

**MONITOREO DSC DE LAS CURAS CINÉTICAS DE UN POLIURETANO
BASADO EN ACEITE DE CASTOR MODIFICADO CON PENTAERITRITOL**

ANGELO ROLANDO MARIN BAREÑO

JOSE MANUEL RAMIREZ RAMIREZ

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

2006

**MONITOREO DSC DE LAS CURAS CINÉTICAS DE UN POLIURETANO
BASADO EN ACEITE DE CASTOR MODIFICADO CON PENTAERITRITOL**

ANGELO ROLANDO MARIN BAREÑO

JOSE MANUEL RAMIREZ RAMIREZ

**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 FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	13
CAPITULO I	14
1. CONCEPTOS TEORICOS	14
1.1 ACEITE DE HIGUERILLA	14
1.2 PENTAERITRITOL	16
1.3 POLIOL	16
1.4 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	17
1.4.1 Aspectos generales	17
1.5 POLIURETANOS	17
1.6 ISOCIANATOS	18
1.7 ISOFORONA DIISOCIANATO (IPDI)	18
1.8 DIBUTYLTIN DILAURATE 95%	19
1.9 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	20
1.9.1 Estimación de los parámetros cinéticos por DSC	20
CAPITULO II	24
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
2.2 DESCRIPCION DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL	25

CAPITULO III	27
3. RESULTADOS	27
3.1 MODELOS CINETICOS PARA CADA CONCENTRACION DE CATALIZADOR	27
3.1.1 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0.06% de catalizador	27
3.1.2 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0.03% de catalizador	29
3.2 TERMOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA EXPERIMENTACION	33
3.3 TERMOGRAMAS COMPARADOS DE ACEITE MODIFICADO Y SIN MODIFICAR	34
3.4 INFLUENCIA DE LA RELACION DE ALIMENTO “Θ” SOBRE EL TAMAÑO DE LOS PICOS	36
CAPITULO 4	39
4. CONCLUSIONES	39
4.1 Conclusiones	39
CAPITULO V	40
5. RECOMENDACIONES	40
5.1 recomendaciones	40
BIBLIOGRAFÍA	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas.	14
Tabla 2. Composición del aceite de Higuierilla.	14
Tabla 3 Propiedades físicas.	16
Tabla 4 propiedades de poliol.	16
Tabla 5 Propiedades físicas.	18
Tabla 6 Propiedades físicas.	19
Tabla 7 (Valores de los parámetros cinéticos, para 0.06% de catalizador).	27
Tabla 8 (Análisis de varianza para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.06% de catalizador).	28
Tabla 9 (Valor R^2 para el modelo que representa representa la familia de pruebas con 0.06% de catalizador)	28
Tabla 10 (Análisis de los residuales para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.06% de catalizador)	28
Tabla 12 (Análisis de varianza para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.03% de catalizador).	30
Tabla 13, (Valor R^2 para el modelo que representa representa la familia de pruebas con 0.03% de catalizador)	30
Tabla 14. (Análisis de los residuales para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.03% de catalizador).	30
Tabla 15. (Valores de los parámetros cinéticos, para 0.0% de catalizador).	31
Tabla 16 análisis de varianza (Análisis de varianza para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.0% de catalizador)	32

Tabla 17(Valor R^2 para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.0% de catalizador) 32

Tabla 18. (Análisis de los residuales para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.0% de catalizador). 32

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. triglicérido del ácido ricinoléico	15
Figura 2. Estructura química pentaeritritol	16
Figura 3. Grupo uretano	17
Figura 4. Reacción de formación de poliuretanos.	18
Figura 5. Estructura química del IPDI	19

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. PROCEDIMIENTOS EDXPERIMENTALES SEGUIDOS POR SUS RESULTADOS	43
Anexo B DATOS EXPERIMENTALES COMPARADOS CON LOS PREDICHOS POR EL MODELO	64

RESUMEN

TITULO MONITOREO DSC DE LAS CURAS CINÉTICAS DE UN POLIURETANO BASADO EN ACEITE DE CASTOR MODIFICADO CON PENTAERITRITOL*

AUTORES ANGELO ROLANDO MARIN BARREÑO
JOSÉ MANUEL RAMIREZ**

PALABRAS CLAVES

DSC, cinética, Poliuretano, Aceite de Higuera, IPDI dibutyltin dilavraté, pentaeritritol

Descripción

Este trabajo experimental consiste en la medición e interpretación de datos cinéticos obtenidos por la técnica de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) que resultan de la reacción de la polimerización entre la Isoforona diisocianato (IPDI), poliol y dibutyltin dilavrate como catalizador. El poliol es el resultado de la transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. Se realizaron 27 pruebas de acuerdo con un diseño de experimentos en el que variaron la velocidad de calentamiento, las concentraciones iniciales de los reactivos y la concentración de canalización.

Se obtuvo un modelo cinético para cada concentración de catalizador, que consta de un orden aparente, una energía de activación aparente y un factor de frecuencia aparente.

El grupo de experimento con concentración de catalizador 0.06% tuvo el mejor ajuste al modelo cinético.

Se encontró que el sistema reaccionante entre el IPDI y el poliol esta compuesto por dos reacciones mayoritarias, prueba de esto son los dos picos que exhiben los termogramas, y fue en presencia de catalizador y con el aumento de este los dos picos se solapan dan como resultado uno solo.

La reacción inicial de reactivos para la reacción de polimerización afecta el tamaño de los picos del termograma resultante.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímica, Ingeniería Química. PhD. Álvaro Ramírez García

ABSTRACT

TITLE DSC (DIFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY) MONITORING OF CURE KINETICS REACTION OF POLYURETHANE BASED ON CASTOR OIL MODIFIED WITH PENTAERYTHRITOL*

Authors ANGELO ROLANDO MARIN BAREÑO
JOSE MANUEL RAMIREZ RAMIREZ**

KEYWORDS

DSC, Kinetic, Polyurethane, castor oil, IPDI, pentaerythritol, dibutyltin dilaurate, (ICSC).

ABSTRACT

This experimental work is based on a technique of Differential Scanning Calometry (DSC) to measure and interpret kinetic data obtained by a polymerization reaction between Isophorone Diisocyanate (IPDI), Polyol and Dibutyltin Dilaurate as a catalyst.

The Polyol is the result of the transesterification of the castor oil with Pentaerythritol. It was carried out twenty seven tests according to an experimental design by changing heating velocity in order to increase temperature and varying initial concentrations of the reagents and the concentration of the catalyst.

It was obtained a kinetic model for each concentration of the catalyst that consists of an apparent order and an apparent activation energy and frequency factor.

The group of the experiment with concentration of catalyst had the best adjust to the kinetic model by minimizing error.

It was founded that the reaction system among IPDI and Polyol was compounded by two majority reactions. One way to evidence this fact is by the report of the thermogram. It shows two peaks by using catalyst in the system. The two peaks overlap by increasing the concentration of catalyst until they converted in one peak. The initial ratio of the reagents for the polymerization reaction affects the size of the peaks in the thermogram.

* Project of degree

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

INTRODUCCIÓN

Este trabajo trata acerca de la medición e interpretación de los datos cinéticos obtenidos por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que resultan de la reacción de polimerización entre la Isoforona diisocianato (IPDI) y el polioli, este último es el resultado de la transesterificación del aceite de higuera con el pentaeritritol. Se realizaron 27 pruebas de acuerdo con un diseño de experimentos en el que se variaron la velocidad de calentamiento, las concentraciones iniciales de los reactivos y la concentración de catalizador (dibutiltin dilaurate 95%). Luego se agruparon las pruebas en grupos de muestras con igual concentración de catalizador.

Para cada grupo se obtuvo un modelo, que consta de un orden aparente, una energía de activación aparente y un factor de frecuencia aparente obtenidos por regresión múltiple no lineal.

Este trabajo contiene en el capítulo primero una descripción de los reactivos utilizados y las reacciones donde estos intervienen; Se describe el principio de funcionamiento de un calorímetro diferencial de barrido y los conceptos básicos de interpretación de los datos que se obtienen.

En el capítulo segundo se presenta un diagrama de bloques en donde se esquematiza la metodología del trabajo experimental; En el capítulo tercero se muestra el modelo cinético para cada familia de concentración de catalizador.

En el capítulo cuarto se presentan las conclusiones principales.

En el trabajo se incluyen de anexos en donde se describen los procedimientos experimentales y una memoria de los resultados obtenidos.

CAPITULO I

1. CONCEPTOS TEORICOS

1.1 ACEITE DE HIGUERILLA ⁽⁴⁾

La higuera (*Ricinus communis*) es un arbusto de hojas lobulares que crece en las zonas tropicales. De sus semillas se extrae el aceite de higuera mediante prensado y posterior uso de solventes.

Tabla 1. Propiedades físicas.

Número de registro CAS: 8001-79-4
Punto de ebullición: 313°C
Punto de fusión: -10 a -18°C
Densidad relativa (agua = 1): 0.96
Solubilidad en agua: muy escasa
Punto de inflamación: 229 °C c.c.
Temperatura de autoignición: 448°C

Tabla 2. Composición del aceite de Higuera.

Acido	Porcentaje
Ricínolico	89.5
Linolico	4.2
Oléico	3.0
Palmítico	1.0
Esteárico	1.0
9,10-Dihidroxiesteárico	0.7
Eicosanóico	0.3
Linolénico	0.3

El Aceite de Higuera es un líquido viscoso, amarillento, cuya composición corresponde a ácidos grasos y ésteres de glicerol, de los cuales el ácido ricinoléico constituye su principal componente (Tabla 2).

El triglicérido del ácido ricinoléico está caracterizado por la siguiente estructura (figura 1):

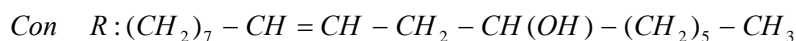
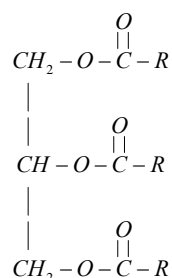


Figura 1. triglicérido del ácido ricinoléico

La gran versatilidad y reactividad del aceite de higuera ha permitido su uso en la obtención de diversos productos industriales: elaboración de cosméticos y perfumes; industria textil para acabados de algodón, lino y seda; curtiembres; industria automotriz para la elaboración de líquidos para frenos y lubricantes de motores de alta revolución; elaboración de pinturas; producción de betunes, ceras, velas, esmaltes, insecticidas, tintas de impresión, industria de los polímeros, y muchas otras aplicaciones.

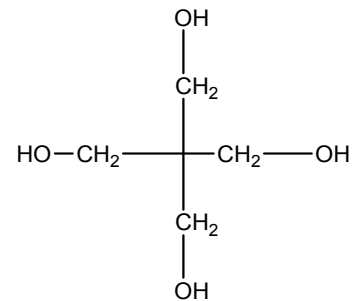
El aceite de higuera se ha utilizado en la elaboración de poliuretanos, con lo que se aprovecha que es una materia prima de bajo costo con excelentes posibilidades de reacción debido a la alta funcionalidad derivada de la presencia de tres grupos hidroxilo (-OH) en su estructura. En la industria de los poliuretanos las aplicaciones más comunes van dirigidas hacia la obtención de elastómeros, espumas rígidas y semirrígidas, sellantes y agentes para recubrimiento.

1.2 PENTAERITRITOL

Tabla 3 Propiedades físicas.

Fórmula: C₅H₁₂O₄
Peso molecular: 136.15
Identificador Químico Internacional de IUPAC: InChI= 1/C₅H₁₂O₄/c6-1-5(2-7,3-8)4-9/h6-9H,1-4H2
Número de registro CAS: 115-77-5
Temperatura de fusión: 531.20K

Figura 2 Estructura química pentaeritrirol



1.3 POLIOL

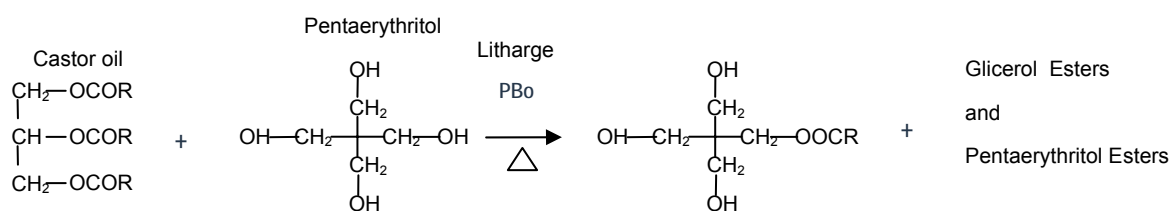
Poliol 1 es el nombre dado al producto; Que resulta de la modificación del aceite de higuera con pentaeritritol, esta modificación se realiza siguiendo el procedimiento 1 reportado en el anexo.

Tabla 4 propiedades de polioli.

INDICE DE HIDROXILO 233 mg KOH/g polioli
DENSIDAD = 0.9425 g/ml

1.4 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

1.4.1 Aspectos generales. El término de transesterificación se refiere a la reacción de intercambio del grupo alcoxi en un éster. La reacción se lleva a cabo en exceso de alcohol y en presencia de un catalizador (típicamente un ácido o una base fuerte) La reacción puede efectuarse entre mono o poli ésteres de triglicéridos como es el caso de este trabajo. A continuación se muestra un esquema aproximado de la reacción de transesterificación



1.5 POLIURETANOS

Los poliuretanos son polímeros formados por reacciones de poli adición, 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, cuya estructura es (Figura 3):

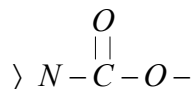


Figura 3. Grupo uretano

Los poliuretanos fueron descubiertos en 1937 por Bayer y colaboradores, a través de la polimerización por adición de diisocianatos con 1,4- butilenglicol.

La reacción de formación de poliuretanos procede como sigue (figura 4):

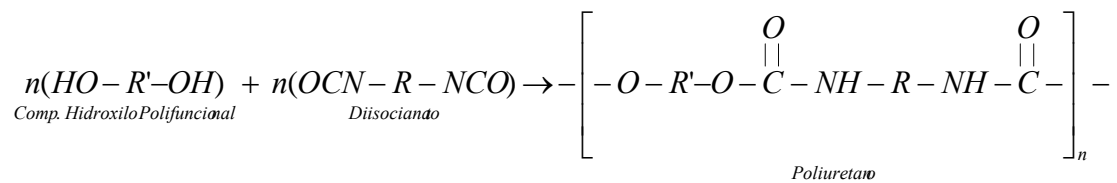


Figura 4. Reacción de formación de poliuretanos.

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.

1.6 ISOCIANATOS

Los isocianatos se caracterizan por una elevada reactividad química en la formación de poliuretanos

1.7 ISOFORONA DIISOCIANATO (IPDI)

Tabla 5 Propiedades físicas.

Masa molecular 222.32
Numero CAS 4098-71-9
Punto de ebullición a 13.3 kPa: 216 °C
Punto de fusión: -60°C
Densidad relativa (agua=1): 1.06
Solubilidad en agua :reacciona
Presión de vapor , Pa a 20°C : 0.04
Punto de inflamación: 155- 161 °C
Temperatura de autoignicion : 430 °C

ESTRUCTURA QUIMICA:

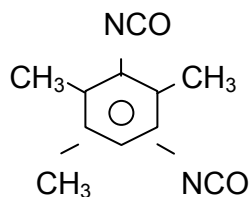


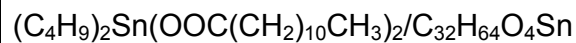
Figura 5. Estructura química del IPDI

1.8 DIBUTYLTIN DILAURATE 95%

Este producto fue utilizado como catalizador en la formación de poliuretano

Tabla 6 Propiedades físicas.

FORMULA :



Masa molecular: 631.6

Nº CAS 77-58-7

Punto de ebullición a 1.3 kPa: 205°C

Punto de fusión: 22-24°C

Densidad relativa (agua = 1): 1.1

Solubilidad en agua: Ninguna.

Densidad relativa de vapor (aire = 1): 21.8

Punto de inflamación: 179°C (c.c.)

1.9 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) ⁽⁶⁾

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica versátil de análisis térmico con aplicaciones tales como la identificación cualitativa y cuantitativa de materiales, estudios de degradación y estudio de los procesos térmicos previos acumulados por el material. El aparato tiene dos celdas: en una se coloca la muestra y en la otra un material de referencia. Se aplica en ambas celdas una historia térmica programada. Si durante la prueba ocurre un cambio que genere una absorción o liberación de energía, el aparato está diseñado para transferir calor de tal manera que ambas celdas permanezcan a igual temperatura, una respecto a la otra. El aparato reporta el cambio de energía durante el cambio registrado en la muestra.

1.9.1 Estimación de los parámetros cinéticos por DSC ^(1, 2, 3,5). Las reacciones de polimerización objeto de este trabajo son exotérmicas, por lo tanto la energía liberada es proporcional a la conversión de reactivos.

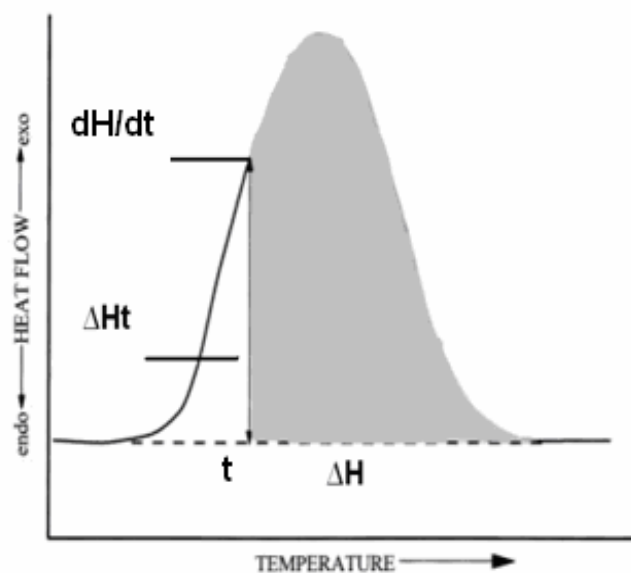
Las pruebas de reacción se pueden efectuar a temperatura constante o a temperatura variable. En este trabajo, el monitoreo de las reacciones se realiza por el método no isotérmico (dinámico). En La reacción participan los grupos OH y NCO, provenientes de los compuestos que contienen el polioliol y IPDI respectivamente, la conversión se puede monitorear en función del cambio en la concentración de grupos NCO:

:

$$\alpha = \frac{[NCO]_o - [NCO]}{[NCO]_o} \quad \mathbf{1-1}$$

[NCO]_o es la concentración inicial de NCO, la conversión se puede definir a partir del termograma (figura 6)

(Figura 6)



(Figura 6)

$$\alpha = \frac{\Delta Ht}{\Delta H} \quad 1-2$$

Donde

α = conversión de grupos NCO

ΔHt = calor liberado hasta el tiempo t (área bajo la curva de color blanco) tiene unidades de J/g (g = gramos de muestra reaccionante)

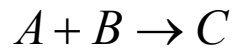
ΔH = calor total liberado en la reacción (área total bajo la curva), tiene unidades de J/g (g = gramos de muestra reaccionante)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{\Delta H} \quad 1-3$$

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

A continuación se presenta el procedimiento para obtener el modelo matemático, que sirve de base para la obtención de los parámetros cinéticos y la interpretación de los mismos.

reaccion



Balance – molar

$$\frac{dC_A}{dt} = -r_A \quad (1-4)$$

$$r_A = K(T) * F(\alpha) \quad (1-5)$$

$$K(T) = A_0 * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1-6)$$

en este trabajo la funcion de la conversion es

$$F(\alpha) = C_A^a * C_B^b \quad (1-7)$$

$$\alpha = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao}} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H} \quad (1-8)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{C_{Ao}} * \frac{dC_A}{dt} = \frac{dH}{\Delta H} \quad (1-9)$$

$$C_A = C_{Ao} * (1 - \alpha) \quad (1-10)$$

$$C_B = C_{Ao} * (\theta_B - \alpha) ; \theta_B = \frac{C_{Bo}}{C_{Ao}} \quad (1-11)$$

(EC 1 - 4,1 - 7,1 - 9)

$$C_{Ao} \frac{d\alpha}{dt} = K(T) * C_A^a * C_B^b \quad (1-12)$$

combinando las ecuaciones (1 - 10,1 - 11,1 - 12)

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T) * C_{Ao}^{a+b-1} * (1 - \alpha)^a * (\theta_B - \alpha)^b \quad (EC 1-13)$$

combinando las ecuaciones (1 - 6,1 - 13) y linealizando

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = a \ln(1 - \alpha) + b \ln(\theta_B - \alpha) - \frac{E_a}{RT} + \ln(C_{Ao}^{a+b-1} * A_o) \quad (1-14)$$

y agrupando con base en las siguientes definicion es

$$W = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$$

$$X = \ln(1 - \alpha)$$

$$Y = \ln(\theta_B - \alpha)$$

$$Z = \frac{1}{T}$$

$$c = \frac{E_a}{R}$$

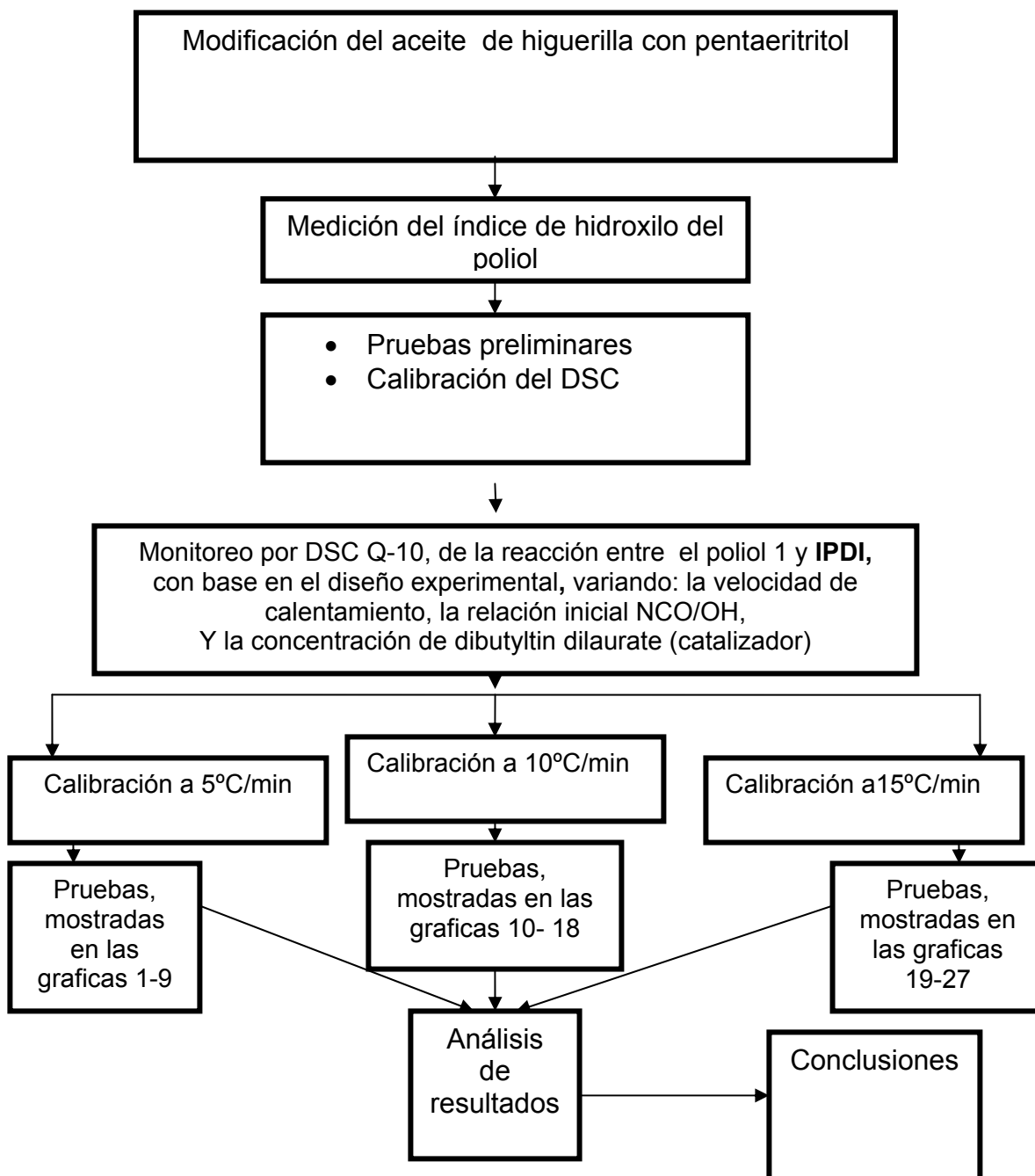
$$W = aX + bY - cZ + \ln(C_{Ao}^{a+b-1} * A_o) \quad (1-15)$$

La técnica de regresión múltiple no lineal permite estimar el valor de los coeficientes a, b, c.

CAPITULO II

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL



2.2 DESCRIPCION DEL DESARROLLO EXPERIMENTAL

- El objetivo de la modificación del aceite de higuera con el pentaeritritol fue aumentar el índice de hidroxilo, los pasos de esta modificación están reportados en el procedimiento 1 del anexo.
- El índice de hidroxilo del poliálcool fue medido según el procedimiento 2 que está reportado en el anexo
- Las pruebas preliminares son las siguientes:

Se realizó una prueba isotérmica a 25 grados para conocer el avance de la reacción a esa temperatura. El termograma se reporta en el procedimiento 4 del anexo.

El poliálcool producto de la modificación fue sometido a una prueba de TGA para observar la estabilidad térmica en el intervalo de temperatura de trabajo; El resultado de esta prueba se puede encontrar en el procedimiento 5 del anexo.

Se realizó una prueba en la que se monitoreó el comportamiento de la reacción entre aceite de higuera y IPDI y se comparó con el comportamiento de la reacción entre poliálcool y IPDI; esta comparación puede consultarse en el capítulo de análisis de resultados.

- El procedimiento para calibrar la velocidad de calentamiento se reporta en la tesis de grado⁹
- Las 27 pruebas se hicieron siguiendo el diseño experimental que está reportado en el procedimiento 6 del anexo.

DISEÑO EXPERIMENTAL											
[cat]											
0%			0,03%				0,06%				
θ											
β	2			1.43		1.25		2		1.43	
	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		
<u>simbolos</u>	<u>unidades</u>				θ	[NCO]_o	[OH]_o				
β	°C/min				2	1.625	3.25				
θ	[OH] _o / [NCO] _o				1.43	2.13	3.04				
[cat]	% de la m total				1.25	2.358	2.94				

CAPITULO III
3. RESULTADOS

3.1 MODELOS CINETICOS PARA CADA CONCENTRACION DE CATALIZADOR

3.1.1 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0.06% de catalizador. En la tabla 7 se reportan los parámetros para la ecuación

$$W = aX + bY - cZ + \ln(C_{Ao}^{a+b-1} * Ao) \quad (1-15)$$

Donde a y b son órdenes de reacción, c es la energía de activación dividida entre la constante universal de los gases y Ao es el factor de frecuencia. En las tablas 8 a la 10 se presenta un análisis estadístico del modelo.

Las unidades utilizadas para cada una de las variables son T [K] , Ea [J/mol], R[8.314 J/mol.K], C [mol/L], t[s]

- Software utilizado “**STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS 4**”
- Regresión no lineal
- Método de estimación: Marquardt
- Numero de iteraciones: 31
- Numero de funciones llamadas: 181

Tabla 7 (Valores de los parámetros cinéticos, para 0.06% de catalizador).

Parámetro	valor	Asymptotic error estándar	Asymptotic 95,0% intervalo de confianza	
			inferior	superior
a	0,777722	0,0101457	0,757837	0,797608
b	1,11042	0,0437929	1,02459	1,19625
c	4724,46	84,6477	4558,56	4890,37
Ao	618,105	122,283	378,435	857,776

Tabla 8 (Análisis de varianza para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.06% de catalizador).

Análisis de varianza			
fuelle	Sum of Squares	Df	Mean Square
Model	56039,2	4	14009,8
Residual	123,05	1131	0,108797
Total	56162,3	1135	
Total (Corr.)	1036,81	1134	

Tabla 9 (Valor R^2 para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.06% de catalizador)

$R^2 = 93\%$
R^2 (adjusted for d.f.) = 93%
Standard Error of Est. = 0,329844
Mean absolute error = 0,214735

Tabla 10 (Análisis de los residuales para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.06% de catalizador)

Durbin-Watson statistic = 0,229485	
Residual Analysis	
	Estimation Validation
n	1135
MSE	0,108797
MAE	0,214735
MAPE	
ME	0,0048977

3.1.2 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0.03% de catalizador. En la tabla 11 reportan los parámetros para la ecuación

$$W = aX + bY - cZ + \ln(C_{Ao}^{a+b-1} * Ao) \quad (1-15)$$

Donde a y b son órdenes de reacción, c es la energía de activación dividida entre la constante universal de los gases y Ao es el factor de frecuencia. En las tablas 12 a la 14 se presenta un análisis estadístico del modelo.

Las unidades utilizadas para cada una de las variables son T [K] , Ea [J/mol], R[8.314 J/mol.K], C [mol/L], t[s]

- Software utilizado “**STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS 4**” version profesional
- Regresión no lineal
- Método de estimación: Marquardt
- Numero de iteraciones: 2
- Numero de funciones llamadas: 12
- Resultados

Tabla 11 (Valores de los parámetros cinéticos, para 0.03% de catalizador)

parámetro	valor	Asymptotic Standard Error	Asymptotic 95,0% intervalo de confianza	
			inferior	superior
a	0,704918	0,0128292	0,679773	0,730063
b	0,936645	0,0552898	0,828278	1,04501
c	4056,76	89,9805	3880,4	4233,12
Ao	100,091	22,6146	55,7668	144,414

Tabla 12 (Análisis de varianza para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.03% de catalizador).

Análisis de varianza			
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
Model	57472,2	4	14368,1
Residual	208,771	1164	0,179356
Total	57681,0	1168	
Total (Corr.)	924,765	1167	

Tabla 13, (Valor R^2 para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.03% de catalizador)

$R^2 = 77,4245\%$
R^2 (adjusted for d.f.) = 77,3663 %
Standard Error of Est. = 0,423505
Mean absolute error = 0,304474
Durbin-Watson statistic = 0,176175

Tabla 14. (Análisis de los residuales para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.03% de catalizador).

Análisis residual	
Estimation	Validation
n	1168
MSE	0,179356
MAE	0,304474
MAPE	
ME	-0,00000662587

3.1.3 Resultados para la familia de pruebas con concentración 0% de catalizador. En la tabla 14 reportan los parámetros para la ecuación

$$W = aX + bY - cZ + \ln(C_{Ao}^{a+b-1} * Ao) \quad (1-15)$$

Donde a y b son órdenes de reacción, c es la energía de activación dividida entre la constante universal de los gases y Ao es el factor de frecuencia. En las tablas 15 a la 17 se presenta un análisis estadístico del modelo

Las unidades utilizadas para cada una de las variables son T [K] , Ea [J/mol], R [8.314 J/mol.K], C [mol/L], t[s]

- Software utilizado “**STATGRAPHICS PLUS FOR WINDOWS 4**” version profesional
- Regresión no lineal
- Método de estimación: Marquardt
- Numero de iteraciones: 5
- Numero de funciones llamadas: 26
- Resultados

Tabla 15. (Valores de los parámetros cinéticos, para 0.0% de catalizador).

Parámetros	valor	Asymptotic Standard Error	Asymptotic 95,0% intervalo de confianza	
			inferior	superior
a	0,730137	0,0160789	0,698622	0,761651
b	0,676872	0,064585	0,550287	0,803456
c	4709,18	106,798	4499,86	4918,5
Ao	457,052	119,899	222,053	692,05

Tabla 16 análisis de varianza (Análisis de varianza para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.0% de catalizador)

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square
Model	59776,1	4	14944,0
Residual	279,009	1213	0,230016
Total	60055,1	1217	
Total (Corr.)	942,567	1216	

Tabla 17(Valor R^2 para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.0% de catalizador)

$R^2 = 70,399$ percent
R^2 (adjusted for d.f.) = 70,3258 percent
Standard Error of Est. = 0,479599

Tabla 18. (Análisis de los residuales para el modelo que representa la familia de pruebas con 0.0% de catalizador).

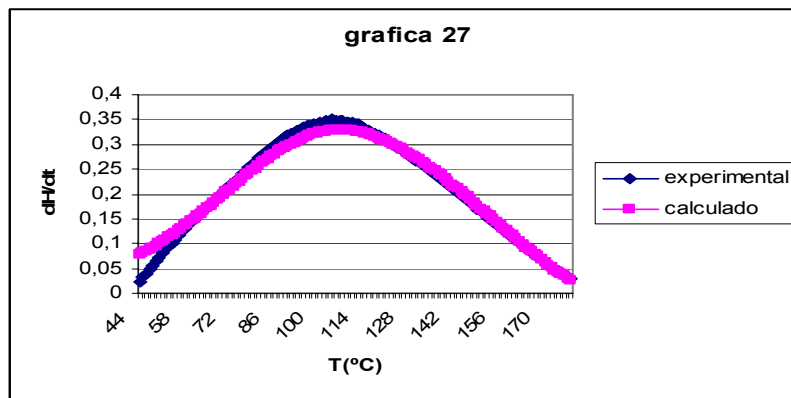
Mean absolute error = 0,3764	
Durbin-Watson statistic = 0,198028	
Análisis de residuales	
	Estimation Validation
n	1217
MSE	0,230016
MAE	0,3764
MAPE	
ME	-0,0000047007

3.2 TERMOGRAMAS REPRESENTATIVOS DE LA EXPERIMENTACION

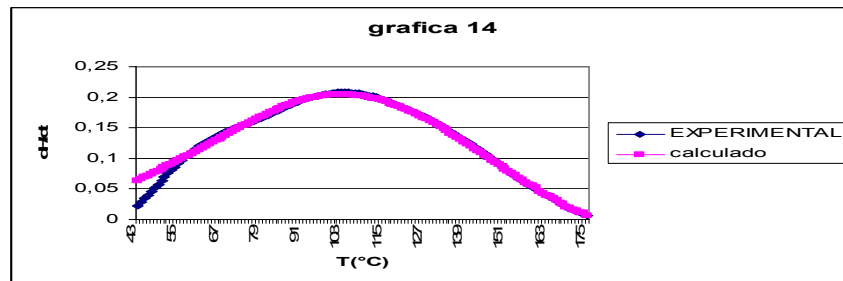
A continuación se presentan tres termogramas uno por cada familia de concentración donde se compara el dH/dt experimental (rosado) con el calculado por el modelo (azul), el resto se encuentran en el anexo 2.

Como se observa el mejor ajuste se logra con un concentración de catalizador de 0.06% de catalizador, puesto que el termograma experimental exhibe un solo pico y nuestro modelo predice una sola reacción, a medida que disminuye la concentración de catalizador el ajuste desmejora porque se diferencian mas los dos picos que son el resultado de las dos reacciones mayoritarias que ocurren en sistema reaccionante del polioliol y el IPDI.

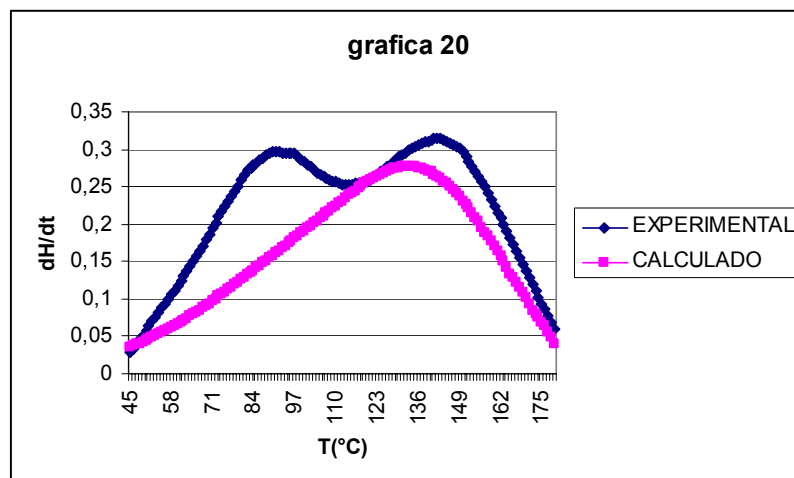
Grafica (1). 0.06% CATALIZADOR.



Grafica (2). 0.03% CATALIZADOR



Grafica (3). 0.0% CATALIZADOR

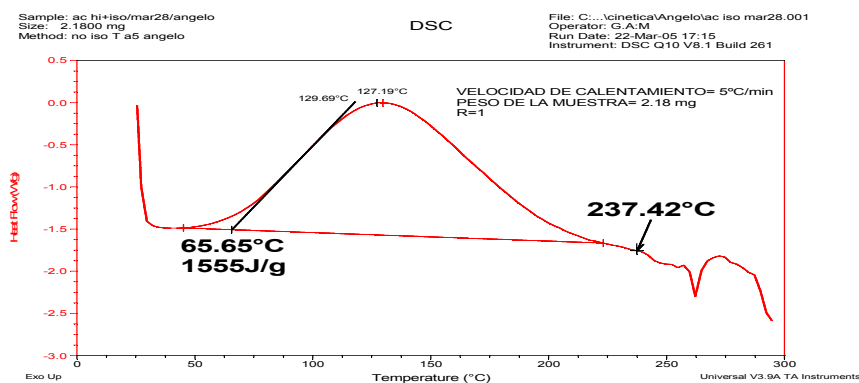


3.3 TERMOGRAMAS COMPARADOS DE ACEITE MODIFICADO Y SIN MODIFICAR

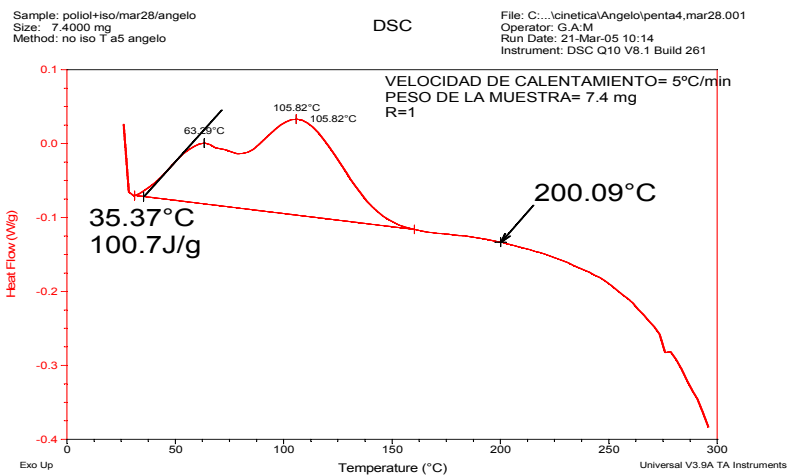
A continuación se presentan dos termogramas bajo iguales condiciones de reacción y sin empleo de catalizador; El primero resulta de la reacción entre el aceite de higuera y el IPDI. Y el segundo de la reacción entre el poliál (aceite modificado con pentaeritritol) y el IPDI. Nótese que en el termograma del aceite sin modificar se presenta un solo pico, en el aceite modificado se presentan dos picos. En la reacción

de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol se producen compuestos que polimerizan con el IPDI, y los dos picos son las reacciones de polimerización de los dos compuestos mayoritarios del polioli, a diferencia de aceite de higuera que tiene un compuesto mayoritario que polimeriza con el IPDI

TERMOGRAMA DE ACEITE SIN MODIFICAR



TERMOGRAMA DE ACEITE MODIFICADO

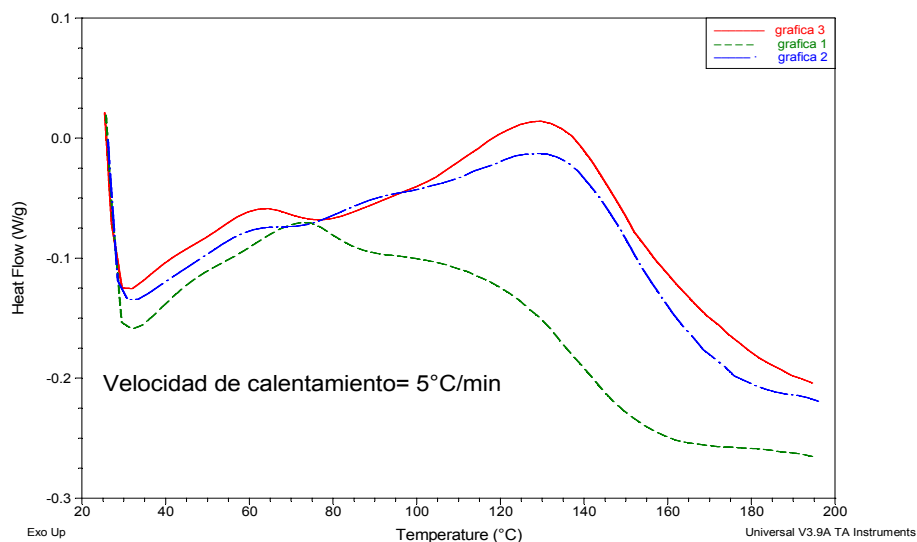


En ambos termogramas las reacciones de polimerización terminan antes de los 200°C por tal razón los experimentos se hicieron hasta esta temperatura

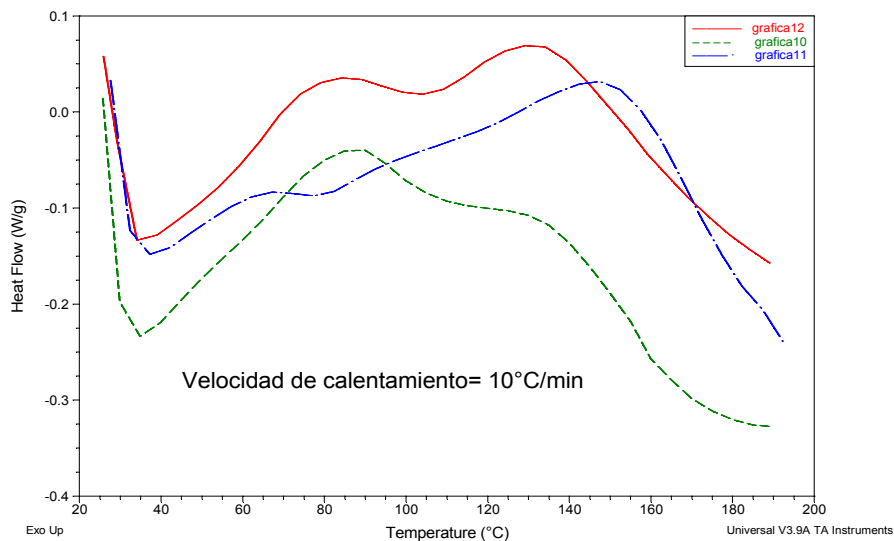
3.4 INFLUENCIA DE LA RELACION DE ALIMENTO “Ø” SOBRE EL TAMAÑO DE LOS PICOS

A continuación se muestran tres graficas cada una de ellas compuesta por tres termogramas, los de color verde la relación de alimento para la reacción es 2, los azules la relación de alimento es 1.43 y los rojos la relación de alimento de es 1.25, todos se obtuvieron con 0.0% de catalizador.

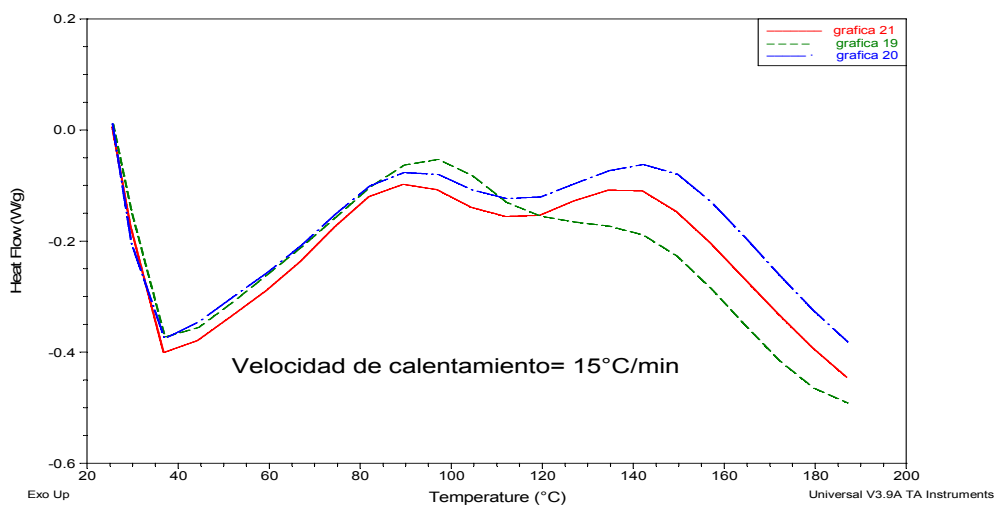
En la siguiente grafica para monitorear la reacción se emplea una velocidad de calentamiento de 5 °C/min



En la siguiente grafica para monitorear la reacción se emplea una velocidad de calentamiento de 10 °C/min



En la siguiente grafica para monitorear la reacción se emplea una velocidad de calentamiento de 15 °C/min



La relación de alimento aparentemente no afecta los parámetros cinéticos, sin embargo, afecta la distribución de tamaño de los dos picos que se presentan en el termograma: a mayor relación de alimento, el primer pico es más grande que el segundo, a menor relación de alimento el primer pico es más pequeño. Esta observación sugiere que la relación alimento influye sobre el orden en que polimerizan las especies, lo cual podría tener un efecto sobre la morfología del material obtenido. Esta aseveración, no es propiamente una conclusión sino una hipótesis derivada del análisis de los resultados. El comportamiento anteriormente descrito es independiente de la velocidad de calentamiento

CAPITULO 4

4. CONCLUSIONES

4.1 CONCLUSIONES

- La formación de poliuretano puede ser monitoreada usando DSC. Con un modelo cinético de orden aparente n ($a+b$), energía de activación aparente E_a , y factor de frecuencia aparente A_0 , se logró modelar aceptablemente el sistema con 0.06% de catalizador. En los otros sistemas baja la calidad del ajuste, como era de esperarse puesto que el modelo supone la ocurrencia de una sola reacción mientras que la presencia de varios picos indica que pueden estar ocurriendo varias reacciones
- La técnica DSC para la determinación de parámetros cinéticos es recomendable por el bajo consumo de reactivos, por la rapidez de la prueba y por la amplias posibilidades que existen de hacer un tratamiento de datos

CAPITULO V

5. RECOMENDACIONES

5.1 RECOMENDACIONES

En aras de obtener resultados más confiables pensamos que una forma de atacar el problema que tal vez resulte más eficaz sea una en la que se orienten los esfuerzos en separar los múltiples picos que probablemente se encuentran solapados en cada una de las graficas.

También se recomienda identificar cuantitativamente cada producto de la transesterificación del aceite de higuera con el pentaeritritol para poder relacionar cada pico con una reacción entre la isoforona y el producto ya identificado

BIBLIOGRAFÍA

- 1) J.P. Hernandez-Ortiz and T.A. Osswald. A NOVEL CURE REACTION MODEL FITTING TECHNIQUE BASED ON DSC SCANS. Polymer Engineering Center, Department of Mechanical Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, Wisconsin 53706, USA. (2006)
- 2) J.M.E. Rodrigues^a, M.R. Pereirab, A.G. de Souza^c, M.L. Carvalhoc, A.A. Dantas Neto^a, T.N.C. Dantas^b, J.L.C. Fonseca^b, DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane .*Thermochimica Acta* 427 (2005) 31–36
- 3) Norma ASTM Designation: E 2041 – 03, Standard Method for Estimating kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method¹
- 4) Kirk Othmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 3, 1949; p.237-243
- 5) W. Sultan and J-P. Busnel. Kinetic study of polyurethanes formation by using differential scanning calorimetry. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol 83 (2006)2, 355-359
- 6) 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>.
- 7) Theriault RP (1998) Modeling and Simulation of the Manufacturing of Copper-Clay Laminates. Ph.D. Thesis: Department of Mechanical Engineering, University of Wisconsin–Madison, Madison.

8) Esther MS (1996) Modeling and Simulation of Thermomechanical Behavior of Thick Fiber Reinforced Thermoset Composites. Ph.D. Thesis: Department of Mechanical Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison.

9) OSPINA JIM. Javier Antonio. GUIA METODOLOGICA PARA REALIZAR ANALISIS MEDIANTE EL CALORIMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC Q10), COMO SERVICIO DE EXTENSION A LA INDUSTRIA NACIONAL POR PARTE DE LA ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA, UIS . 2006

ANEXOS

Anexo A. PROCEDIMIENTOS EDXPERIMENTALES SEGUIDOS POR SUS RESULTADOS

PROCEDIMIENTO 1

1. PREPARARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR TRANESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON PENTAERITRITOL (POLIOLES DENOMINADOS "PENTA") Y GLICERINA (POLIOLES DENOMINADOS "GLICE")

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

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

PROCEDIMIENTO 2

ÍNDICE DE HIDRÓXILO: según norma ASTM D 1957-86

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

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

Agentes (reactivos analíticos): Agua destilada, anhídrido acético, alcohol n- butílico, alcohol etílico, fenolftaleina 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 aprox.); 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.

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 Maria durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aprox.); 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.

Para determinar el blanco se toman 5ml de la solución piridina - anhídrido acético. Se calienta en baño Maria durante una hora (debe agitarse cada 5 minutos aprox.); 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.

$$\text{ÍNDICE DE HIDRÓXILO} = N \cdot (56.1) \cdot (B + S \cdot A / C - V) / S$$

N: normalidad de la solución KOH

B: volumen de KOH para el blanco en ml

S: gramos de polioliol de la muestra

A: volumen de KOH para el valor ácido en ml

C: gramos de polioliol en el valor ácido

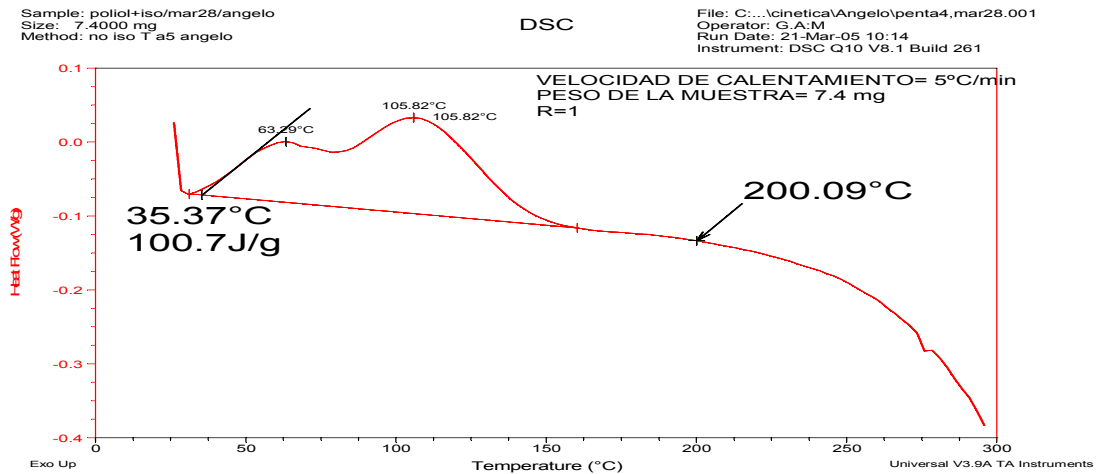
V: volumen de KOH para la muestra en ml

RESULTADOS PROCEDIMIENTO 2

233 mgKOH/ g Polioliol 1

PROCEDIMIENTO 3

Se monitoreo la reacción entre el polioliol 1 y IPDI con una $R = [\text{NCO}]_0 / [\text{OH}] = 1$, en el DSC Q-10 con gas nitrógeno como purga. Y se utilizaron capsulas de aluminio para la referencia y contener la muestra. Con el fin de identificar el rango de temperatura donde ocurre la reacción. Para el análisis del termograma de utilizo el software **UNIVERSAL ANALYSIS 2000**



Se observa que el intervalo adecuado para la experimentación es de 25 a 200 grados centígrados

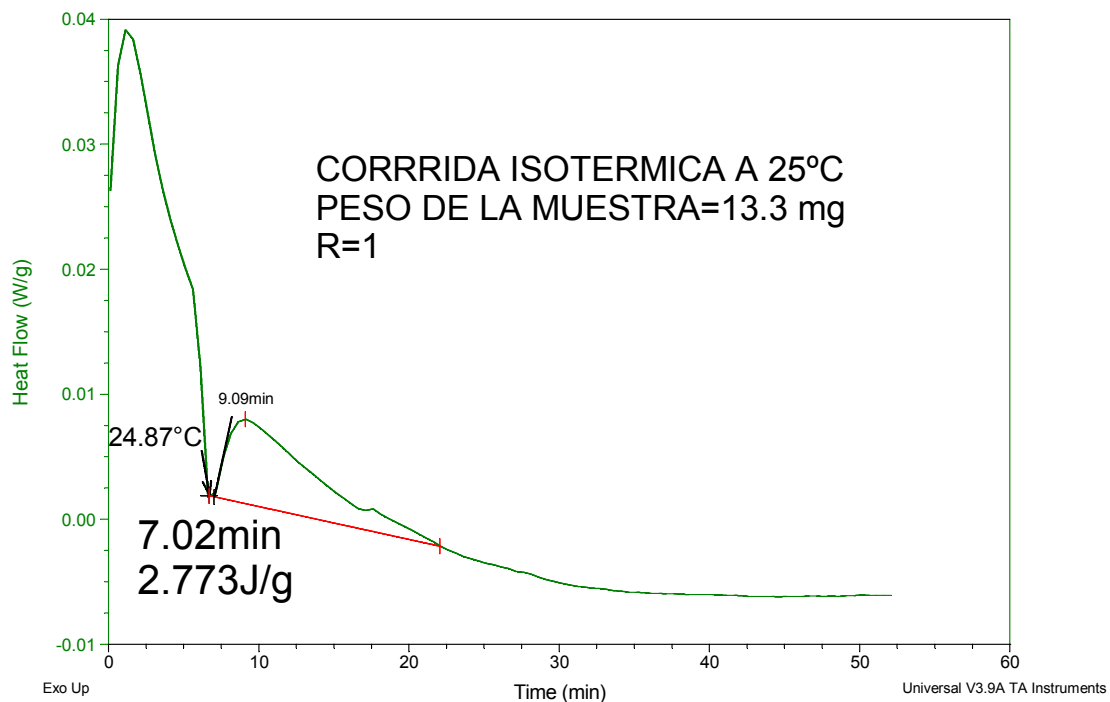
PROCEDIMIENTO 4

Se monitoreo la reacción isotéricamente a 25°C entre el poliol y IPDI con una $R=[\text{NCO}]_0/[\text{OH}]=1$, en el DSC Q-10 con gas nitrógeno como purga. Y se utilizaron capsulas de aluminio para la referencia y contener la muestra. Con el fin ver el comportamiento de la reacción a esta temperatura, porque a esta temperatura realizamos la mezcla de los reactivos. Para el análisis del termograma de utilizo el software **UNIVERSAL ANALYSIS 2000**

Sample: grafica 31
Size: 13.3000 mg
Method: Isothermal for

DSC

File: C:\...\PRUEBAS DE 28-31\grafica 31.001
Operator: G.A:M
Run Date: 07-Mar-05 14:53
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



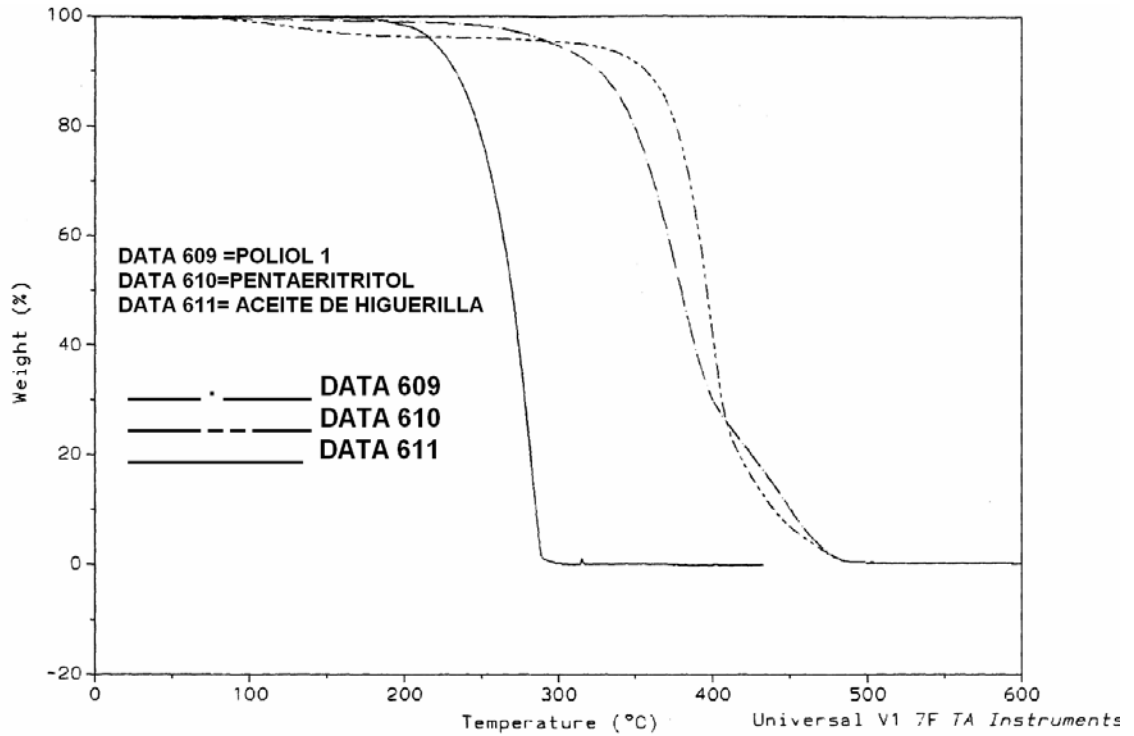
La energía liberada por la reacción es aproximadamente 2.773J/g si se comparamos con la energía liberada de la grafica del resultado del procedimiento 3 que es 100.7J/g, deducimos que el avance de la reacción es mínimo a una temperatura de 25°C

PROCEDIMIENTO 5

1) análisis por TGA, utilizando una balanza universal V1 7F TA Instrument. Una muestra de 16.6410 mg poliol1 fue monitoreada, en el intervalo de temperatura de 25°C - 600°C, con nitrógeno como gas de purga.

RESULTADOS PROCEDIMIENTO 5

TGA



Como se puede observar, la volatilización de los componentes del poliol1, en el intervalo de 25°C- 200°C es insignificante, de lo cual deducimos que el poliol 1 es térmicamente estable en este intervalo de temperatura.

PROCEDIMIENTO 6

Las reacciones se hicieron con base en la siguiente planeación experimental

DISEÑO EXPERIMENTAL										
[cat]										
0%			0,03%				0,06%			
β	θ									
	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	
<u>simbolos</u>	<u>unidades</u>			θ	[NCO]_o (mol/L)	[OH]_o (mol/L)				
β	°C/min			2	1.625	3.25				
θ	[OH] _o / [NCO] _o			1.43	2.13	3.04				
[cat]	% de la m total			1.25	2.358	2.94				

Ejemplo de interpretación de la tabla: la grafica 1 muestra un termograma de una reacción entre el poliol1 y el IPDI, con 0% de catalizador, $\theta = 2$ y la reacción fue monitoreada a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

RESULTADOS PROCEDIMIENTO

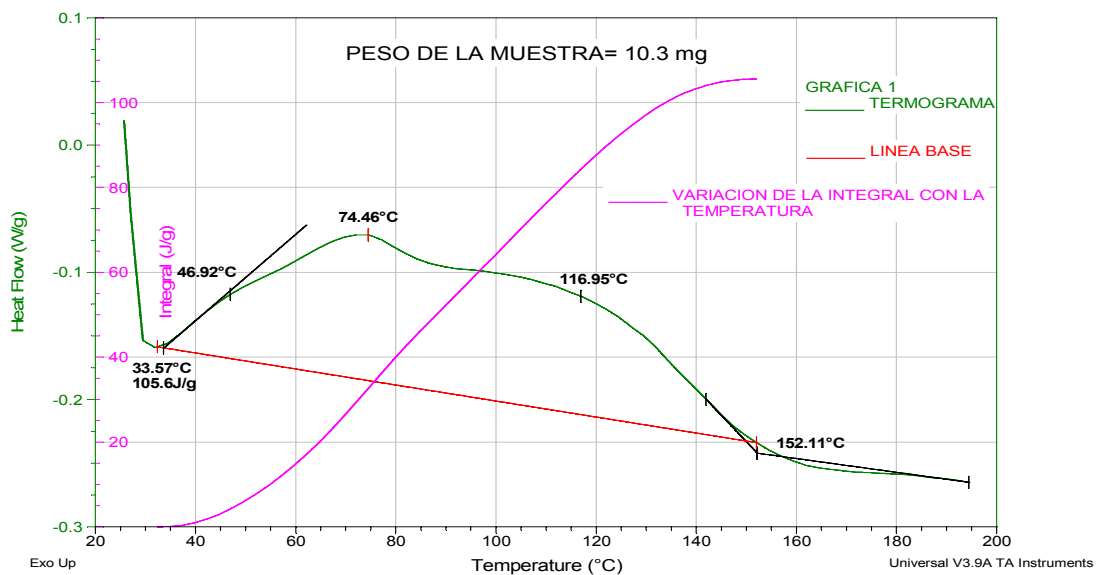
A continuación se presentan los 27 termogramas.

5.1)

Sample: grafica 1 B
Size: 10.3000 mg
Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...\análisis graf 1-27\grafica 1B.001
Operator: G.A.M
Run Date: 06-Mar-05 14:44
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

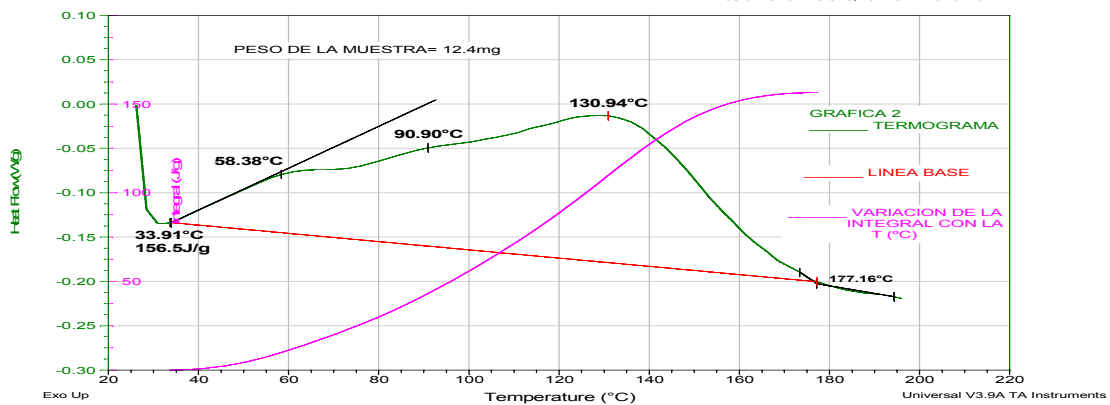


5.2)

Sample: grafica 2 B
Size: 12.4000 mg
Method: pruebas a 5 C

DSC

File: C:\...\PRUEBAS -1-27\grafica 2B.001
Operator: G.A.M
Run Date: 06-Mar-05 15:43
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

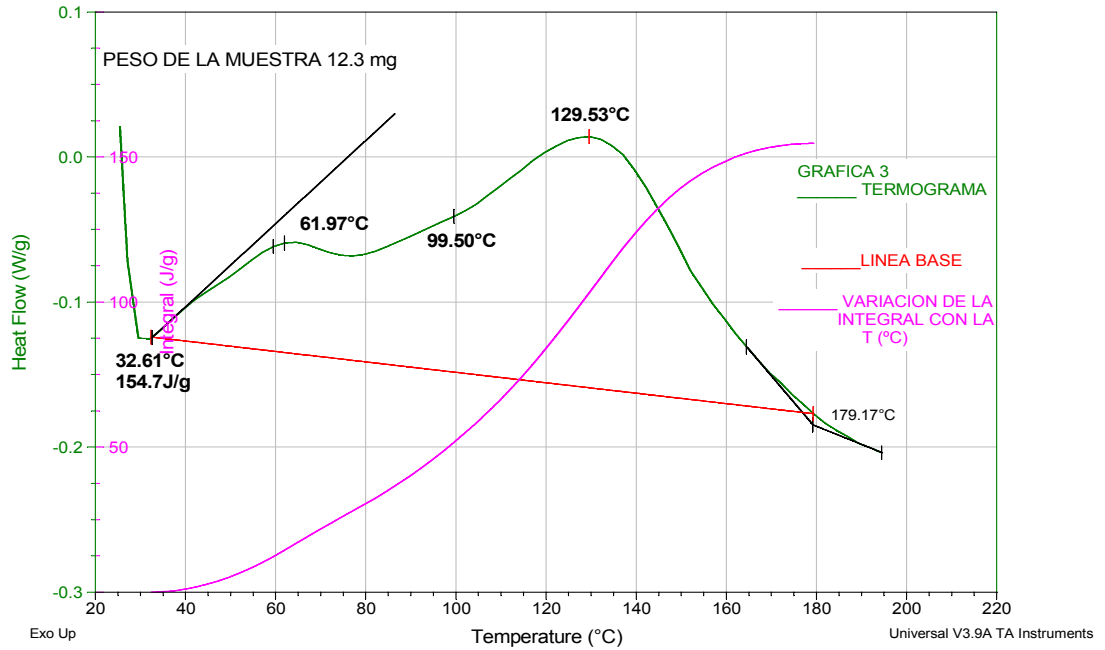


5.3)

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

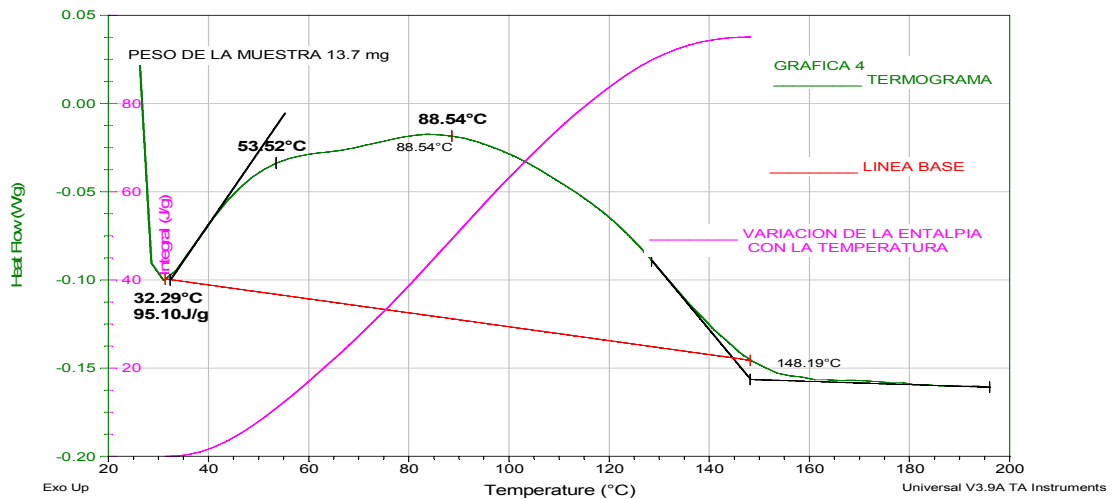


5.4)

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

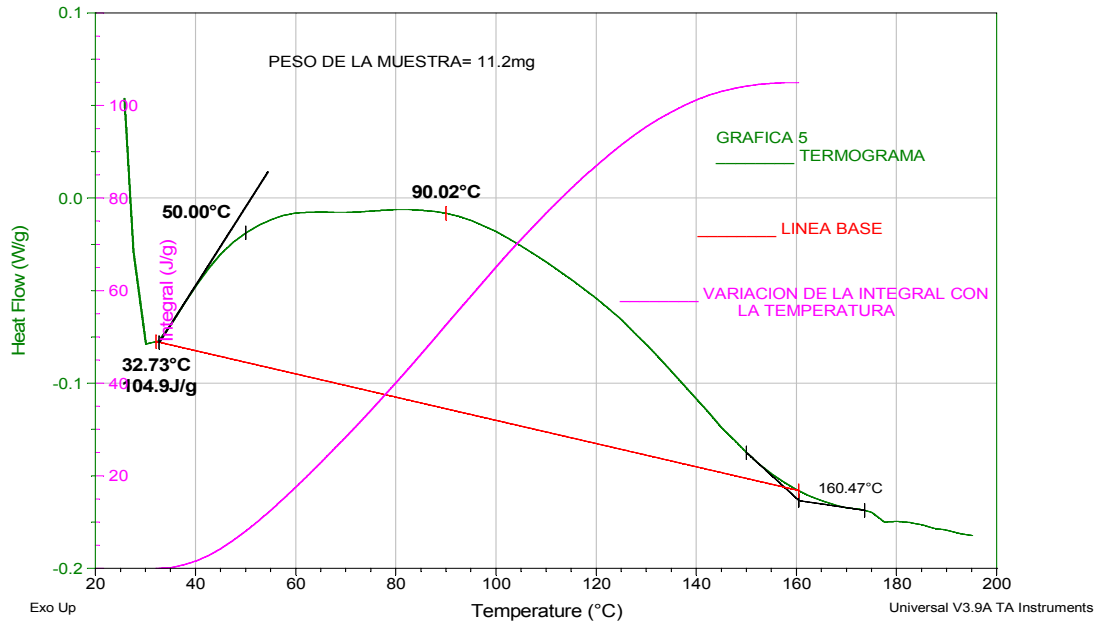


5.5)

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

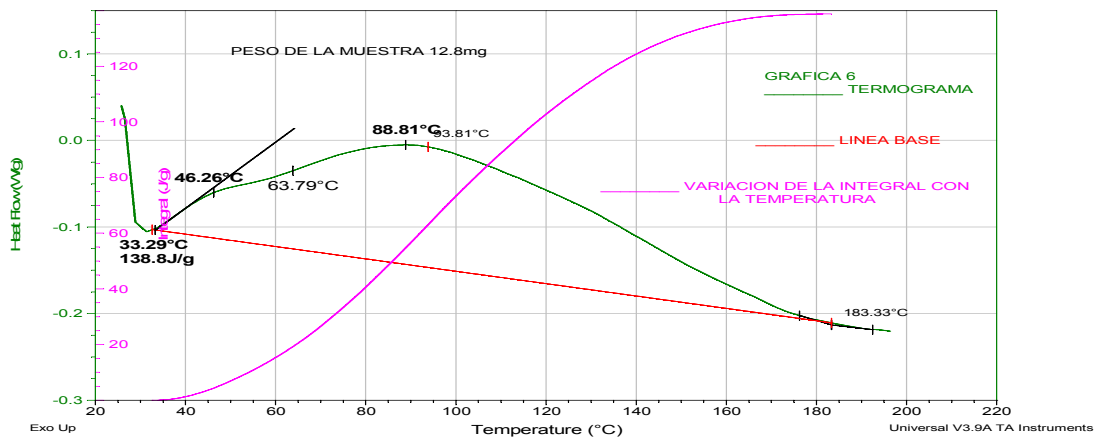


5.6)

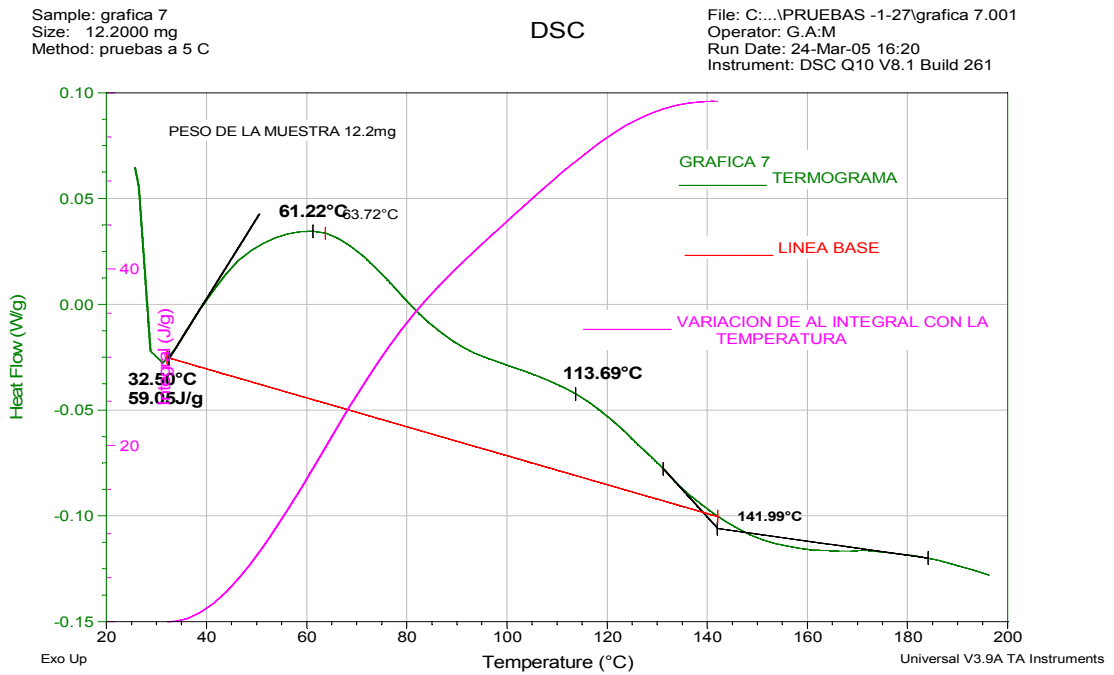
Sample: grafica 6 B
 Size: 12.8000 mg
 Method: pruebas a 5 C

DSC

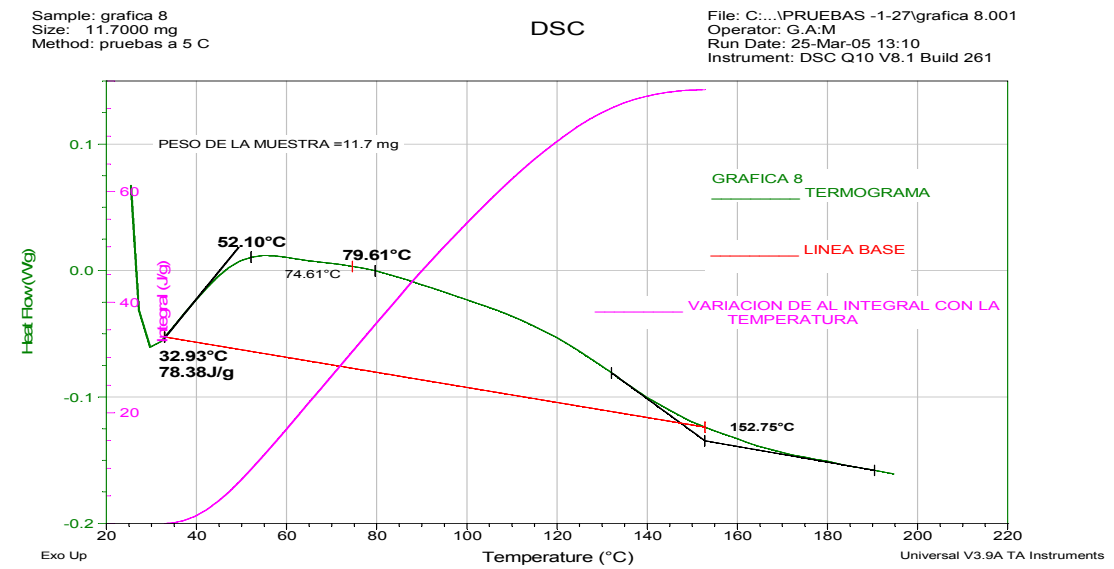
File: C:\...\análisis graf 1-27\grafica 6B.001
 Operator: G.A:M
 Run Date: 07-Mar-05 13:36
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



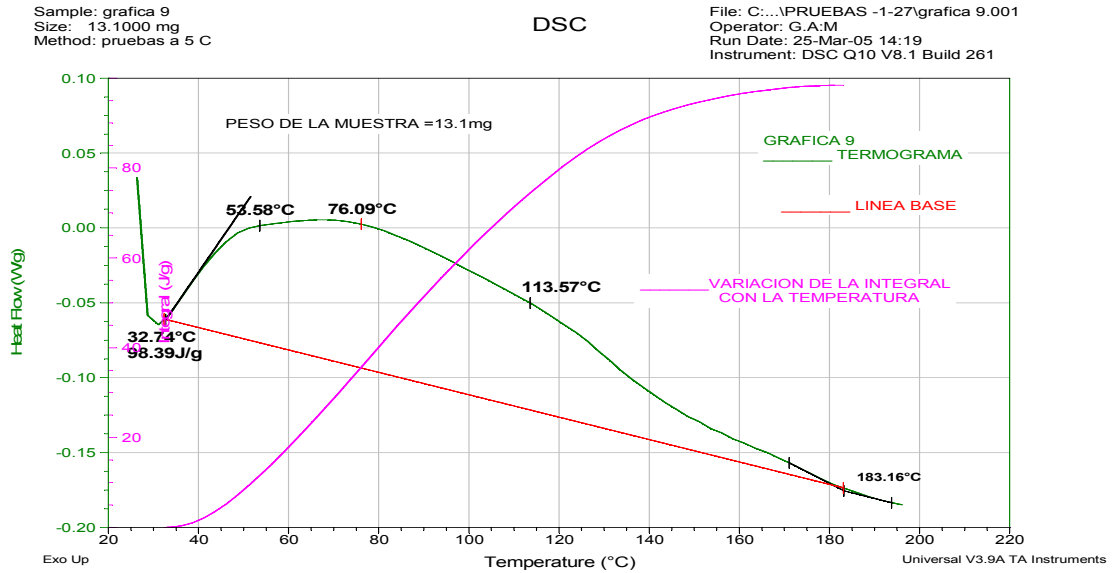
5.7)



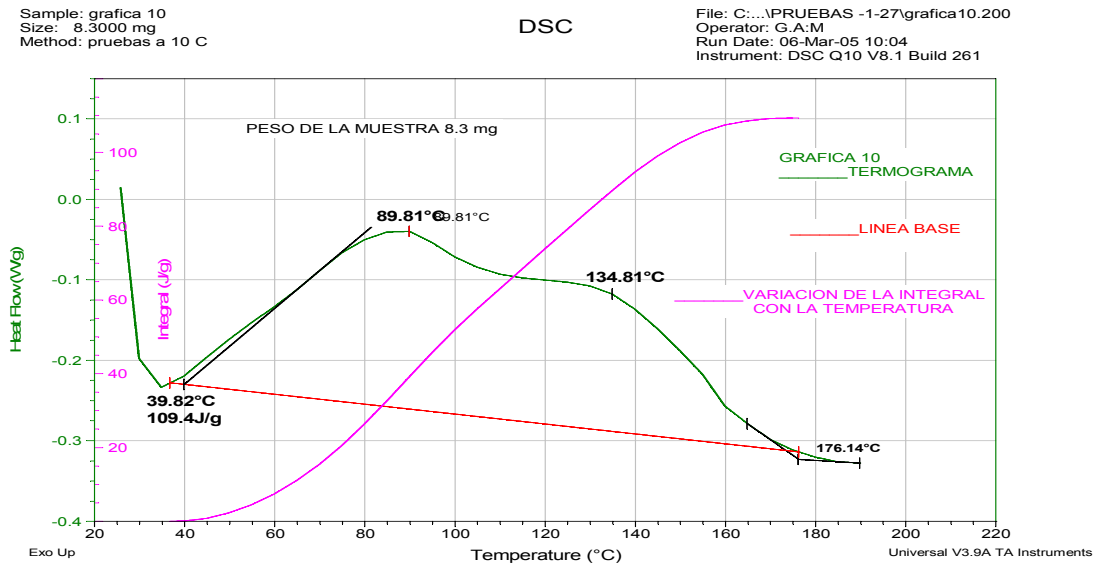
5.8)



5.9)



5.10)

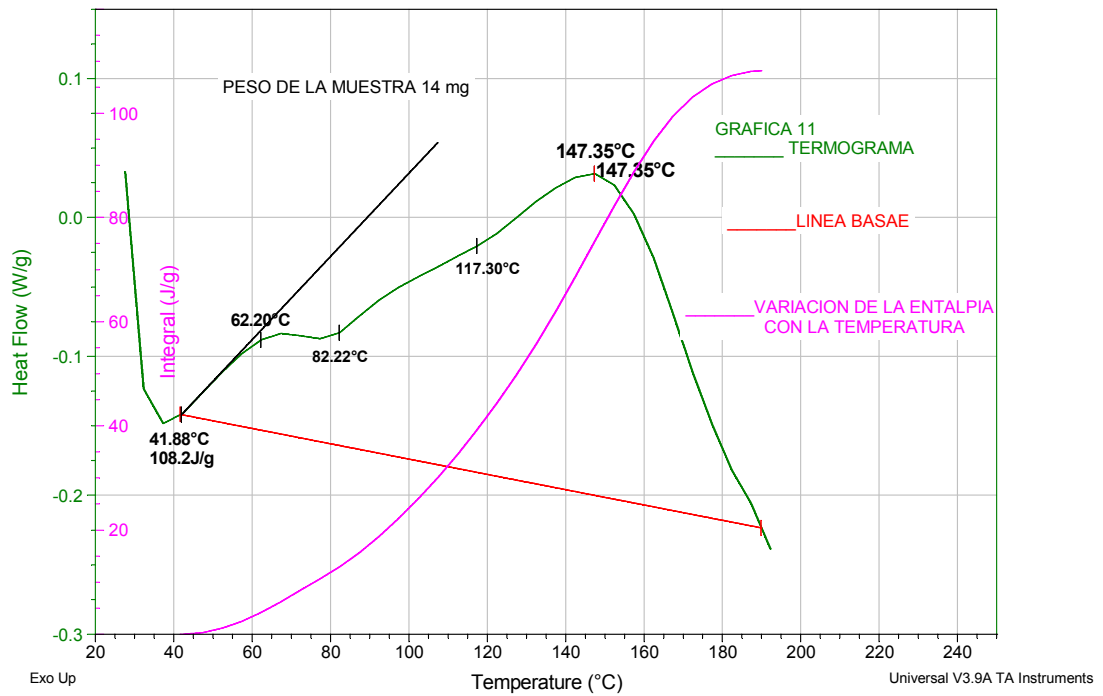


5.11)

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

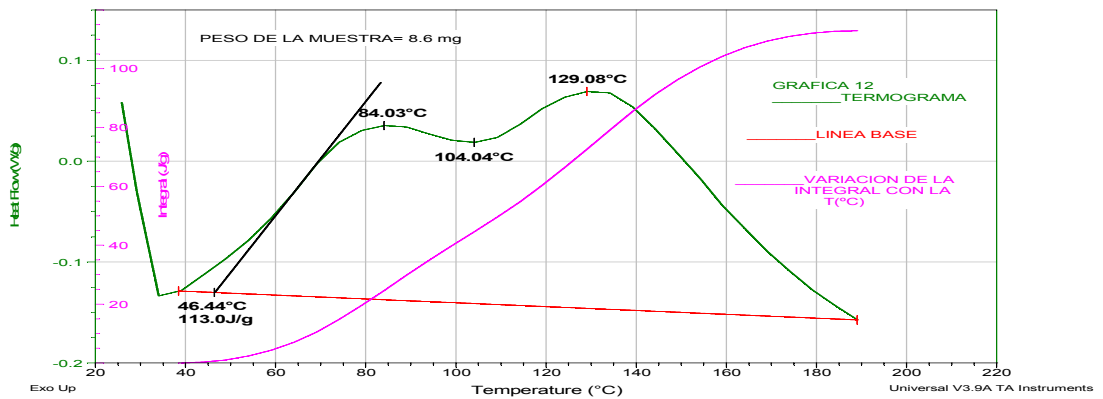


5.12)

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

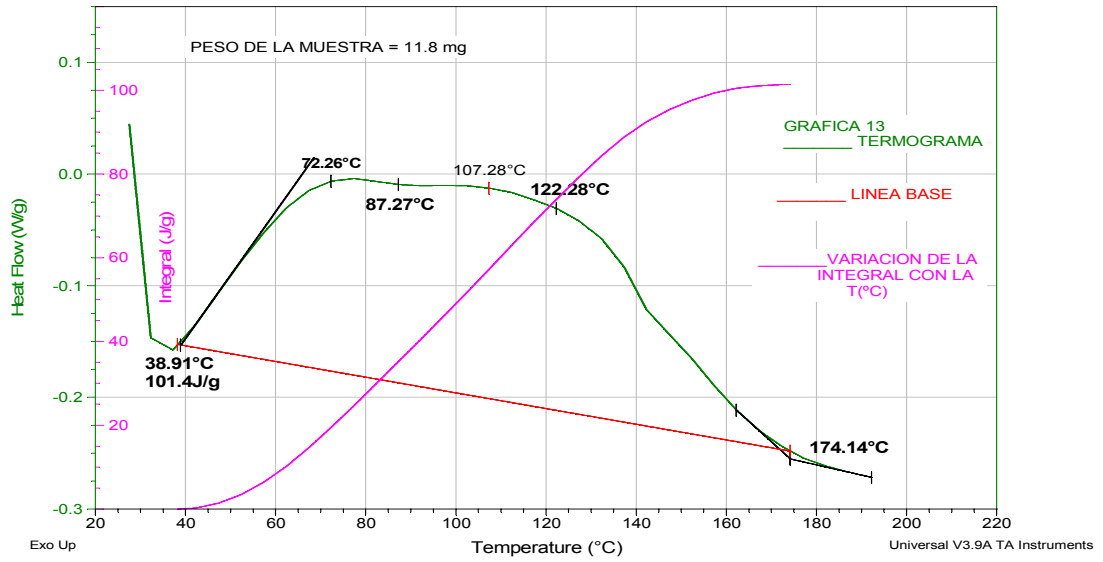


5.13)

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

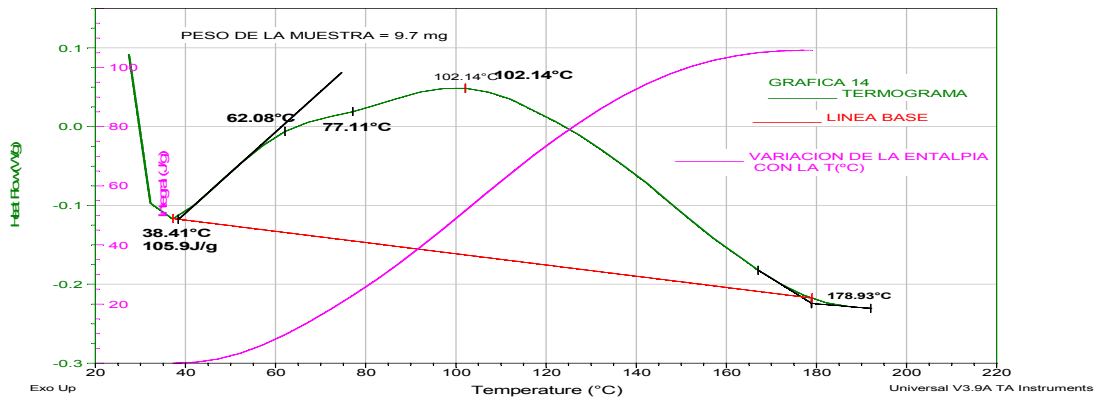


5.14)

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

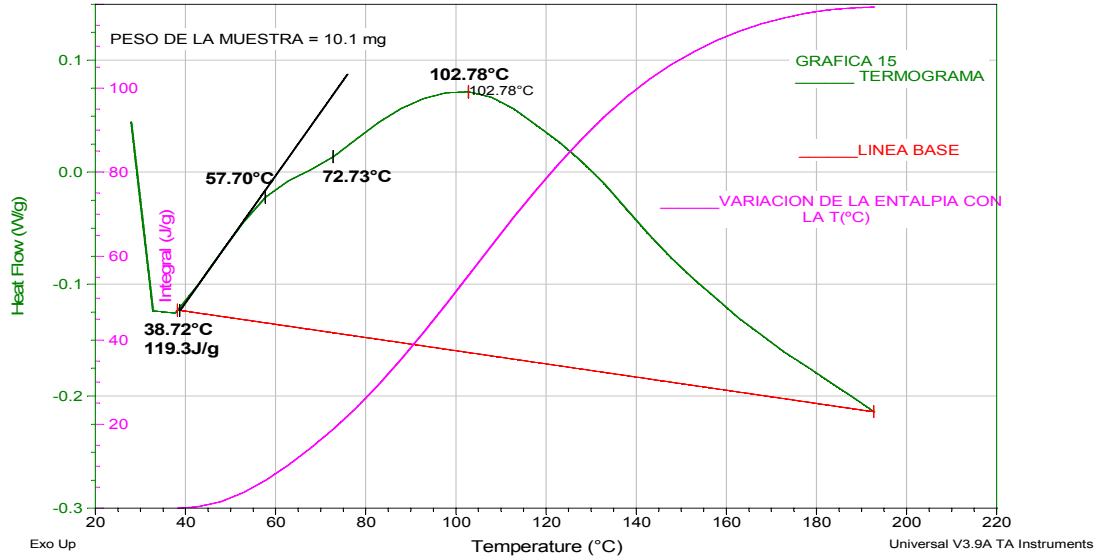


5.15)

Sample: grafica 15
Size: 10.1000 mg
Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica15.001
Operator: G.A:M
Run Date: 06-Mar-05 16:42
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

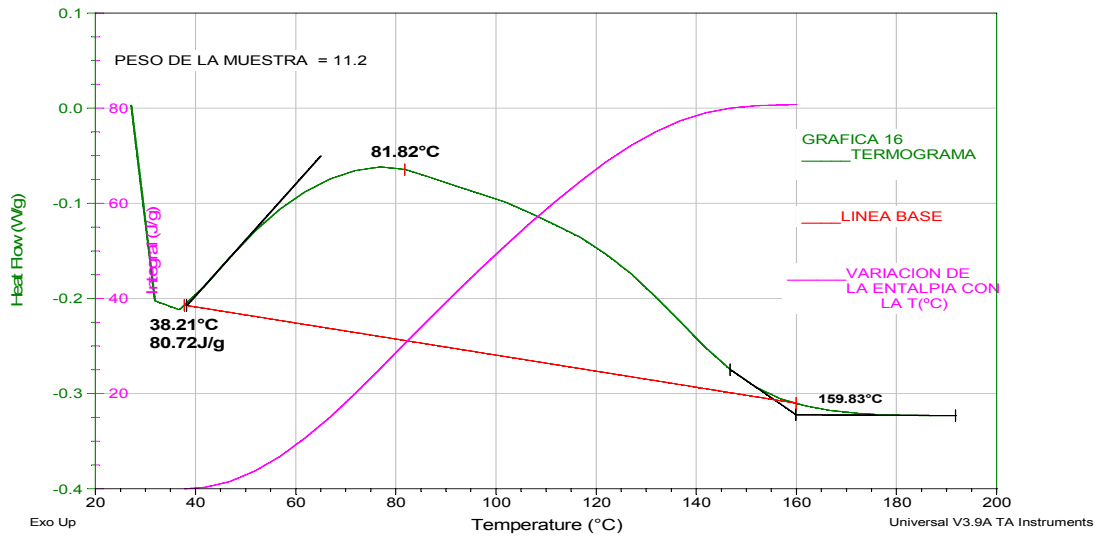


5.16)

Sample: grafica 16
Size: 11.2000 mg
Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica 16.001
Operator: G.A:M
Run Date: 11-Mar-05 10:04
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

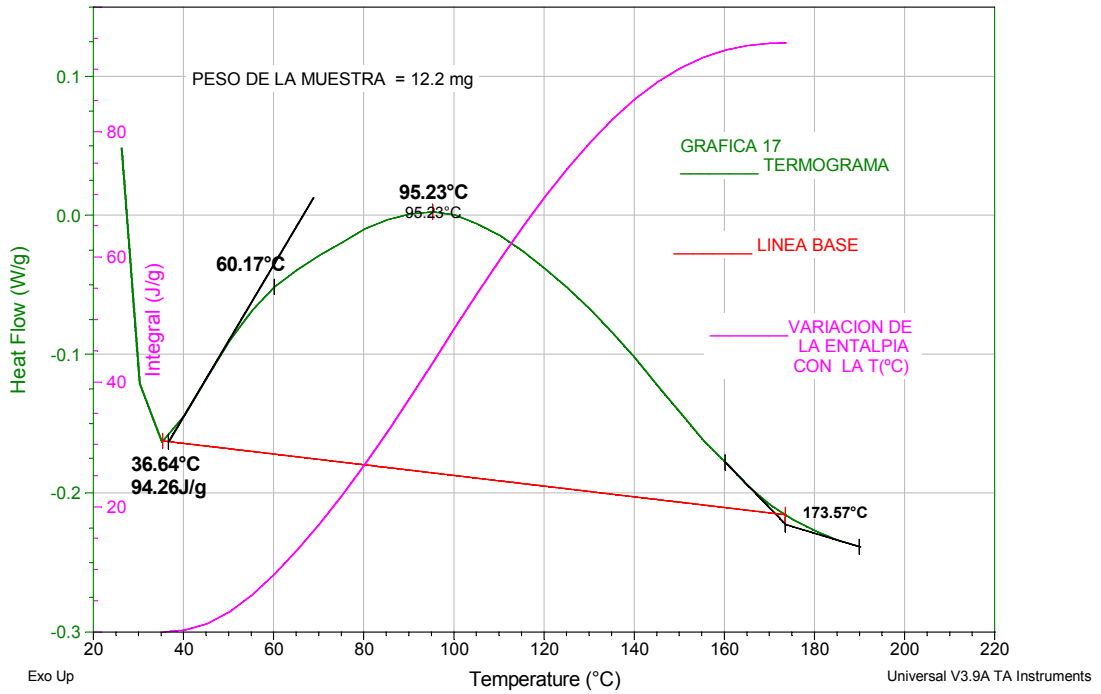


5.17)

Sample: grafica 17
 Size: 12.2000 mg
 Method: pruebas a 10 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica 17.001
 Operator: G.A.M
 Run Date: 11-Mar-05 10:59
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

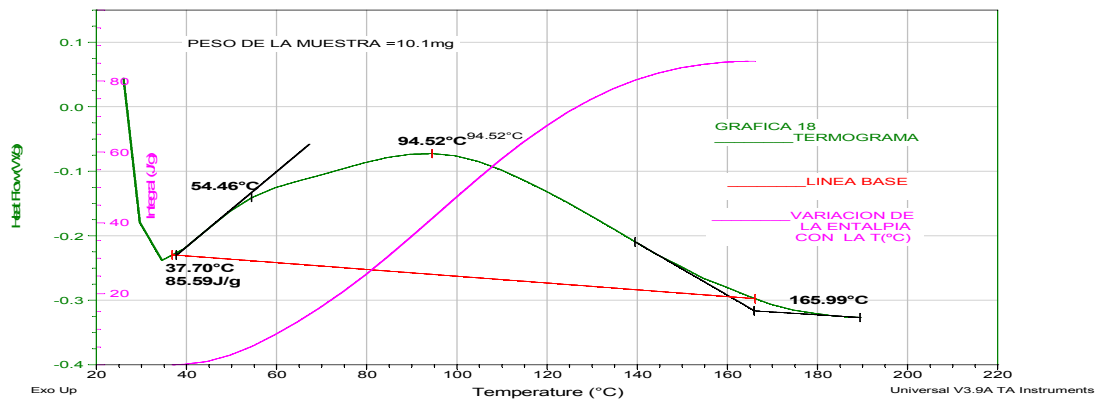


5.18)

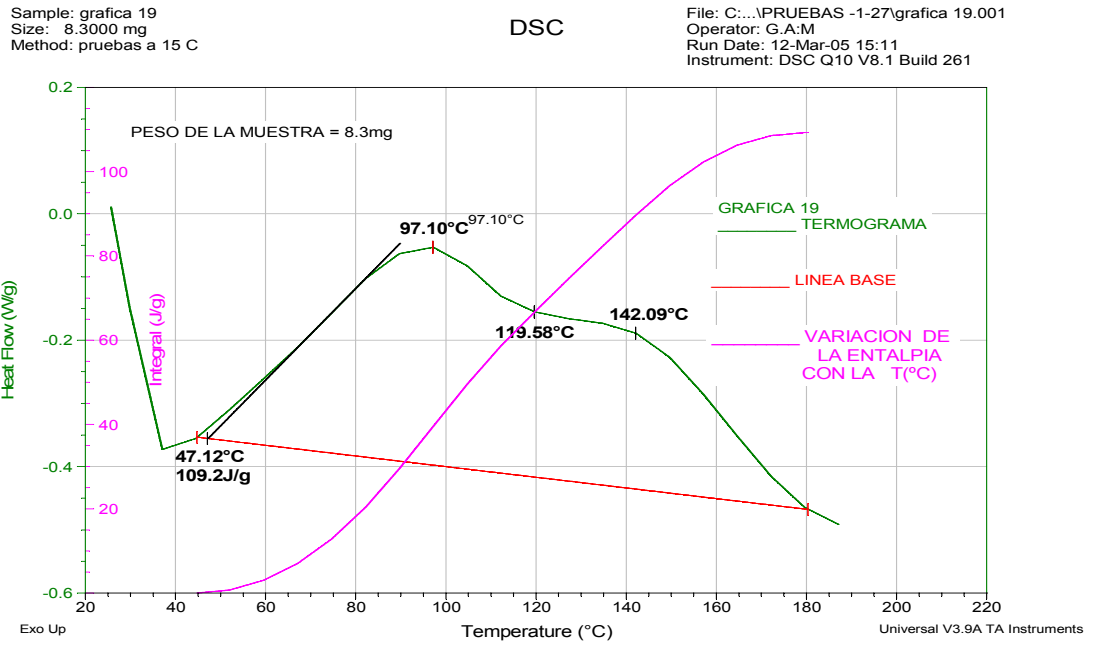
Sample: grafica 18
 Size: 10.1000 mg
 Method: pruebas a 10 C

DSC

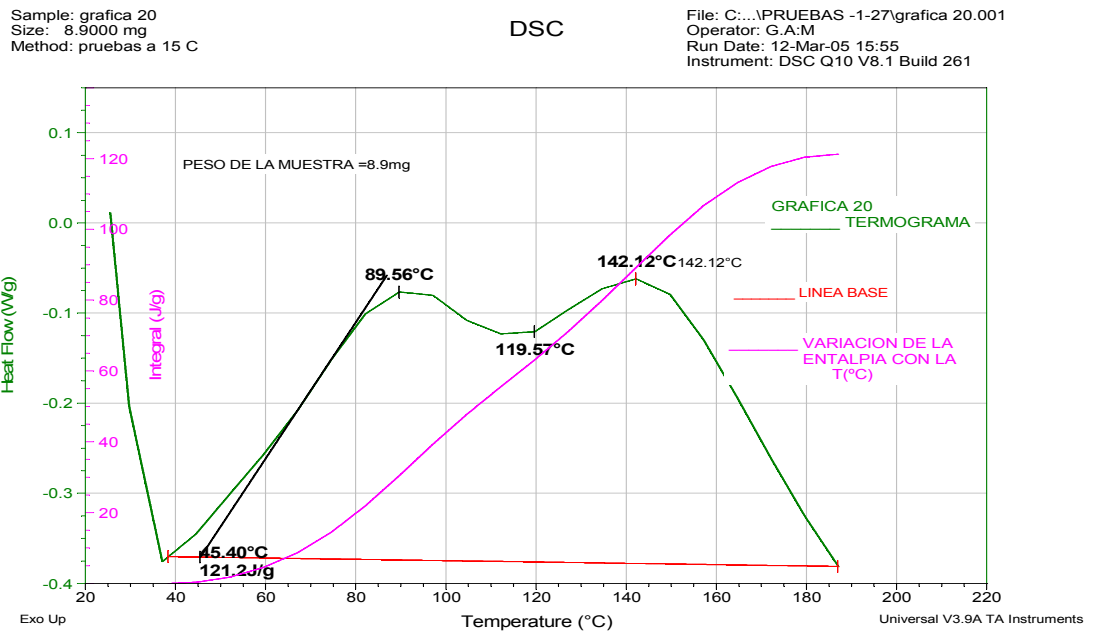
File: C:\...análisis graf 1-27\grafica 18.001
 Operator: G.A.M
 Run Date: 11-Mar-05 12:53
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



5.19)



5.20)

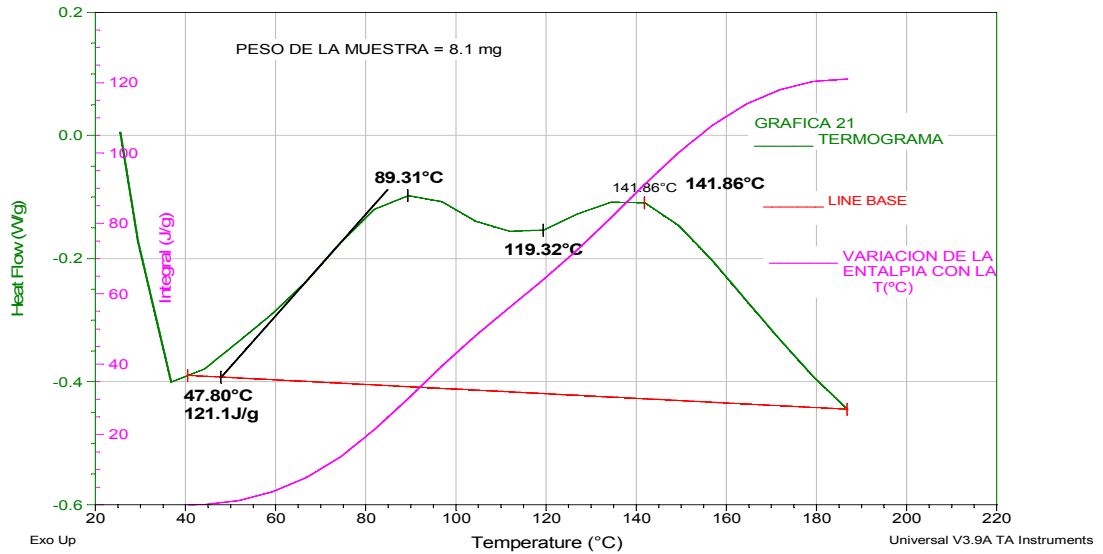


5.21)

Sample: grafica 21
 Size: 8.1000 mg
 Method: pruebas a 15 C

DSC

File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica 21.001
 Operator: G.A.M
 Run Date: 12-Mar-05 16:36
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

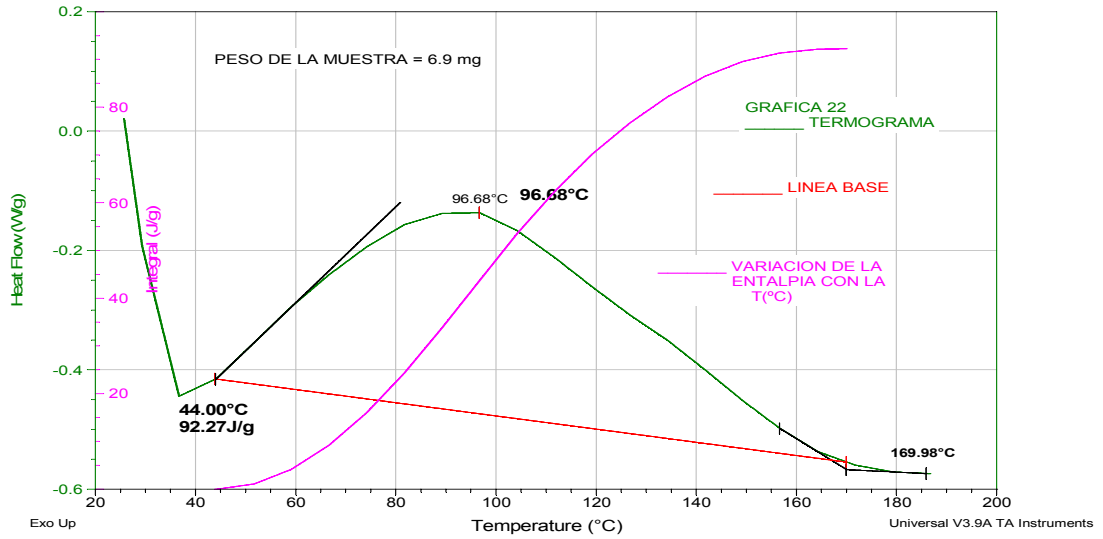


5.22)

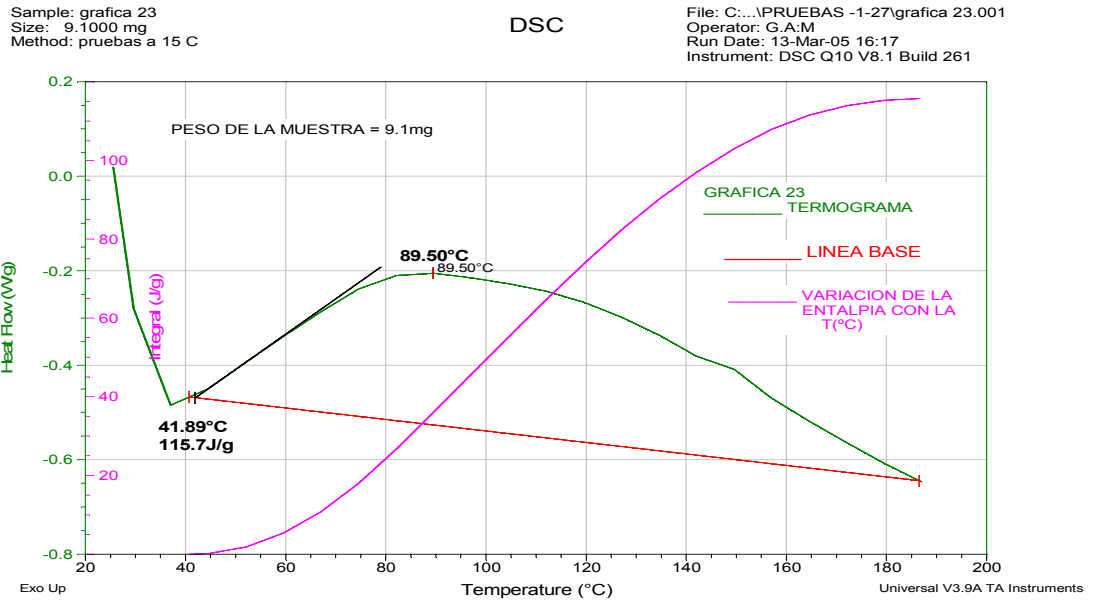
Sample: grafica 22
 Size: 6.9000 mg
 Method: pruebas a 15 C

DSC

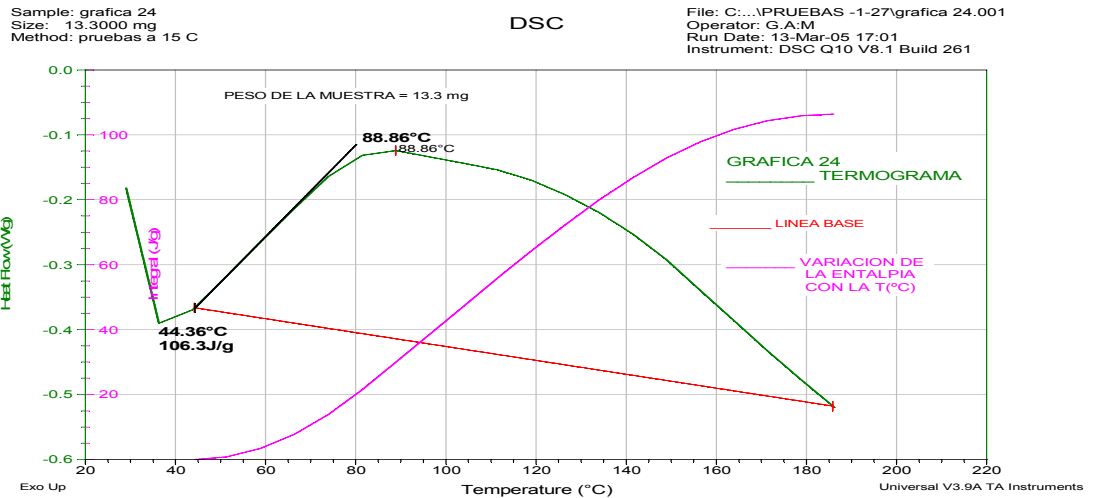
File: C:\...PRUEBAS -1-27\grafica 22.001
 Operator: G.A.M
 Run Date: 13-Mar-05 15:17
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



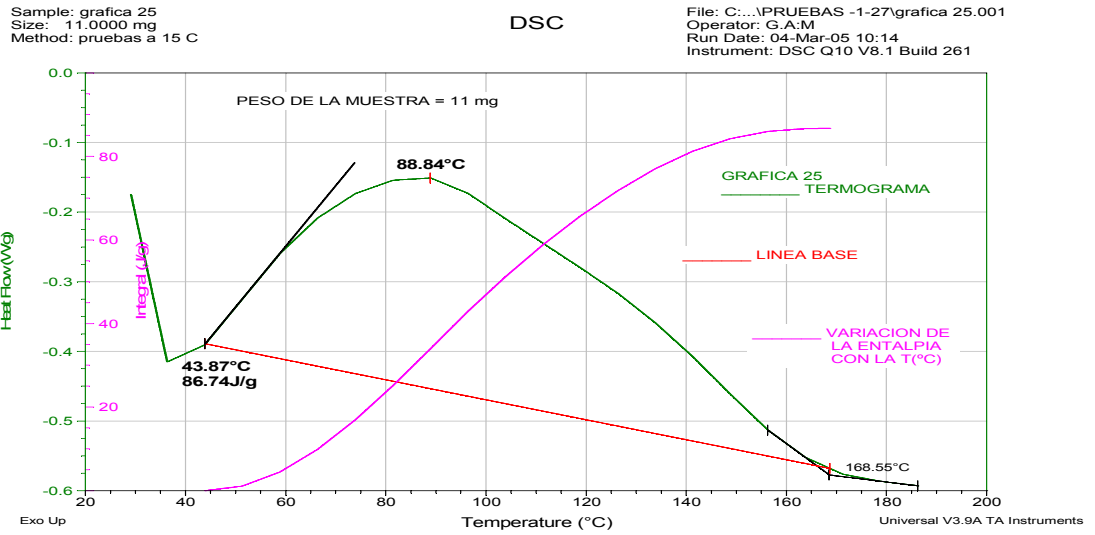
5.23)



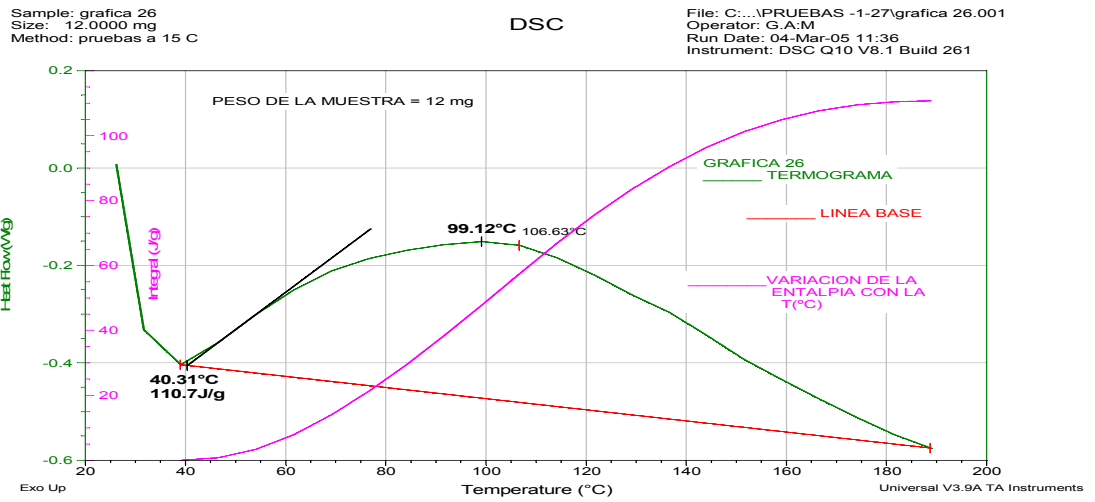
5.24)



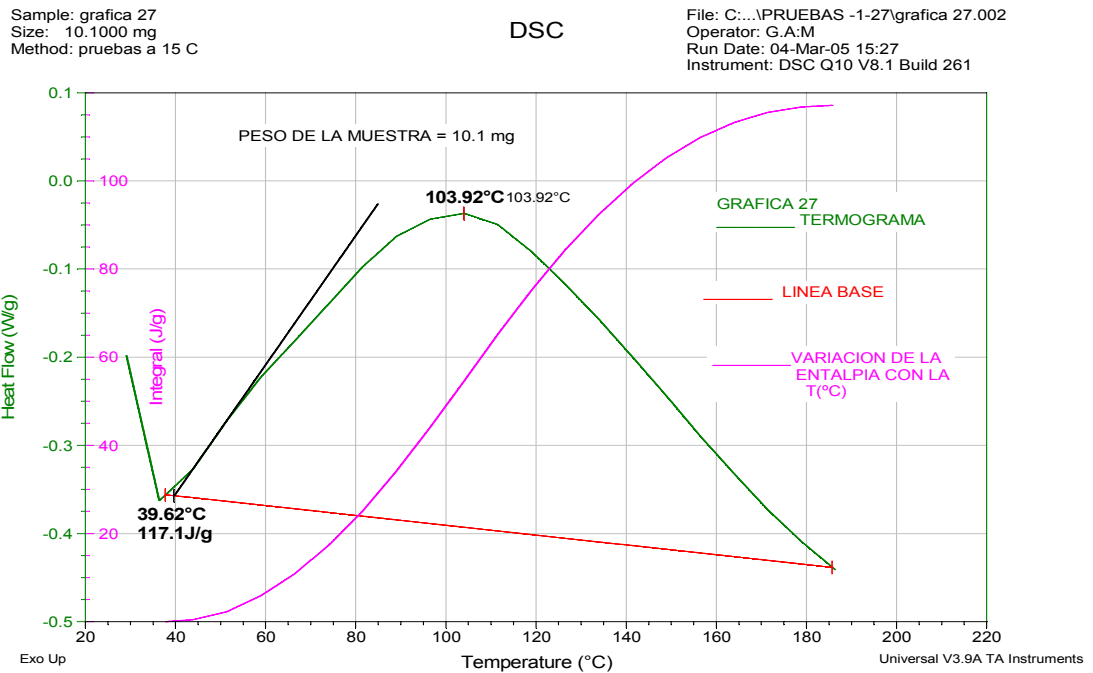
5.25)



5.26)



5.27)

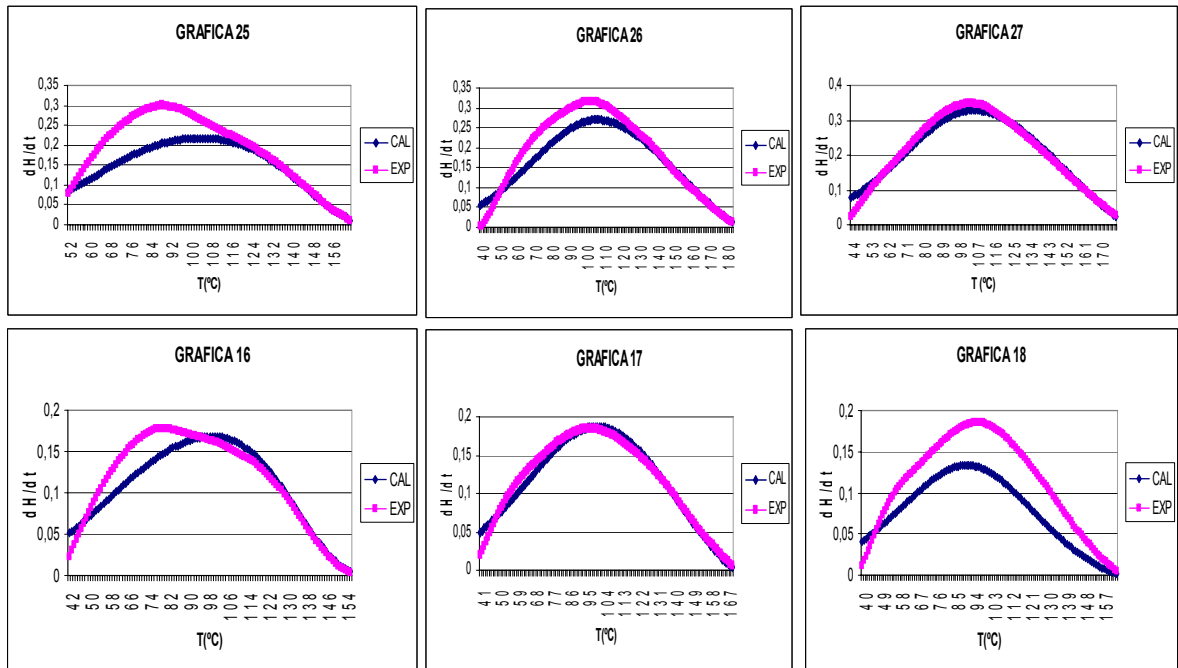


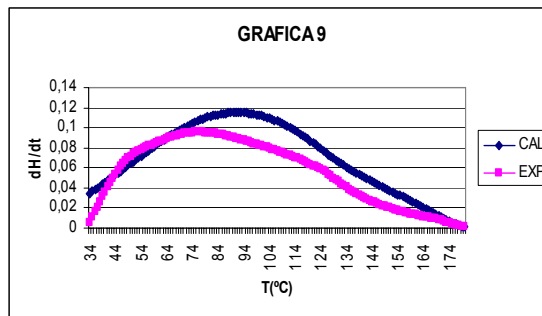
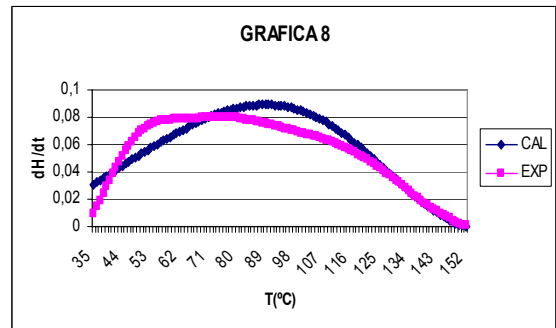
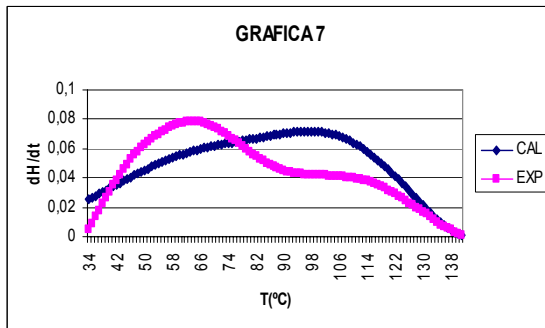
PROCEDIMIENTO 7

El procedimiento de calibración, se llevo acabo cuando se cambiaba la velocidad de calentamiento este procedimiento esta reportado en la referencia⁽⁹⁾

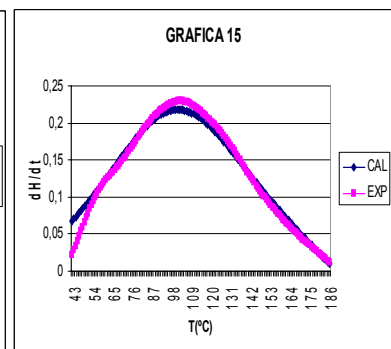
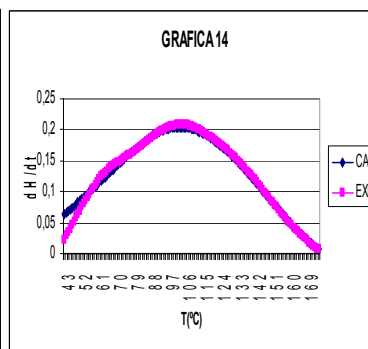
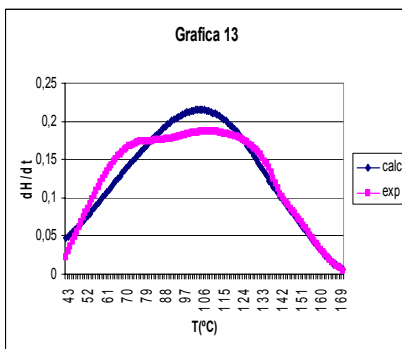
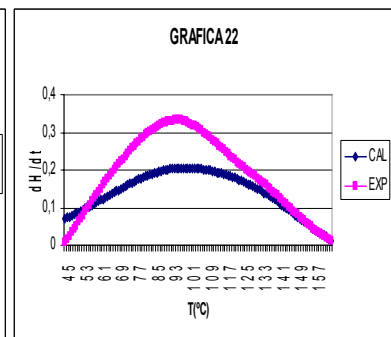
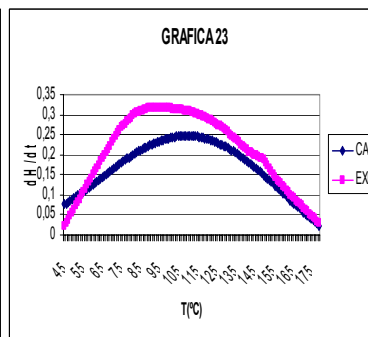
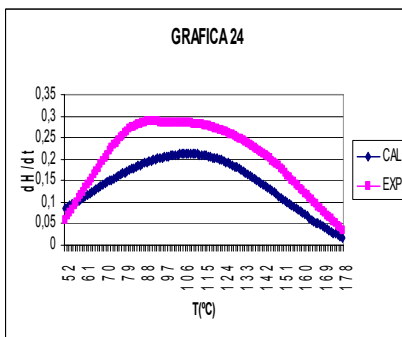
Anexo B DATOS EXPERIMENTALES COMPARADOS CON LOS PREDICHOS POR EL MODELO

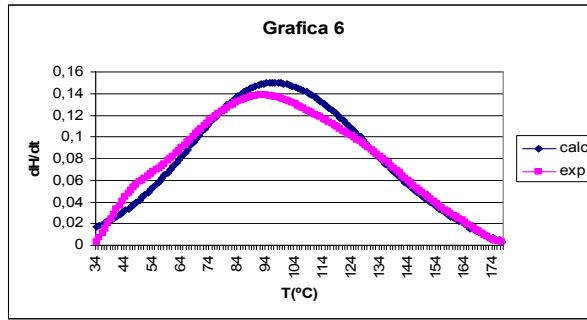
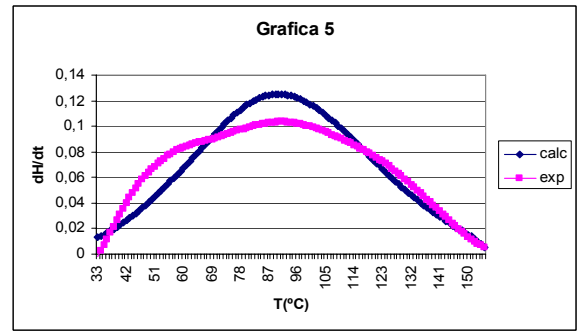
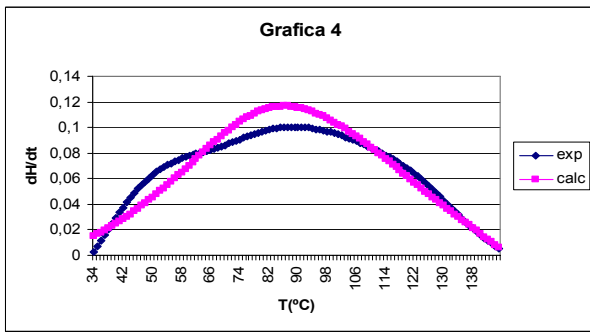
Familia para 0.06% de catalizador





Familia para 0.03% de catalizador





Familia para 0.0% de catalizador

