

**DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE POLIURETANO
OBTENIDO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON
PENTAERITRITOL MÁS ALMIDÓN DE YUCA GLUCOXILADO, MEDIANTE
CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)**

ROBERTO CARLOS HERNÁNDEZ MURILLO

YURANNI MARÍA PÉREZ CÁCERES

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

2006

**DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE POLIURETANO
OBTENIDO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON
PENTAERITRITOL MÁS ALMIDÓN DE YUCA GLUCOXILADO, MEDIANTE
CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)**

**ROBERTO CARLOS HERNÁNDEZ MURILLO
YURANNI MARÍA PÉREZ CÁCERES**

Trabajo presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Químico

Director

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

Ingeniero Químico PhD

Codirector

JORGE ENRIQUE PULIDO

Ingeniero Químico M.Sc.

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

2006

Deseo expresar mi agradecimiento a Dios en primer lugar por brindarme la oportunidad de culminar este sueño con mucha satisfacción.

A mis padres que me dieron su apoyo para seguir hasta el final.

Y aquellas personas que fueron una voz de aliento en los momentos difíciles.

Roberto

Dedico este triunfo a Dios, a mi madre, familiares y amigos que siempre me han apoyado en cada una de las etapas y proyectos de mi vida.

Yuranni

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

INGENIERO QUIMICO. PhD. ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA director de este proyecto y docente Universidad Industrial de Santander.

INGENIERO QUIMICO. M.Sc. JORGE ENRIQUE PULIDO codirector de este proyecto y director del grupo de investigación en polímeros UIS.

Luis Eduardo Carreño, Wilson Eduardo Carreño, Guillermo Acero, auxiliares de la Escuela de Ingeniería Química.

Luis Enrique Fuentes y Manuel Fernando Valero, Ingenieros Químicos y estudiantes de doctorado UIS.

A quienes nos antecedieron en el Grupo de Investigación en Polímeros UIS.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería Química, al grupo de investigación en polímeros y a todos aquellos que de una u otra forma colaboraron o hicieron parte de este trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1 MARCO TEÓRICO	2
1.1 ACEITE DE HIGUERILLA ^(1, 2)	2
1.2 POLIOLES ⁽³⁾	2
1.3 ALMIDÓN DE YUCA ⁽⁴⁾	3
1.3.1 Reacción de glucoxilación. ⁽⁵⁾	3
1.4 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN ^(6, 7, 8)	4
1.5 ISOCIANATOS ^(9, 10)	5
1.6 POLIURETANOS ^(11, 12)	5
1.6.1 Elastómeros de poliuretano. ^(13, 14)	6
1.7 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC) ^(15,18)	6
1.7.1 Funcionamiento del equipo DSC (Q10).	7
2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	8
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	8
2.1.1 Reactivos de síntesis.	8
2.1.2 Reactivos de análisis.	9
2.1.3 Equipos.	9
2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	10
2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	11
2.3.1 Preparación de poliol 1.	11
2.3.2 Preparación del glucósido.	11
2.3.3 Preparación de poliol glucósido.	11
2.3.4 Medición del índice de hidroxilo.	12
2.3.5 Obtención de termogramas en el DSC.	12
2.3.5.1 Montaje de la reacción en el DSC	12
2.3.6 Análisis de los termogramas.	14
2.3.6.1 Algoritmo para la determinación de los parámetros cinéticos	14
2.3.6.2 Modelo cinético	14

3	ANÁLISIS DE RESULTADOS	18
3.1	PARÁMETROS CINÉTICOS	18
3.1.1	Parámetros cinéticos para experimentos del 1 al 9	19
3.1.2	Parámetros cinéticos para experimentos del 10 al 18	20
3.1.3	Parámetros cinéticos para experimentos del 19 al 27	21
3.2	MODELO CINÉTICO PROPUESTO	22
3.2.1	Parámetros cinéticos para experimentos del 1 al 9	22
3.2.2	Parámetros cinéticos para experimentos del 10 al 18	23
3.2.3	Parámetros cinéticos para experimentos del 19 al 27	24
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	26
5	BIBLIOGRAFÍA	28

ANEXOS

LISTAS DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1 Gramos de poliol calculados según la relación NCO/OH	12
Tabla 2.2 Condiciones de reacción	13
Tabla 2.3 Nomenclatura y condiciones de reacción de los experimentos	13
Tabla 3.1 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador	18
Tabla 3.2 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador	19
Tabla 3.3 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador	20
Tabla 3.4 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador	21
Tabla 3.5 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador	22
Tabla 3.6 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador	23
Tabla 3.7 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador	24

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico	2
Figura 1.2 Derivados de la reacción de glucoxilación	3
Figura 1.3 Reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol	4
Figura 1.4 Reacción de transesterificación del éster de pentaeritritol con glicé-glucósido	4
Figura 1.5 Estructura molecular de la isoforona diisocianato (IPDI)	5
Figura 1.6 Reacción de formación de poliuretano	5
Figura 1.7 Celda DSC	7
Figura 2.1 Equipo DSC; Marca TA Instruments Modelo Q10	9
Figura 2.2 Diagrama de la metodología experimental	10
Figura 2.3 Cápsulas herméticas para el montaje de la reacción	13
Figura 2.4 Análisis del termograma en el DSC	14
Figura 2.5 Información obtenida a partir de los termogramas en el DSC	15
Figura 3.1 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético 1	19
Figura 3.2 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético 2	20
Figura 3.3 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético 3	21
Figura 3.4 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético propuesto 1	23
Figura 3.5 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético propuesto 2	24
Figura 3.6 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético propuesto 3	25

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. PREPARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR TRANESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON PENTAERITRITOL (POLIOLES DENOMINADOS “PENTA”)	32
ANEXO B. ÍNDICE DE HIDROXILO: SEGÚN NORMA ASTM D 1957-86	34
ANEXO C. FÓRMULAS PARA CALCULAR LA CANTIDAD DE ISOCIANATO A REACCIONAR CON EL POLIOL PARA FORMAR EL POLIURETANO	36
ANEXO D. TERMOGRAMAS OBTENIDOS EN EL LABORATORIO	37
ANEXO E. DEDUCCIÓN DEL MODELO CINÉTICO	51

RESUMEN

TITULO

DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN DE POLIURETANO OBTENIDO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON PENTAERITRITOL MÁS ALMIDÓN DE YUCA, MEDIANTE CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)*.

AUTOR(ES)

ROBERTO CARLOS HERNÁNDEZ MURILLO
YURANNI MARÍA PÉREZ CÁCERES**

PALABRAS CLAVE

Poliuretano, cinética, calorimetría de barrido diferencial (DSC), polioliol, isocianato.

CONTENIDO

La reacción entre el aceite de higuera modifico con pentaeritritol más almidón de yuca glucosilado e isoforona diisocianato (IPDI) con dibutil dilaureato como catalizador (DBTDL) 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, 0.02 y 0.03 %p/p) y relación de reactivos NCO/OH (0.70, 0.85, 1.00).

Mediante el software del DSC se logró extraer información de los termogramas. Posteriormente se desarrolló un algoritmo cinético con el cual se encontraron los parámetros cinéticos (energía de activación, factor pre-exponencial y los órdenes de reacción).

Se realizaron 27 experimentos, los cuales fueron agrupados según la concentración de catalizador en tres conjuntos y así obtener un modelo cinético para cada conjunto.

En general se determinó que la cinética de formación de poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera modifico con pentaeritritol más almidón de yuca glucosilado es de orden uno y que la velocidad de reacción respecto a los grupos NCO no depende significativamente de la concentración inicial de los reactivos ni de la velocidad de calentamiento.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías físico-químicas, Escuela de Ingeniería Química, Director: RAMÍREZ, Álvaro. Ingeniero Químico, Ph.D.

ABSTRAC

TITLE

DETERMINATION KINETIC OF THE POLYURETHANE REACTION FROM CASTOR OIL MODIFIED WHIT PENTAERYTHRITOL MORE STARCH GLYCOSYLATED, BY MEANS OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC).*

AUTHORS

ROBERTO CARLOS HERNÁNDEZ MURILLO
YURANNI MARÍA PÉREZ CÁCERES**

KEYWORDS:

Polyurethane, kinetic, differential scanning calorimetry (DSC), polioli, isocyanate.

CONTAINED

Reaction between castor oil with pentaerythritol more starch of yucca glycosylated 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, 0.02 and 0.03 %p/p) and ratio NCO/OH (0.70, 0.85 and 1.00).

By means of DSC's software was got information from thermographs. Afterward was developed a kinetic algorithm which was found the kinetic parameters (of activation energy, frequency factor and reaction order).

It was made 27 experiments, which were classified according to the concentration of catalyst in 3 groups so to get a kinetic model for each group.

In general was determined that Kinetics of polyurethane formation is the order one and formation velocity with respect to the groups NCO are non-depended of the initial concentration of the reactive and are non-depended heating rate too.

* Work of Degree.

** Faculty of Physical-Chemistry Engineerings, Chemical engineering. The director: RAMÍREZ, Álvaro. Chemical Engineer, PhD.

INTRODUCCIÓN

El campo de estudio de la cinética es de gran importancia debido a que el diseño de un proceso tecnológico de reacción requiere del conocimiento de la velocidad de reacción. Para conocer la velocidad de reacción es indispensable encontrar el efecto de las variables (concentración de reactivos, concentración de catalizador, temperatura y tiempo) sobre la cinética.

Con este trabajo se pretende realizar un estudio cinético sobre la obtención de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritritol más almidón de yuca glucosilado. Este estudio se llevó a cabo utilizando la técnica termoanalítica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) con la cual se siguió el curso de la reacción midiendo el calor de reacción en modo dinámico, tomando como variables la velocidad de calentamiento (5, 10 y 15 °C /min), la concentración de catalizador (0.00, 0.02 y 0.03 % p/p) y la relación inicial de reactivos ($\text{NCO/OH} = 0.70, 0.85 \text{ y } 1.0$). Los termogramas obtenidos en el DSC se analizaron con el fin de obtener los parámetros cinéticos. Con la utilización de esta herramienta también se pretende generar una metodología experimental del equipo DSC que pueda ser de ayuda a otros trabajos que requieran su uso en el estudio cinético.

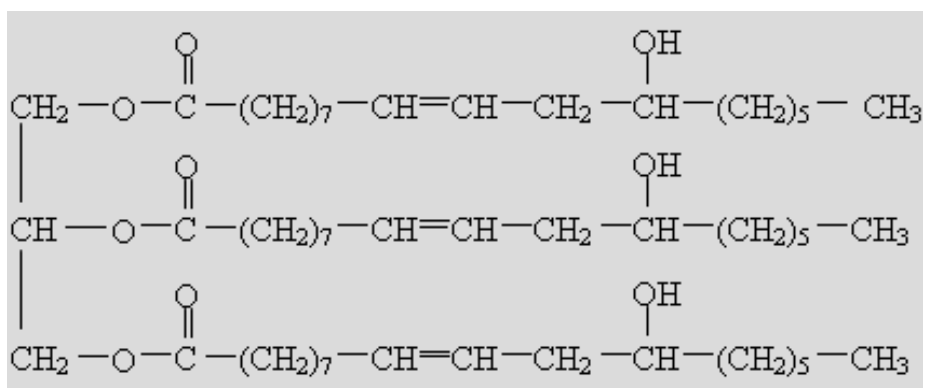
En el primer capítulo se hará una breve descripción del sistema utilizado; en el segundo capítulo se describirá la metodología experimental y por último se mostrarán los resultados con el respectivo análisis que permitirá obtener las conclusiones pertinentes.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ACEITE DE HIGUERILLA ^(1, 2)

El aceite de higuera es un triglicérido vegetal que se extrae de la semilla de la planta “*Ricinus communis*” que se puede encontrar en muchas áreas tropicales y subtropicales, por lo cual algunas veces se llama aceite de ricino. Es uno de los pocos glicéridos naturales casi puros, ya que el 90% aproximadamente corresponde al ácido ricinoléico (ricinoleína) el cual contiene un doble enlace en la posición 9,10 y un grupo hidroxilo en el carbono número 12. Se encuentra presente en el aceite en un mayor porcentaje (aproximadamente 70%) en forma de triglicérido y el restante en forma de diglicéridos y monoglicéridos.

Figura 1.1 Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico



1.2 POLIOLES ⁽³⁾

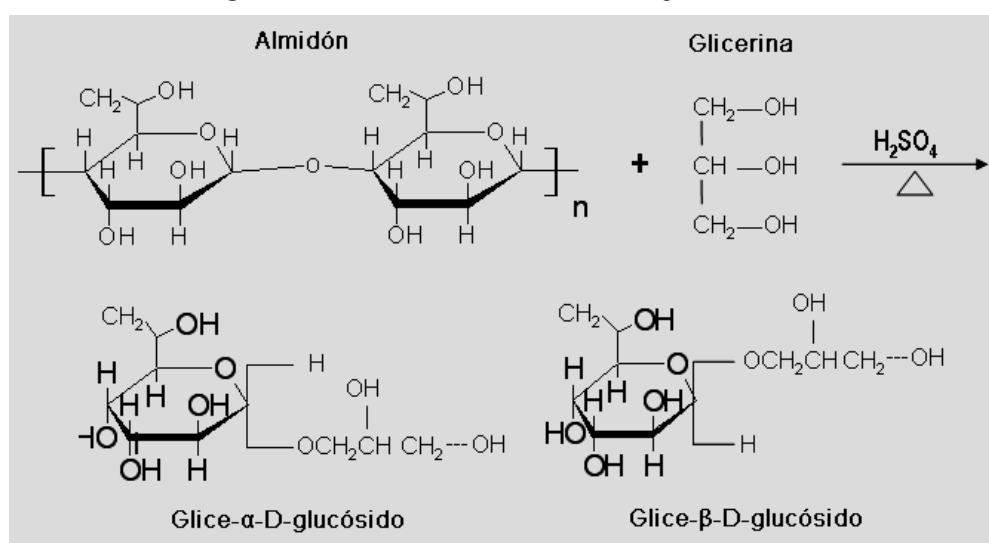
Los polioles son compuestos estables que se caracterizan por tener en su estructura tres o más grupos hidroxilo. Son compuestos no corrosivos, con elevados puntos de ebullición. Estos compuestos son materia prima importante para muchas clases de polímeros incluyendo los esteres acrílicos, resinas alquídicas, resinas epóxicas, amino resinas, poliésteres, polímeros de vinil éter y poliuretanos.

1.3 ALMIDÓN DE YUCA ⁽⁴⁾

El almidón es uno de los principales componentes de la yuca, aproximadamente el 88 %; se encuentra almacenado en gránulos de forma redonda u ovalada con una sección aplanada; es un polvo blanco, inodoro, insoluble en agua fría, alcohol y éter. Su fórmula empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde n puede variar entre 100 y 20000; se encuentra en forma de moléculas de glucosa que se unen para formar largas cadenas de almidón. Este carbohidrato sido utilizado en la producción de materiales poliméricos de mayor degradabilidad y como agente entrecruzante, dada la presencia en su estructura de una elevada concentración de grupos hidroxilo.

1.3.1 Reacción de glucoxilación. ⁽⁵⁾ Por medio de reacción de glucoxilación se divide el almidón en unidades monosacáridas. Se entiende por glucoxilación la ruptura del polisacárido. Cuando la reacción se realiza con glicerina las unidades monosacáridas que se obtienen son los isómeros Glice- α -D-glucósido y Glice- β -D-glucósido; se obtienen los isómeros Etil- α -D-glucósido y Etil- β -glucósido cuando se realiza con etilenglicol.

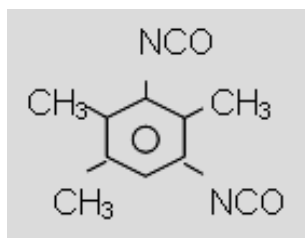
Figura 1.2 Derivados de la reacción de glucoxilación



1.5 ISOCIANATOS ^(9, 10)

Los isocianatos son compuestos cuya característica común es su elevada reactividad química frente a compuestos que disponen de hidrógenos activos. El átomo de hidrógeno se une al nitrógeno del isocianato y el remanente del compuesto del hidrógeno activo se une al carbono del isocianato.

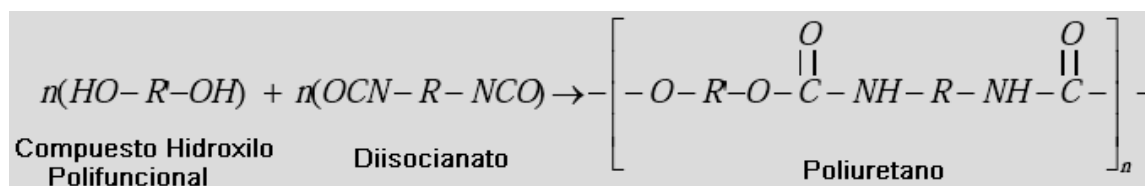
Figura 1.5 Estructura molecular de la isoforona diisocianato (IPDI)



1.6 POLIURETANOS ^(11, 12)

Los poliuretanos son polímeros formados por reacciones de poliadición por etapas, entre poliisocianatos y compuestos polihidroxílicos tales como poliéteres, poliésteres, glicoles ó polioles. Su nombre proviene del grupo uretano, característico de los ésteres del ácido carbámico. La reacción de formación de poliuretanos procede de la siguiente manera:

Figura 1.6 Reacción de formación de poliuretano



Debido a la variada funcionalidad y diversidad de grupos sustituyentes en los reactantes, se obtienen varias estructuras en los poliuretanos que les imprimen ciertas propiedades distinguiéndolos unos de otros. Gracias a estas propiedades los poliuretanos pueden emplearse en un amplio espectro de aplicaciones entre

las cuales se encuentran: espumas rígidas y flexibles, recubrimientos, pinturas y elastómeros.

1.6.1 Elastómeros de poliuretano. ^(13, 14). Fueron desarrollados en Europa cerca del año 1940, a partir de poliésteres saturados, diisocianatos y agentes entrecruzantes usados en el curado (agua, aminas o glicoles). Para su obtención, además de poliésteres se han usado poliéteres, glicoles y otros polioles de mayor peso molecular.

En general, los elastómeros de poliuretano presentan una elevada resistencia a una amplia variedad de solventes, incluyendo gasolina, hidrocarburos alifáticos, y en menor grado, hidrocarburos aromáticos; además, tienen una alta resistencia a la abrasión y a la ruptura, razón por la cual son utilizados en la elaboración de neumáticos, bandas transportadoras, sellos de válvulas, defensas de autos, maquinaria agrícola, entre otras aplicaciones.

1.7 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC) ^(15,18)

Cada vez que un material se somete a un cambio en estado físico, tal como fusión o transición de un estado cristalino a otro, o cada vez que este reacciona químicamente, se libera o absorbe calor.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica termoanalítica que mide el flujo de calor diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra del material y una referencia inerte. La prueba se realiza en un intervalo de temperatura a una velocidad determinada de calentamiento.

Figura 1.7 Celda DSC



1.7.1 Funcionamiento del equipo DSC (Q10). El instrumento DSC Q10 trabaja con un controlador y un software asociado para construir un sistema de análisis térmico. El intervalo de temperatura al que opera es de 25 °C a 550 °C sin equipo de refrigeración.

Mediante el software se realizan las siguientes funciones:

- Proporciona una interfase entre el operador y el instrumento de análisis.
- Permite realizar los experimentos y almacenar los datos experimentales.
- Ejecuta los programas de análisis de datos.
- Facilita el análisis de resultados.

2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Durante el proceso de determinación de la cinética de obtención de poliuretano, se planteó y se siguió una serie de etapas de acuerdo a los objetivos propuestos dentro de este trabajo:

- Modificación del aceite de higuera mediante reacción de transesterificación, primero, con pentaeritritol, y luego con glucósido.
- Medición del índice de hidroxilo del polirol finalmente obtenido.
- Obtención de termogramas en el equipo DSC para la reacción de formación de poliuretano entre el polirol y el diisocianato.

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

Durante todo este proceso se utilizaron una variedad de reactivos y equipos que se nombran a continuación.

2.1.1 Reactivos de síntesis.

- Aceite de Higuera grado USP: Distribuidos por Laboratorios León, Bucaramanga.
- Pentaeritritol: Marca Fisher. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Óxido de plomo: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Nitrógeno Inerte. Cryogas.
- Almidón de Yuca comercial, Yucarina, Maizena. Fabricado por DISA Ltda. Calí.
- Glicerina grado USP: Pureza del 98%. Distribuida por Laboratorios León, Bucaramanga.
- Isoforona diisocianato. Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.

2.1.2 Reactivos de análisis.

- Piridina: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Anhídrido acético: Marca Merck. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Hidróxido de Potasio: Marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Alcohol etílico absoluto Distribuido por Wacol, Bogotá.
- Agua destilada. Laboratorio de Operaciones Unitarias. Ingeniería Química. UIS.
- Alcohol n-butílico: Marca J. T. Baker.
- Fenolftaleína.
- Acido sulfúrico concentrado.
- Hidróxido de bario.

2.1.3 Equipos.

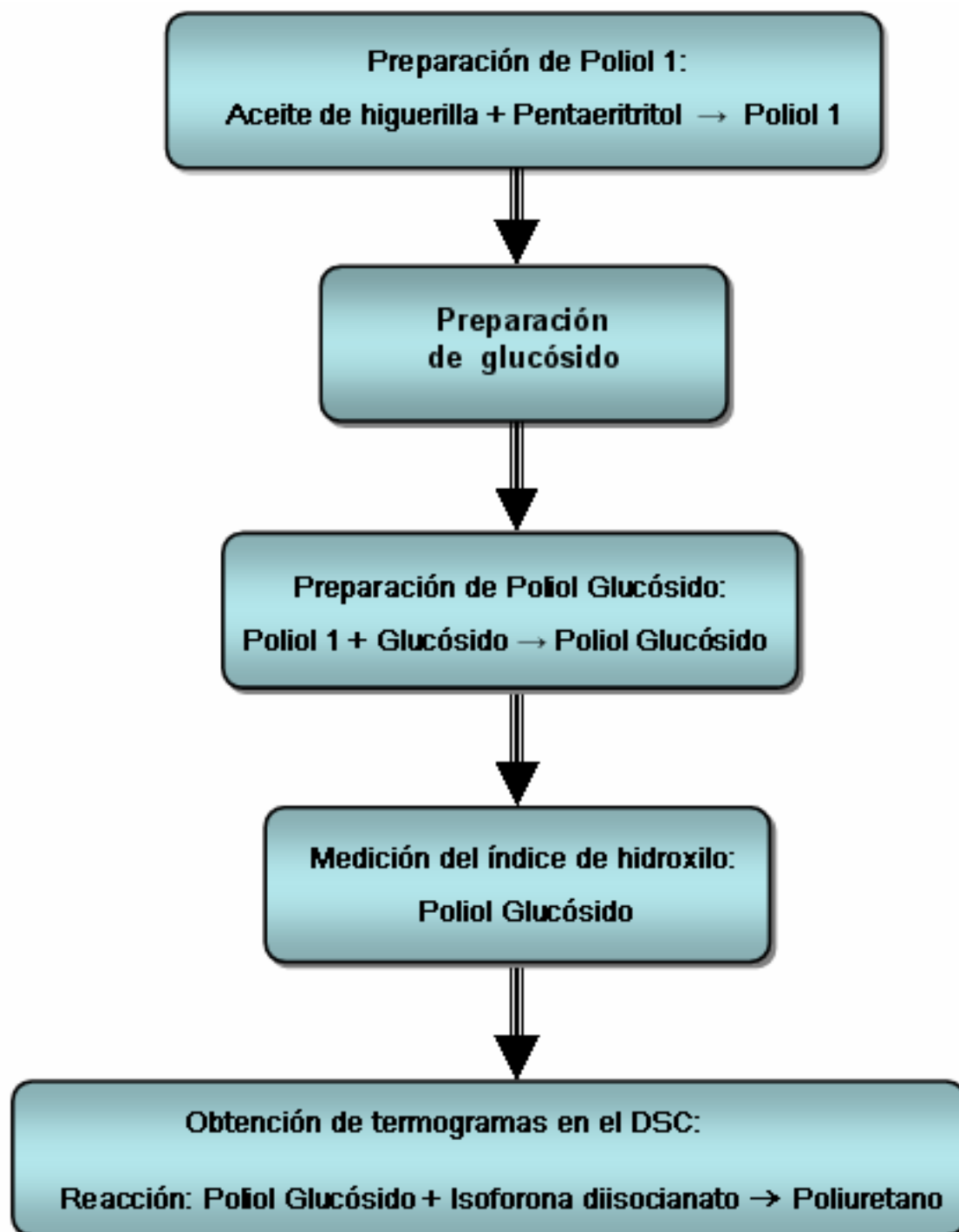
- Calorímetro (DSC): Marca TA Instruments Modelo Q10.
- Rotoevaporador. Marca Büchi. R-200.
- Balanza digital. Marca OHAUS.
- Mufla. Marca Memmert.
- Bomba de vacío: Marca Büchi. Vac V-500.

Figura 2.1 Equipo DSC; Marca TA Instruments Modelo Q10



2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 2.2 Diagrama de la metodología experimental



2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.3.1 Preparación de poliol 1. Para la obtención del poliol 1 (ANEXO A), el aceite de higuera se modificó con pentaeritritol. La síntesis se basó en el trabajo titulado “obtención y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado” ⁽¹⁶⁾ realizado dentro del grupo de investigación en polímeros de la UIS.

El poliol 1 es equivalente al poliol A-P 1 del trabajo mencionado ⁽¹⁵⁾ el cual se prepara con una relación de 10.57 g de pentaeritritol por cada 400 g de aceite de higuera, con un porcentaje de catalizador (óxido de plomo) de 0.05% p/p respecto al aceite. Las condiciones de reacción son las siguientes:

- Temperatura: 210 °C.
- Catalizador: Óxido de plomo, 0.05% p/p de aceite.
- Tiempo de reacción: 2 horas.
- Velocidad de agitación: 220 revoluciones por minuto.
- Atmósfera inerte (nitrógeno).

2.3.2 Preparación de glucósido. La preparación del glucósido de glicerina (G/Gli) se hizo con almidón de yuca y glicerina según la síntesis basada en el trabajo titulado “síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de almidón de yuca y aceite de higuera modificados” ⁽¹⁷⁾ realizado dentro del grupo de investigación en polímeros de la UIS.

2.3.3 Preparación de poliol glucósido. El poliol glucósido se obtuvo mediante una modificación del Poliol 1 con glucósido de glicerina. La síntesis se basó en el trabajo mencionado anteriormente donde el poliol glucósido es equivalente al poliol P1+10% G/Gli.

2.3.4 Medición del índice de hidroxilo. La medición del índice de hidroxilo se realizó según la norma ASTM D1957-86 (ANEXO B) ⁽¹⁸⁾ con el fin de medir el aumento en el número de grupos OH en la modificación el aceite de higuera.

2.3.5 Obtención de termogramas en el DSC (ANEXO D).

2.3.5.1 Montaje de la reacción en el DSC.

Tabla 2.1 Gramos de polioli calculados según la relación NCO/OH (ANEXO C)

Gramos de NCO = 0.2g	
Relación NCO/OH	Gramos de polioli
0.7	0.41
0.85	0.3412
1	0.291

Se pesó el polioli en un tubo de ensayo, se adicionó la isofozona (0.2 g) y se agitó hasta obtener una mezcla homogénea e inmediatamente se introdujo en un vaso de precipitado con hielo para evitar que comenzará la reacción pues en pruebas preliminares se determinó que la reacción empieza alrededor de 30°C. Luego se preparó cada cápsula como se indica en el procedimiento del manual del equipo ⁽¹⁹⁾; posteriormente se colocó la cápsula dentro del equipo para obtener los termogramas correspondientes a cada experimento. Antes de empezar cada corrida se especifican las condiciones con la ayuda del software del equipo: velocidad de calentamiento, la temperatura inicial y final de cada corrida. Cuando se cambia la velocidad de calentamiento, es necesario hacer una calibración del equipo para calcular la nueva constante de celda.

Figura 2.3 Cápsulas herméticas para el montaje de la reacción



Se realizaron 27 experimentos a diferentes condiciones de reacción como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Condiciones de reacción

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	5.0 °C/min
	10.0 °C/min
	15.0°C/min
CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR	0.00 % p/p
	0.02 % p/p
	0.03 % p/p
RELACIÓN NCO/OH	0.70
	0.85
	1.00

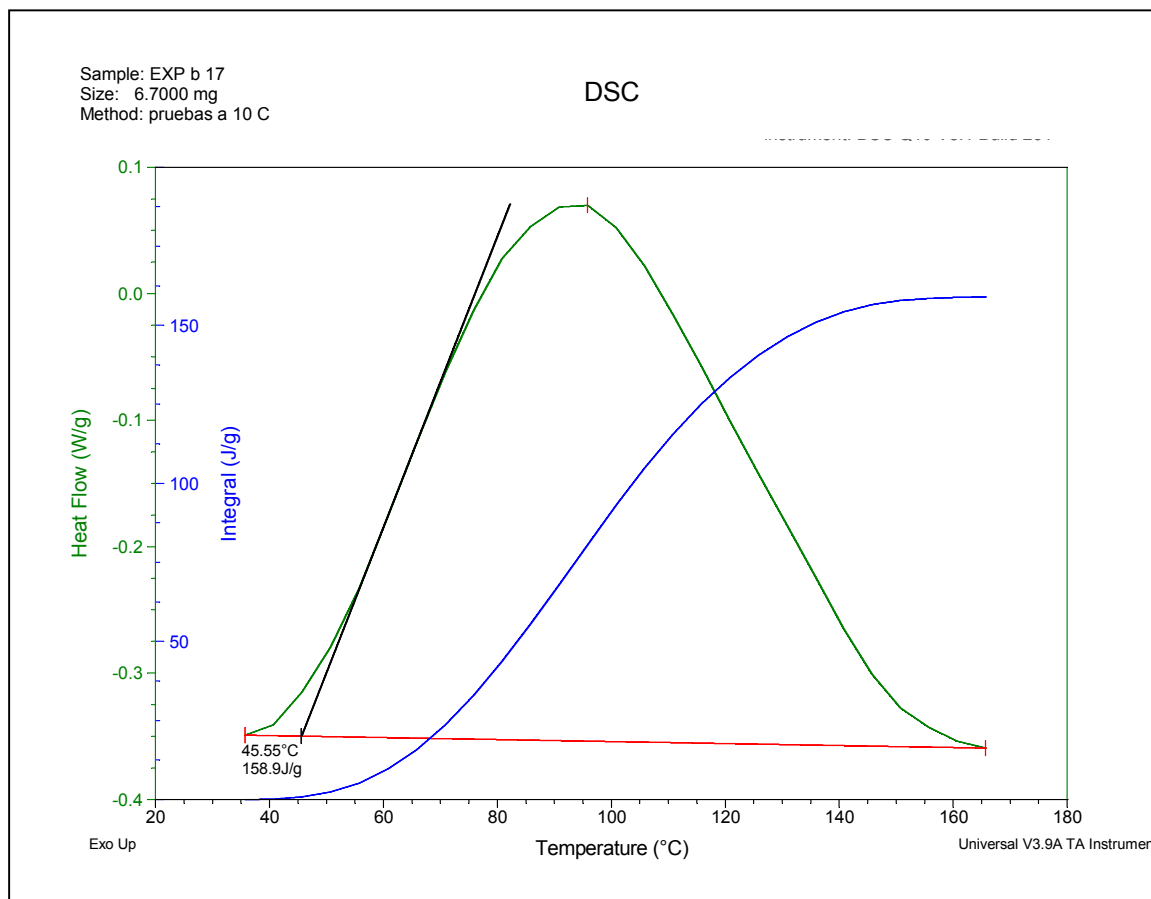
En la tabla 2.3 se muestra la nomenclatura y las condiciones de reacción para los experimentos realizados:

Tabla 2.3 Nomenclatura y condiciones de reacción de los experimentos

		CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR (% p/p)								
		0.00			0.02			0.03		
NCO/OH		0.70	0.85	1.00	0.70	0.85	1.00	0.70	0.85	1.00
VELOCIDAD DE CALOR (°C/min)	5.0	Exp. 1	Exp. 4	Exp. 7	Exp. 10	Exp. 13	Exp. 16	Exp. 19	Exp. 22	Exp. 25
	10.0	Exp. 2	Exp. 5	Exp. 8	Exp. 11	Exp. 14	Exp. 17	Exp. 20	Exp. 23	Exp. 26
	15.0	Exp. 3	Exp. 6	Exp. 9	Exp. 12	Exp. 15	Exp. 18	Exp. 21	Exp. 24	Exp. 27

2.3.6 Análisis de los termogramas.

Figura 2.4 Análisis del termograma en el DSC



Para el análisis de los termogramas se lleva a cabo el siguiente procedimiento en el software “Universal Análisis 2000” que trae el equipo DSC:

Se construye una línea base desde el comienzo de la exoterma hasta el final de esta. El software permite calcular el valor de la integral a cualquier temperatura.

Los datos obtenidos en este análisis son los siguientes (ver figura 2.5):

- ΔH : Calor total de reacción (Área total bajo la curva), (J/g)
- ΔH_T : Calor de reacción a un t dado (Fracción de área bajo la curva), (J/g)
- Q_T : Flujo de calor a un t dado, (W/g)
- T_T : Temperatura a un t dado, (°C).

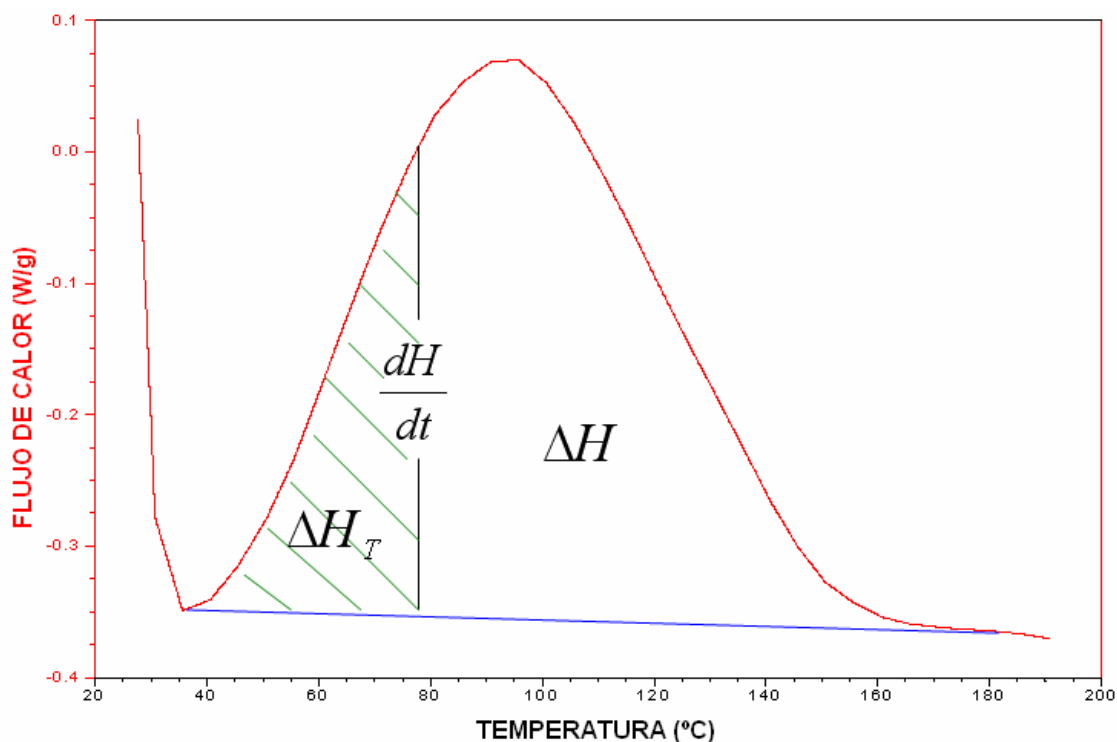
Con los datos reportados por el software se sigue el algoritmo mostrado a continuación para obtener los parámetros cinéticos (Energía de activación, factor preexponencial y orden de reacción).

2.3.6.1 Algoritmo para la determinación de los parámetros cinéticos. ⁽²⁰⁾ Para cada una de las fracciones de áreas obtenidas se determina la conversión (α) y velocidad instantánea de reacción ($d\alpha/dt$) usando las siguientes ecuaciones:

$$\alpha = \frac{\Delta H_T}{\Delta H} \quad \text{Ec. (1)}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)}{\Delta H} \quad \text{Ec. (2)}$$

Figura 2.5 Información obtenida a partir de los termogramas en el DSC



2.3.6.2 Modelo cinético. Este modelo describe la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de las especies que reaccionan. Se supone que ocurre una sola reacción, aunque en realidad están ocurriendo dos reacciones simultáneas de formación de poliuretano (por lo que en la mayoría de los termogramas se observan dos picos, ANEXO D) esto se debe a que en la modificación del aceite de higuierilla (reacción de transesterificación) se obtienen dos familias de polioles predominantes. En el ANEXO E se describe la deducción del modelo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * (C_{NCO_0})^{a+b-1} * (1-\alpha)^a * (\theta_{OH} - \alpha)^b \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde,

$$\alpha = \frac{[NCO]_0 - [NCO]}{[NCO]_0} \quad \text{Ec. (4)}$$

$d\alpha / dt$: Velocidad de reacción (s^{-1})

α : Conversión de grupos NCO (adimensional)

$k(T)$: Constante de velocidad a una temperatura T

a y b : Orden de la reacción (adimensional)

θ_{OH} : Relación de concentración inicial de OH/NCO, y

C_{NCO_0} : Concentración inicial de NCO.

Se hace uso de la ecuación de Arrhenius para describir como cambia la constante de velocidad de reacción en función de la temperatura:

$$k(T) = Z * e^{\frac{-E}{R*T}} \quad \text{Ec. (5)}$$

Donde,

Z: Factor pre-exponencial de Arrhenius

E: Energía de activación ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T: temperatura absoluta (K), y

R: Constante de gas ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

La ecuación de velocidad, Ec. (4), y la Ec. (5) se pueden expresar como:

$$\ln[k(T)] = \ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] - (a + b - 1) * \ln[C_{\text{NCO}_0}] - a * \ln[1 - \alpha] - b * \ln[\theta_{\text{OH}} - \alpha] \quad \text{Ec. (6)}$$

$$\ln[k(T)] = \ln[Z] - \frac{E}{R * T} \quad \text{Ec. (7)}$$

Reemplazando la Ec. (7) en la Ec. (6) y despejando $\ln[d\alpha/dt]$ tenemos:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = \ln[Z] - \frac{E}{R * T} + (a + b - 1) * \ln[C_{\text{NCO}_0}] + a * \ln[1 - \alpha] + b * \ln[\theta_{\text{OH}} - \alpha] \quad \text{Ec. (8)}$$

Calculando el logaritmo natural de $d\alpha/dt$ en la Ec. (2) obtenemos un $\ln[d\alpha/dt]$ experimental, que con el $\ln[d\alpha/dt]$ calculado en la Ec. (8) permite encontrar la función S a optimizar:

$$S = \sum \left(\left(\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] \right)_{\text{Experimental}} - \left(\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] \right)_{\text{Calculado}} \right)^2 \quad \text{Ec. (9)}$$

La función S consiste en la sumatoria de los errores al cuadrado, por lo tanto es necesario minimizar dicho error para así obtener los parámetros cinéticos aplicando regresión lineal múltiple.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se consignan y discuten los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados y su representación gráfica.

De acuerdo con la teoría del estado de transición, el catalizador reduce la barrera de energía potencial que ha de sobrepasarse para que los reactantes puedan formar productos. Esta disminución de energía está reflejada en la correspondiente disminución de la energía de activación para la reacción, y en consecuencia, en un aumento de la velocidad de reacción ⁽²¹⁾. Es por esta razón que se han agrupado los 27 experimentos como se muestra en la tabla 3.1 y así obtener un modelo cinético para cada conjunto:

Tabla 3.1 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador

CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR (% p/p)								
0.00			0.02			0.03		
Exp.1	Exp.4	Exp.7	Exp.10	Exp.13	Exp.16	Exp.19	Exp.22	Exp.25
Exp.2	Exp.5	Exp.8	Exp.11	Exp.14	Exp.17	Exp.20	Exp.23	Exp.26
Exp.3	Exp.6	Exp.9	Exp.12	Exp.15	Exp.18	Exp.21	Exp.24	Exp.27

3.1 PARÁMETROS CINÉTICOS

Los parámetros cinéticos se obtuvieron aplicando el algoritmo descrito en el capítulo 2. A continuación se mostrarán los valores de los órdenes de reacción, la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius encontrado para cada conjunto de experimentos con los valores de los errores obtenidos.

3.1.1 Parámetros cinéticos para experimentos del 1 al 9

Tabla 3.2 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador

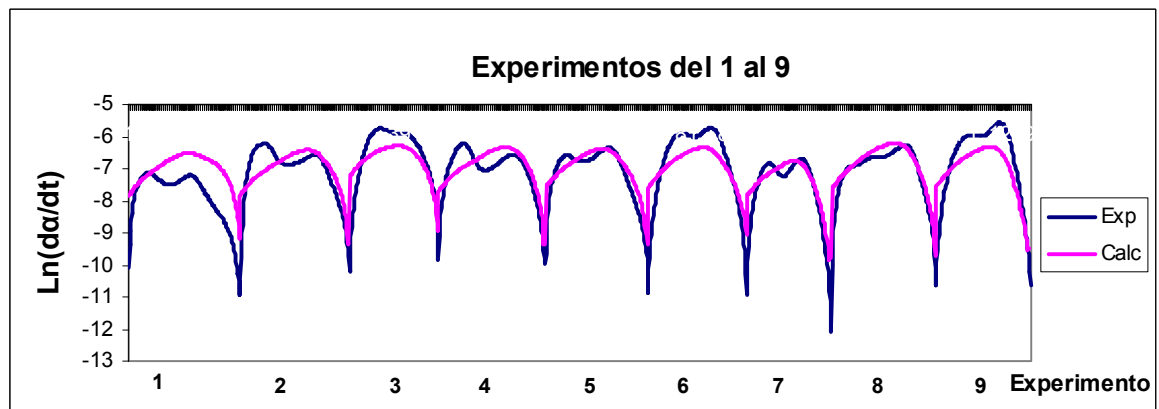
a	0,934
b	0,069
E (kJ/mol)	24,44
Z (1/s)	1,101E+01

Para los experimentos del 1 al 9 el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales es el siguiente (Modelo cinético 1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = 11 * e^{\frac{-24.44}{8.314*T}} * (C_{NCO_0})^{0.03} * (1 - \alpha)^{0.93} * (\theta_{OH} - \alpha)^{0.07}$$

En este modelo cinético $S = 97.6$ y con un $r^2 = 0.83$.

Figura 3.1 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético 1



3.1.2 Parámetros cinéticos para experimentos del 10 al 18

Tabla 3.3 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador

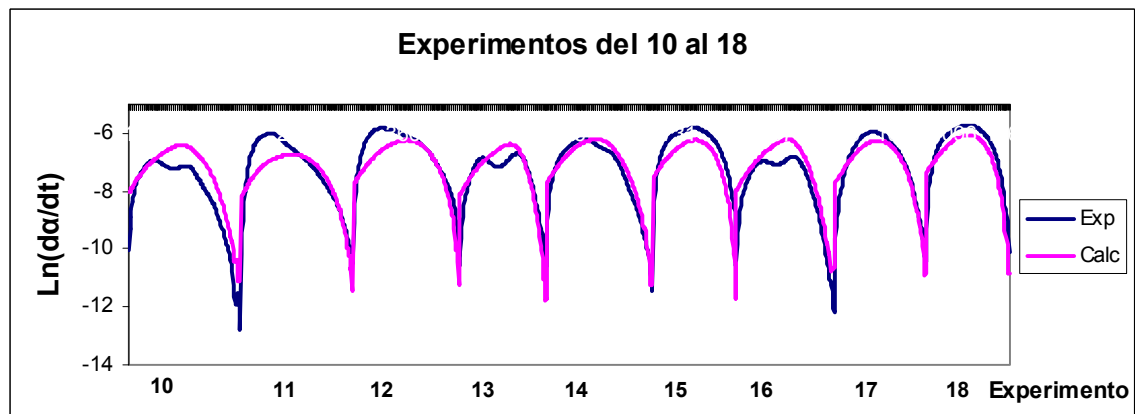
a	1,137
b	0,152
E (kJ/mol)	39,06
Z (1/s)	1,339E+03

Para los experimentos del 10 al 18 el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales es el siguiente (Modelo cinético 2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1339 * e^{\frac{-39.06}{8.314*T}} * (C_{NCO_0})^{0.29} * (1-\alpha)^{1.14} * (\theta_{OH} - \alpha)^{0.15}$$

En este modelo cinético $S = 45.3$ y con un $r^2 = 0.854$.

Figura 3.2 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético 2



3.1.3 Parámetros cinéticos para experimentos del 19 al 27

Tabla 3.4 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador

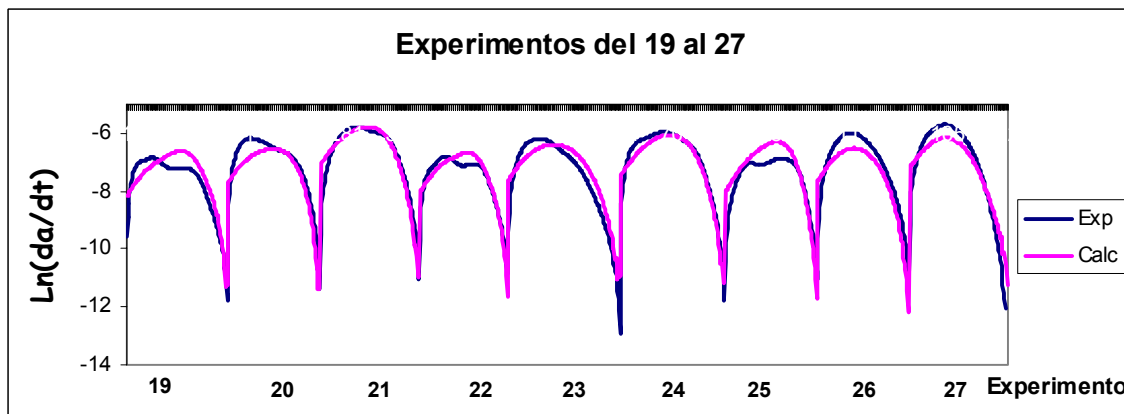
a	1,087
b	0,068
E (kJ/mol)	40,69
Z (1/s)	1,782E+03

Para los experimentos del 19 al 27 el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales es el siguiente (Modelo cinético 3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1782 * e^{\frac{-40.69}{8.314*T}} * (C_{NCO_0})^{0.17} * (1-\alpha)^{1.1} * (\theta_{OH} - \alpha)^{0.07}$$

En este modelo cinético $S = 42.1$ y con un $r^2 = 0.876$.

Figura 3.3 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético 3



3.2 MODELO CINÉTICO PROPUESTO

Se puede apreciar claramente en los modelos cinéticos 1, 2 y 3 que los órdenes de reacción a y b son muy parecidos. Sabiendo que la concentración de catalizador no afecta el orden de reacción podemos aproximar los órdenes de reacción a y b a uno y cero respectivamente. De esta manera el modelo cinético propuesto es el siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = z * e^{\frac{-E}{R*T}} * (1 - \alpha)$$

3.2.1 Parámetros cinéticos para experimentos del 1 al 9

Tabla 3.5 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador

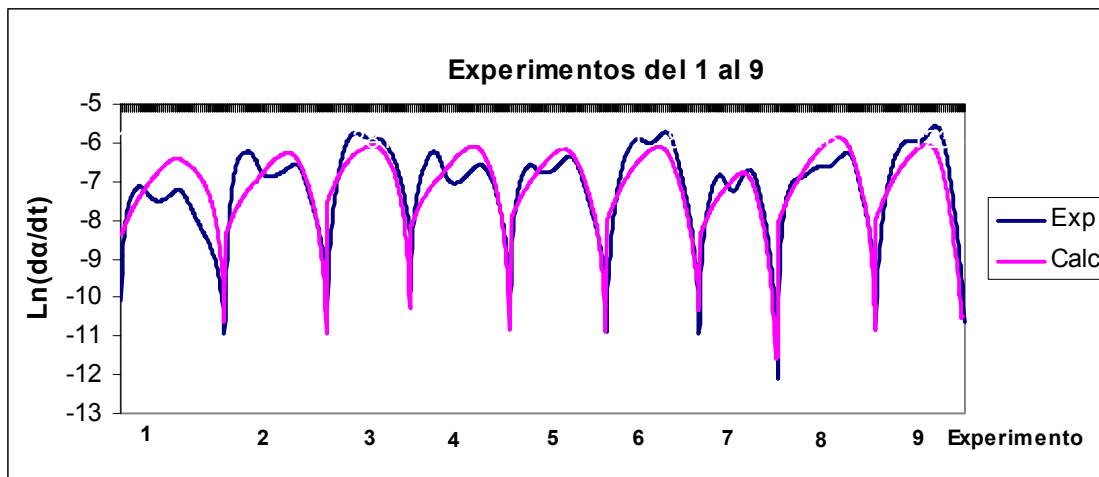
a	1
b	0
E (kJ/mol)	36,60
Z (1/s)	3,895E+02

Obteniéndose el modelo cinético propuesto 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 389.5 * e^{\frac{-36.60}{8.314*T}} * (1 - \alpha)$$

En este modelo cinético $S = 112.3$ y con un $r^2 = 0.8103$.

Figura 3.4 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético propuesto 1



3.2.2 Parámetros cinéticos para experimentos del 10 al 18

Tabla 3.6 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador

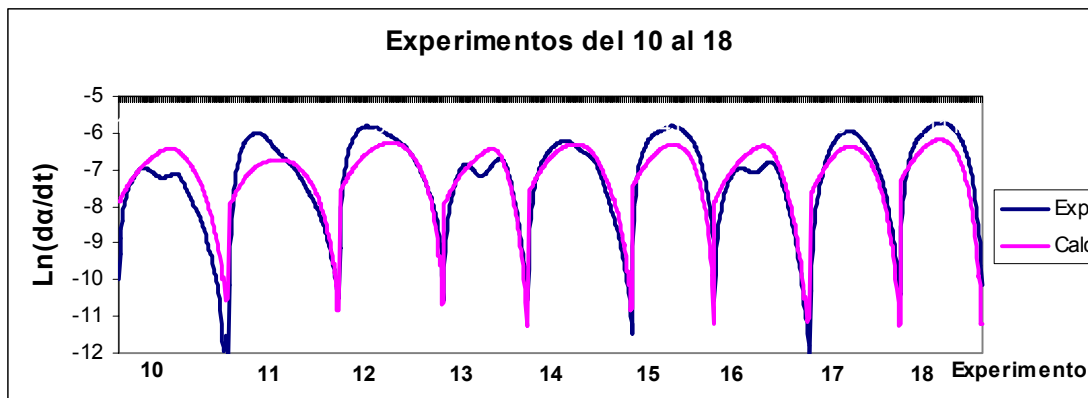
a	1
b	0
E (kJ/mol)	35,98
Z (1/s)	4,311E+02

Obteniéndose el modelo cinético propuesto 2:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 431.1 * e^{\frac{-35.98}{8.314 * T}} * (1 - \alpha)$$

En este modelo cinético $S = 52.3$ y con un $r^2 = 0.834$.

Figura 3.5 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético propuesto 2



3.2.3 Parámetros cinéticos para experimentos del 19 al 27

Tabla 3.7 Conjuntos de experimentos según la concentración de catalizador

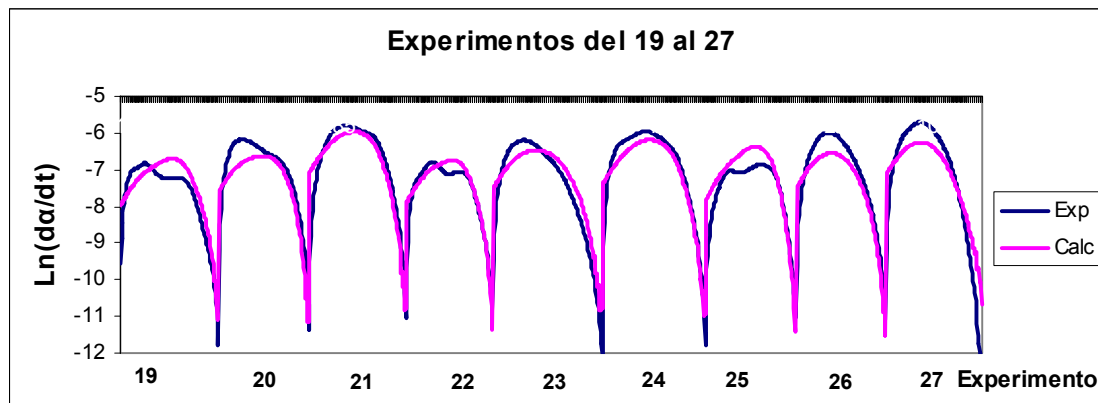
a	1
b	0
E (kJ/mol)	34,56
Z (1/s)	2,859E+02

Obteniéndose como modelo cinético propuesto 3:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 285.9 * e^{\frac{-34.56}{8.314*T}} * (1 - \alpha)$$

En este modelo cinético $S = 47.1$ y con un $r^2 = 0.865$.

Figura 3.6 Comparación de los datos experimentales con los calculados en el modelo cinético propuesto 3



4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se desarrolló una metodología de estudio cinético a partir de información experimental mediante la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) haciendo corridas en modo dinámico, comprobando que este método es una manera sencilla, económica y eficaz de obtener resultados cinéticos.
- Se encontró el efecto de los parámetros cinéticos (concentración de reactivos, concentración de catalizador, temperatura y tiempo), sobre la cinética. Se logró obtener los modelos cinético 1, 2 y 3 con el mejor ajuste posible sobre los datos experimentales aunque no representaron un sentido físico debido a que la energía de activación no disminuye al aumentar la concentración de catalizador. De esta manera y debido a la similitud que hubo entre los órdenes de reacción para cada modelo fue posible asumir un valor para a y b de uno y cero respectivamente, obteniendo los nuevos modelos cinéticos propuestos 1, 2 y 3 en donde la energía de activación disminuye con el aumento de la concentración del catalizador como lo indica la teoría.
- En general se determinó que la cinética de formación de poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritritol más almidón de yuca glucosilado es de orden uno. La energía de activación obtenida para los modelos propuestos 1, 2 y 3 es 36.60, 35.98 y 34.56 (kJ/mol) respectivamente.
- Según los modelos cinéticos obtenidos la velocidad de reacción respecto a los grupos NCO no depende significativamente de la concentración inicial de los reactivos ni de la velocidad de calentamiento.

- Se recomienda hacer un diseño de experimentos donde el factor principal sea la concentración de catalizador ya que se demostró que la velocidad de calentamiento y la relación de reactivos no influyen significativamente en la velocidad de reacción y se propone realizar los experimentos a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y una relación de NCO/OH igual a uno.

5 BIBLIOGRAFÍA

1. Bai S., Khakhar D.V., Nadkarni V.M. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. En: Polymer, Vol.38, N° 17, 1997, 4319-4323.
2. Ngoc Buu Trân, Jean Vialle, Quang Tho Pham. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. Polymer, 1997. Vol. 38, #10, 2467.
3. Wiley, John. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 1, 1964; p.586-607.
4. BADILLO, L. RIOS, J. Estudio técnico para la producción y aplicaciones de copolímeros vinílicos de almidón. Bucaramanga, 1987, Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander, escuela de Ingeniería Química.
5. GOMEZ, Marco. Química orgánica. Bogota, 1988. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias, 191 – 196.
6. Schuichardi U., Sercheli R., Matheus Vargas R. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc. Vol. 9, N° 1, 1998, 199-210.
7. Jordan M.P.; Utrilla M. Estudios sobre la transesterificación I. Cinética y mecanismos de la reacción entre monoésteres grasos catalizada por metales alcalinos. En: Grasas y aceites, 1970, Vol. 21, N° 5; p. 28.

8. Conde A. Cinética de la transesterificación del aceite de higuera. Tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 1970.
9. Martínez Matarredonda J.M. Riesgos por exposición a isocianatos. Publicación institucional IBERMUTUAMUR. Septiembre 2001, 57-59.
10. Trabajando con MDI y MDI-polimérico: Lo que usted debe saber. Alianza para la industria de los poliuretanos, 2001.
11. Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical technology. Second ed. Vol. 21, 1970, 56-75. Urethane Polymers.
12. Petrovic Z., Fajnik D. Preparation and properties of castor oil based polyurethanes. Journal of applied polymer science. Vol.29, 1984, 1031-1040.
13. Snell E. Encyclopedia of Industrial Chemical analysis. Vol. 19, 1974, 262-269. Urethane polymers.
14. Saunders J., Frisch K. Polyurethanes. Chemistry and technology. Parte II, Volumen XVI, 1964; p. 300-306.
15. SKOOG Douglas A., HOLLER F. James, NIEMAN Timothy A. Principios de análisis instrumental. McGraw-Hill. 5ª Ed. Madrid España. 2001. p. 864 - 875.
16. DUARTE, Diana y VALDIVIESO, María. Obtención y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado.

Bucaramanga, 2004, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. p. 30-31.

- 17.HERNÁNDEZ, Juan y POSADA, Jose. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de almidón de yuca y aceite de higuera modificados. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. p. 23-25.
- 18.Norma ASTM D 1957 – 86 (Reaprobada 2001). Standard Method for Hydroxyl Index of Fatty and Acid Oils.
- 19.OSPINA, Javier y RONDON Andrea. Guía metodológica para realizar análisis mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC Q10), como servicio de extensión a la industria nacional por parte de la escuela de ingeniería química. Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
- 20.Norma ASTM E 2041 – 03. Standard Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method.
- 21.LEVENSPIEL Octave. Ingeniería de las reacciones químicas. Editorial Reverté, S. A. 2ª Edición. Barcelona España. 1986. p. 506.

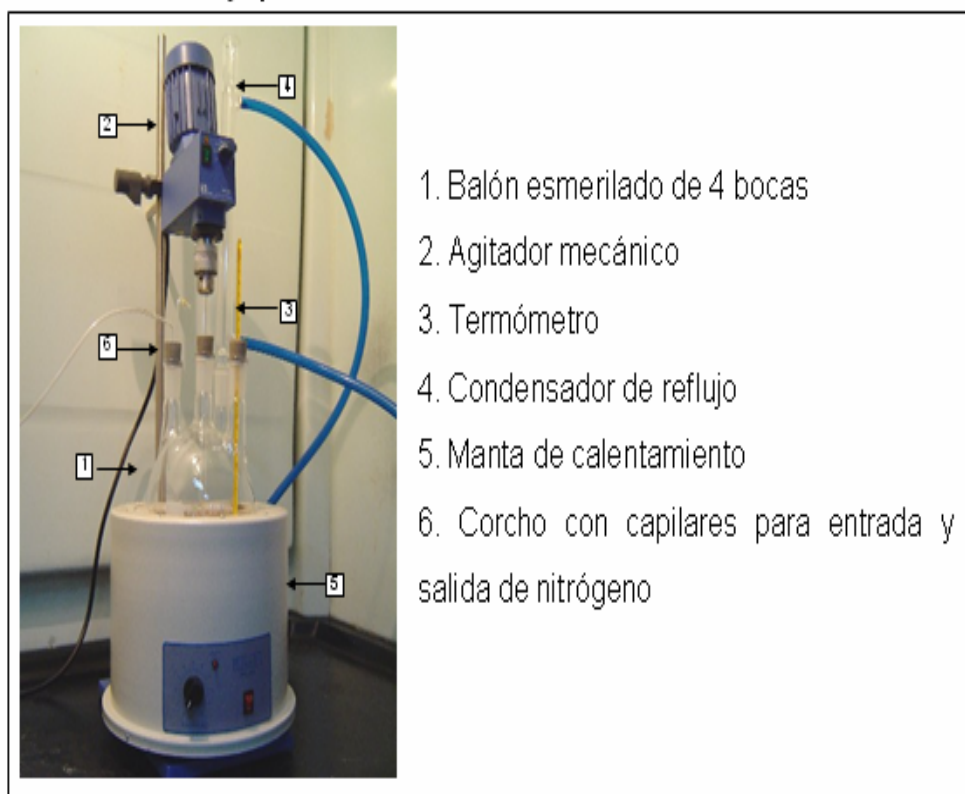
ANEXOS

ANEXO A

**PREPARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR
TRANSESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON
PENTAERITRITOL (POLIOLES DENOMINADOS “PENTA”)**

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

Montaje para la reacción de transesterificación.



Pesos usados en la modificación del aceite de higuera con pentaeritritol

Nombre	Peso aceite de higuera (g)	Peso Pentaeritritol (g)	Peso catalizador (g)
Poliol A-P 0	400	5.28	0.200
Poliol A-P 1	400	10.57	0.200
Poliol A-P 2	400	21.13	0.200
Poliol A-P 3	400	31.68	0.200
Poliol A-P 4	400	42.24	0.200
Poliol A-P 5	400	52.80	0.200
Poliol A-P 6	400	63.4	0.200
Poliol A-P 7	400	73.92	0.200
Poliol A-P 8	400	36.992	0.200
Poliol A-P 9	400	47.56	0.200

1. Se carga la cantidad de aceite a modificar. El proceso se inicia con una tasa de calentamiento alta hasta llegar a 100°C +/- 5°C; se mantiene el aceite a esta temperatura alrededor de 10 minutos, para retirar las trazas de humedad presentes en el aceite.
2. Cuando la temperatura alcanza los 120°C se agrega la cantidad indicada de modificador (g de modificador/g de aceite de higuera); inmediatamente se adiciona el catalizador. Se utilizó óxido de plomo (Litharge) en una composición de 0.05% en peso de catalizador por peso de aceite.
3. La temperatura se eleva hasta los 210°C +/- 5°C. La reacción se lleva a cabo durante dos horas con agitación y entrada de nitrógeno. Es importante controlar la temperatura en este punto para evitar la sublimación del pentaeritritol (temperatura de sublimación 220°C).

ANEXO B

ÍNDICE DE HIDROXILO: SEGÚ NORMA ASTM D 1957-86

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

Montaje para la medición del índice de Hidroxilo

Aparatos:

- Balón redondo de 250ml
- Condensador
- Manta de calentamiento
- Vaso de precipitado 1000ml

Reactivos:

- Agua destilada
- Anhídrido acético
- Alcohol n- butílico
- Alcohol etílico
- Fenolftaleína como indicador
- Hidróxido de potasio en solución alcohólica 0.5N
- Piridina, solución piridina - anhídrido acético (3+1 en volumen)



Procedimiento:

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

butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N (una vez agregada la fenolftaleína).

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

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

$$IndiceOH = \frac{N * 56.1 * \left(B + \frac{S * A}{C} - V \right)}{S} = \left[\frac{mgKOH}{gmuestradepoliol} \right]$$

N: normalidad de la solución KOH

B: volumen de KOH para el blanco en ml

S: gramos de poliol de la muestra

A: volumen de KOH para el valor ácido en ml

C: gramos de poliol en el valor ácido

V: volumen de KOH para la muestra en ml

ANEXO C
FÓRMULAS PARA CALCULAR LA CANTIDAD DE ISOCIANATO A REACCIONAR CON EL POLIOL PARA FORMAR EL POLIURETANO

$$\frac{\#molOH}{gmuestradepoliol} = \frac{IndiceOH}{M_{KOH} * 1000}$$

$$M_{KOH} = 56.1g / mol$$

$$\frac{NCO}{OH} = R$$

Donde “R” puede ser 0.7-1.0 dependiendo del diseño del experimento

$$\#molNCO = R * \#molOH$$

$$\#molNCO = \frac{gNCO * 2}{M_{NCO}} ;$$

$$gNCO = \frac{\#molNCO * M_{NCO}}{2}$$

Dependiendo del isocianato que se vaya a utilizar, M_{NCO} puede ser:

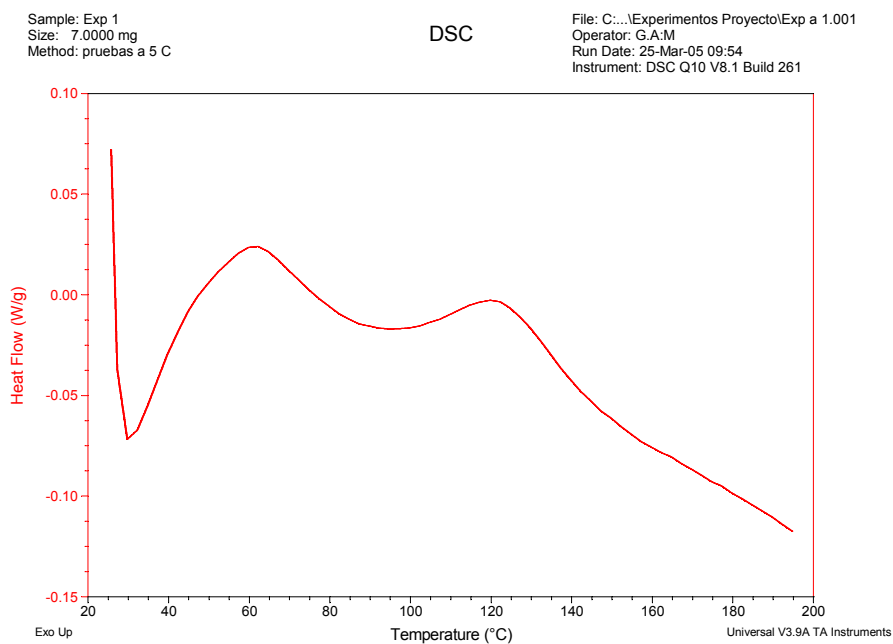
$$M_{MDI} = 250g / mol$$

$$M_{Isopronisocianato} = 222.3g / mol$$

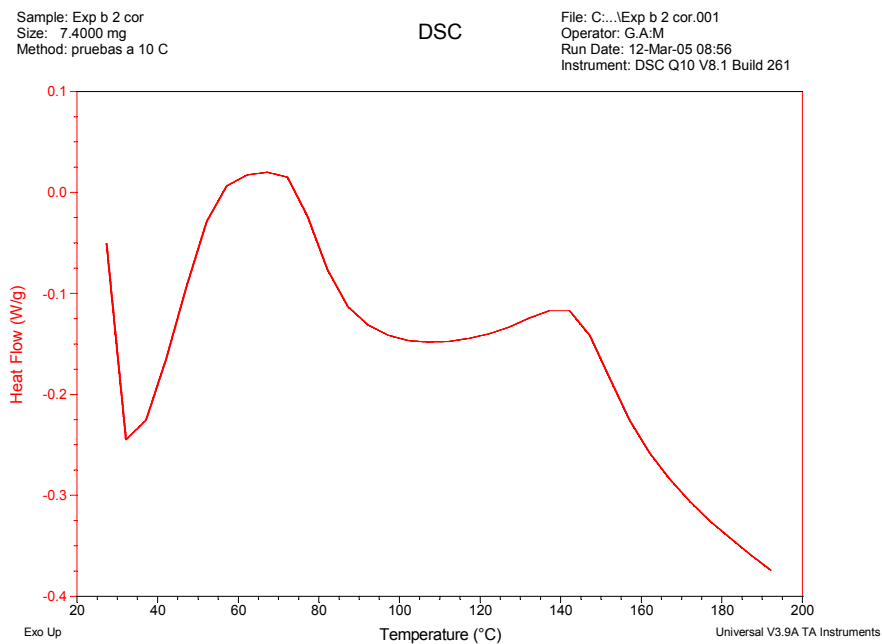
ANEXO D

TERMOGRAMAS OBTENIDOS EN EL LABORATORIO

Exp1: 0.00% p/p, 5 °C/min, R = 0.7



Exp 2: 0.00% p/p, 10 °C/min, R = 0.70

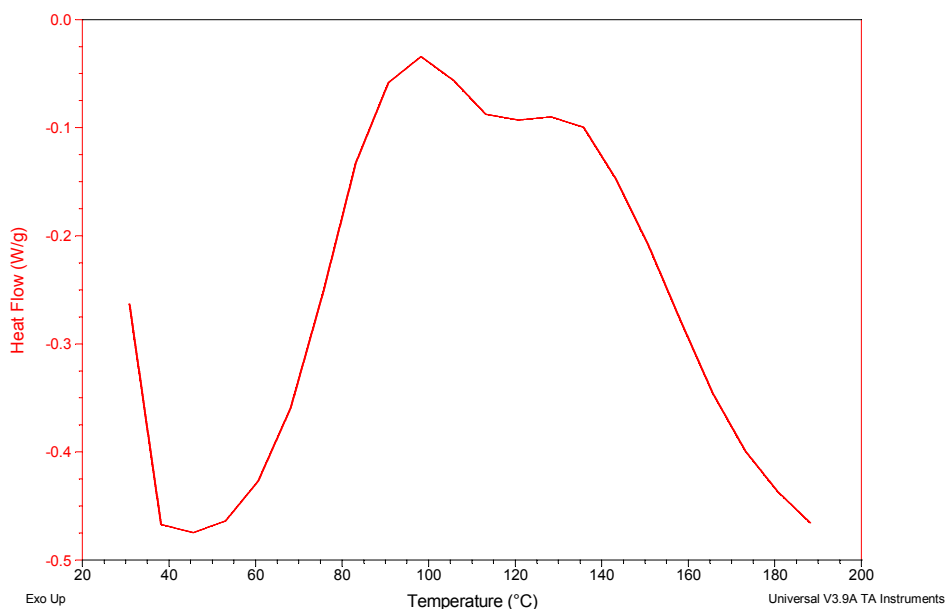


Exp 3: 0.00% p/p, 15 °C/min, R = 0.70

Sample: Exp c 3 corre
Size: 7.4000 mg
Method: pruebas a 15 C

DSC

File: C:\...\Exp c 3 corre.001
Operator: G.A:M
Run Date: 13-Mar-05 09:50
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

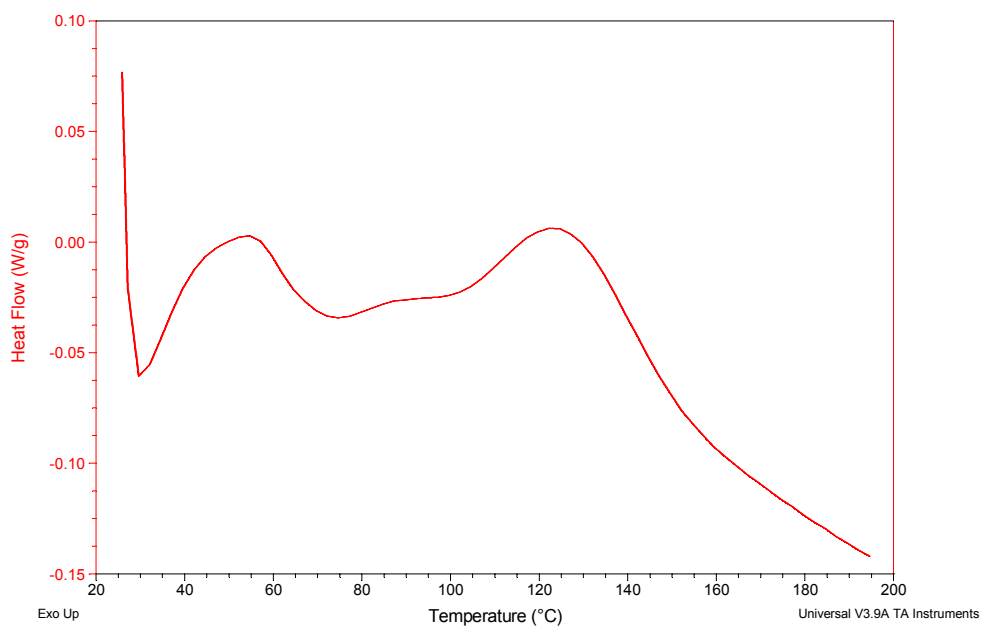


Exp 4: 0.00% p/p, 5 °C/min, R = 0.85

Sample: Exp 4
Size: 9.2000 mg
Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp a 4.001
Operator: G.A:M
Run Date: 25-Mar-05 10:51
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

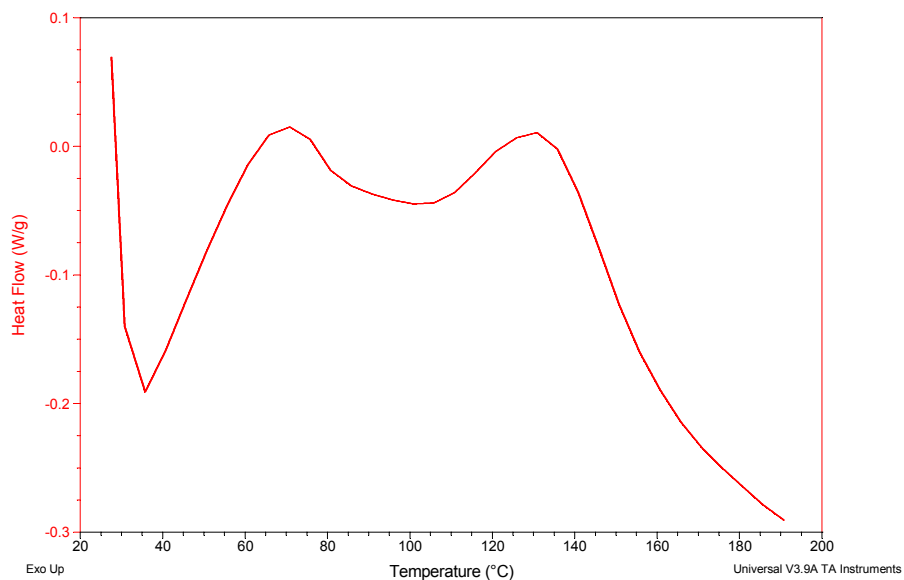


Exp 5: 0.00% p/p, 10 °C/min, R = 0.85

Sample: EXP b 8
Size: 8.2000 mg
Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp b 5.001
Operator: G.A:M
Run Date: 05-Mar-05 15:52
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

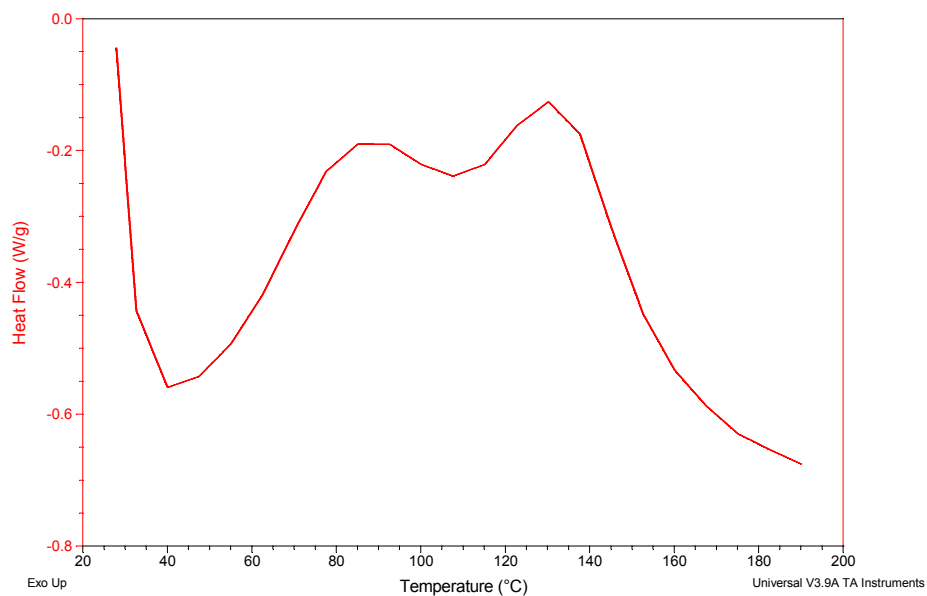


Exp 6: 0.00% p/p, 15 °C/min, R = 0.85

Sample: Exp c 6
Size: 6.0000 mg
Method: pruebas a 15 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp c 6.001
Operator: G.A:M
Run Date: 13-Mar-05 10:22
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

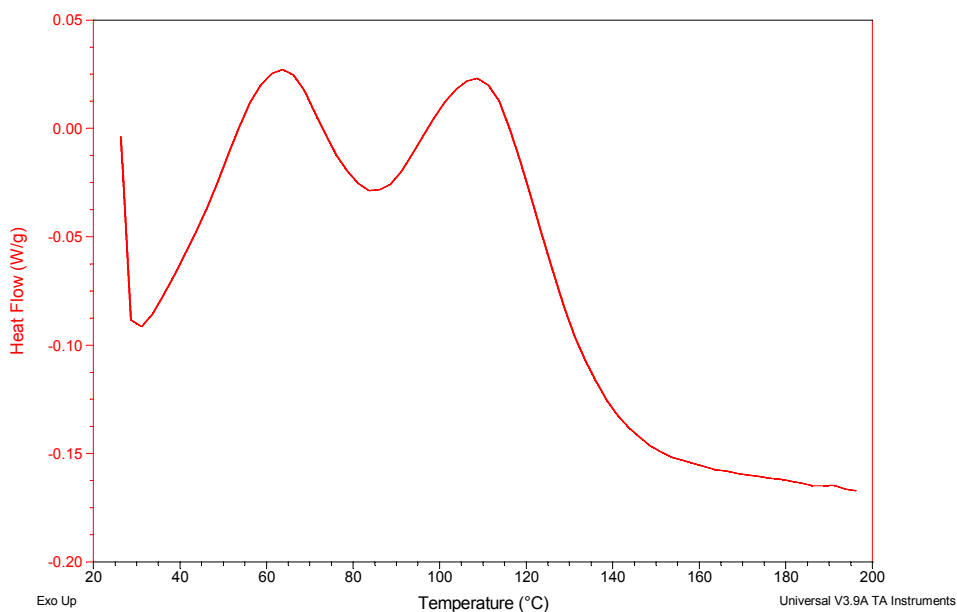


Exp 7: 0.00% p/p, 5 °C/min, R = 1.00

Sample: Exp 7
Size: 4.5000 mg
Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp a 7.001
Operator: G.A:M
Run Date: 25-Mar-05 11:49
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

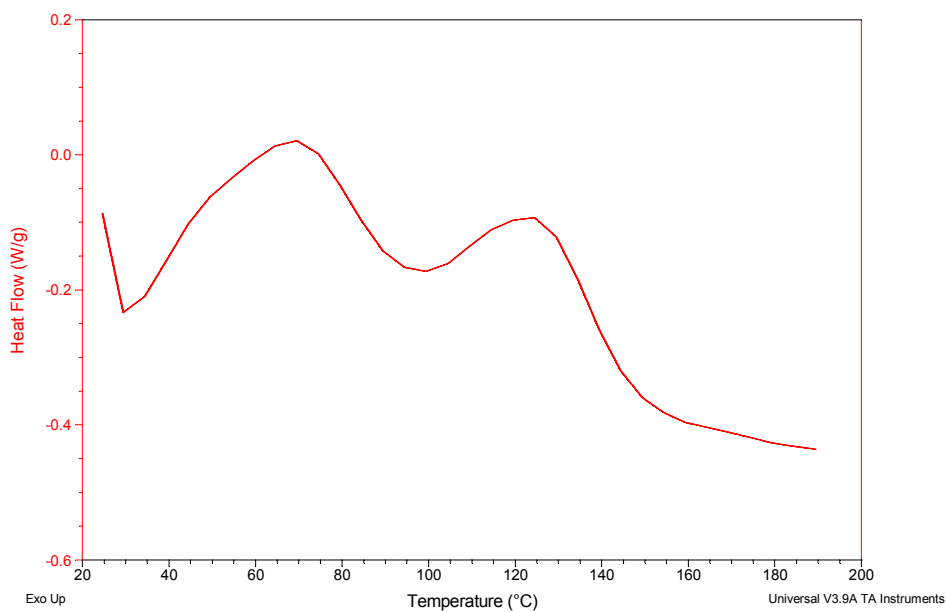


Exp 8: 0.00% p/p, 10 °C/min, R = 1.00

Sample: Poliol3.9
Size: 9.6000 mg
Method: No Isotermico Yuranni

DSC

File: C:\...\mejores resultados\Poliol3.900
Operator: G.A:M
Run Date: 20-Mar-05 10:34
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

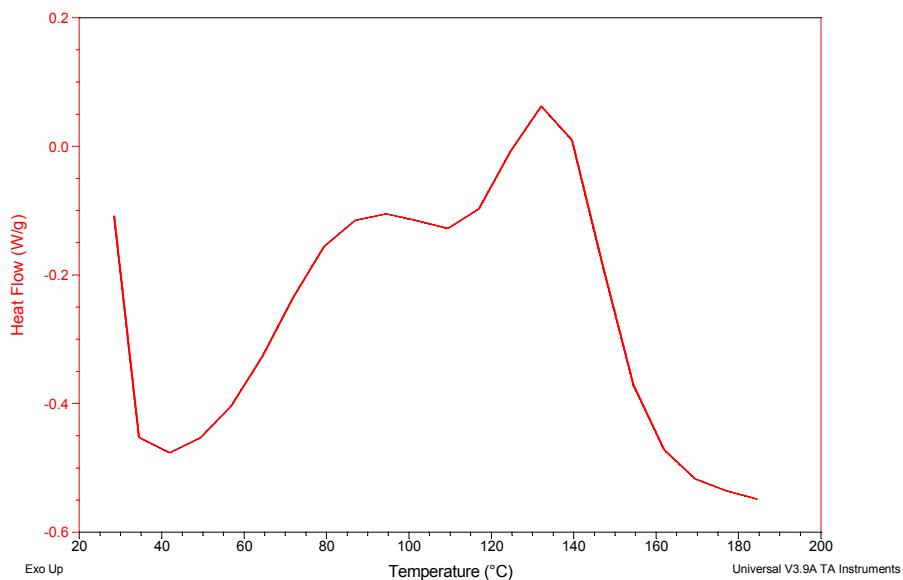


Exp 9: 0.00% p/p, 15 °C/min, R = 1.00

Sample: Exp c 9
Size: 6.4000 mg
Method: pruebas a 15 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp c 9.001
Operator: G.A.M
Run Date: 13-Mar-05 11:08
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

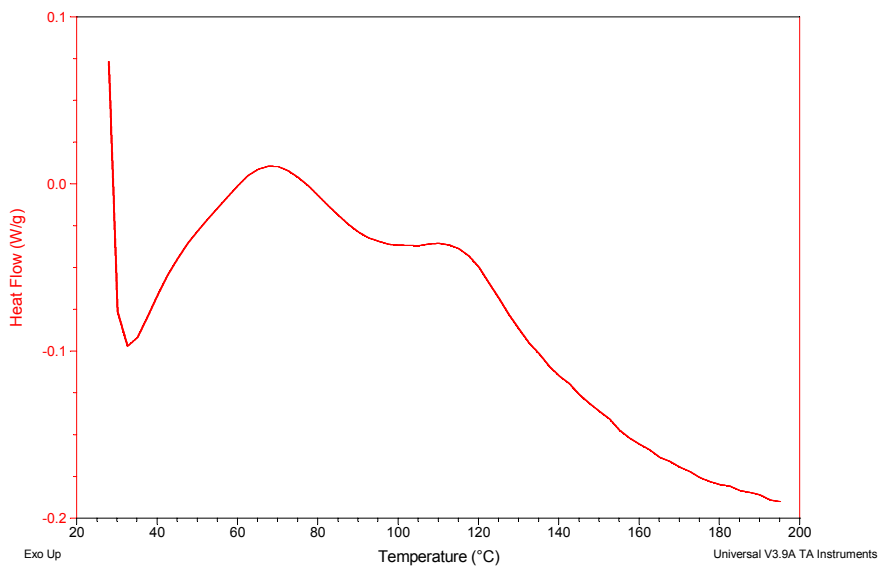


Exp 10: 0.02% p/p, 5 °C/min, R = 0.70

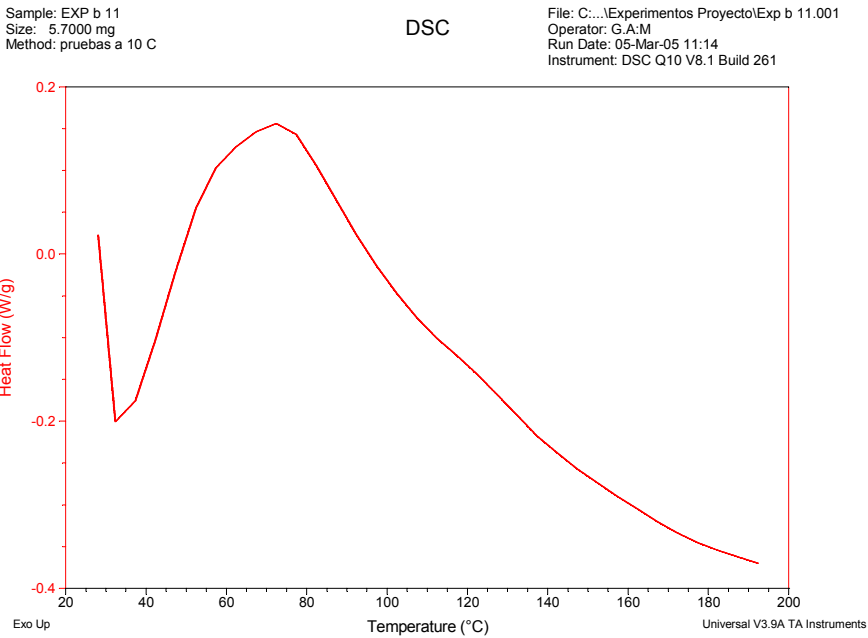
Sample: Exp 10
Size: 3.0000 mg
Method: pruebas a 5 C

DSC

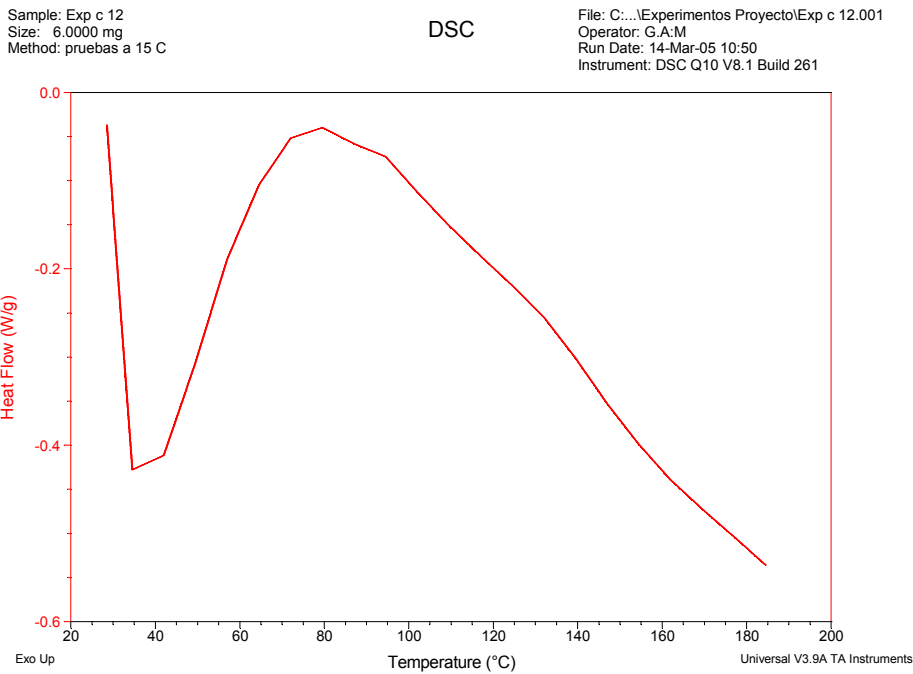
File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp a 10.001
Operator: G.A.M
Run Date: 30-Mar-05 16:04
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Exp 11: 0.02% p/p, 10 °C/min, R = 0.70



Exp 12: 0.02% p/p, 15 °C/min, R = 0.70

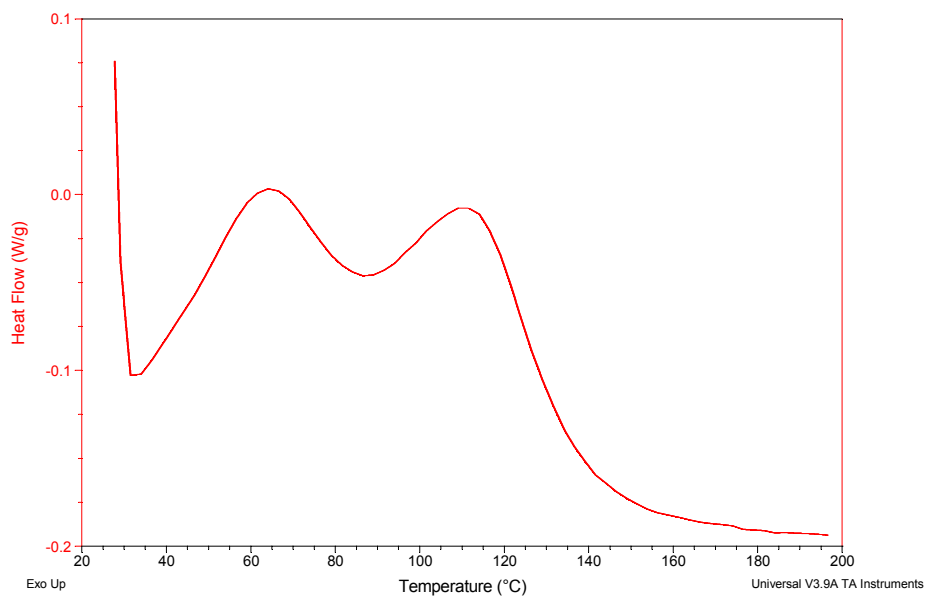


Exp 13: 0.02% p/p, 5 °C/min, R = 0.85

Sample: Exp 13
Size: 5.4000 mg
Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp a 13.001
Operator: G.A.M
Run Date: 30-Mar-05 17:00
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

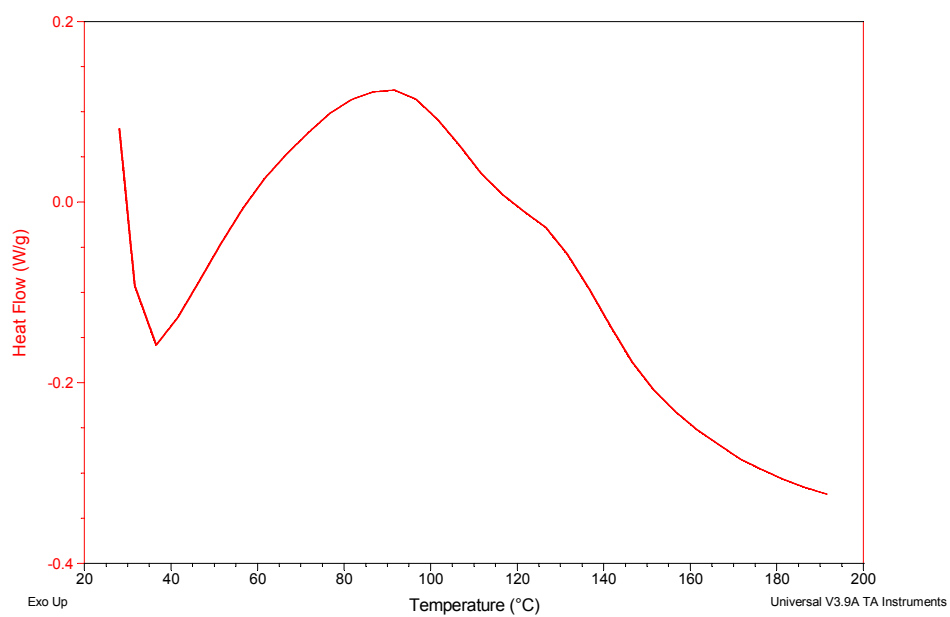


Exp 14: 0.02% p/p, 10 °C/min, R = 0.85

Sample: EXP b 14
Size: 10.0000 mg
Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp b 14.001
Operator: G.A.M
Run Date: 05-Mar-05 11:49
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

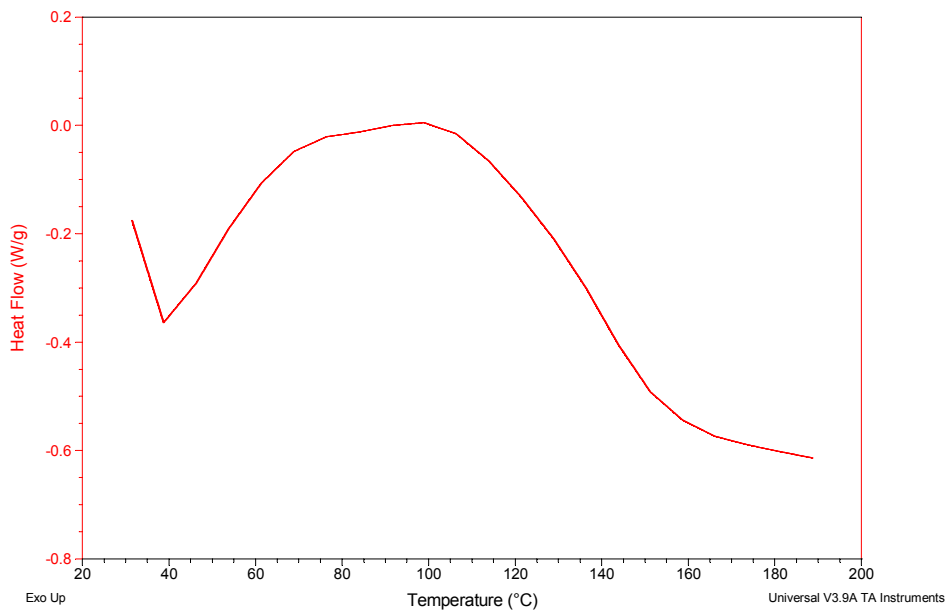


Exp 15: 0.02% p/p, 15 °C/min, R = 0.85

Sample: Exp c 15
Size: 7.8000 mg
Method: pruebas a 15 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp c 15.001
Operator: G.A:M
Run Date: 14-Mar-05 11:13
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

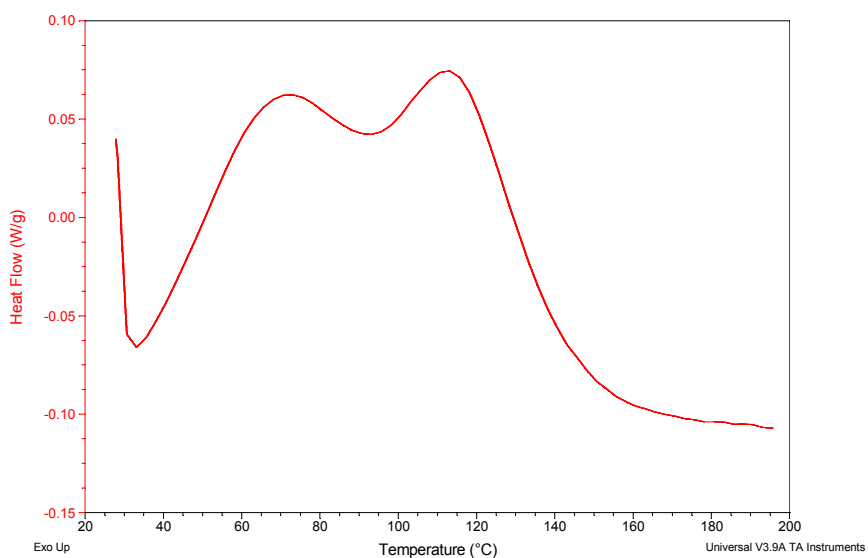


Exp 16: 0.02% p/p, 5 °C/min, R = 1.00

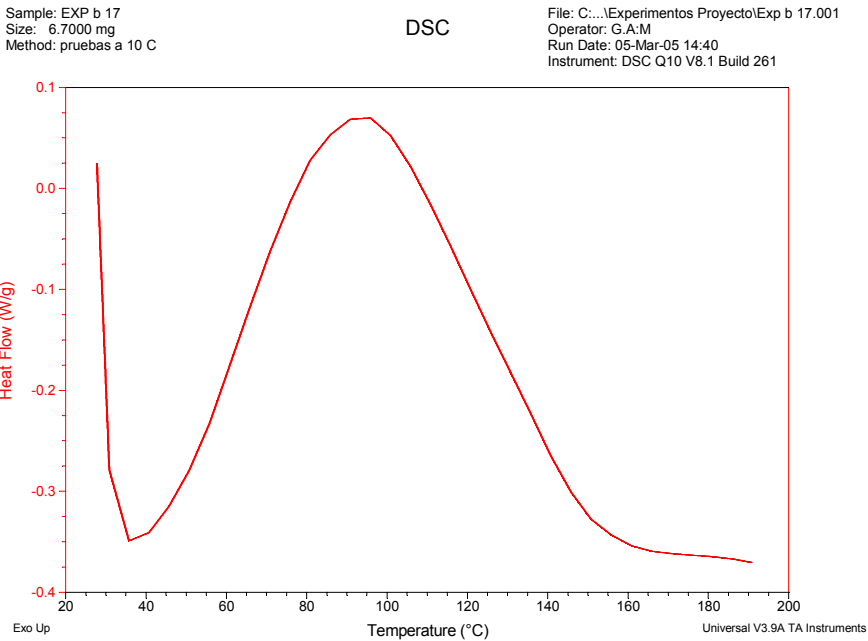
Sample: Exp 16
Size: 5.7000 mg
Method: pruebas a 5 C

DSC

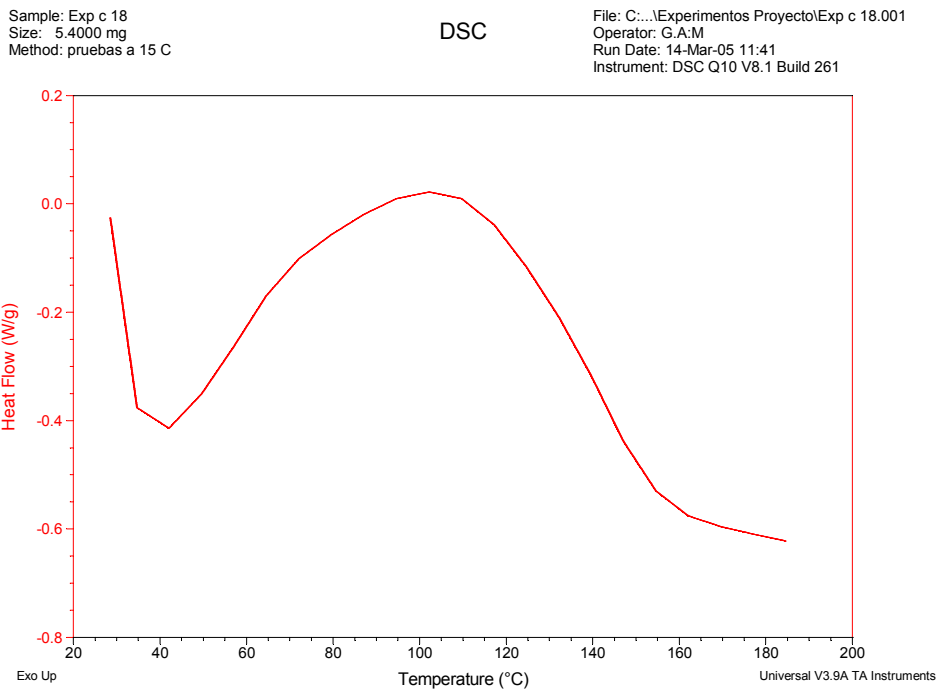
File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp a 16.001
Operator: G.A:M
Run Date: 30-Mar-05 17:53
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



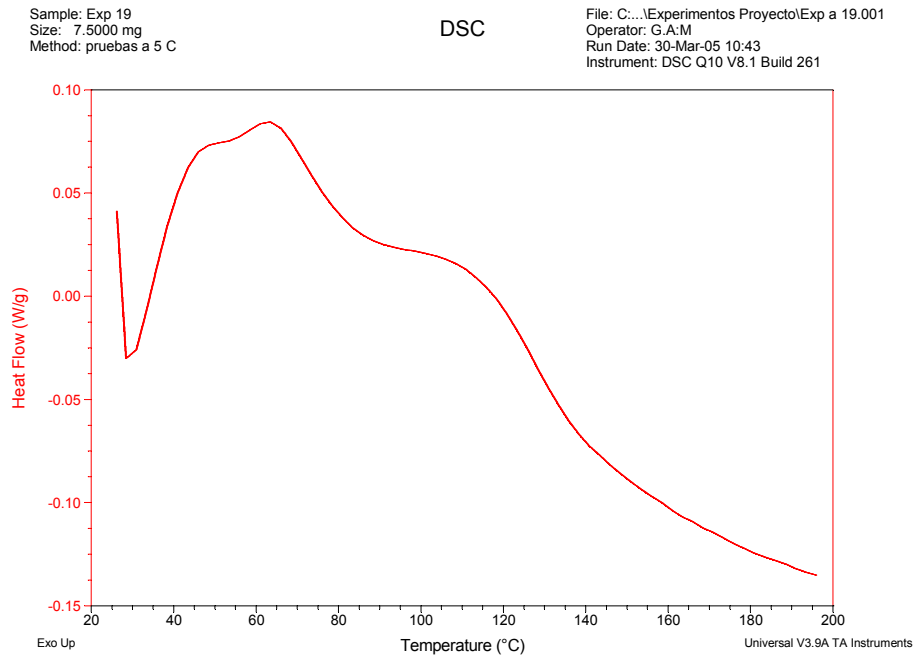
Exp 17: 0.02% p/p, 10 °C/min, R = 1.00



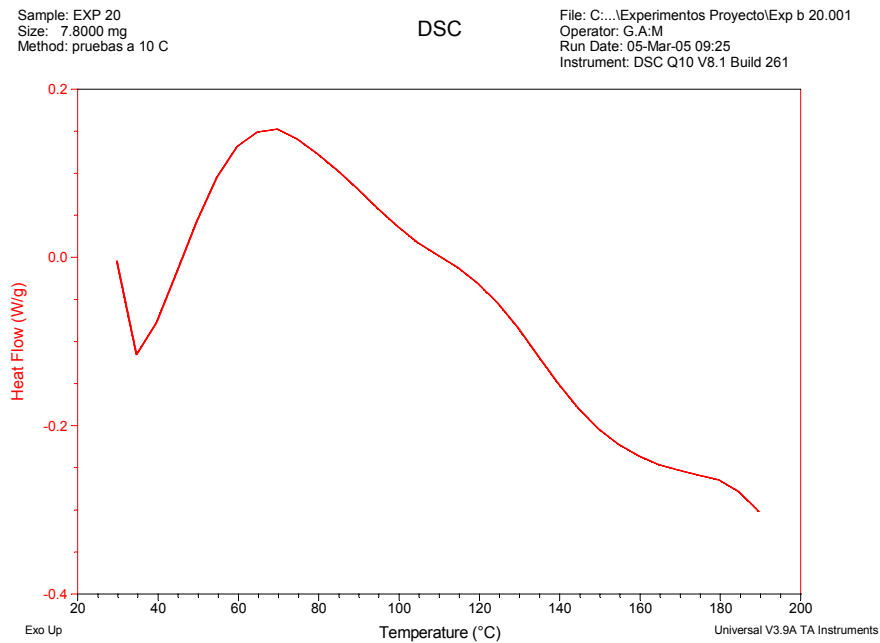
Exp 18: 0.02% p/p, 15 °C/min, R = 1.00



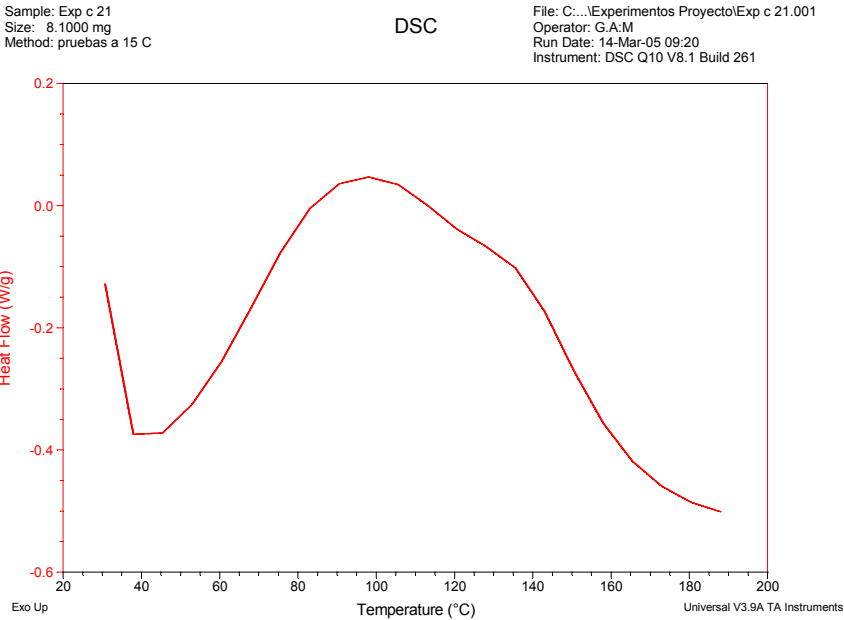
Exp 19: 0.03% p/p, 5 °C/min, R = 0.70



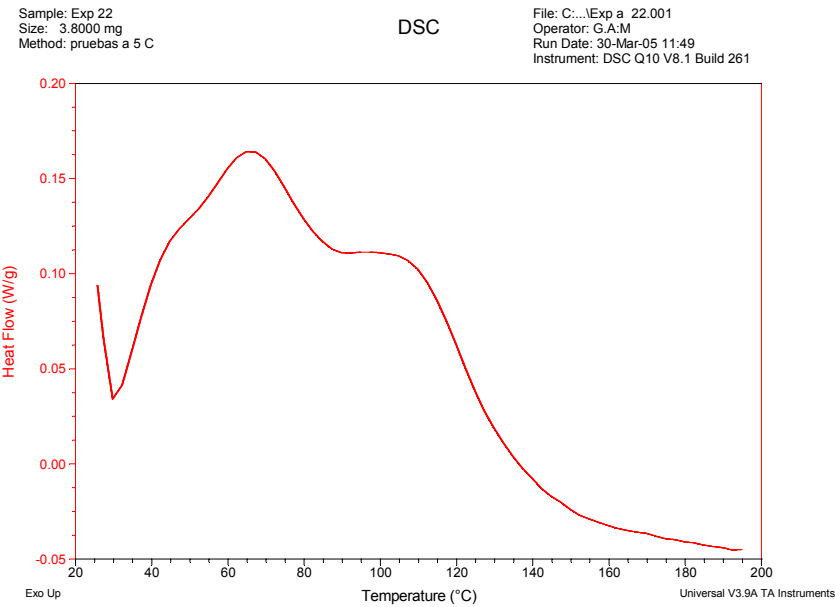
Exp 20: 0.03% p/p, 10 °C/min, R = 0.70



Exp 21: 0.03% p/p, 15 °C/min, R = 0.70



Exp 22: 0.03% p/p, 5 °C/min, R = 0.85

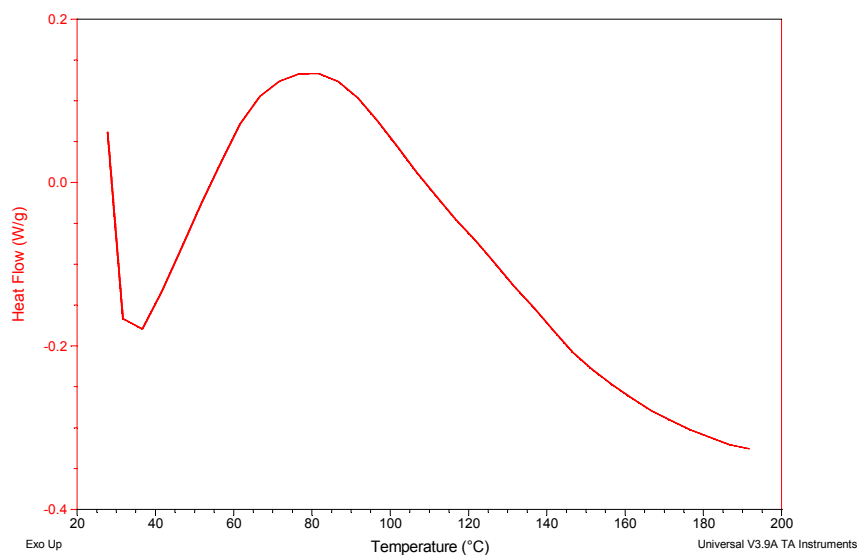


Exp 23: 0.03% p/p, 10 °C/min, R = 0.85

Sample: EXP 23
Size: 4.8000 mg
Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp b 23.001
Operator: G.A:M
Run Date: 05-Mar-05 10:01
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

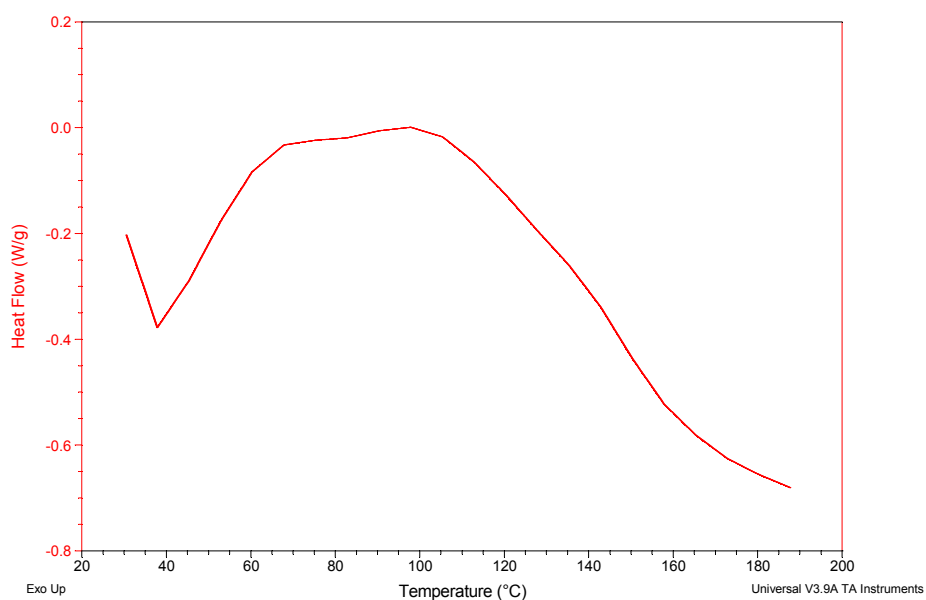


Exp 24: 0.03% p/p, 15 °C/min, R = 0.85

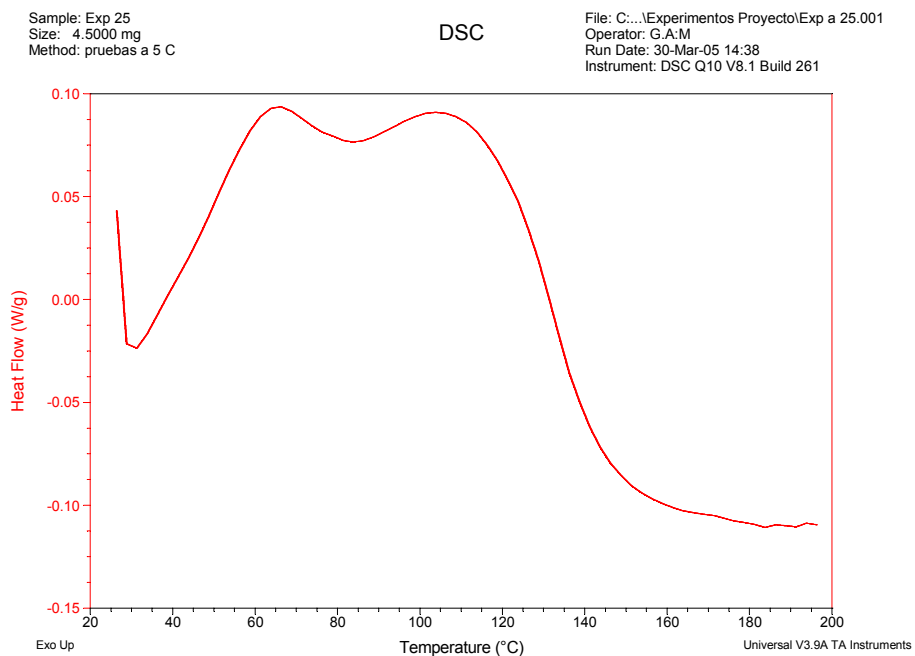
Sample: Exp c 24
Size: 5.7000 mg
Method: pruebas a 15 C

DSC

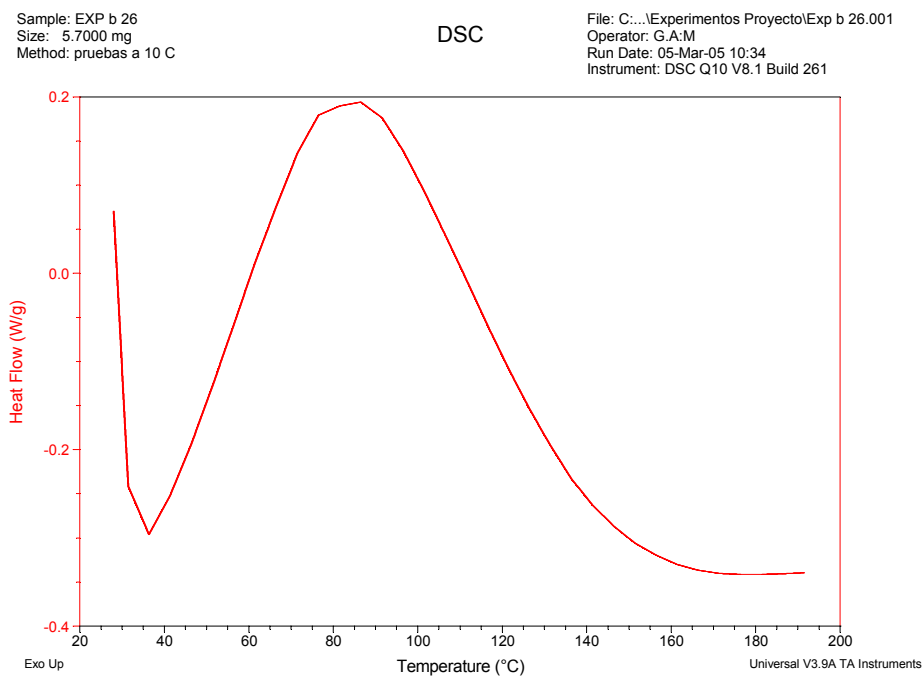
File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp c 24.001
Operator: G.A:M
Run Date: 14-Mar-05 09:48
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Exp 25: 0.03% p/p, 5 °C/min, R = 1.00



Exp 26: 0.03% p/p, 10 °C/min, R = 1.00

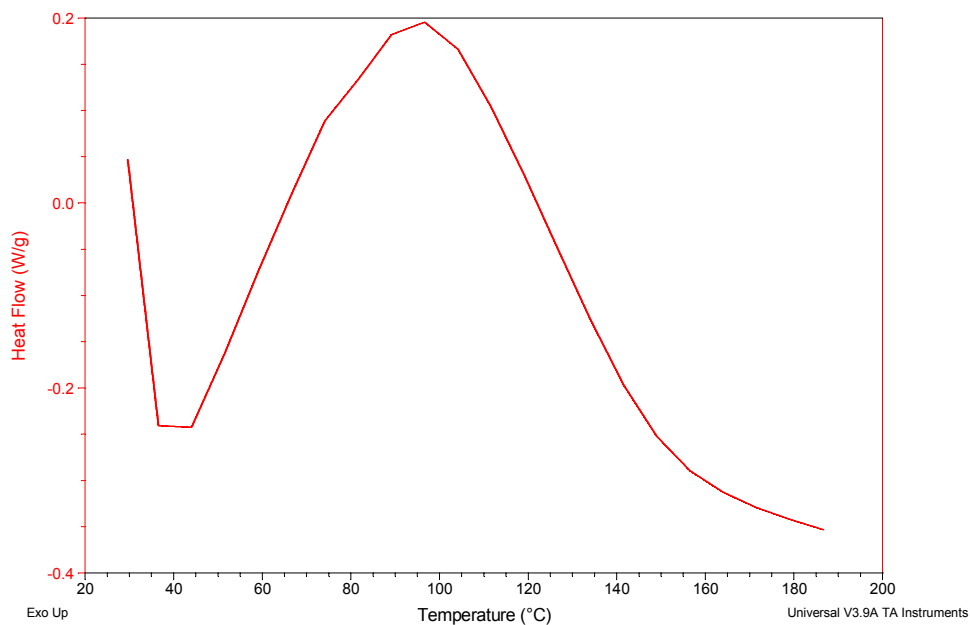


Exp 27: 0.03% p/p, 15 °C/min, R = 1.00

Sample: Exp c 27
Size: 6.7000 mg
Method: pruebas a 15 C

DSC

File: C:\...\Experimentos Proyecto\Exp c 27.001
Operator: G.A:M
Run Date: 14-Mar-05 10:15
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



ANEXO E

DEDUCCIÓN DEL MODELO CINÉTICO

La velocidad de reacción está dada por:

$$\frac{r}{C_{NCO_0}} = \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Ec. (1)}$$

También se tiene que:

$$r = k(T) * (C_{NCO})^a * (C_{OH})^b \quad \text{Ec. (2)}$$

Reemplazando la Ec. (2) en la Ec. (1) tenemos:

$$\frac{k(T) * (C_{NCO})^a * (C_{OH})^b}{C_{NCO}} = \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Ec. (3)}$$

Ahora,

$$\frac{k(T) * (C_{NCO})^a * (1-\alpha)^a * (C_{OH})^b * (\theta_{OH} - \alpha)^b}{C_{NCO}} = \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

$$\theta_{OH} = \frac{[OH]_0}{[NCO]_0}$$

Agrupando términos finalmente tenemos que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * (C_{NCO})^{a+b-1} * (1-\alpha)^a * (\theta_{OH} - \alpha)^b \quad \text{Ec. (5)}$$