

**CINÉTICA DE UNA REACCIÓN DE FORMACIÓN DE POLIURETANO
MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO**

**ANGÉLICA LILIANA COCONUBO DÍAZ
SILVIA STELLA RAMÍREZ CABALLERO**

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

2012

**CINÉTICA DE UNA REACCIÓN DE FORMACIÓN DE POLIURETANO
MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO**

**ANGÉLICA LILIANA COCONUBO DÍAZ
SILVIA STELLA RAMÍREZ CABALLERO**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

Luis Enrique Fuentes Perea

Co-director

Álvaro Ramírez García

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

2012

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	14
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	17
1.1 BÚSQUEDA BIBLIOGRÁFICA	17
1.2 PROGRAMACIÓN DE EXPERIMENTOS.....	19
1.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	19
1.4 POLIMERIZACIÓN EN EL CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	20
1.5 TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES.....	20
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	26
3. CONCLUSIONES	36
4. BIBLIOGRAFÍA	38
ANEXOS	41

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Formación de una mezcla de mono y diglicéridos a partir de aceite de higuera y pentaeritritol: 21% mono-ricinoleato de pentaeritritol; 8,5% di-ricinoleato de pentaeritritol; 40,5% mono-glicérido de ácido ricinoleico y 29% di-glicérido de ácido ricinoleico [Valero, <i>et al</i> , 2008].	14
FIGURA 2. Formación de poliuretano a partir de isoforona diisocianato y poliol... 15	15
FIGURA 3. Etapas del trabajo de investigación	17
FIGURA 4. Termogramas obtenidos del calorímetro diferencial del barrido para cada una de las velocidades de calentamiento.....	21
FIGURA 5. Comparativo entre las gráficas del calor liberado por la fracción que ha reaccionado (q) y el calor liberado por toda la muestra después de haber reaccionado completamente (Q).....	22
FIGURA 6. Termogramas con separación de picos para cada una de las velocidades de calentamiento.....	25
FIGURA 7. Gráficas de velocidad de reacción contra temperatura para cada una de las velocidades de calentamiento.	27
FIGURA 8. Energía de activación calculada y ajustada a una ecuación polinómica de segundo grado para cada uno de los picos.....	28
FIGURA 9. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre los valores de las frecuencias de Arrhenius y de difusión para cada uno de los picos.	32
FIGURA 10. Comparación entre la curva obtenida experimentalmente y la curva obtenida usando el modelo y los parámetros calculados (curva azul: curva experimental y curva roja: curva calculada)	34
FIGURA 11. Comparación de resistencia química y física con la conversión. Velocidad de calentamiento 5°C/min	35

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. Parámetros calculados para el modelo propuesto	31
TABLA 2. Factor de correlación para el pico 1 y el pico 2	31

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN USANDO EL MÉTODO DE ISOCONVERSIÓN	41
ANEXO B. DIMENSIONES DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO.....	44
ANEXO C. RESISTENCIA QUÍMICA Y FÍSICA PARA DIFERENTES VALORES DE VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	46

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

A_i	Frecuencia de Arrhenius [$\text{mol}^{0,9}/(\text{m}^{2,7}\cdot\text{s})$]
B_i	Frecuencia de difusión [$\text{mol}^{0,9}/(\text{m}^{2,7}\cdot\text{s}\cdot\text{K}^{1,1})$]
C_{Ao}	Concentración inicial de isoforona diisocianato [mol/m^3]
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría diferencial de barrido)
dx_A/dt	Variación de conversión con el tiempo [1/s]
Ea_i	Energía de activación de la reacción i (pico i) [J/mol]
k_A	Velocidad específica de reacción tipo Arrhenius [$\text{mol}^{0,9}/(\text{m}^{2,7}\cdot\text{s})$]
k_D	Velocidad específica de difusión [$\text{mol}^{0,9}/(\text{m}^{2,7}\cdot\text{s})$]
n	Orden de la reacción
NCO	Isoforona diisocianato
POLIOL	Aceite de higuera modificado con pentaeritritol
PU	Poliuretano
q	Calor liberado por la fracción de reactivo que ha reaccionado [J/g]
Q	Calor liberado por la muestra después de haber reaccionado completamente [J/g]
r	Factor de correlación
R	Constante universal de los gases [J/(mol·K)]
R_A	Resistencia química a la reacción [$(\text{m}^{2,7}\cdot\text{s})/\text{mol}^{0,9}$]
R_D	Resistencia física, por difusión, a la reacción [$(\text{m}^{2,7}\cdot\text{s})/\text{mol}^{0,9}$]
s	Orden de la resistencia a difusión
t	Tiempo [s]
T	Temperatura [°C], [K]
Ḥ	Velocidad de calentamiento [°C/min]
X_A	Conversión

RESUMEN

TÍTULO: CINÉTICA DE UNA REACCIÓN DE FORMACIÓN DE POLIURETANO MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO^I.

AUTORES: ANGÉLICA LILIANA COCONUBO DÍAZ^{II}
SILVIA STELLA RAMÍREZ CABALLERO^{II}

PALABRAS CLAVE: poliuretano, resistencia química, resistencia física por difusión, velocidad de polimerización, termogramas

Se realizó un estudio cinético de la reacción de formación de poliuretano a partir de un polioliol preparado en el laboratorio e isoforona diisocianato comercial. El polioliol se preparó a partir de aceite de higuera y pentaeritritol con el fin de obtener una estructura ramificada de mayor número de hidroxilo. El polioliol resultante es una mezcla de mono y diglicéridos. Los monómeros se mezclaron en proporción estequiométrica y se hizo seguimiento de la reacción de polimerización mediante calorimetría diferencial de barrido, en pruebas no isotérmicas a diferentes velocidades de calentamiento. Los termogramas obtenidos presentan dos picos solapados que fueron interpretados como resultantes de la reacción de mono y diglicéridos. Se hizo una separación de picos y se buscó establecer una ecuación de velocidad de reacción para cada pico, utilizando una ecuación de orden n y con una constante específica de reacción del tipo de Arrhenius. La energía de activación calculada por el método de isoconversión resultó dependiente de la conversión en contradicción con los supuestos de la ecuación de Arrhenius. Se postuló un nuevo modelo de polimerización con dos reacciones, correspondientes a mono y diglicéridos, y dos resistencias a la reacción, resistencia química y resistencia física, por difusión. Se calcularon los parámetros del modelo propuesto. Se encontró buen ajuste de los datos experimentales a la ecuación cinética resultante.

^I Proyecto de grado.

^{II} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Luis Enrique Fuentes Perea. Codirector: Álvaro Ramírez García.

ABSTRACT

TITLE: REACTION KINETICS OF POLYURETHANE FORMATION THROUGH DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY.¹

AUTHORS: ANGÉLICA LILIANA COCONUBO DÍAZ^{II}
SILVIA STELLA RAMÍREZ CABALLERO^{II}

KEYWORDS: polyurethane, chemical resistance, physical resistance by diffusion, polymerization rate, thermograms.

A kinetics study was performed on the reaction of a polyol prepared at home and isophorone diisocyanate to obtain polyurethane. In order to have a higher OH number, castor oil was modified with pentaerythritol. The resulting polyol was a mixture of two families of mono and di-glycerides. The monomers were mixed in stoichiometric proportion and the reaction was followed by differential scanning calorimetry, DSC, in dynamic tests at different heating rates. The thermograms present two overlapped peaks which were interpreted as resulting of the reaction of mono and di-glycerides. Data treatment included peak separation and linear regression to calculate parameters of a reaction rate equation. The first model tested was a reaction of order n and a specific reaction constant of the Arrhenius type. The calculated activation energy resulted conversion and temperature dependent in contradiction with the basis of Arrhenius equation. Even using an average value, the equation did not fit experimental data. Another model based on two reactions and two resistances, one chemical and one physical due to diffusion, was proposed. The parameters were calculated and good fit was found between the model and the experimental data.

¹ Degree Project.

^{II} Physical-Chemical Engineerings Faculty. Chemical Engineering. Director: Luis Enrique Fuentes Perea. Codirector: Álvaro Ramírez García.

INTRODUCCIÓN

El problema objeto de este trabajo de investigación es la determinación de una ecuación de velocidad de reacción de aceite de higuera modificado con pentaeritritol (Poliol), e isoforona diisocianato (NCO), para producir poliuretano (PU).

La determinación de la velocidad de reacción hace parte de un trabajo de investigación en marcha que busca establecer relaciones entre la cinética de reacción, la morfología y las propiedades de materiales poliméricos, tomando como ejemplo diversos polímeros formados a partir aceite de higuera [Fuentes, *et al*, 2011; Pérez, *et al*, 2010; Gómez, *et al*, 2009; Concha, *et al*, 2009; Gallego, *et al*, 2008]. El presente trabajo avanza en la propuesta de un modelo básico de reacción, coherente con la ecuación de velocidad de reacción que se postula, ajustado a los datos experimentales obtenidos.

Trabajos previos estuvieron dedicados a la modificación de aceite de higuera con pentaeritritol con el fin de aumentar el índice de hidroxilo [Duarte, *et al*, 2004; Valero, *et al*, 2008]. Se obtuvieron mono y diglicéridos de pentaeritritol y de ácido ricinoleico en proporciones que fueron determinadas por espectroscopia de masas MALDI TOF [Valero, *et al*, 2008].

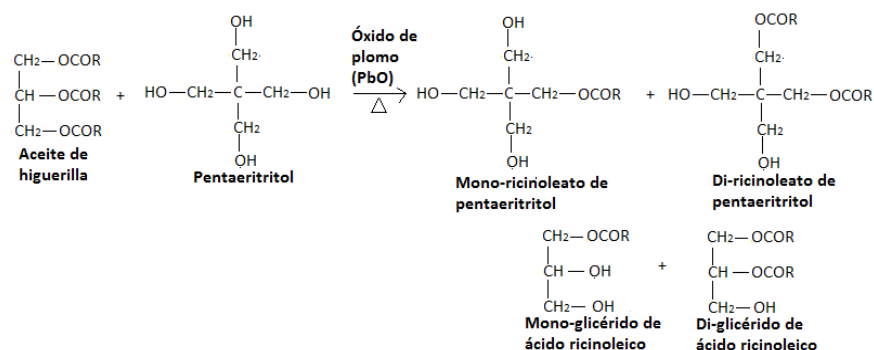


FIGURA 1. Formación de una mezcla de mono y diglicéridos a partir de aceite de higuera y pentaeritritol: 21% mono-ricinoleato de pentaeritritol; 8,5% di-ricinoleato de pentaeritritol; 40,5% mono-glicérido de ácido ricinoleico y 29% di-glicérido de ácido ricinoleico [Valero, *et al*, 2008].

El sistema de reacción objeto del presente trabajo de investigación contiene dos monómeros: uno es la referida mezcla polifuncional, polioli, de mono y diglicéridos; el segundo monómero es isoforona; el producto de reacción es una mezcla de poliuretanos. La figura 2 muestra una representación de la reacción de formación de poliuretano [Odian, 1970]:

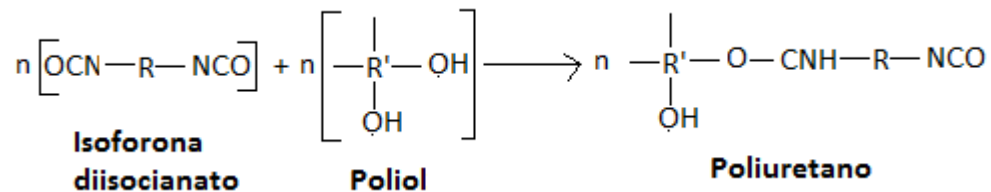


FIGURA 2. Formación de poliuretano a partir de isoforona diisocianato y polioli.

Se hizo seguimiento de las reacciones de polimerización en un equipo de calorimetría diferencial de barrido “DSC Q-10 TA-Instruments”. En los termogramas correspondientes aparecen dos picos solapados que sugieren la ocurrencia secuencial de dos reacciones. Teniendo en cuenta que uno de los monómeros, el polioli, es una mezcla de mono y diglicéridos, surge la hipótesis de asignar cada pico del termograma a la reacción de cada uno de los grupos reaccionantes [Gallego, *et al*, 2008]. Con esta hipótesis se calcularon los parámetros cinéticos correspondientes (energía de activación y factor de frecuencia) para las dos reacciones de polimerización. Sin embargo, los datos experimentales no se ajustaron a este modelo, por lo que hubo necesidad de formular una nueva hipótesis que incluyera la ocurrencia de dos reacciones de polimerización, con mono y diglicéridos, y dos resistencias cinéticas actuando en paralelo, una debida al fenómeno químico y otra debida a un fenómeno físico, la difusión. Las resistencias actúan en ambas reacciones.

La hipótesis de trabajo condujo a la formulación de preguntas que guiaron el trabajo de investigación: ¿En qué se fundamenta la hipótesis de dos resistencias en paralelo? ¿Cuáles parámetros cinéticos permiten caracterizar y cuantificar las resistencias a la reacción? ¿Cómo derivar una ecuación cinética a partir de la

hipótesis formulada? ¿El modelo de ecuación de velocidad de reacción se ajusta a los datos experimentales? ¿Cuál es la resistencia que determina la velocidad de reacción?

En este documento se describen aspectos relevantes del trabajo de investigación que incluye detalles del arreglo experimental, resultados obtenidos en el laboratorio, interpretación de los termogramas con base en la hipótesis de trabajo, postulación de una ecuación de velocidad de reacción, ajuste de parámetros y validación de la ecuación propuesta y formulación de conclusiones. En los anexos se presentan datos y análisis que sirven de soporte en el desarrollo de la investigación.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En la figura 3 se muestra un esquema de las etapas que se surtieron en el desarrollo de este trabajo de investigación.

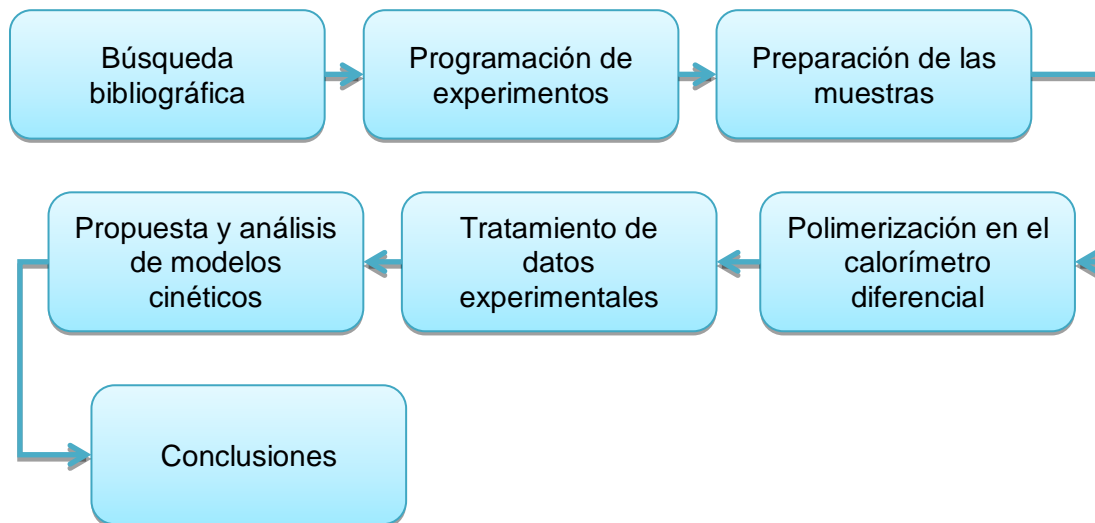


FIGURA 3. Etapas del trabajo de investigación

A continuación se hace una descripción de cada una de las etapas, excepto la propuesta y análisis de modelos cinéticos y las conclusiones que serán objeto de capítulo aparte para cada etapa.

1.1 BÚSQUEDA BIBLIOGRÁFICA

En la Universidad Industrial de Santander se ha utilizado extensamente el aceite de higuera para la producción de diferentes materiales poliméricos. El trabajo pionero fue el estudio de la cinética de transesterificación de aceite de higuera con glicerol, en el que además se reportó la formación de una mezcla de mono y diglicéridos [Conde, 1970]. Se han producido elastómeros a partir de aceite de

higuerilla puro o modificado con diversos polioles con el fin de aumentar el índice de hidroxilo del aceite de higuerilla y de esa manera generar diferentes grados de entrecruzamiento del elastómero producido [DUARTE, *et al*, 2004; VALERO, *et al*, 2007; VALERO, *et al*, 2009]. Se han realizado estudios de caracterización físico mecánica de los poliuretanos elastómeros producidos [VALERO, *et al*, 2008; VALERO, *et al*, 2009]. Además se han preparado redes interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de higuerilla y estireno entrecruzado con divinilbenceno que luego han sido evaluados en cuanto a morfología y propiedades mecánicas [VALERO, *et al*, 2007; PÉREZ, *et al*, 2010; FUENTES, *et al*, 2011]. La calorimetría diferencial de barrido ha sido extensamente utilizada para hacer seguimiento de las reacciones correspondientes en estudios cinéticos y como parte de las técnicas de caracterización de los materiales obtenidos [GALLEGO, *et al*, 2008; GÓMEZ, *et al*, 2009; CONCHA, *et al*, 2009]. Todo este trabajo de investigación ha permitido acumular experiencia en el manejo del aceite de higuerilla puro o modificado, en la realización de reacciones de polimerización para sintetizar materiales de diferentes composiciones y morfologías que conducen a materiales de diferentes propiedades mecánicas. El interés actual en el estudio de la cinética de estas reacciones surge a partir de la hipótesis de la posible relación entre las condiciones de velocidad de reacción y la morfología del material sintetizado. Eventualmente se podría determinar el comportamiento de un material a partir de las condiciones de velocidad de reacción de síntesis del material.

La síntesis de poliuretanos a partir de aceite de higuerilla y la utilización de la calorimetría diferencial de barrido como técnica de seguimiento de la reacción y de caracterización del polímero obtenido también es objeto de investigación en otros laboratorios del mundo [RODRIGUES, *et al*, 2005; MILANESE, *et al*, 2011; PRASHANTHA, *et al*, 2001; SULTAN, *et al*, 2006; AJITHKUMAR, *et al*, 1998; MADRA, *et al*, 2009]

1.2 PROGRAMACIÓN DE EXPERIMENTOS

La variable respuesta es la velocidad de reacción, que a su vez depende de la concentración de las especies reaccionantes y de la temperatura. La concentración inicial de reactivos se mantuvo igual, en proporción estequiométrica, en todas las pruebas realizadas. Los ensayos de polimerización se hicieron a velocidad constante de calentamiento en cada prueba en un intervalo de temperatura entre -10 y 240°C. Se realizaron pruebas a diferentes velocidades de calentamiento, 1°C/min, 2°C/min, 3°C/min, 5°C/min, 8°C/min, 13°C/min, 21°C/min, 34°C/min y 50°C/min. Cada ensayo se hizo por duplicado.

1.3 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para la reacción de polimerización, formación de poliuretano, se utilizaron como monómeros, isoforona diisocianato (Aldrich) y un polioliol, mezcla de mono y diglicéridos preparados en el laboratorio [Duarte, *et al*, 2004; Valero, *et al*, 2008]. Se mantuvo constante la concentración equimolar de monómeros:

$$C_{A_0} = C_{NCO_0} = 2811,43 \frac{mol}{m^3}$$

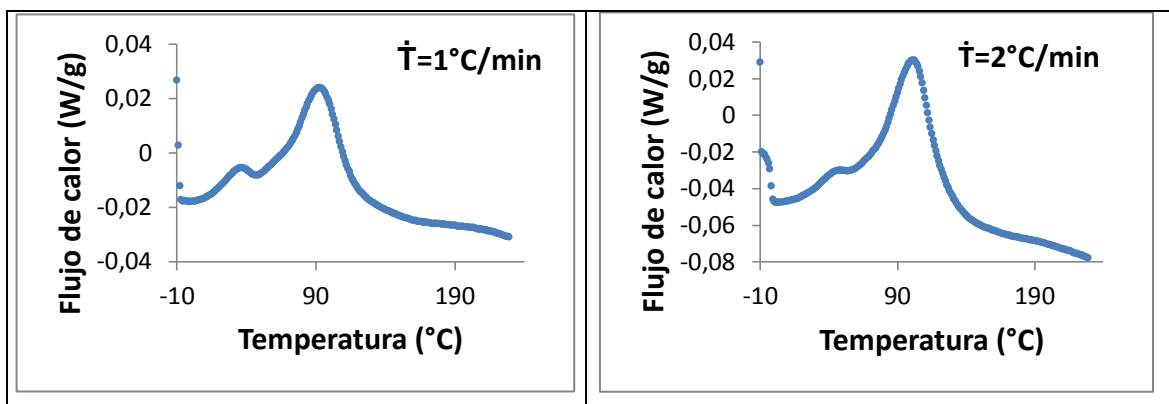
Se estandarizó el siguiente procedimiento de preparación de muestras: en un tubo de ensayo se mezclan 1g de polioliol y 0,4632g de isoforona diisocianato, se agita el tubo durante 3 minutos hasta homogeneizar la muestra. Utilizando una micropipeta Pasteur se toma una muestra de aproximadamente 15mg, se transfiere a una cápsula para líquidos que luego se sella herméticamente utilizando una prensa de encapsulamiento. Tanto la cápsula como la prensa de encapsulamiento hacen parte de los complementos estándares del equipo de calorimetría diferencial de barrido.

1.4 POLIMERIZACIÓN EN EL CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Las pruebas de polimerización se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido DSC-Q 10 TA Instrument, (DSC) con equipo de enfriamiento (“DSC Refrigerated Cooling System, TA-Instruments”), utilizando muestras, intervalo de temperatura y velocidad de calentamiento según la programación de experimentos. Durante las pruebas se mantuvo flujo de nitrógeno a razón de 50ml/min. Las pruebas se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en el manual de operación del equipo [TA INSTRUMENTS, 2007; TA INSTRUMENTS 2002].

1.5 TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES.

El termograma que se obtiene de cada ensayo de polimerización en el calorímetro diferencial es una curva temperatura en grados centígrados, flujo de calor en watio/gramo, (T, \dot{q}) como las mostradas en la figura 4, para diferentes velocidades de calentamiento.



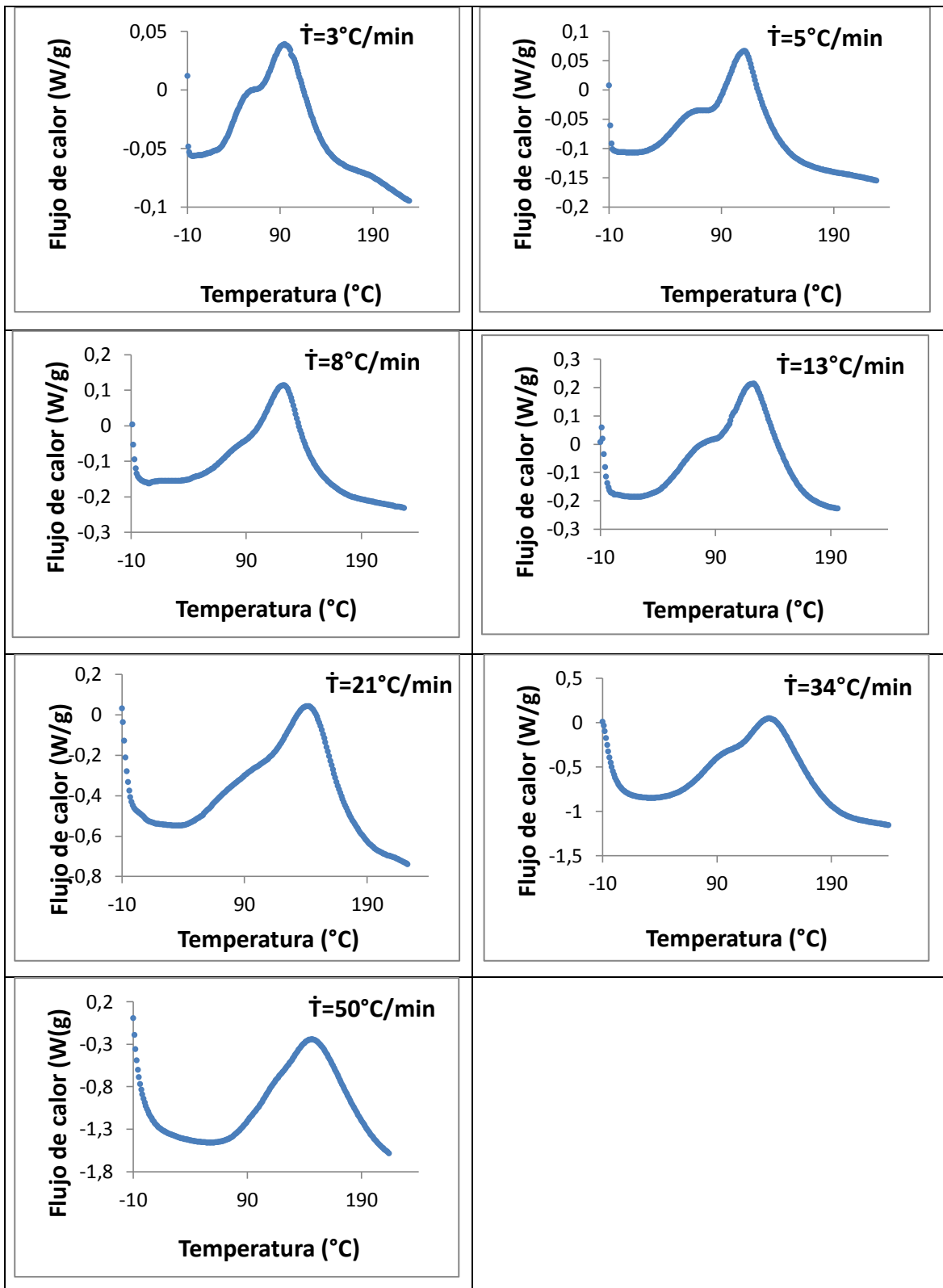


FIGURA 4 Termogramas obtenidos del calorímetro diferencial del barrido para cada una de las velocidades de calentamiento.

El flujo de calor representa la velocidad de calor liberado por la muestra a medida que ocurre la reacción. La temperatura está directamente relacionada con el tiempo: la temperatura en un momento dado es igual a la temperatura en el tiempo cero, o temperatura inicial (-10°C), más el producto de la velocidad de cambio de la temperatura por el tiempo transcurrido de reacción:

$$T = -10 + \dot{T} * (t - 0) = -10 + (\dot{T} * t) [=]^\circ\text{C} \quad (1)$$

A partir de cada curva (T, \dot{q}) se puede construir una curva tiempo, flujo de calor (t, \dot{q}) como se muestra en la figura 5. El área bajo la curva representa calor liberado, que corresponde a la reacción de toda la muestra si se considera todo el pico de reacción, o al calor liberado por la fracción que ha reaccionado si se considera una parte de la superficie del pico.

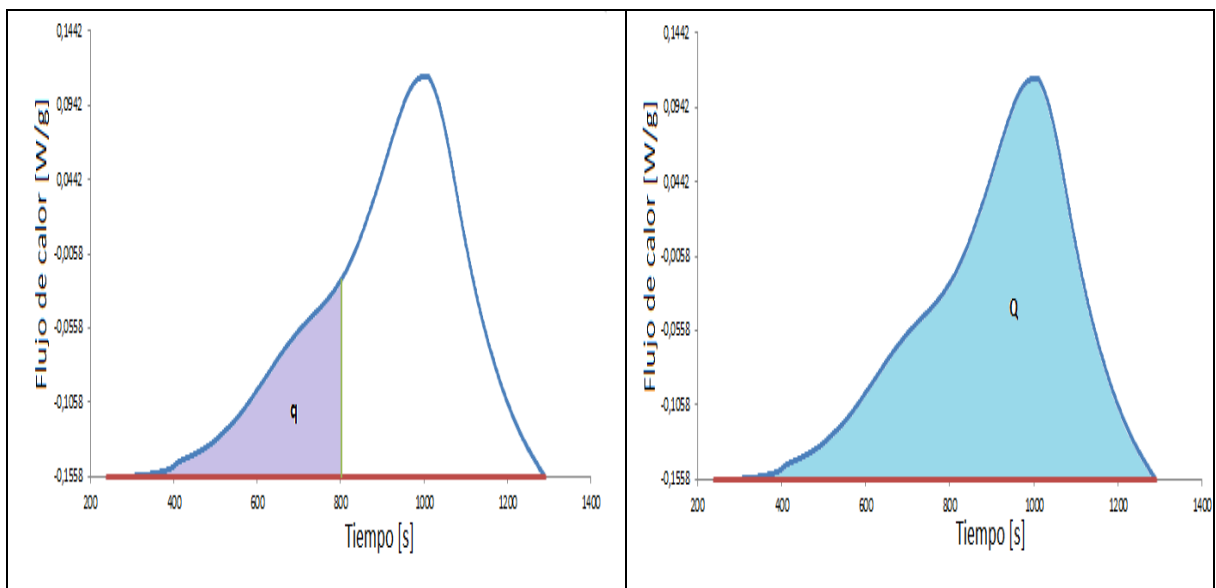


FIGURA 5 Comparativo entre las gráficas del calor liberado por la fracción que ha reaccionado (q) y el calor liberado por toda la muestra después de haber reaccionado completamente (Q).

Área parcial:

$$\int_{t_0}^t \dot{q} dt = q [=] \frac{J}{g} \quad (2)$$

Área total, de todo el pico:

$$\int_{t_0}^{t_f} \dot{q} dt = Q [=] J/g \quad (3)$$

El calor de reacción se calcula convirtiendo masa en mol de monómero A:

$$\Delta H = Q \cdot M_A [=] J/molA \quad (4)$$

M_A masa molecular de A

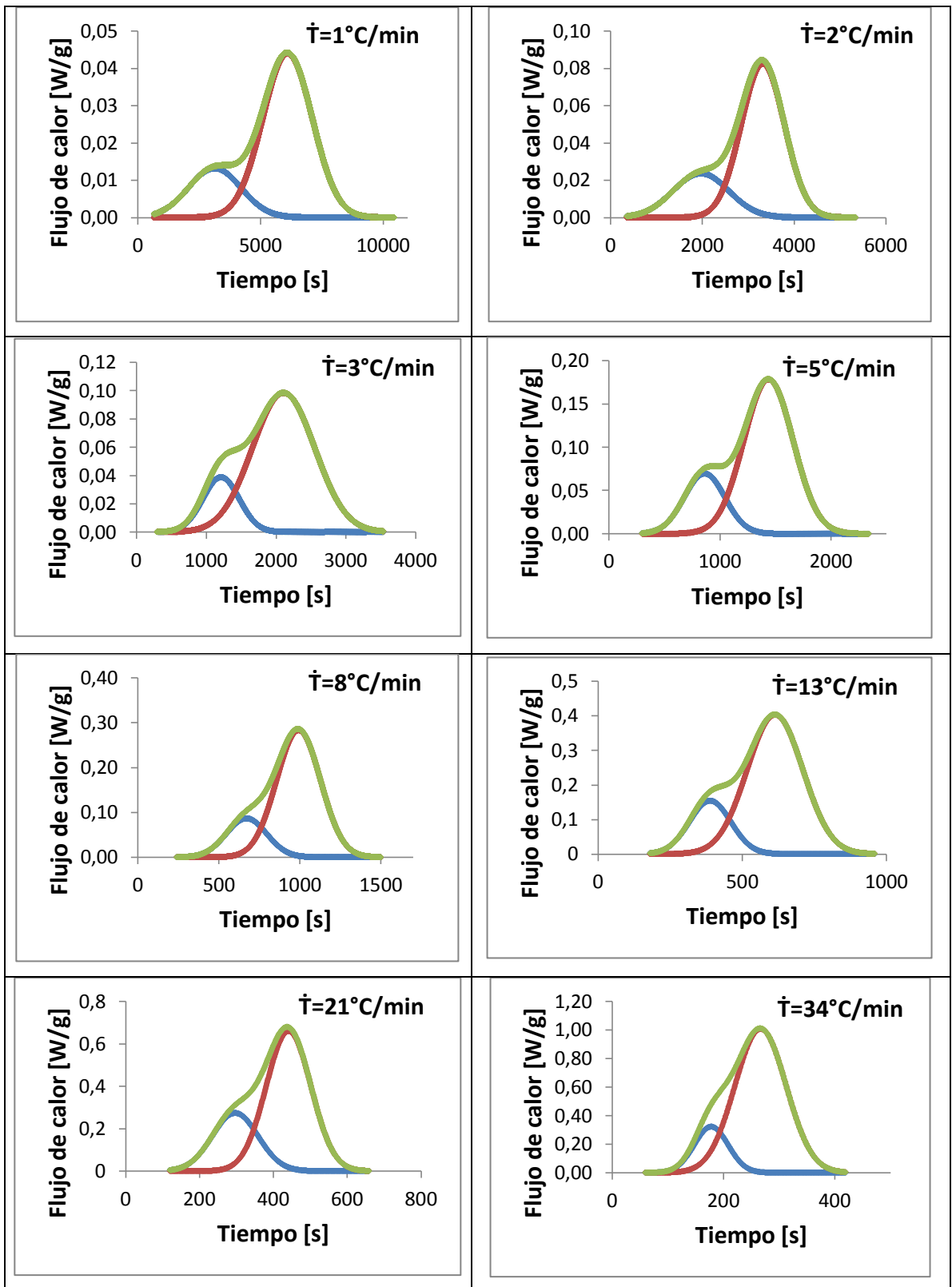
La conversión de monómero es la relación entre el número de moles de monómero que ha reaccionado y el total de moles de monómero en el alimento; en términos de calor liberado, la conversión de monómero es la relación entre el calor liberado por reacción del monómero que ha reaccionado y el total de calor que se libera por reacción completa:

$$X_A = \frac{q}{Q} = \frac{qM_A}{\Delta H} \quad (5)$$

Se tiene un vector [tiempo, temperatura, conversión] $[t, T, X_A]$, del que se puede obtener, en hoja de cálculo, la velocidad de cambio de conversión para cada tiempo de reacción, $[t, dX_A/dt]$.

De esta manera, a partir de los datos del termograma se obtiene el vector: $[t, T, X_A, dX_A/dt]$.

Los termogramas obtenidos sugieren la presencia de dos picos solapados. Por esta razón, se hizo deconvolución de picos, utilizando el software Origin 6.0, con lo cual se obtuvo una nítida separación de picos como se muestra en la figura 6.



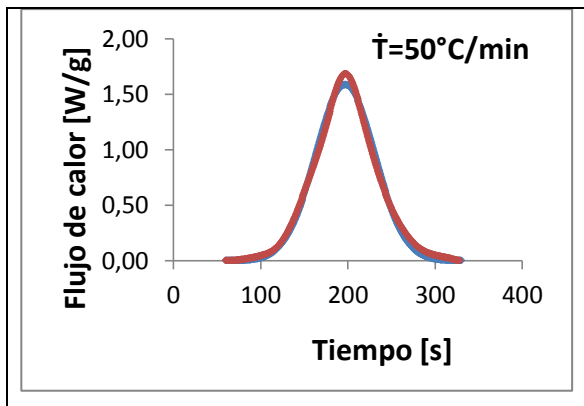
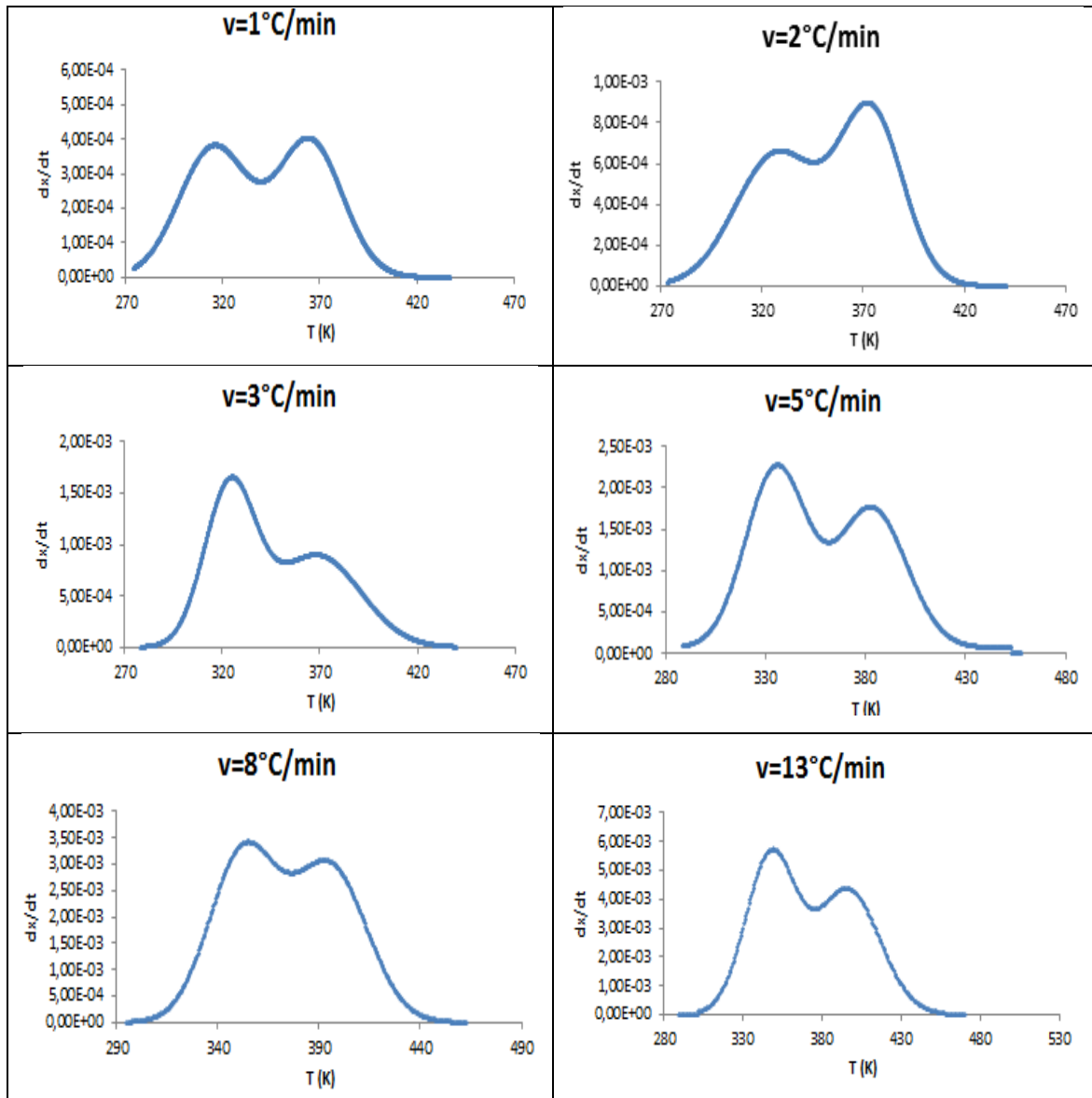


FIGURA 6 Termogramas con separación de picos para cada una de las velocidades de calentamiento.

Con el tratamiento de datos descrito, es posible calcular para cada pico un vector: $[t, X_A, dX_A/dt, T]$. Este vector contiene los datos necesarios para hacer un análisis de la velocidad de reacción.

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A partir del vector $[t, X_A, dX_A/dt, T]$ se grafica la curva $[T, dX_A/dt]$ correspondiente a cada velocidad de calentamiento:



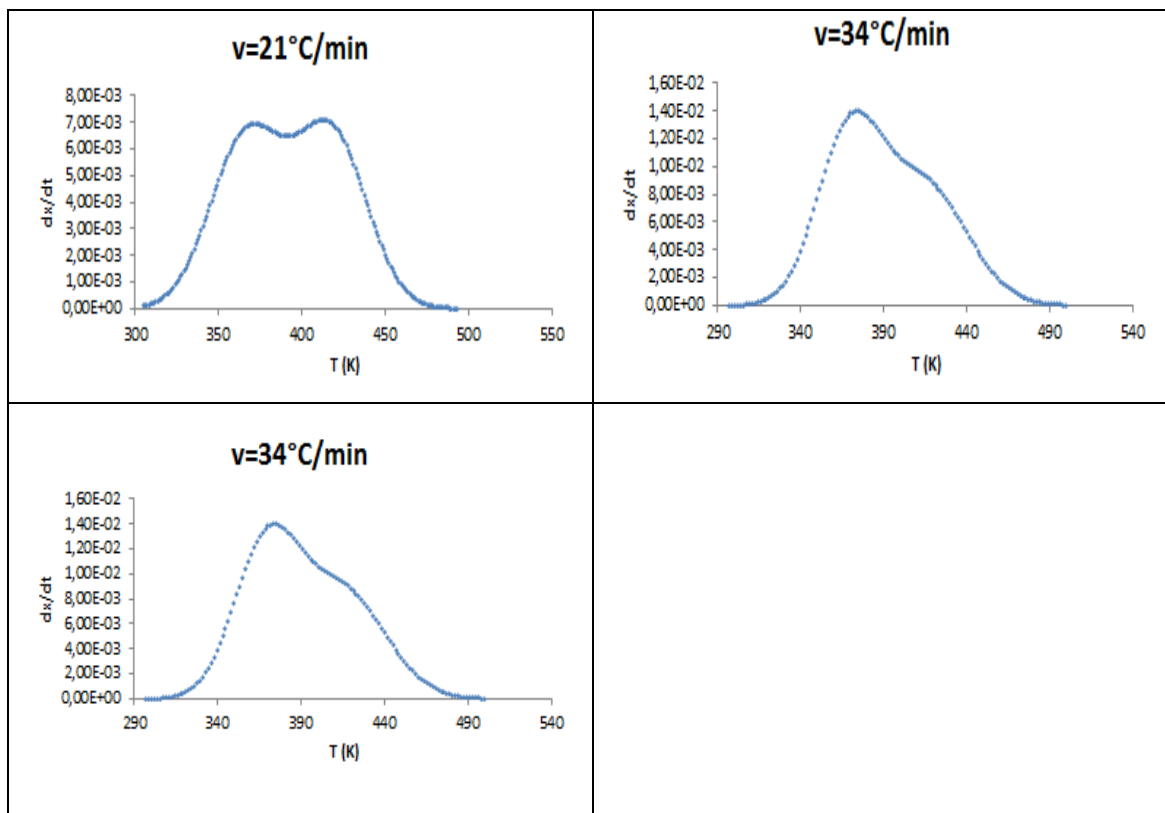


FIGURA 7. Gráficas de velocidad de reacción contra temperatura para cada una de las velocidades de calentamiento.

El objetivo es formular un modelo de velocidad de reacción que se ajuste a los datos de la figura 7.

La ocurrencia de dos reacciones y la aparición de dos picos en el termograma sugieren que cada pico corresponde a una reacción. El modelo cinético más sencillo y conocido es el de orden n y velocidad específica que sigue la ecuación de Arrhenius:

$$r = kC_{A0}^n(1 - X_A)^n \quad (6)$$

$$k = A * \exp(-E_a/RT) \quad (7)$$

La velocidad total de consumo de monómero en la polimerización será igual a la suma de las velocidades de gasto de monómero en cada reacción:

$$r_p = r_1 + r_2 \quad (8)$$

De acuerdo con este modelo, la ecuación cinética de polimerización sería:

$$r_p = (A_1 \exp(-E_{a1}/RT) + A_2 \exp(-E_{a2}/RT)) * C_{A0}^n (1 - X_A)^n \quad (9)$$

Mediante el método de isoconversión [Šimon, 2004; Vyazovkin, *et al*, 1995; Vyazovkin, 2000] se calculó la energía de activación a igual conversión y diferentes velocidades de calentamiento. En el Anexo A se presenta el método de cálculo. Se repitió el procedimiento a varias conversiones para todos los valores disponibles de velocidad de calentamiento. Se encontró que para cada pico, el valor de la energía de activación calculada dependía de la conversión como se muestra en la figura 8. Debe notarse que a cada conversión corresponde una temperatura en el vector $[t, X_A, dX_A/dt, T]$. En consecuencia, el valor de la energía de activación calculada dependía de la temperatura.

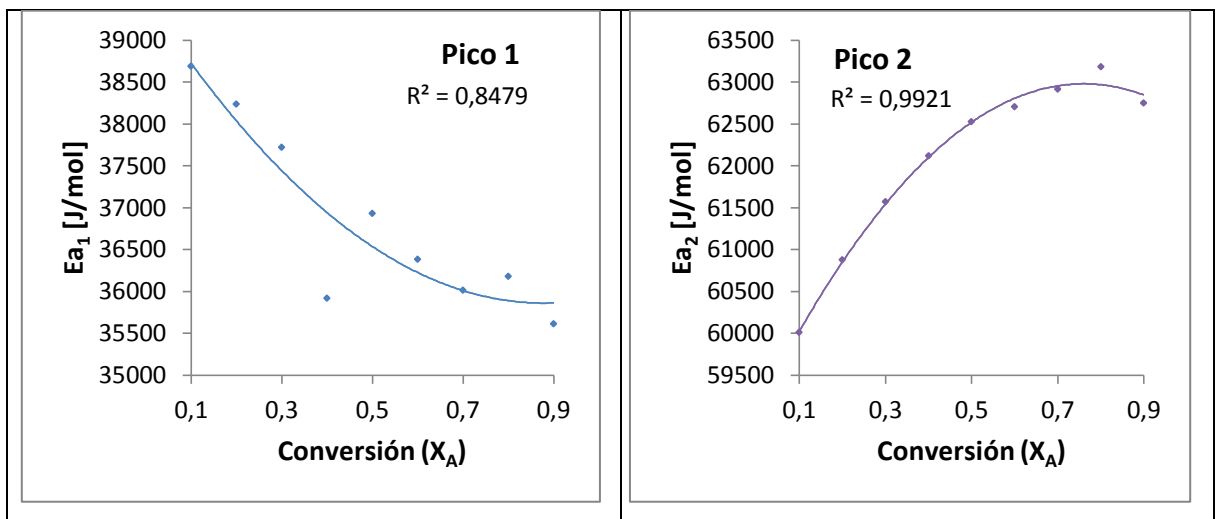


FIGURA 7. Energía de activación calculada y ajustada a una ecuación polinómica de segundo grado para cada uno de los picos.

La variación observada de energía de activación con conversión no es muy significativa numéricamente (menor a 10% en el intervalo de conversión de 0,1 a

0,9), pero no es al azar sino que marca una tendencia decreciente para el caso del pico 1 y una tendencia creciente para el caso del pico 2. La dependencia de la energía de activación con respecto a la conversión contradice las bases de la ecuación de Arrhenius, la energía de activación es una barrera energética que no depende de la conversión ni de la temperatura sino de cada reacción en particular. Sin embargo, se intentó tomar un valor fijo de energía de activación para cada pico (promedio y valores alrededor del promedio) y se recalcularon los parámetros de la ecuación 9. El resultado fue un pobre ajuste (factores de correlación menores que 0,5) de los datos experimentales a la ecuación de velocidad de reacción para reproducir el comportamiento mostrado en la figura 7. Con base en todo lo anterior, se consideró que el modelo propuesto no era adecuado.

En busca de un nuevo modelo, se partió del concepto de energía de activación como barrera energética que debe ser superada para que ocurra la reacción. Los datos indican que en el primer pico ocurre una resistencia neta decreciente y en el segundo pico, una resistencia neta creciente. Una función creciente se puede considerar como la suma de dos funciones, una constante y otra creciente, análogo para una función decreciente. Una resistencia que cambie a medida que ocurra la reacción puede ser la resistencia a la difusión. La variación de la resistencia por difusión se puede explicar por los cambios progresivos de viscosidad del medio debido al aumento del tamaño molecular y a la complejidad creciente del sistema por la ocurrencia de ramificaciones y entrecruzamiento de cadenas, fenómenos propios de la polimerización de un monómero polifuncional. Las dos resistencias actúan simultáneamente, luego se trata de resistencias en paralelo.

El inverso de la resistencia total sería la suma de los inversos de la resistencia química R_A , y la resistencia a la difusión, R_{Dp} ,

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_{Dp}} \quad (10)$$

El inverso de la resistencia química es la velocidad específica de reacción que es función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius,

$$\frac{1}{R_A} = k_A = A * \exp(-E_a/RT) \quad (11)$$

El inverso de la resistencia a la difusión es el la velocidad específica de difusión que se puede considerar función de la temperatura análoga a la ecuación de Fick:

$$\frac{1}{R_D} = k_D = -D * f(X_A) \quad (12)$$

El coeficiente de difusión, \mathcal{D} , es una función de temperatura de acuerdo con las ecuaciones de Nernst-Einstein y la ecuación empírica de Wilke [Bird, *et al*, 1992]. En forma general y para efectos de hallar una relación empírica que se ajuste a los datos experimentales, se toman las siguientes expresiones:

$$k_D = B'T^s \quad (13)$$

$$k_D = -BT^s \quad (14)$$

La ecuación (10) se puede reescribir en términos de velocidad específica:

$$k = k_A + k_D \quad (15)$$

Retomando la ecuación 8 con la hipótesis de dos reacciones y dos resistencias en paralelo se tendría la siguiente expresión general de velocidad de reacción:

$$r_p = (A_1 \exp(-E_1/RT) + B_1 T^s + A_2 \exp(-E_2/RT) + B_2 T^s) * C_{A0}^n (1 - X_A)^n \quad (16)$$

Para evaluar los parámetros de la ecuación (16) no se utilizó el método de isoconversión porque el coeficiente dependiente de temperatura no es linearizable y por consiguiente, para evaluar la validez de la ecuación propuesta se hizo una estimación de parámetros haciendo uso del método Levenberg-Marquardt [Chapra, *et al*, 2007] para ajustar la ecuación a los datos experimentales.

Los resultados se presentan en la tabla 1. El análisis dimensional para determinar las unidades de los coeficientes A_i, B_i se presenta en el Anexo B.

TABLA 1. Parámetros calculados para el modelo propuesto

\dot{T} [°C/min]	Ea_1 [J/mol]	Ea_2 [J/mol]	A_1 [mol ^{0,9} /m ^{2,7} s]	A_2 [mol ^{0,9} /m ^{2,7} s]	B_1 [mol ^{0,9} /m ^{2,7} sK ^{1,1}]	B_2 [mol ^{0,9} /m ^{2,7} sK ^{1,1}]	n	s
1	40000	53000	1614,15	14740,04	-5,81E-8	-3,49E-8	1,1	1,1
2	40000	53000	1408,14	20165,98	-5,99E-8	-8,44E-8	1,1	1,1
3	40000	53000	4889,18	26362,45	-6,03E-7	-2,82E-9	1,1	1,1
5	40000	53000	4916,13	27320,00	-7,56E-7	-1,01E-7	1,1	1,1
8	40000	53000	3003,53	28420,44	-9,85E-7	-3,03E-7	1,1	1,1
13	40000	53000	6672,22	40348,14	-2,22E-6	-3,38E-7	1,1	1,1
21	40000	53000	3423,22	27229,80	-1,29E-6	-5,75E-7	1,1	1,1
34	40000	53000	5767,95	39823,41	-2,64E-6	-2,71E-7	1,1	1,1
50	40000	-	949,36	-	-1,53E-6	-	1,1	1,1

TABLA 2. Factor de correlación para el pico 1 y el pico 2

Velocidad de calentamiento. [°C/min]	r^2_1	r^2_2
1	0,99	0,98
2	0,99	0,94
3	0,96	0,97
5	0,98	0,94
8	0,97	0,95
13	0,98	0,98
21	0,99	0,97
34	0,97	0,99
50	0,98	-

De la tabla 1 y 2 se puede anotar las siguientes observaciones:

El ajuste logrado está entre 94% y 99%.

El ajuste de datos se hizo sobre la base de un valor fijo de energía de activación para cada reacción.

El valor de los exponentes s y n se ajustó constante para todas las condiciones de velocidad de calentamiento.

Los factores A_i y B_i , son independientes de la temperatura en cada prueba, y varían con la velocidad de calentamiento.

La figura 9 presenta la variación de los coeficientes A_i y B_i con la velocidad de calentamiento, que muestra una tendencia creciente hasta un cierto valor, alrededor de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y luego se nota una tendencia a estabilizarse. Se puede intentar una explicación de este comportamiento, considerando que a bajas velocidades de calentamiento, un incremento de la misma induce mayor agitación térmica y más rápida formación de cadenas ramificadas y puntos de entrecruzamiento. A mayor agitación térmica mayor valor del coeficiente A_i ; a mayor complejidad morfológica por ramificaciones y entrecruzamientos, mayor resistencia por difusión, mayor valor del coeficiente B_i . A altas velocidades de calentamiento sigue en aumento la agitación térmica y la complejidad morfológica, pero el efecto sobre los coeficientes ya está causado, tiende a situaciones estables que se reflejan en la estabilidad de los coeficientes A_i y B_i .

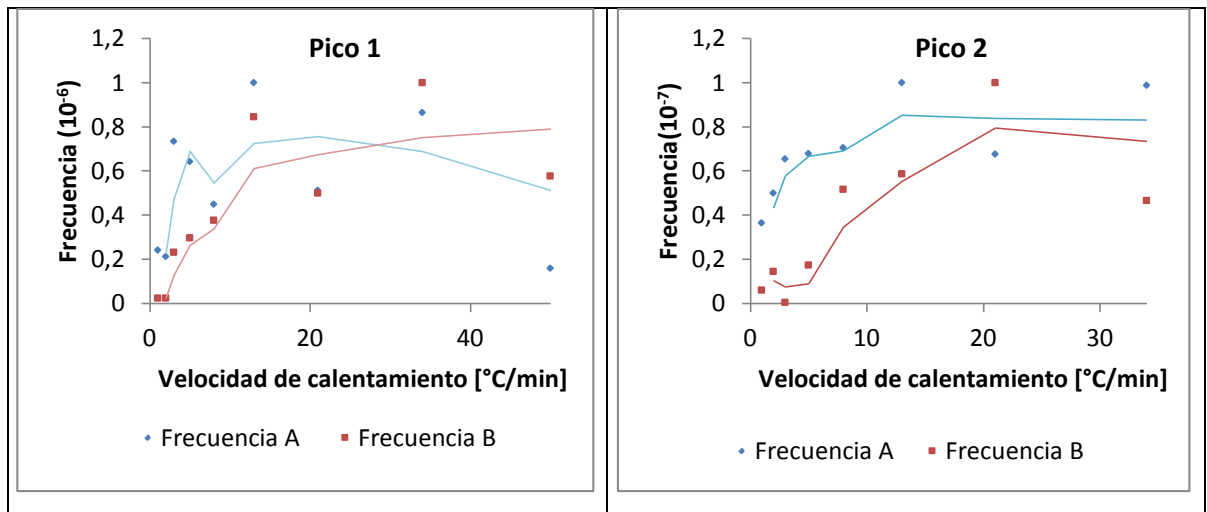
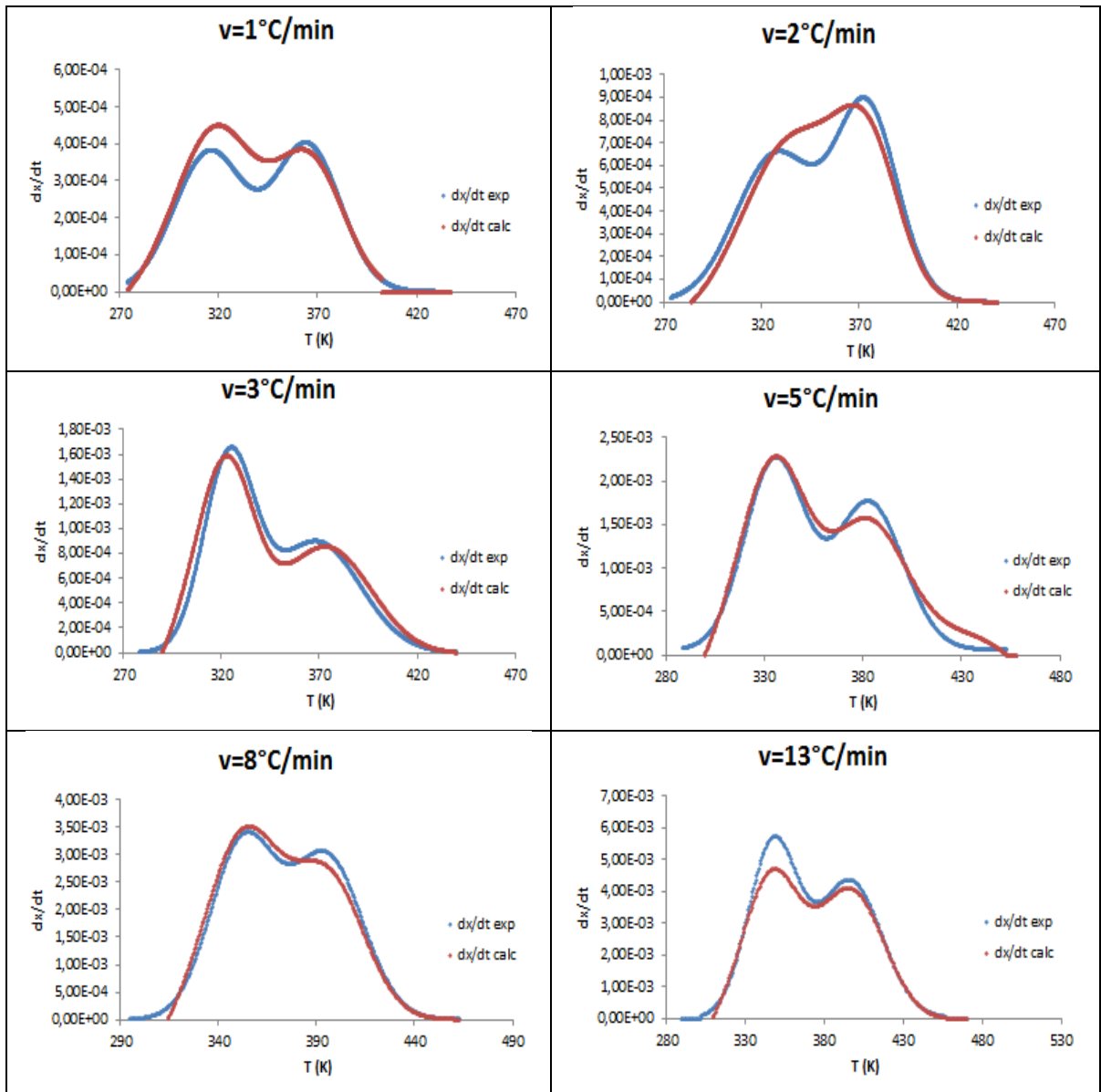


FIGURA 8. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre los valores de las frecuencias de Arrhenius y de difusión para cada uno de los picos.

Con los parámetros estimados se puede recalculer el vector $[T, dX_A/dt]$ y representar y comparar las curvas con los datos experimentales y con los

estimados mediante el modelo propuesto, como se muestra en la figura 10 para cada velocidad de calentamiento.



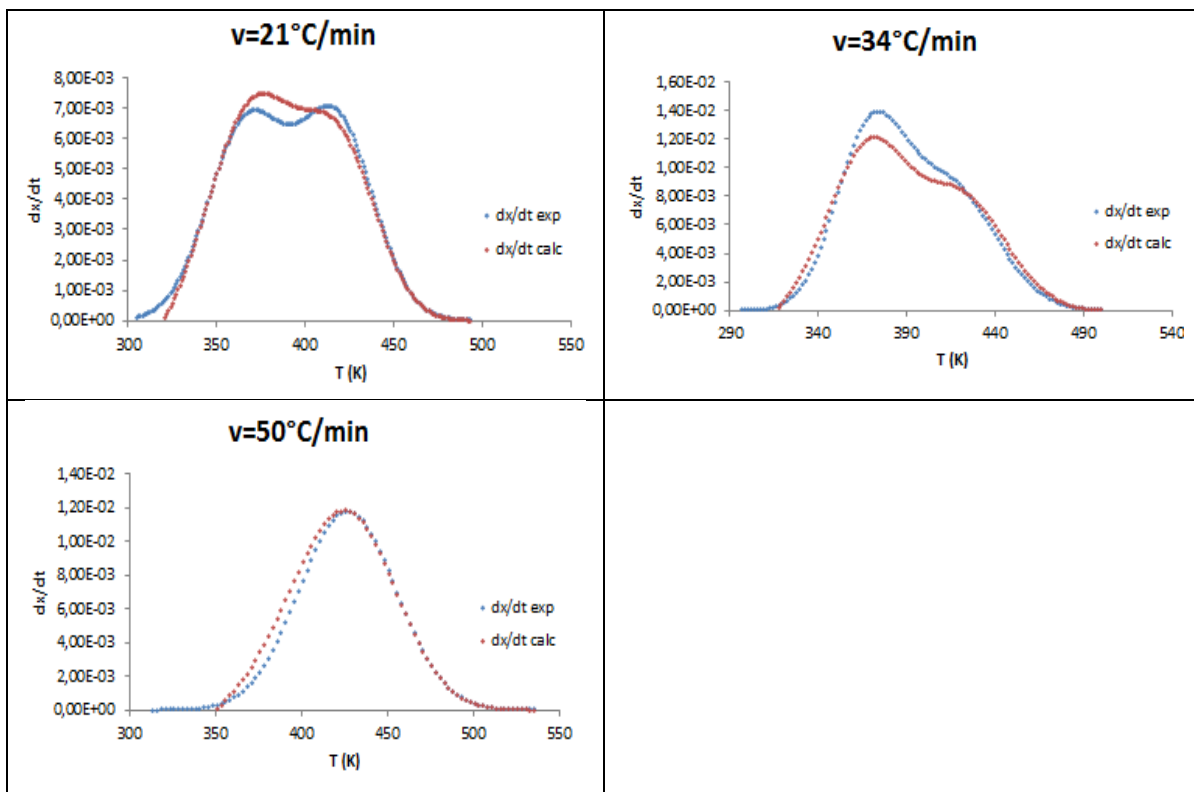


FIGURA 9. Comparación entre la curva obtenida experimentalmente y la curva obtenida usando el modelo y los parámetros calculados (curva azul: curva experimental y curva roja: curva calculada)

En este punto resulta interesante analizar cuál sería el comportamiento esperado de cada resistencia, química y difusión, con respecto al aumento de temperatura y de conversión que ocurre simultáneamente a medida que avanza la reacción y, confrontar esas expectativas con los resultados experimentales.

Se espera que ambas resistencias disminuyan a medida que aumenta la temperatura. De otra parte, se espera que la resistencia física disminuya por aumento de temperatura y aumente con la conversión.

La figura 11 muestra la variación de cada resistencia con la conversión para el caso de velocidad de calentamiento $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Igual tendencia se observaría si la gráfica se hiciera contra temperatura. Se observa que a bajas conversiones o a bajas temperaturas, la resistencia química es mayor que la resistencia a la difusión. A medida que aumenta la conversión o la temperatura, ambas

resistencias disminuyen aunque el efecto sobre la resistencia química es mucho más acelerado, resultando que en un punto se invierte la relación y la resistencia por difusión es mayor que la resistencia química. De ese punto en adelante, en casi todo el intervalo de conversión, se puede afirmar que la resistencia a la difusión es de mayor valor en la reacción de polimerización.

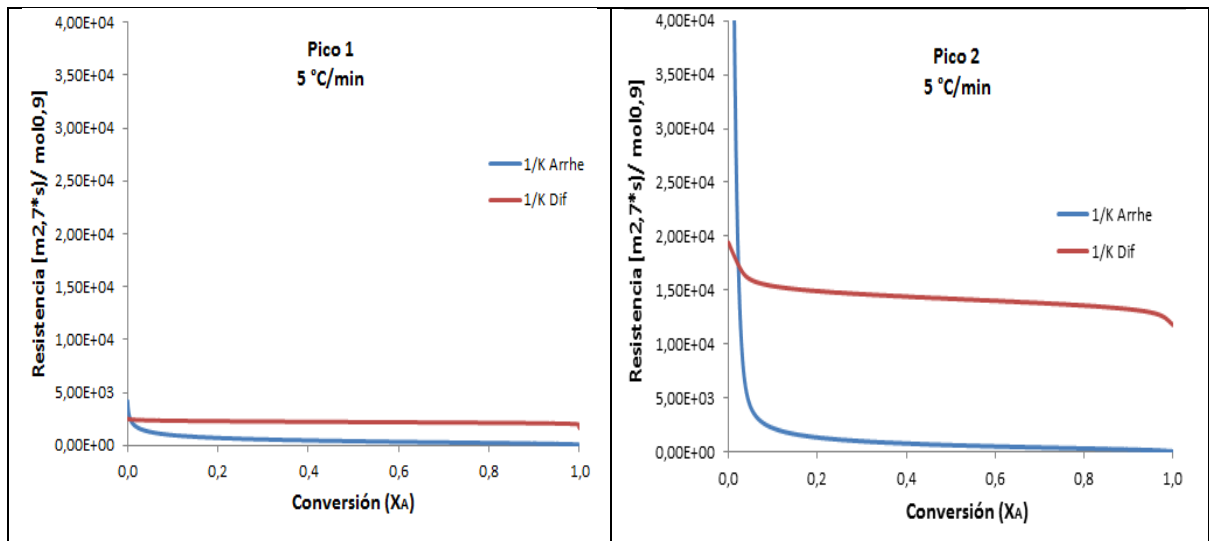


FIGURA 10. Comparación de resistencia química y física con la conversión. Velocidad de calentamiento 5°C/min

En el Anexo C se presentan las gráficas de resistencia química y física para diferentes valores de velocidad de calentamiento, en función de la conversión. Se observa el mismo comportamiento descrito para el caso de 5°C/min.

3. CONCLUSIONES

- I. Se propone un modelo de reacción de polimerización de aceite de higuera modificado e isoforona diisocianato, basado en la ocurrencia de dos reacciones correspondientes a los compuestos mono y diglicéridos y dos resistencias en paralelo, una química y otra física por difusión. La aparición de dos picos exotérmicos en los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial sugiere la ocurrencia de dos reacciones que en parte se solapan en el tiempo. No fue posible ajustar los datos experimentales a un modelo de dos reacciones con una resistencia química para cada reacción, debido a que la energía de activación de cada reacción resultaba una función de temperatura o de conversión, lo que contradice los supuestos de la ecuación de Arrhenius. Por lo tanto surgió la hipótesis de una resistencia física adicional por difusión, que afecta a cada reacción y que actúa simultáneamente con la resistencia química. Fue posible ajustar los datos experimentales a dicho modelo de reacción.

- II. Con base en el modelo de reacción propuesto, se formuló una ecuación de velocidad de reacción, que fue validada y ajustada a los datos experimentales obtenidos en ensayos dinámicos de polimerización en un calorímetro diferencial de barrido:

$$r_p = (A_1 \exp(-E_1/RT) + B_1 T^s + A_2 \exp(-E_2/RT) + B_2 T^s) * C_{A0}^n (1 - X_A)^n$$

Los parámetros E_1, E_2, n y s en la ecuación de velocidad de reacción son independientes de la temperatura y de la velocidad de calentamiento. Los valores se reportan en la tabla 1.

Los parámetros A_1, A_2, B_1 y B_2 son independientes de temperatura y dependen de la velocidad de calentamiento. Se propone una explicación

del comportamiento observado: estos parámetros aumentan con la velocidad de calentamiento a bajas velocidades de calentamiento debido al aumento en agitación térmica y en complejidad morfológica del polímero en formación. A altas velocidades de calentamiento, estos efectos se saturan y en consecuencia los factores en consideración tienden a estabilizarse.

- III. La resistencia química es mayor que la resistencia física al inicio de las reacciones correspondientes a cada pico del termograma. Sin embargo, esta tendencia se invierte resultando que la resistencia física es mayor que la resistencia química durante la mayor parte de la reacción de polimerización.

4. BIBLIOGRAFÍA

AJITHKUMAR, S., KANSARA, S. S. and PATEL, N.K. Kinetics of Castor Oil Based Polyol-Toluene Diisocyanate Reactions. Eur. Polym. J. Vol 34, No. 9. 1998. Pg. 1273-1276.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. Fenómenos de transporte. ed. Mato Vázquez. Editorial REVERTÉ, S. A. Barcelona, España. 1992. Ch. 16.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. Métodos Numéricos para Ingenieros. 5ª ed.; McGraw Hill: Mexico. 2007. Ch. 14.

CONCHA, M. S. Y SÁNCHEZ, I. A. Estudio cinético de reacción de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno (DVB) mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Trabajo de grado (Ingeniería química). Universidad industrial de Santander. UIS. 2009.

CONDE, A. Cinética de transesterificación del aceite de higuera. Trabajo de grado (Ingeniería química). Universidad industrial de Santander. UIS. 1970.

DUARTE, D. M. Y VALDIVIESO, M. L. Obtención y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado. Trabajo de grado (Ingeniería química). Universidad industrial de Santander. UIS. 2004.

FUENTES, L. E., PÉREZ, S., MARTÍNEZ, S. I., RAMÍREZ, A. Redes poliméricas interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de ricino modificado y poliestireno: miscibilidad y propiedades mecánicas en función de la composición. Rev. Ion, 24(2). 2011. Pg. 45-50.

GALLEGO, C.L Y BUSTOS, J.M. Análisis de termogramas obtenidos mediante monitoreo por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del IPN formado por poliuretano a partir de aceite de higuera modificado y poliestireno. Trabajo de grado (Ingeniería química). Universidad industrial de Santander. UIS. 2008.

GÓMEZ, I. D. Y ARIAS, N. D. J. Estudio de la cinética de formación de poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera modifico con glicerina por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Trabajo de grado (Ingeniería química). Universidad industrial de Santander. UIS. 2009.

MADRA, H., TANTEKIN-ERSOLMAZ S.B., GUNER, F.S. Monitoring of oil-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR. *Polymer Testing* 28. 2009. Pg. 773-779

MILANESE, A. C., HILARIO, M. O., CORNELIS, H. J., SHIGUE, C. Y. Cure Kinetic of Castor Oil-Based Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, 122, 2011. Pg. 3168 - 3171.

ODIAN, G. Principles of Polymerization. McGraw-Hill Book Company. New York, United States of America. 1970. Ch 2.

PÉREZ, S. Y MARTÍNEZ, S. I. Estudio de la morfología y propiedades mecánicas de redes poliméricas interpenetradas (IPNs) formadas por poliuretano de aceite de ricino modificado con pentaeritrol y poliestireno. Trabajo de grado (Ingeniería química). Universidad industrial de Santander. UIS. 2010.

PRASHANTHA, K., VASANTH KUMAR PAI, K., SHERIGARA, B. S., PRASANNAKUMAR, S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. *Bull. Mater. Sci.*, 24, 2001. Pg. 535.

RODRIGUES J. M. E., PEREIRA M.R., DE SOUZA A.G., CARVALHO M.L., DANTAS NETO A.A., DANTAS T.N.C., FONSECA J.L.C. DSC monitoring of cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. *Thermochimica Acta*, 427. 2005. Pg. 31-36.

ŠIMON P. Isoconversional Methods: Fundamentals, meaning and application. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol 76. 2004. Pg. 123-132.

SULTAN, W. and BUSNEL J.-P. Kinetic Study of Polyurethanes Formation by Using Differential Scanning Calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol 83-2. 2006. Pg 355-359.

TA INSTRUMENTS. DSC, Differential Scanning Calorimeter. Q Series™, Getting Started Guide. Revision N. Issued January 2007.

TA INSTRUMENTS. Setting Up the TA Instruments Blue DSC Sample Press. PN 900685.000 Rev B. Issued August 2002.

VALERO M.F., PULIDO J.E., CABRERA J.M., NAVAS K.J. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de poliol-suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca. Revista Facultad de Ingeniería. 39. 2007. Pg. 100.

VALERO M.F., PULIDO J.E., CABRERA J.M., NAVAS K.J. Síntesis y caracterización de redes poliméricas simultáneamente interpenetradas (SINs) formadas por poliestireno y poliuretano obtenido a partir de poliol. Suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca. Revista Ingeniería e Investigación. 27. 2007. Pg. 51.

VALERO, M.F., PULIDO, J.E., RAMÍREZ, A., ZHENG DONG CHENG. Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfológicas de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado por transesterificación. Revista Iberoamericana de Polímero. 9(3). 2008.

VALERO, M. F., PULIDO, J. E., RAMIREZ, A., ZHENG DONG CHENG. Preparation and properties of polyurethanes based on castor oil chemically modified with yuca starch glycoside. Journal Of Elastomers And Plastics, 41. 2009. Pg. 223 – 244.

VYAZOVKIN S. Computational aspects of kinetic analysis, Part C, The ICTAC Kinetics Project – the light at the end of the tunnel?. Thermochemica, Acta 355. 2000. Pg. 155-163.

VYAZOVKIN S. AND LINERT W. The Application of Isoconversional Methods for Analyzing Isokinetic Relationships Occurring at Thermal Decomposition of Solids. Journal of Solid State Chemistry 114. 1995. Pg. 392-398.

ANEXOS

ANEXO A. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN USANDO EL MÉTODO DE ISOCONVERSIÓN

La velocidad de reacción es una variable que depende de la temperatura y de la conversión, $r_A = k(T)f(X_A)$. El método de isoconversión consiste en convertir la ecuación de velocidad de reacción en una ecuación de dos variables, $r_A = Bk(T)$ mediante la estrategia de considerar los datos experimentales a un valor fijo de conversión (isoconversión), $X_A = X_{Af}$

En el caso en estudio, a partir de los datos experimentales, se puede calcular un vector $[t, X_A, dX_A/dt, T]$ para cada velocidad de calentamiento, \dot{T}

Con estos datos, el método de isoconversión consiste en fijar una conversión $X_A = X_{Af}$ y tabular los datos correspondientes al valor escogido de isoconversión, para cada valor de velocidad de calentamiento: $[t, X_{Af}, (dX_A/dt)_{X_{Af}}, T_{X_{Af}}, \dot{T}]$

La ecuación de diseño para el sistema de reacción, reactor discontinuo, es:

$$-r_A V = \frac{dN_A}{dt} ; -r_A = \frac{dC_A}{dt}$$

Se escoge un modelo de velocidad de reacción del tipo:

$$r_A = kC_A^n = kC_{A0}^n(1 - X_A)^n$$

Aplicando la ecuación de velocidad de reacción al sistema de reacción:

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^{n-1}(1 - X_A)^n$$

Para el valor de isoconversión se obtiene:

$$\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}} = kC_{A0}^{n-1}(1 - X_{Af})^n$$

La función de conversión es constante, luego:

$$C_{A0}^{n-1}(1 - X_{Af})^n = \text{constante} = B$$

Remplazando:

$$\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}} = kC_{A0}^{n-1}(1 - X_{Af})^n = kB = AB\exp(-E_a/RT)$$

Tomando logaritmos,

$$\ln\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}} = \ln(AB) - E_a/RT$$

De acuerdo con el modelo supuesto de velocidad de reacción, esta ecuación corresponde a una línea recta de pendiente $-E_a/R$ de la cual se puede calcular la energía de activación.

Ejemplo: para el caso de conversión fija de 0,4 se obtiene:

$$X_A = X_{Af} = 0,4$$

Del vector $[t, X_{Af}, (dX_A/dt)_{X_{Af}}, T_{X_{Af}}, \dot{T}]$ se puede elaborar la siguiente tabla de datos:

Tabla 1 - Anexo A. Datos calculados a partir de los resultados experimentales, a diferentes velocidades de calentamiento y fijando una valor de conversión.

$X_A = X_{Af} = 0,4$				
Pico 1			Pico 2	
\dot{T} [°C/min]	$\text{Ln}\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}}$	$1/T_{X_{Af}}$ [1/°K]	$\text{Ln}\left(\frac{dX_A}{dt}\right)_{X_{Af}}$	$1/T_{X_{Af}}$ [1/°K]
0,5	-8,1848	0,0033	-8,5093	0,0029
1	-7,9137	0,0032	-7,8675	0,0028
2	-7,3710	0,0031	-7,1085	0,0027
3	-6,5174	0,0031	-7,0491	0,0028
5	-6,1630	0,0030	-6,3901	0,0026
8	-5,7744	0,0029	-5,8587	0,0026
13	-5,2349	0,0029	-5,4699	0,0026
21	-5,0687	0,0028	-5,0548	0,0024
34	-4,4630	0,0027	-4,7762	0,0025
50	-4,4624	0,0024	-	-

A partir de los datos tabulados se puede hacer la gráfica $\frac{1}{T}, \text{Ln}(dX_A/dt)$

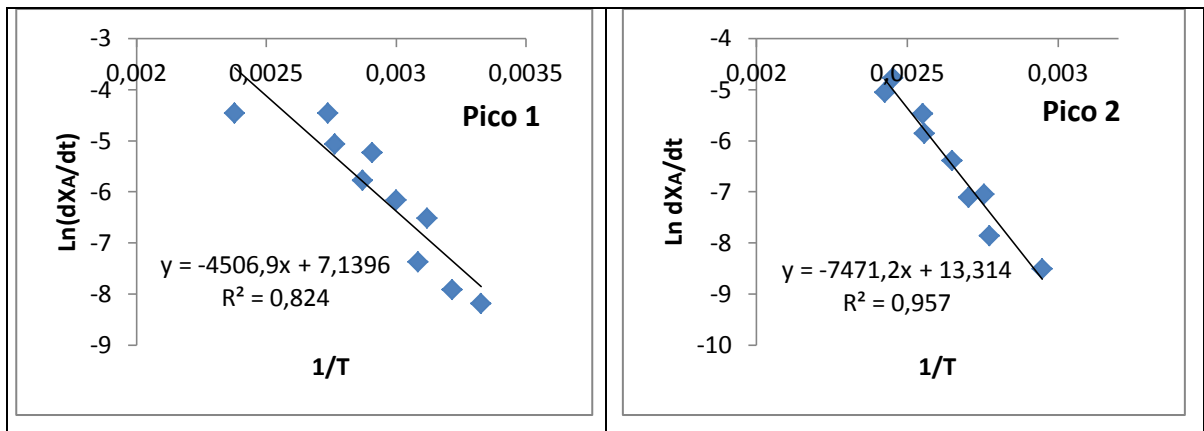


Figura 1 – Anexo A. Cálculo $-E_{a_i}/R$ para cada uno de los picos a partir del método de isoconversión.

De los valores de la pendiente, $-E_{a_i}/R$, se puede calcular el valor de la energía de activación:

$$E_{a1} = 35913 \text{ J/mol}$$

$$E_{a2} = 62119 \text{ J/mol}$$

ANEXO B. DIMENSIONES DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO.

El modelo propuesto:

$$r_A = \left(A_i \exp\left(-E_{a_i}/RT\right) + B_i T^s \right) * C_{A_0}^n * (1 - X_A)^n$$

Se puede escribir:

$$r_A = (k_A + k_{Dp}) * C_{A_0}^n * (1 - X_A)^n$$

Dimensiones:

$$r_A [=] \frac{\text{mol}}{L^3 \theta}$$

$$C_{A_0}^{n-1} [=] \left(\frac{\text{mol}}{L^3}\right)^{0,1} \text{ para } n = 1,1$$

$$k_A [=] k_{Dp}$$

Remplazando:

$$\frac{\text{mol}}{L^3 \theta} [=] k_{Dp} \left(\frac{\text{mol}}{L^3}\right)^{0,1}$$

Despejando:

$$k_{Dp} [=] k_A [=] \left(\frac{\text{mol}}{L^3}\right)^{0,9} \frac{1}{\theta}$$

Entonces,

$$A_i [=] \left(\frac{\text{mol}}{L^3}\right)^{0,9} \frac{1}{\theta}$$

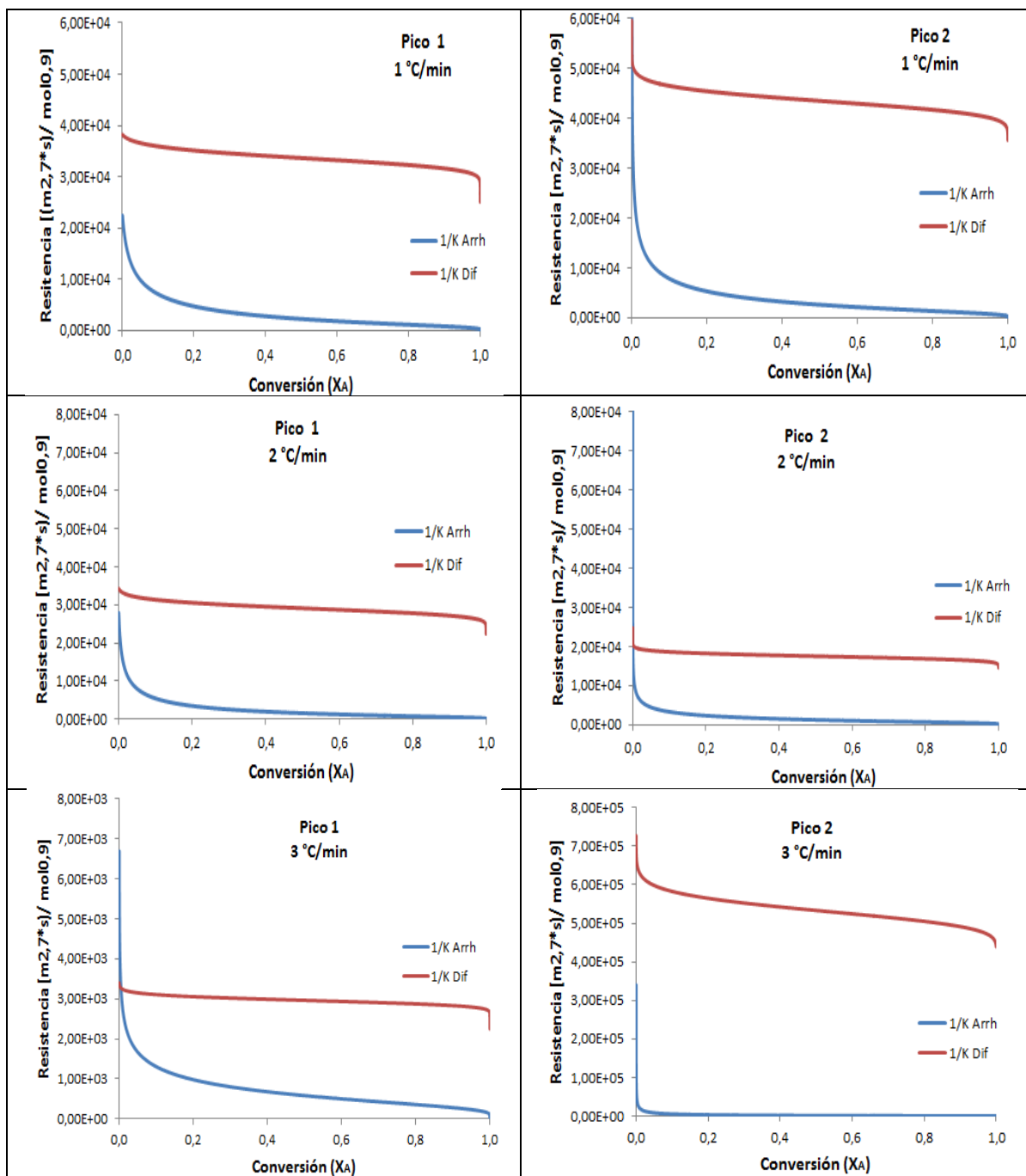
Para B_i :

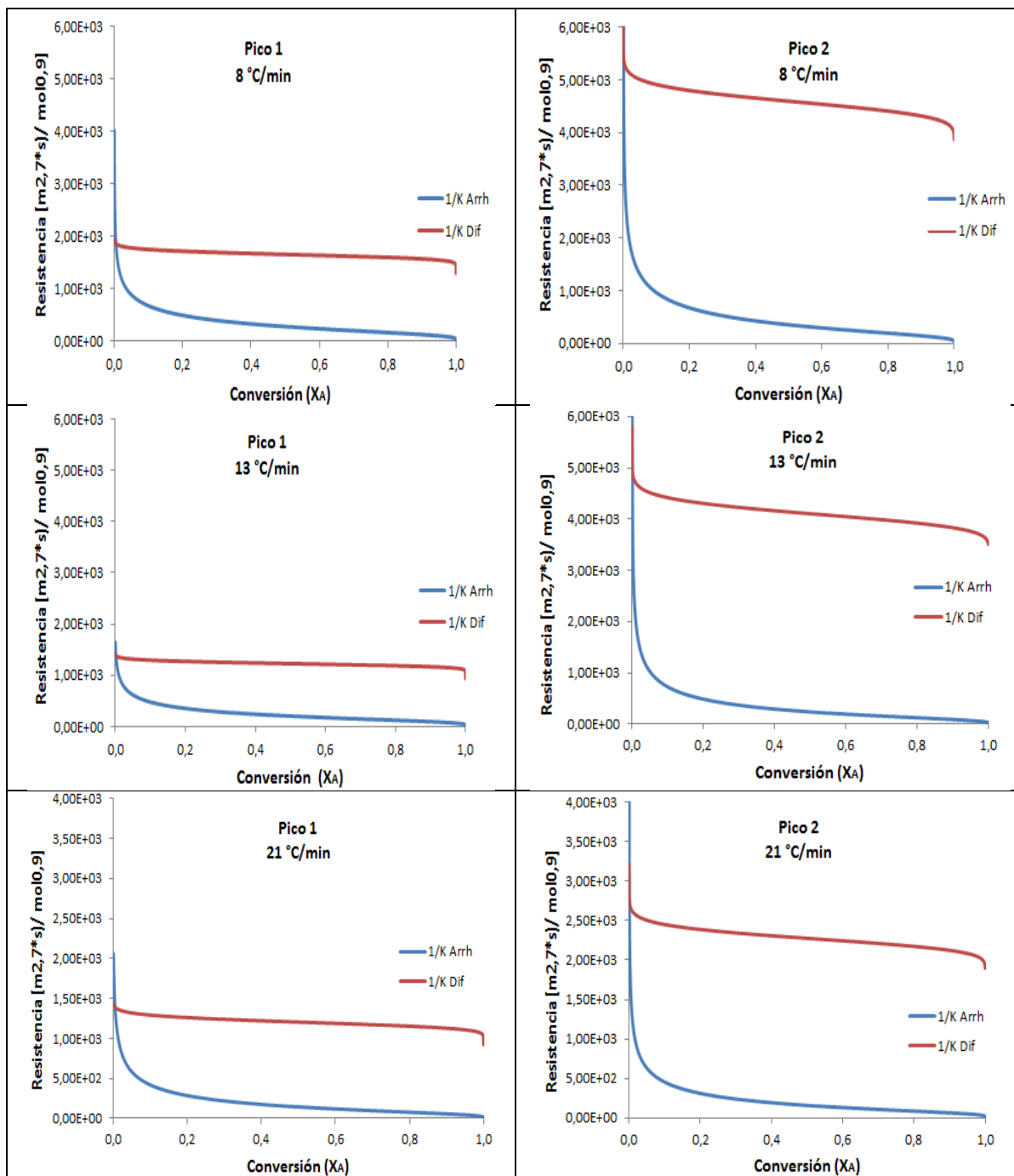
$$B_i T^{1,1} [=] k_{Dp} [=] k_A [=] \left(\frac{\text{mol}}{L^3} \right)^{0,9} \frac{1}{\theta}$$

Entonces:

$$B_i [=] \left(\frac{\text{mol}}{L^3} \right)^{0,9} \frac{1}{\theta} \frac{1}{T^{1,1}}$$

ANEXO C. RESISTENCIA QUÍMICA Y FÍSICA PARA DIFERENTES VALORES DE VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO





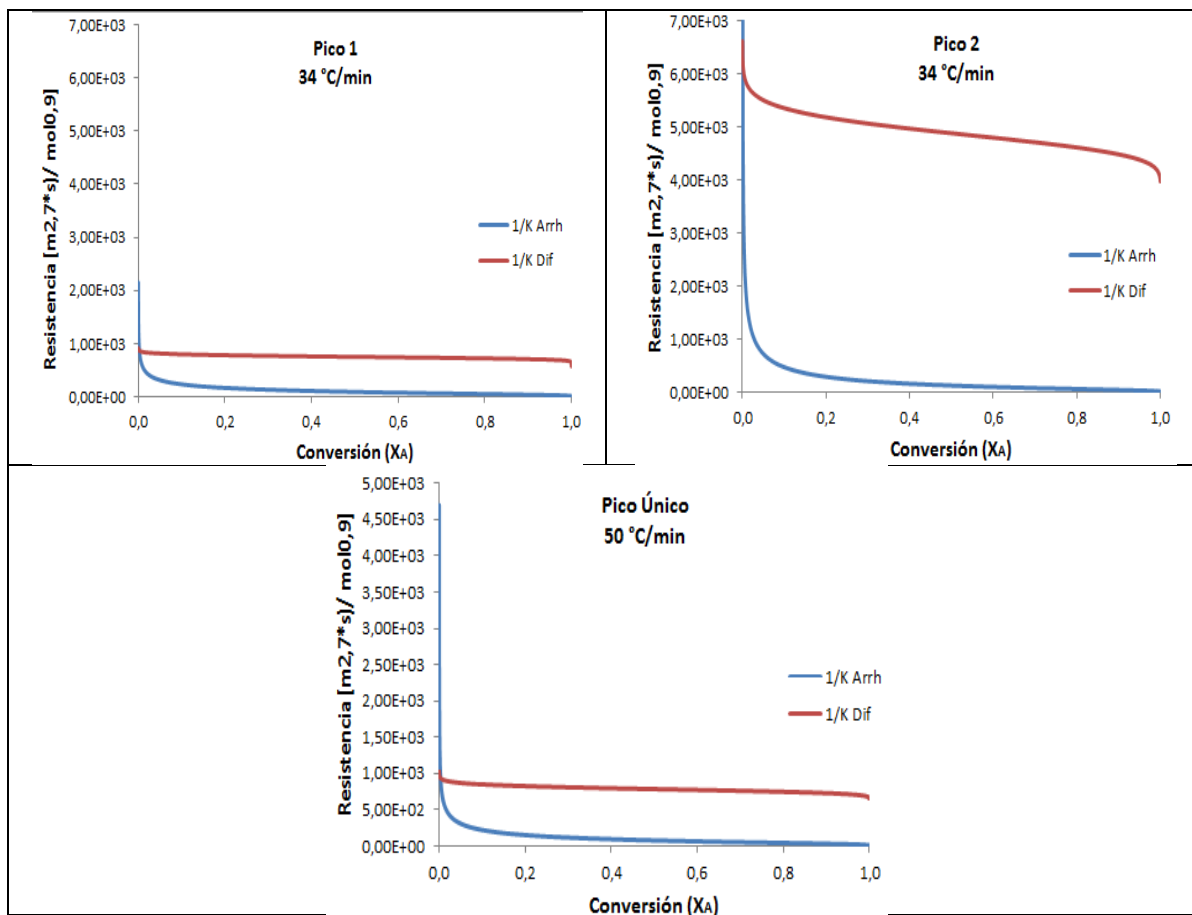


Figura 1 – Anexo C. Comparación de resistencia química y física con la conversión a diferentes velocidades de calentamiento.