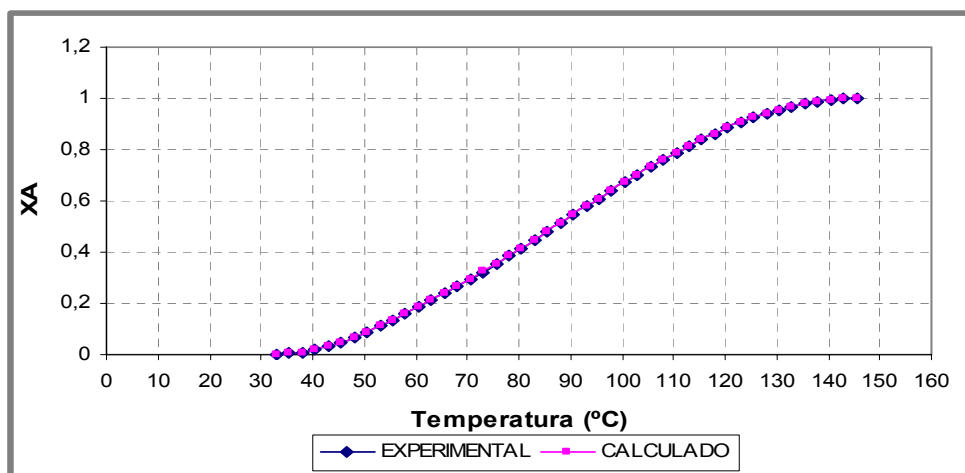
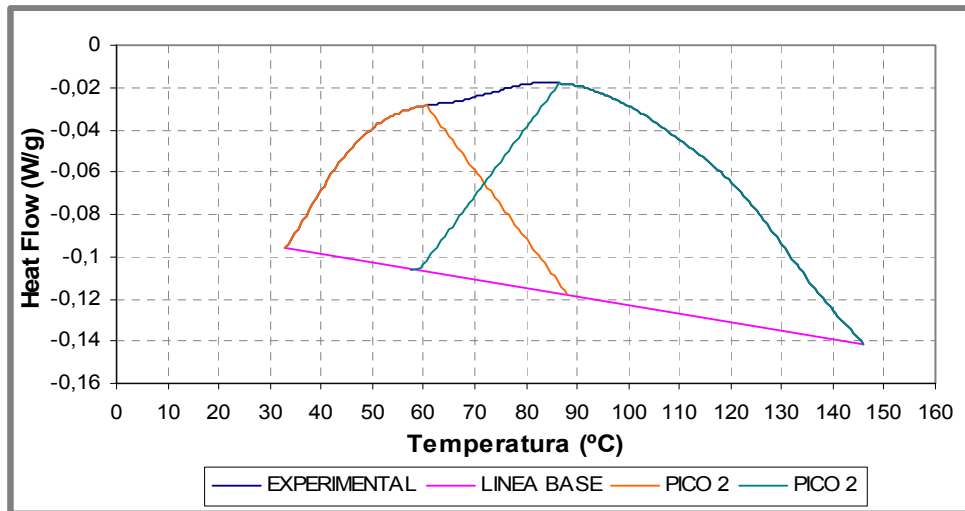
**GRÁFICA 2**



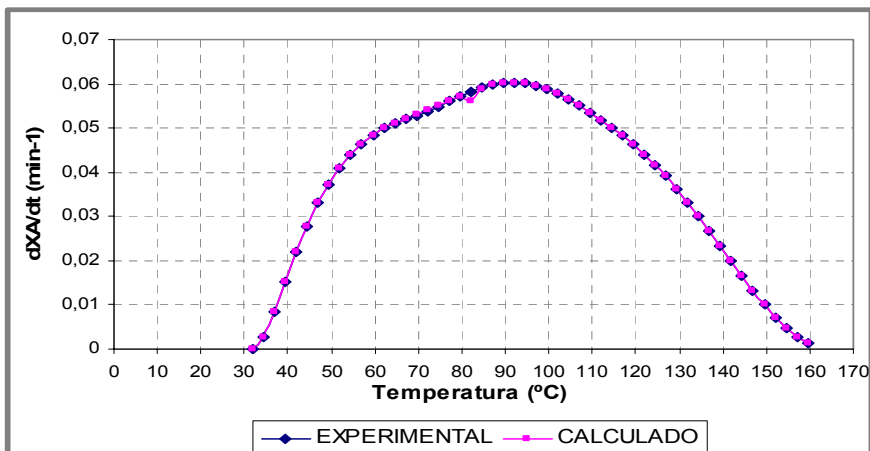
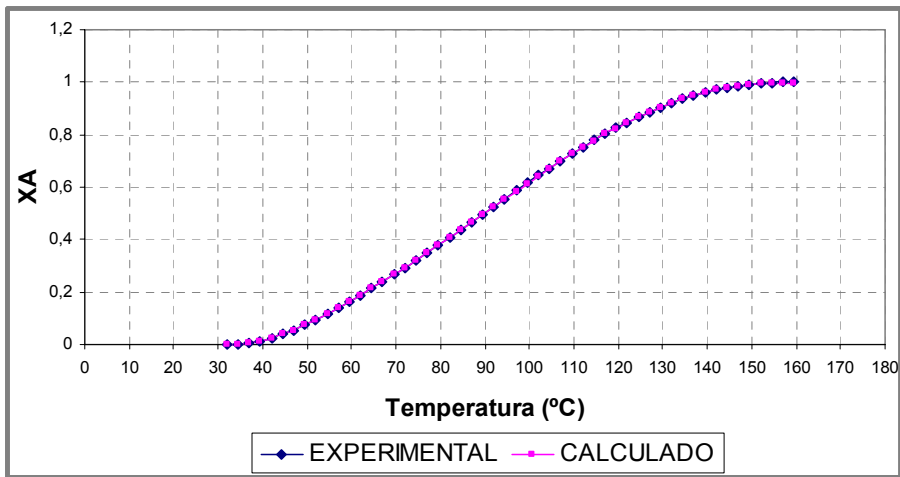
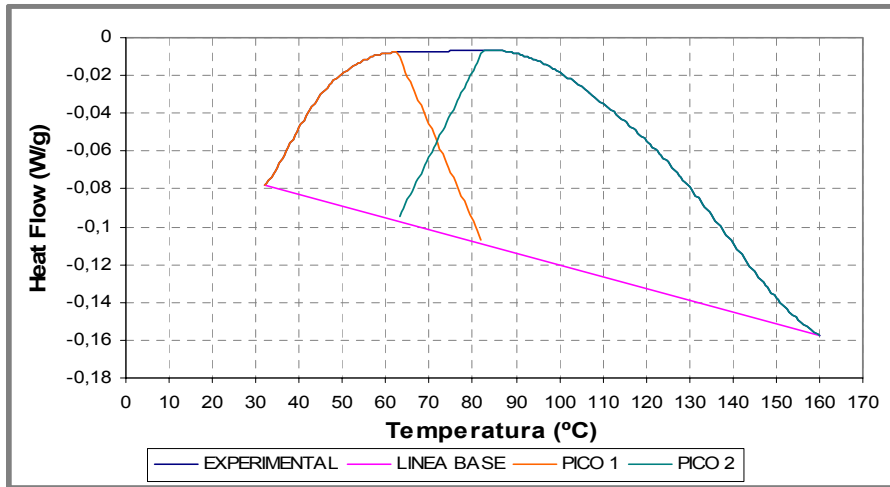
**GRÁFICA 3**



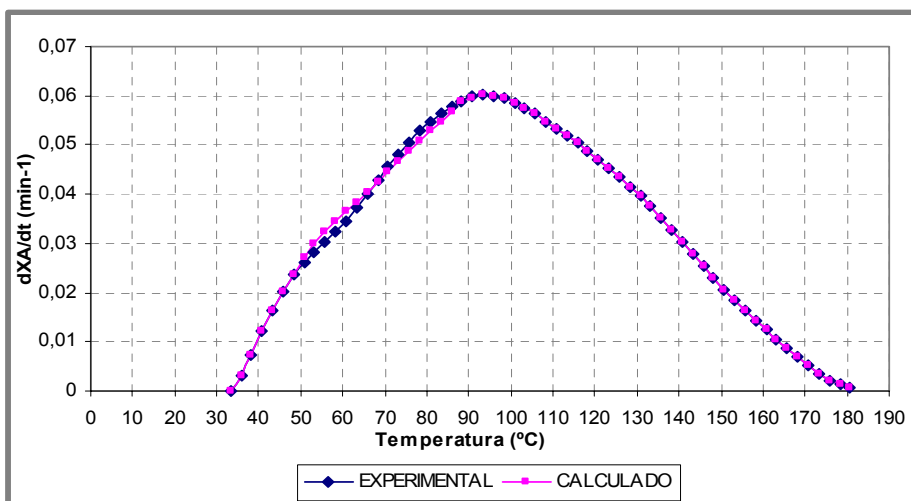
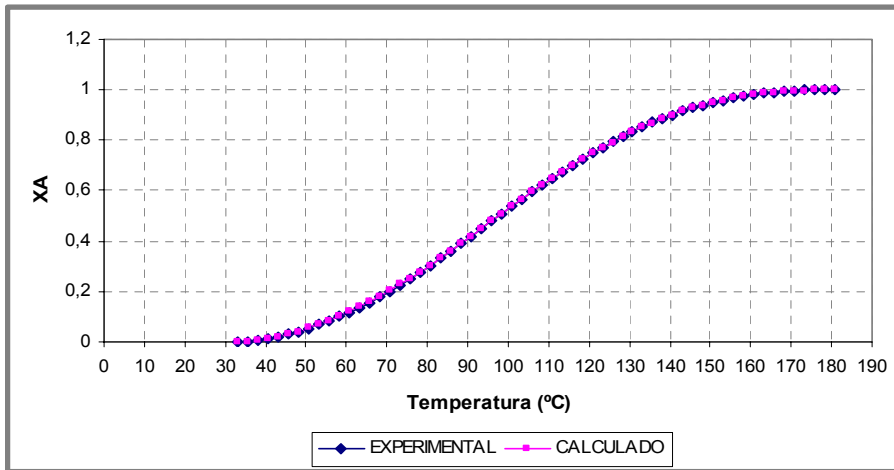
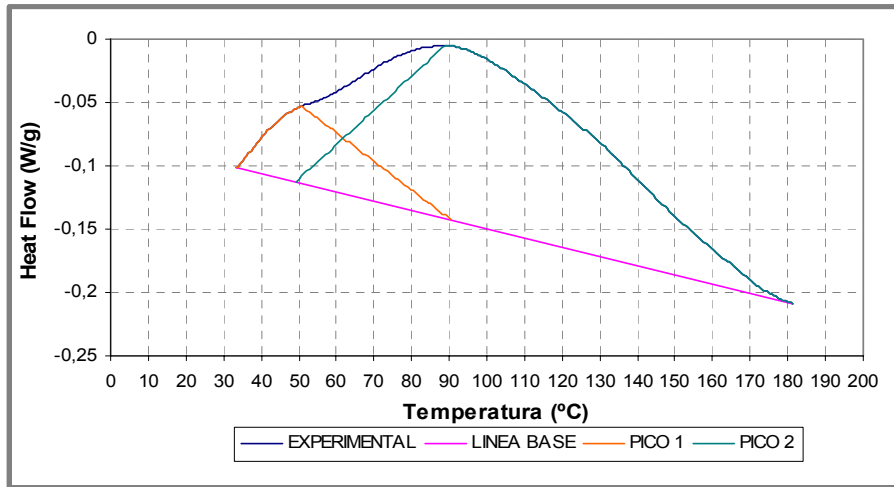
**GRÁFICA 4**



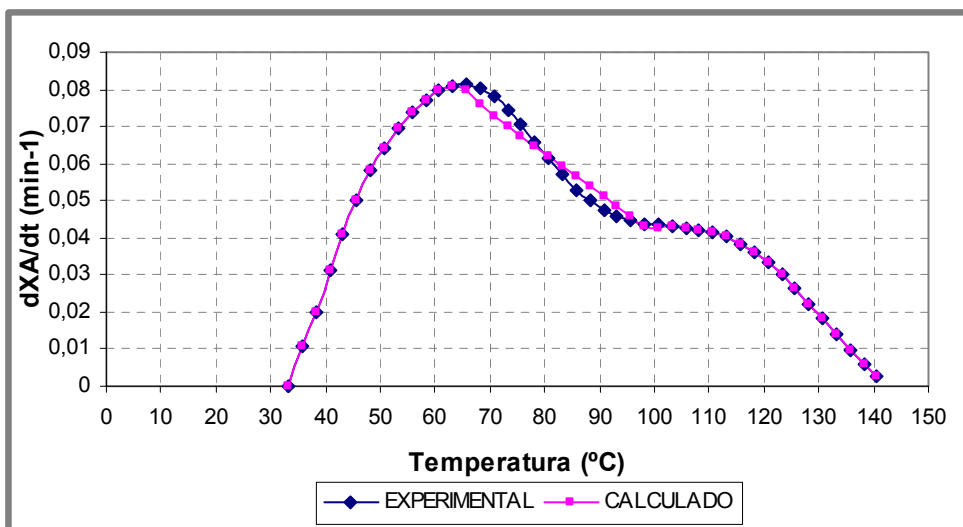
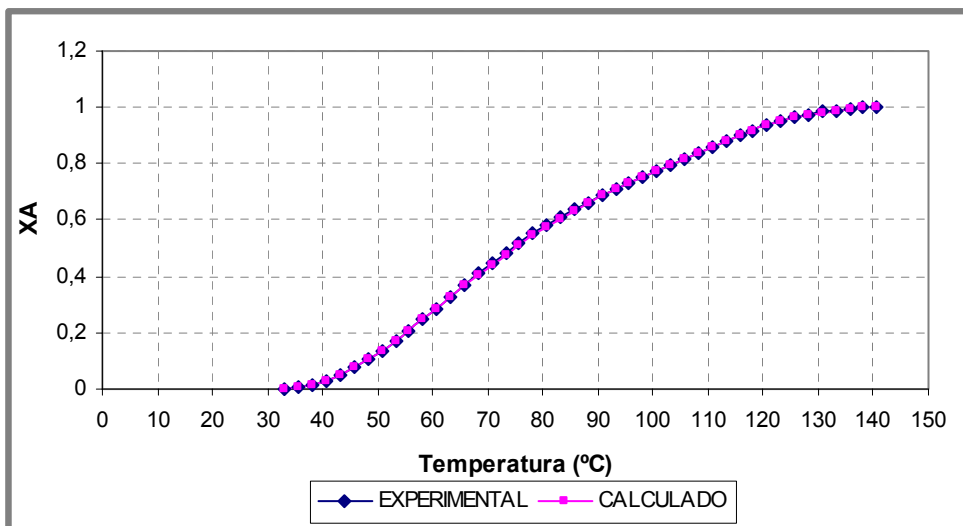
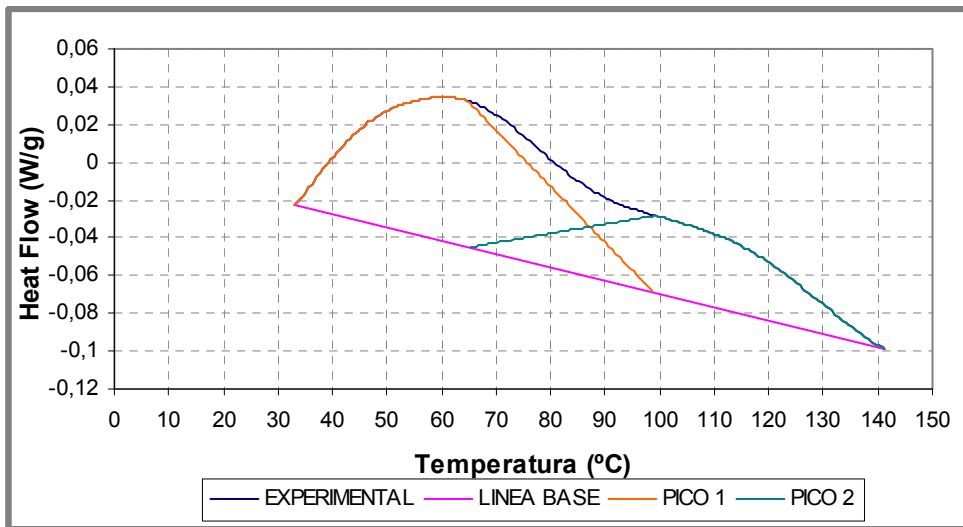
**GRÁFICA 5**



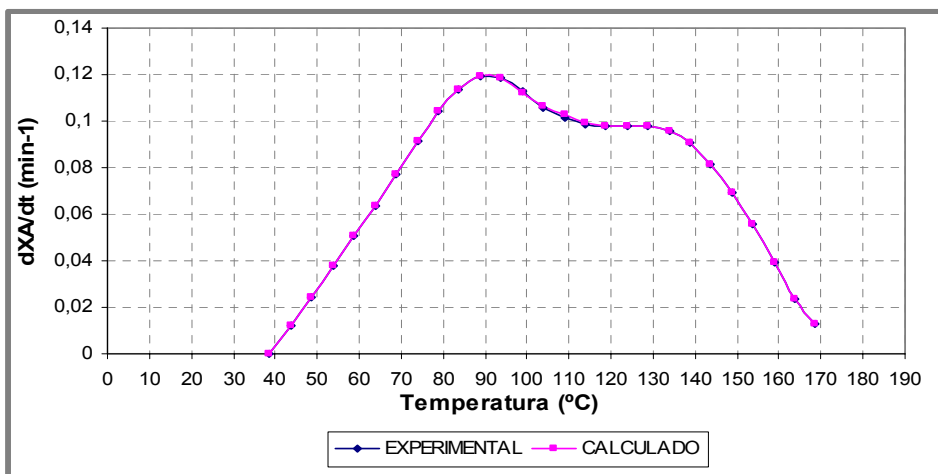
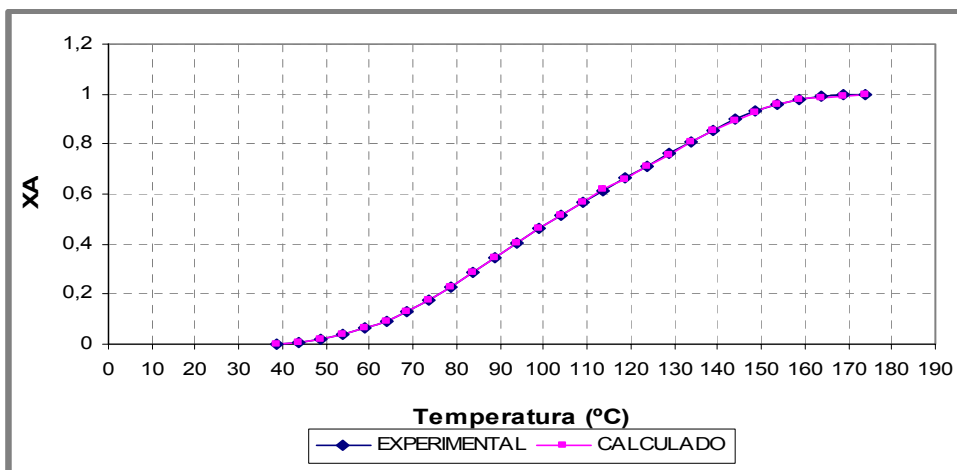
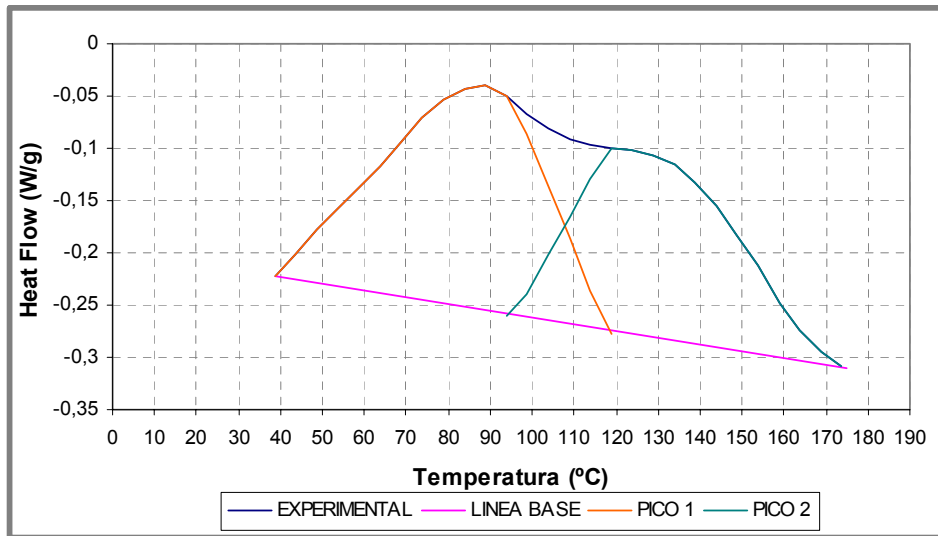
GRÁFICA 6



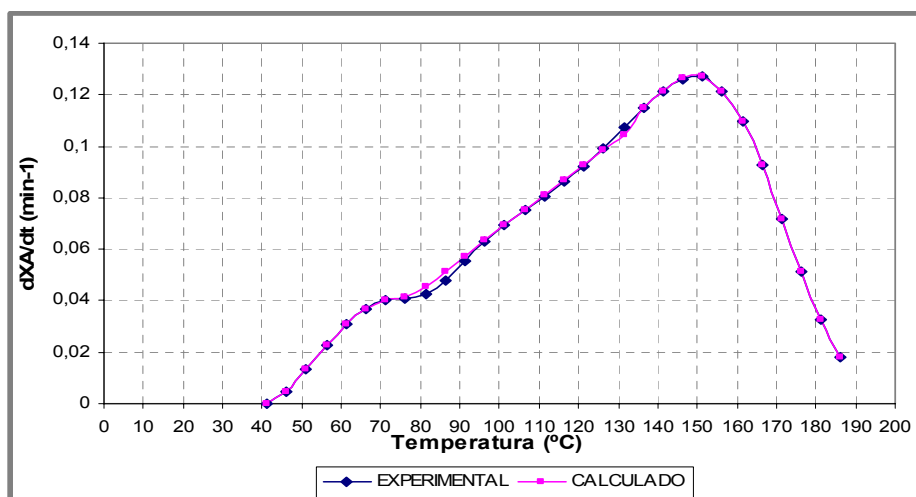
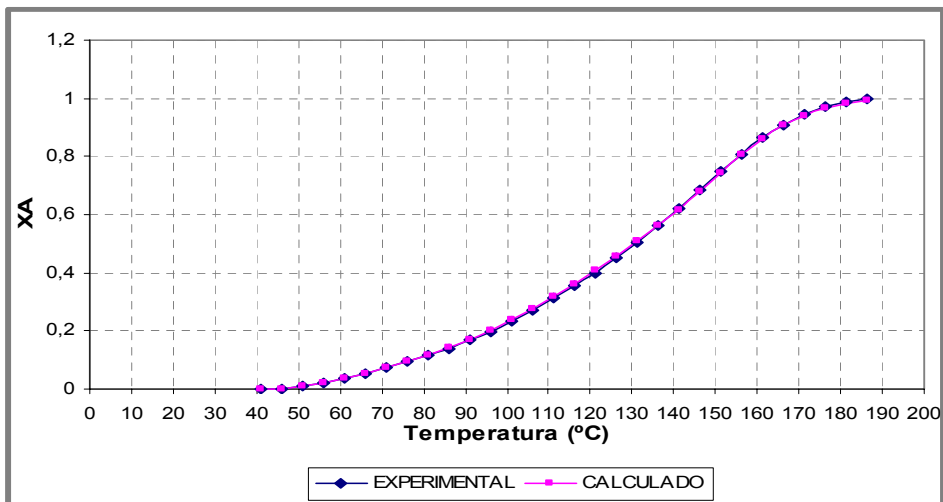
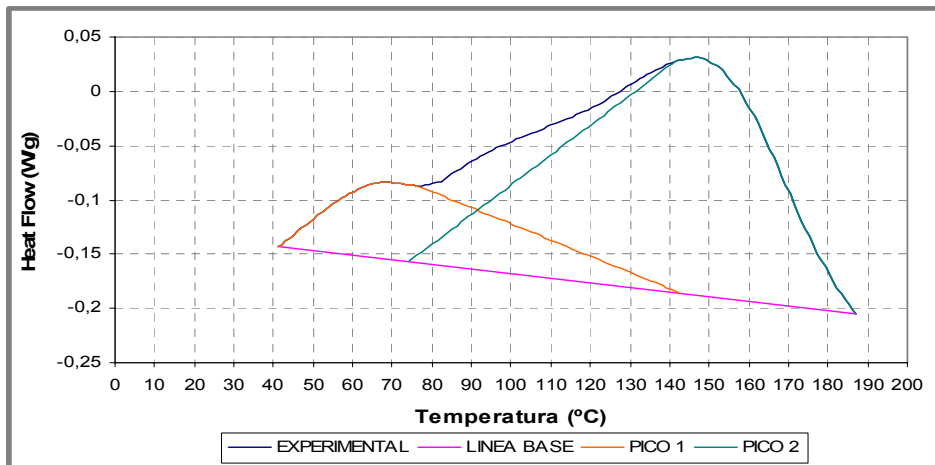
**GRÁFICA 7**



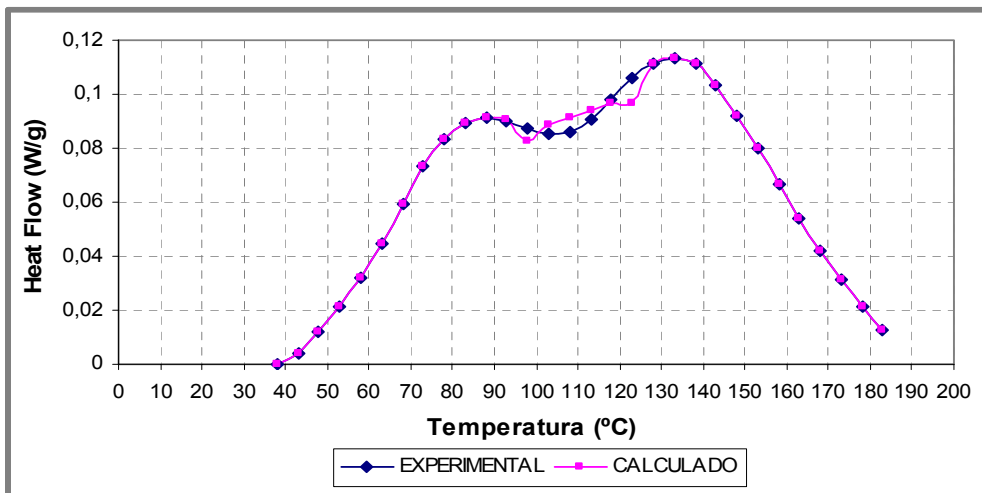
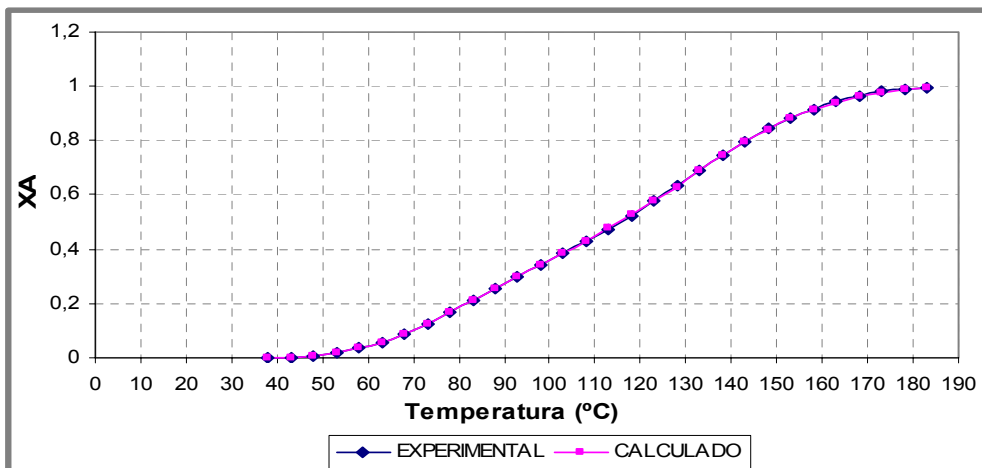
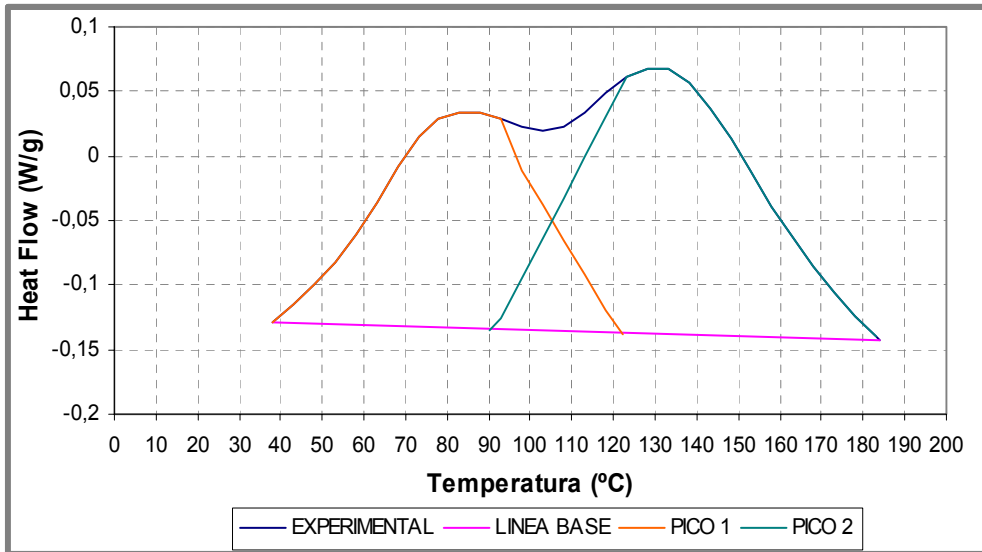
**GRAFICA 10**



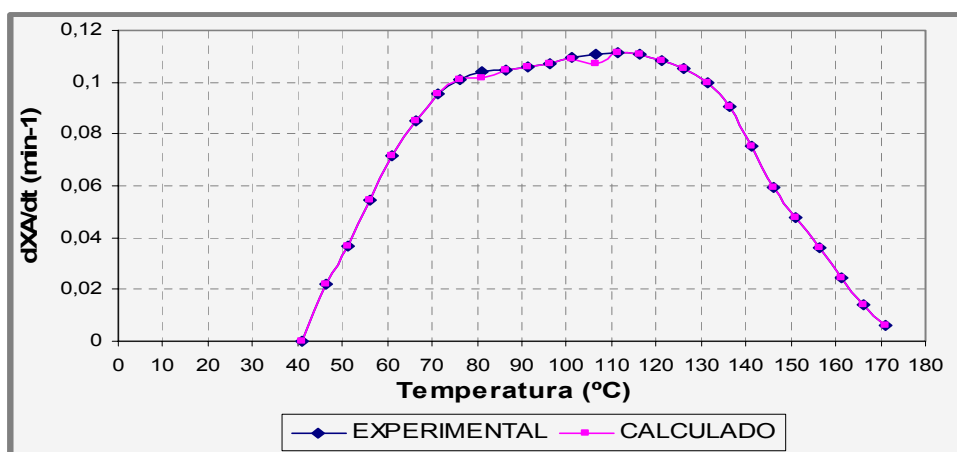
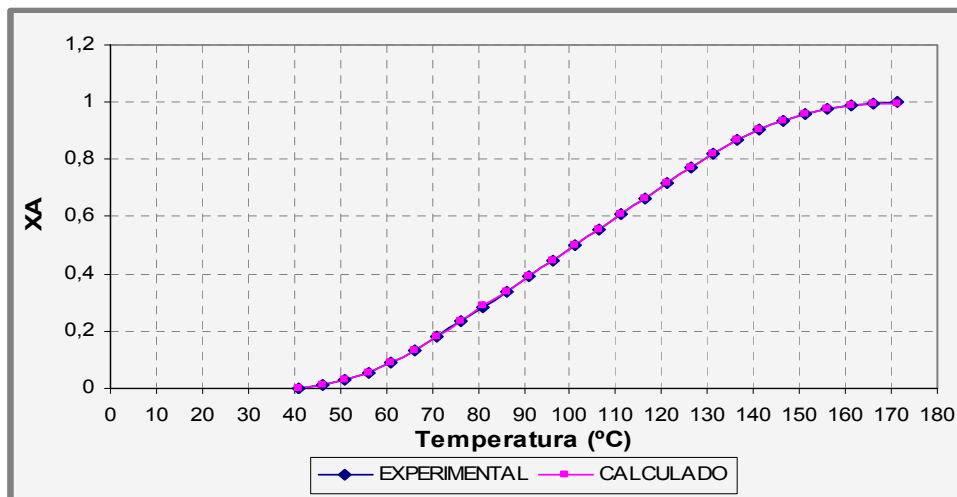
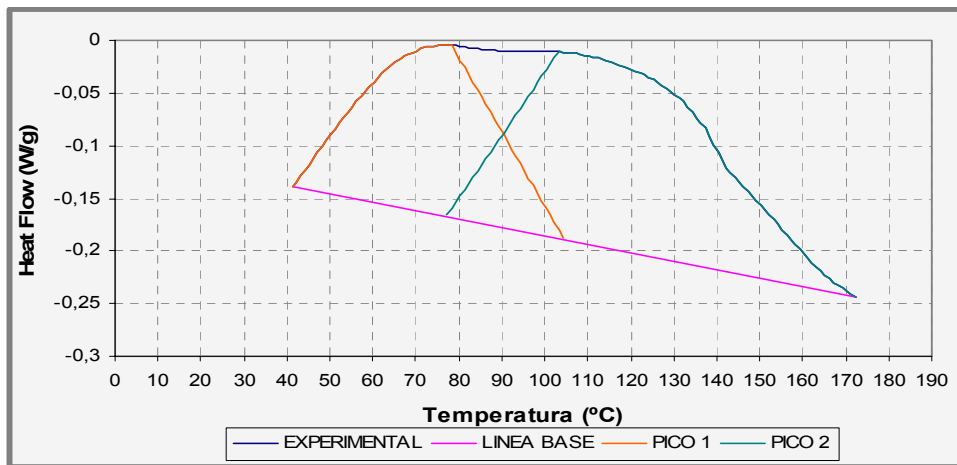
**GRÁFICA 11**



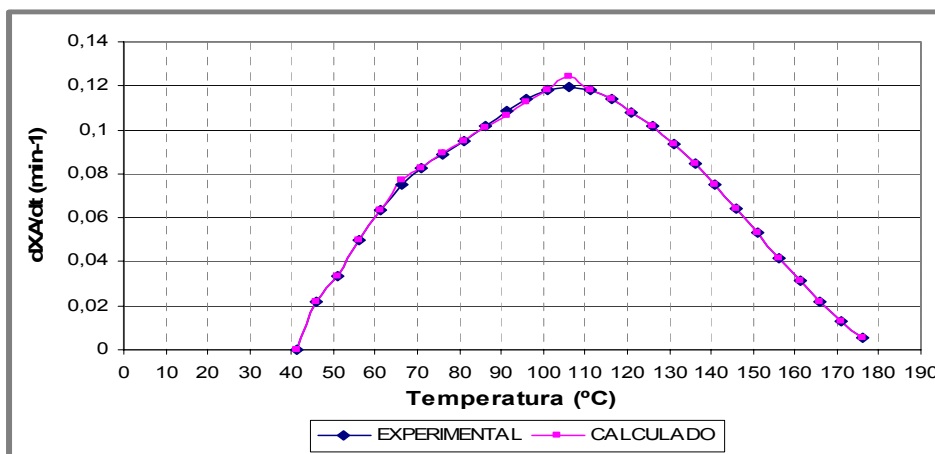
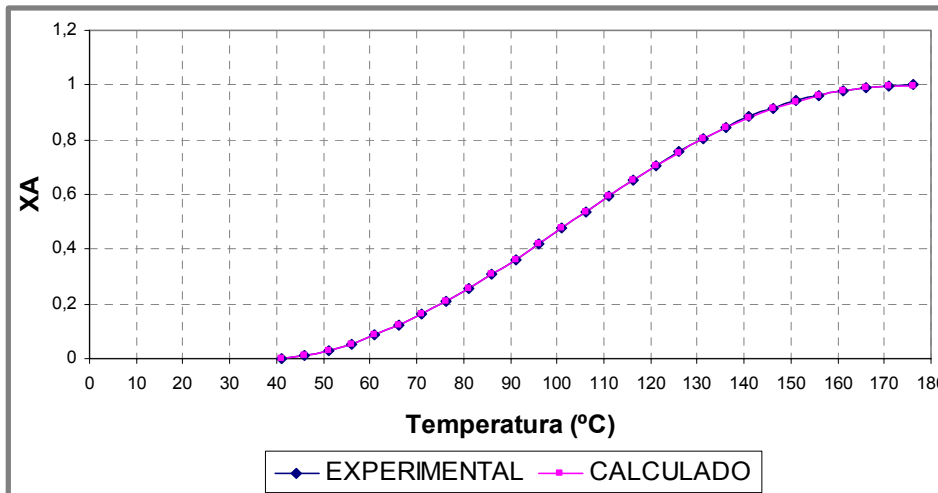
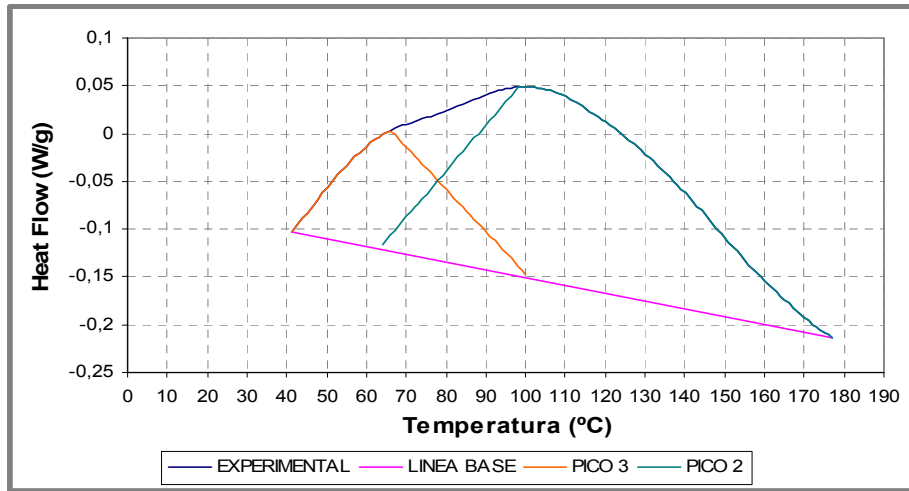
**GRÁFICA 12**



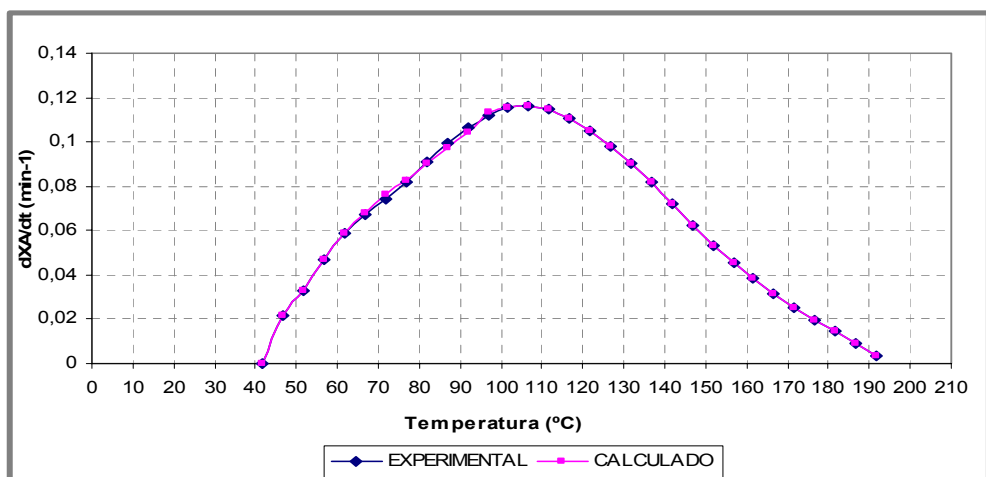
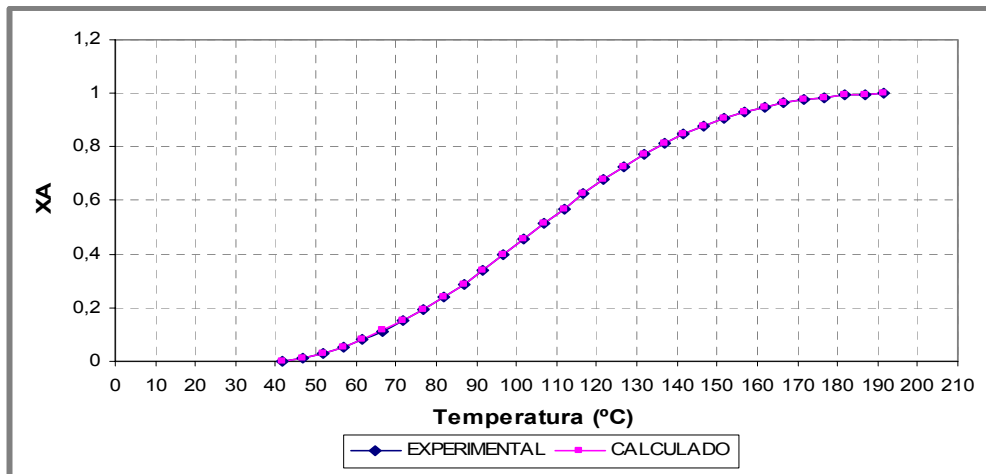
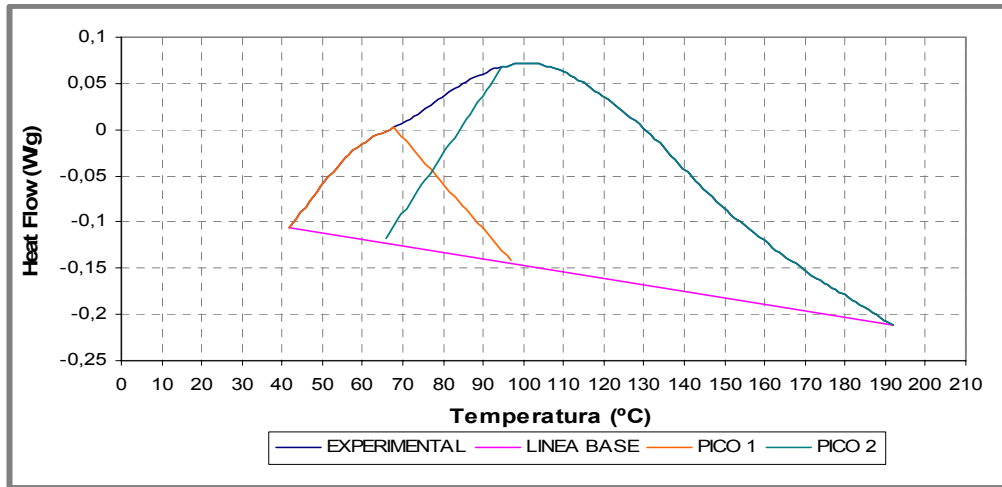
**GRÁFICA 13**



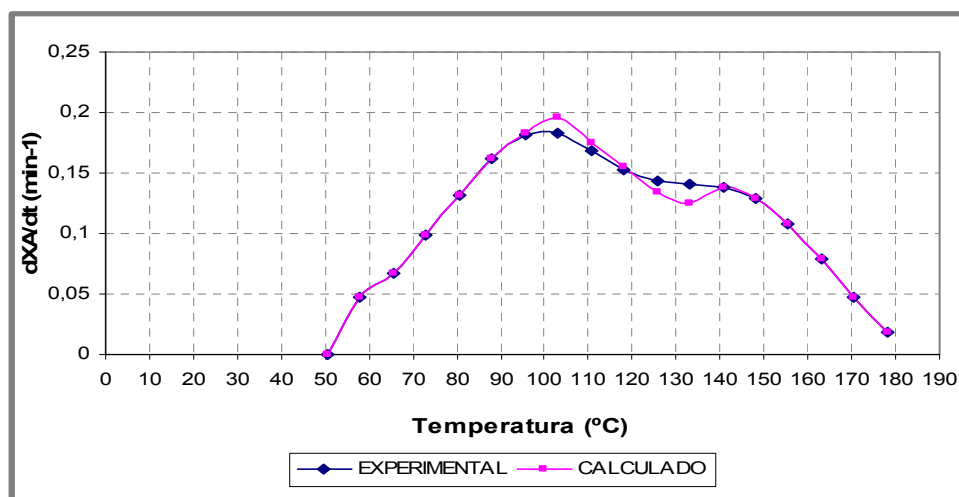
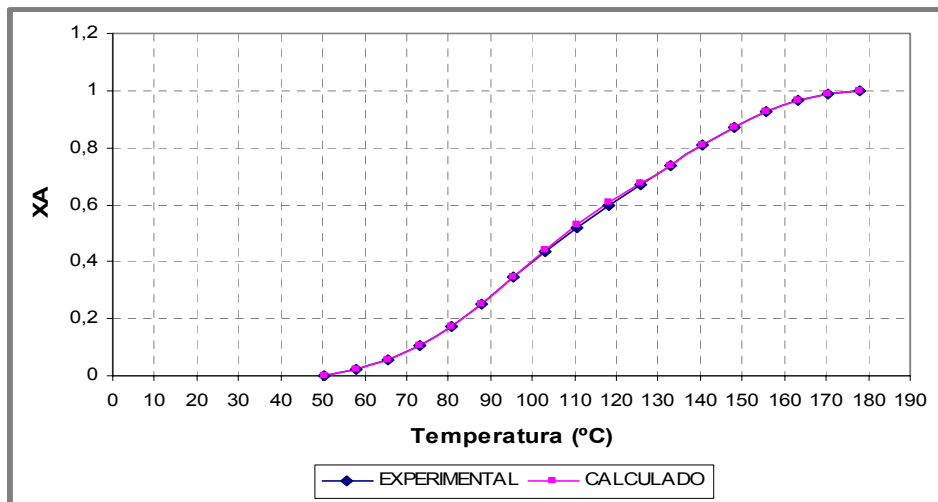
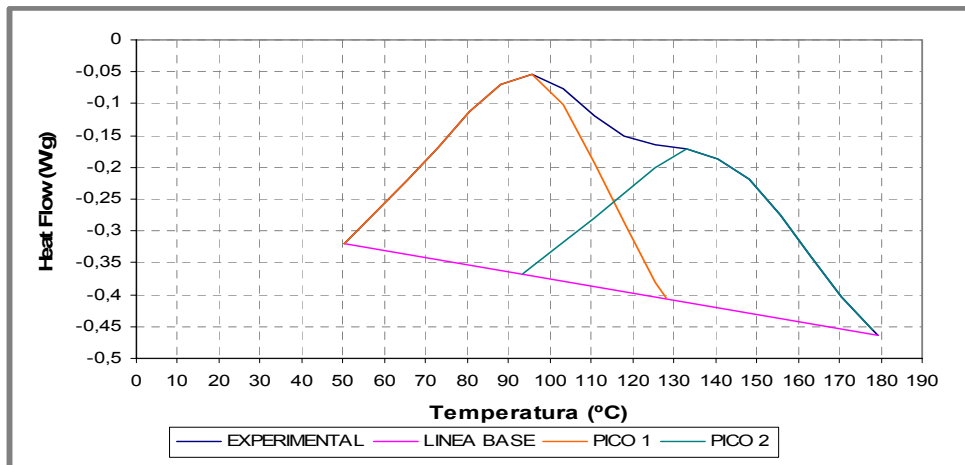
GRÁFICA 14



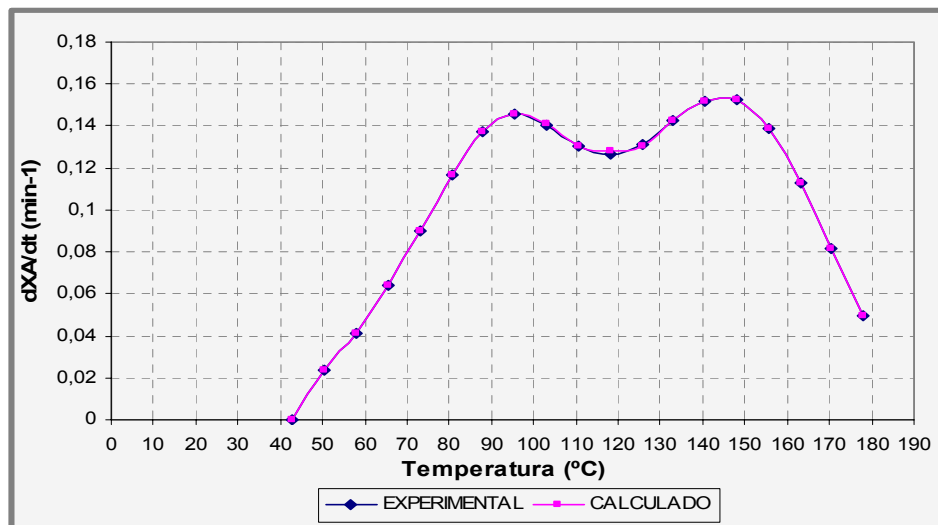
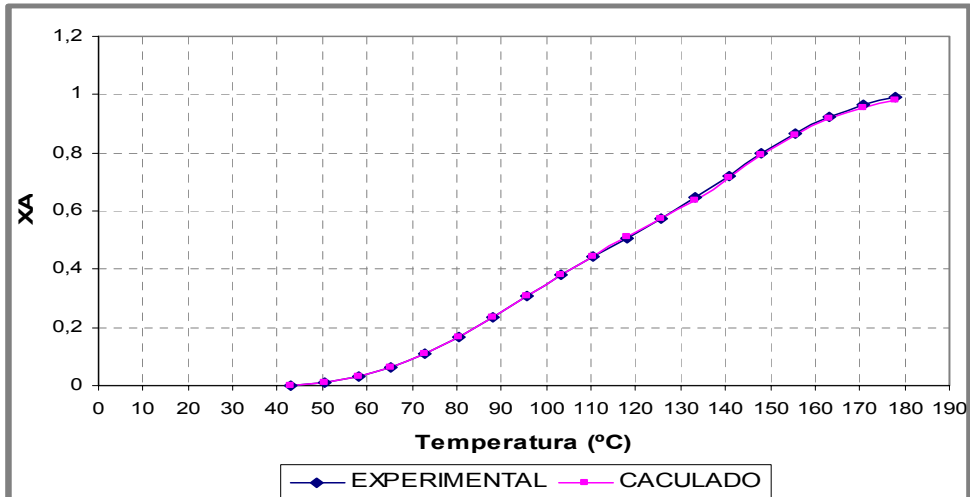
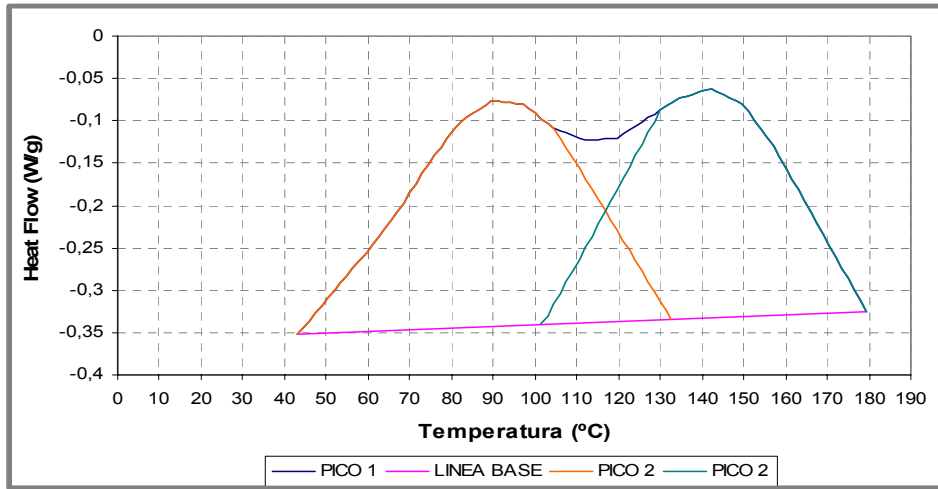
**GRÁFICA 15**



**GRÁFICA 19**



GRÁFICA 20



**GRÁFICA 21**

