



Universitat Ramon Llull

TESIS DOCTORAL

Título **SÍNTESIS DE MACROLACTONAS CÍCLICAS.**

Realizada por **DAIBEL DE ARMAS ORAMAS**

en el Centro **IQS School of Engineering.**

y en el Departamento **ENGINYERIA QUÍMICA I CIÈNCIA DE MATERIALS**

Dirigida por **Dr. JULIÀ SEMPERE CEBRIAN**

Para Laia

“Los imposibles de hoy serán posibles mañana”.

Konstantin Tsiolkovsky

Agradecimientos

Agradecimientos

Para comenzar quisiera agradecer primeramente al Institut Químic de Sarrià por darme la oportunidad de realizar este trabajo, así como al departamento de Ingeniería Química.

Al Dr Julià Sempere por su dirección, dedicación y ayuda que me ha ofrecido durante todo este tiempo que hemos pasado juntos, su guía y consejos han sido inestimables para poder realizar este proyecto, muchas gracias por todo.

A la Dra. Rosa Nomen y al Dr. Eduard Serra por estar siempre ahí para apoyarme y animarme en cualquier momento que lo he necesitado.

Al Dr. Miquel Gassiot por haberme ayudado durante la realización de la Tesis, así como por todos sus consejos.

A Oriol Gomà-Camps y a Nabí Ferrer, por su desinteresada ayuda que tanto ha contribuido a este trabajo.

A Monica Grillo, por su apoyo y amistad.

A todos los compañeros de PQAT que han pasado a lo largo de estos años, que tantos momentos hemos pasado juntos trabajando y ayudándonos mutuamente.

A todos mis amigos que a pesar de no conocer nada acerca del tema, siempre me han apoyado en todo momento.

A mis padres y hermano, por su desinteresado soporte en cualquier momento, y por ser la primera guía de mi vida.

A Joan por ser la mejor pareja que pudiera desear, y por todo el tiempo que hemos pasado y el que nos queda.

Para todos vosotros, que sin haber estado ahí este trabajo, como mínimo, no sería igual.

Resumen

Resumen

Se estudia y mejora la aplicación de la síntesis de Story para la obtención de macrolactonas cíclicas, específicamente la 16-hexadecanolida a partir de los peróxidos de ciclohexanona. El rendimiento global en macrolidas es del orden del 64% a partir de la ciclohexanona inicial.

Se aplica el método de cinética no paramétrica – NPK – a la descomposición térmica del diperoxido de dicitclohexilideno y del triperóxido de triciclohexilideno. Para ambas sustancias, se obtienen valores de alrededor de 150 kJ.mol^{-1} para la energía de activación y se identifica el modelo de Šesták-Berggren (SB) como más probable para describir la influencia de la conversión sobre la velocidad de reacción. Este tipo de modelo no contiene información sobre la iniciación del proceso, dato necesario para su descripción detallada. Al aplicar el método NPK a datos experimentales de DSC de reacciones reconocidas como autocatalíticas, concretamente, la descomposición del 2,4-dinitrofenol y el curado de dos resinas epoxi se observa que probablemente esté formado en todos los casos por la superposición de una transformación de orden 1 – iniciación – y una de tipo Šesták-Berggren. Esto permite formular la hipótesis de que el método NPK puede llegar a proporcionar información suficiente sobre el proceso de iniciación. Esta propuesta requiere, sin embargo, de extrapolaciones en parte subjetivas y en ningún caso ha proporcionado funcionalidades distintas con la temperatura para la iniciación y para la reacción principal.

Se estudia la influencia de diferentes disolventes en la descomposición térmica de los peróxidos, confirmando que los más adecuados para este fin son alcanos de alto punto de ebullición (decano y dodecano). Con ellos, se consigue sintetizar las macrolactonas cíclicas 11-undecanolida y 16-hexadecanolida, de 11 y 16 carbonos, respectivamente, con rendimientos

muy atractivos. Finalmente, se estudia la influencia de la concentración y de la temperatura en la descomposición de los peróxidos de ciclohexanona en disolución de alcanos de alto punto de ebullición. Los mejores resultados se obtienen con concentraciones entre el 2% y el 3% en peso de peróxido y unos 175°C.

Índice

Índice

1. Introducción	14
2. Resultados y Discusión	36
2.1. Análisis cinético	43
2.2. Determinación de la Cinética de Reacción del diperoxido de ciclohexanona (5)	57
2.3. Determinación de la Cinética de Reacción para el triperóxido de ciclohexanona (6)	66
2.4. Crítica al modelo autocatalítico	74
2.5. Estudio de otros ejemplos de reacciones autoaceleradas	78
2.6. Estudio de la reacción de curado de Araldit Standard®	85
2.7. Estudio de la reacción de curado DGEBA + DETA aplicando el NPK	93
2.8. A modo de conclusión del análisis cinético	95
2.8. Métodos de cuantificación de los peróxidos en la síntesis y en la descomposición	99
2.9. Influencia del disolvente en el desarrollo de la reacción de descomposición del diperoxido (5) y del triperóxido (6) de ciclohexanona	116
2.10. Reacción de descomposición de los peróxidos	119
3. Parte Experimental	145
3.1. Síntesis de Peróxidos	148
a) Métodos de análisis	151

3.2.	Descomposición de peróxidos en Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	153
3.3.	Descomposición de peróxidos con diferentes concentraciones iniciales	158
3.4.	Descomposición de peróxidos a diferentes temperaturas.	159
3.5.	Descomposición de peróxidos en diferentes disolventes	162
3.6.	2,4-descomposición térmica del dinitrofenol	163
3.7.	Reacción de curación de Araldit Standard®	164
3.8.	Reacción de curado DGEBA + DETA	165
4.	Conclusiones	167
5.	Bibliografía	170
	Nomenclatura	177

Los anexos se encuentran en el CD que acompaña a este ejemplar.

Introducción

1. Introducción.

Entre las principales áreas que desarrolla el Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y sostenibilidad (GEProS) de la IQS School of Engineering de la Universitat Ramon Llull, se encuentra el desarrollo de procesos de síntesis industrial. Entre ellos, ha despertado un alto interés el uso del peróxido de hidrógeno en síntesis industrial de productos de alto valor añadido (Zang *et al.*, 2015). Por sus características químicas, en el uso de peróxido de hidrógeno es necesario garantizar el cumplimiento de estrictas normas de seguridad (Greene *et al.*, 2005) (Hart *et al.*, 2007). En este sentido, el laboratorio de Procesos Químicos de Alta Tecnología (PQAT) de GEProS aporta su dilatada experiencia en estudios de seguridad de procesos (Nomen *et al.*, 1997), en la mejora de procesos de producción (Serra *et al.*, 1997) y en la síntesis con peróxidos (Avilés, 2004).

En la industria actual, el uso del peróxido de hidrógeno, conocido hasta hace poco como antiséptico, blanqueante y agente limpiador, aumenta cada día y se utiliza ya en una gran diversidad de procesos (Strukul, 2013).

Por ejemplo, en la obtención de vainillina a partir del fenol con el catecol como producto intermedio, desarrollada por la antigua Rhône-Poulenc, (después, pasó a formar parte de Aventis conjuntamente con algunos activos de Hoechst AG, actualmente está integrada en Sanofi, Solvay y Bayer Crop Science), mediante catálisis heterogénea y cuyos subproductos resultantes son agua y oxígeno.

Ya en 1895, Wolffenstein describía la obtención de peróxidos de acetona de fórmula general $C_3H_6O_2$ por tratamiento de acetona con peróxido de hidrógeno en medio ácido y atribuyó la estructura del peróxido a un monómero, **1**, y al trímero **2** (Wolffenstein, 1895).

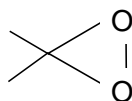


Figura 1-1. Monómero (1).

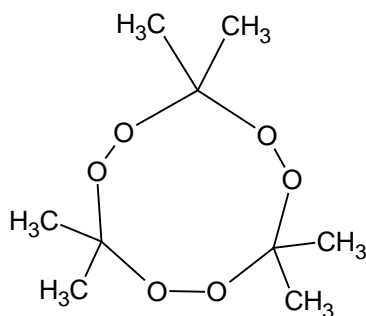


Figura 1-2.- Trímero (2).

Posteriormente, Baeyer y Villiger obtuvieron el dímero **3**, también empleando peróxido de hidrógeno en medio ácido (Baeyer y Villiger, 1900)

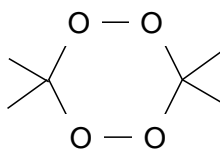


Figura 1-3.- Dímero (3).

En 1959, Milas y Golubovi estudiaron la proporción en las mezclas obtenidas en distintos medios de monómero, dímero y trímero y de diversos hidroperóxidos de cadena abierta por cromatografía de papel. Se hace mención, también, de un hipotético tetrámero. El producto habitualmente

más común y relativamente estable es el trímero **2**, que se puede obtener como un sólido blanco cristalino.

Desafortunadamente, estos peróxidos derivados de la acetona son extremadamente inestables y tienen un número limitado de aplicaciones industriales, limitándose a casos como el blanqueado de la harina. Por otro lado, tienen un alto poder como explosivos y han sido utilizados en algunos ataques terroristas.

Al conocido como hidroperóxido de ciclohexanona se le atribuye la estructura del peróxido-hidroperóxido **4**.

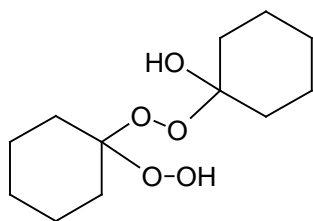


Figura 1-4.- Hidroperóxido de acetona (**4**).

Algunos autores mencionan otras estructuras monoméricas o de cadena abierta. Algunos de estos peróxidos encuentran utilidad como iniciadores de polimerización (Brown *et al.*, 1955).

Sin embargo, las estructuras más interesantes son el dímero **5** y el trímero **6**.

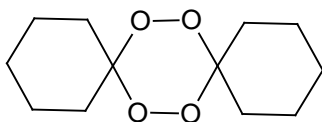


Figura 1-5.- Diperoxido de ciclohexanona (**5**).

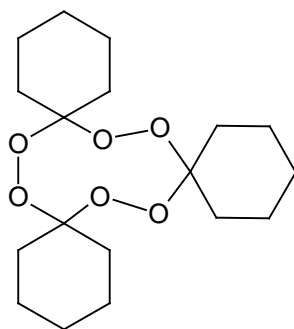


Figura 1-6.- Triperóxido de ciclohexanona (**6**).

La preparación de **5** y de **6** fue reivindicada por Story *et al.* (1970), conjuntamente con su utilización para la obtención de compuestos macrocíclicos (Story *et al.*, 1970; Story y Bush, 1975). Otros autores (Stinson, 1977) se interesan por los peróxidos de ciclohexanona específicamente para la síntesis de macrolactonas cíclicas, como, por ejemplo, de la 16-hexadecanolida (**7**), un componente muy valorado del aroma de almizcle, en inglés *musk*.

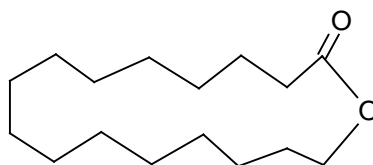


Figura 1-7.- 16-hexadecanolida (**7**).

Las macrolactonas producto de la reacción de Story son también excelentes candidatos para la obtención de polímeros de alto valor añadido. Como monómeros, por ejemplo, es de esperar que los poliésteres generados, además de tener una gran flexibilidad, tengan una muy buena resistencia a la hidrólisis. Ello los haría útiles en la síntesis de poliuretanos, termoplásticos, adhesivos, piel sintética y tejidos, así como en la fabricación de resinas para recubrimientos de superficies, espumas micro celulares y

soportes ortopédicos, ya que entre sus muchas aplicaciones permiten la posibilidad de fabricación de polímeros a la carta (Toyama, 2015).

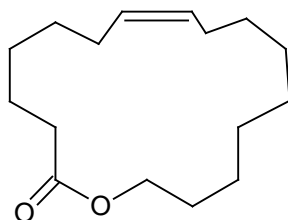


Figura 1-8.- Ambretolida (8)

La reacción en estudio en este trabajo es la obtención de macrolactonas cíclicas a partir de la descomposición térmica de peróxidos de ciclohexanona. Esta reacción es de gran interés industrial, ya que constituye, por ejemplo, el paso previo a la producción de poliésteres lineales de altas prestaciones (Busch *et al.*, 1971). En este caso, la descomposición térmica o fotoquímica del triperóxido de ciclohexanona da como resultado 16-hexadecanolida (7) (dihidroambretolida) y ciclopentadecano, entre otros productos. Como ya se ha indicado, la 16-hexadecanolida (7) es un componente importante del aroma de almizcle, con una buena estabilidad, olor adecuado y buenas propiedades como fijador de fragancias volátiles (Harding *et al.*, 1975). Por su parte, el ciclopentadecano se puede oxidar a la ciclopentadecanona, otra cetona muy importante en los aromas de almizcle.

El aroma de almizcle es un importante fijador que ha sido usado en perfumes durante más de 900 años, constituido por estructuras macrocíclicas obtenidas de fuentes naturales (por ejemplo, animales). Su escasez ha hecho que su valor en el mercado sea cada día más elevado, por lo que hoy en día se ha ido sustituyendo casi completamente por estructuras sintéticas policíclicas y macrocíclicas, permitiendo así que se convierta en un producto asequible y estable, para su utilización en la

industria de la perfumería, de la cosmética y del jabón. En años recientes, el almizcle macrocíclico (por ejemplo la ambretolida (**8**)) ha ganado mucha popularidad respecto al almizcle policíclico (entre sus componentes se encuentra, por ejemplo, la galaxolida (**9**)) (Rimkus, 2004), debido fundamentalmente al avance en la síntesis y en la reducción de sus costes de producción.

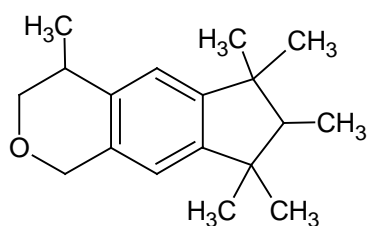


Figura 1-9.- Galaxolida (HHCB) (**9**)

Las lactonas macrocíclicas se usan en la industria de la perfumería (Story, 1968), pero también en la obtención de materiales biocompatibles en la copolimerización de policarbonatos (Martinez, 2008).

A finales del siglo pasado, Yuan *et al.* (1998) estudiaron la ciclación fotoquímica de alcoholes terciarios con sustituyentes vinilo, propenilo o alilo empleando xantona como sensibilizador en disolución de tetrahidrofurano bajo atmósfera de monóxido de carbono. En estas condiciones, la formación de lactonas está favorecida a bajas temperaturas. La presencia de piridina o de hidrógeno acelera la reacción y la de aminas o fosfina la retardan.

Históricamente, la producción de macrolactonas sintéticas se ha realizado por dos vías completamente diferentes. Una, mediante el uso de agentes precursores de largas cadenas bifuncionales, que tiene dos inconvenientes: coste muy elevado y las diversas etapas que exige el proceso. La otra es una expansión y ciclación de productos pequeños,

como es la ciclohexanona, en condiciones muy concentradas, con agentes oxidantes.

En 1979, Kruizinga y Kellog emplean el ácido 16-yodohexadecanoico en N,N-dimetilformamida (DMF) añadiendo carbonato de cesio y dejándolo reaccionar durante 24 horas a 40°C para obtener una mezcla con un 85% de hexadecanolida, tras eliminar todo el solvente de la reacción. (Figura 1-10).

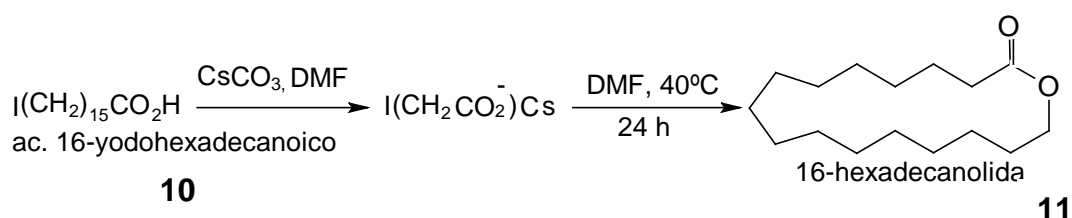


Figura 1-10.- Síntesis de Kruizinga y Kellog (1979).

Ese mismo año, 1979, Nicolau *et al.*, propusieron la N-fenilselenoftalimida (PSP) (Figura 1-13) como iniciador para la formación de macrociclos, trabajando a temperatura ambiente a partir de ácidos carboxílicos insaturados de cadena larga. Uno de los macrociclos obtenidos por este método es la fenilselenomacrolida (**13**) que, en presencia de hidruro tri-n-butilestánnico y de azobisisolbutironitrilo (AIBN), da lugar a dihidroambretolida (16-hexadecanolida (**7**)) con excelentes grados de conversión (Figura 1-13).

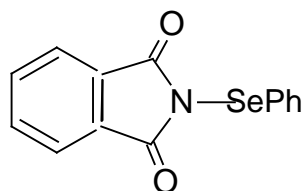


Figura 1-11.- N-fenilselenoftalamida (N-PSP, **12**).

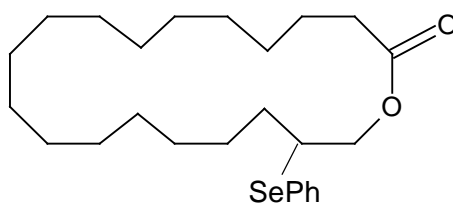


Figura 1-12.- Fenilselenomacrólida (**13**).

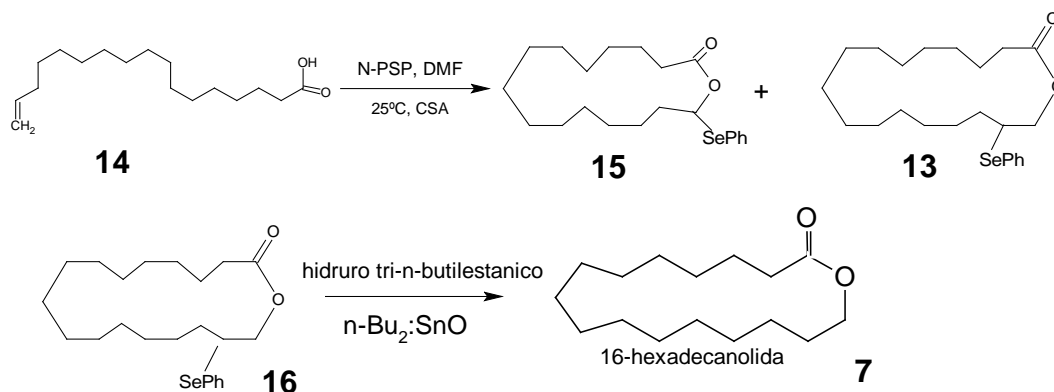


Figura 1-13.- Obtención de la 16-hexadecanólida (**7**) (Nicolau *et al.*, 1979).

Un año después, Steliu *et al.* (1980) obtienen un 60% de 16-hexadecanólida a partir del tratamiento del ácido 16-yodohidroxihexadecanoico (**10**) con óxido n-butilestánnico ($n\text{-Bu}_2\text{SnO}$) como catalizador en mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno) durante 19 horas a reflujo y proponen el mecanismo de la Figura 1-14. Esto provoca una rápida apertura del anillo de benceno y facilita la formación de la macrolactona **7**. El problema más relevante de dicho proceso, a parte de la alta dilución en que se obtiene el producto, es el uso de cantidades equimolares entre el catalizador y la hexadecanólida.

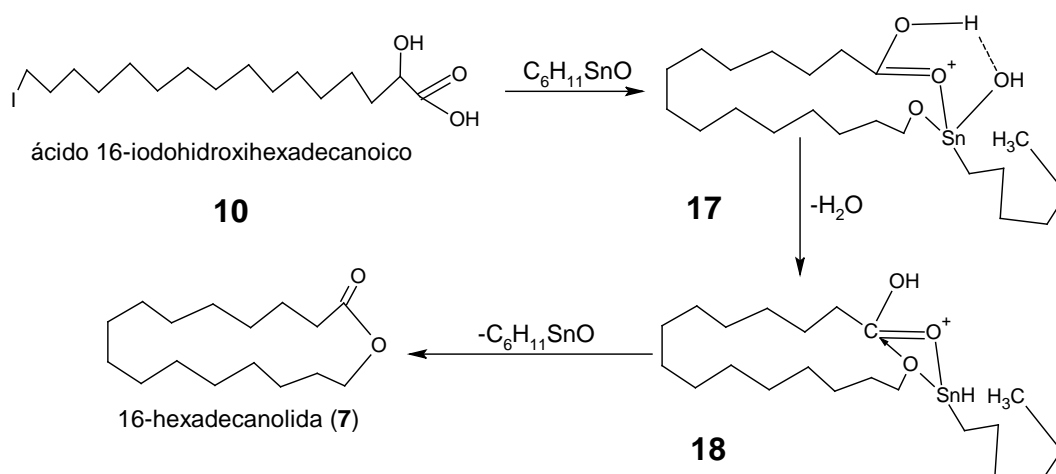


Figura 1-14.- Ruta de síntesis propuesta por Steliou et al. (1980).

En 1981, Bhat y Cookson, mediante la alquilación de los enolatos sódicos de una 2-fenilsulfonilalquilcetona (**19**) con *cis*-4-acetoxi-1-clorobut-2-eno en 1,2-dimetoxietano (DME), seguido de una hidrólisis ácida, un tratamiento con hidruro sódico en benceno y una hidrogenación final, obtuvieron macrolactonas con rendimientos algo mayores del 40% (ver Figura 1-15).

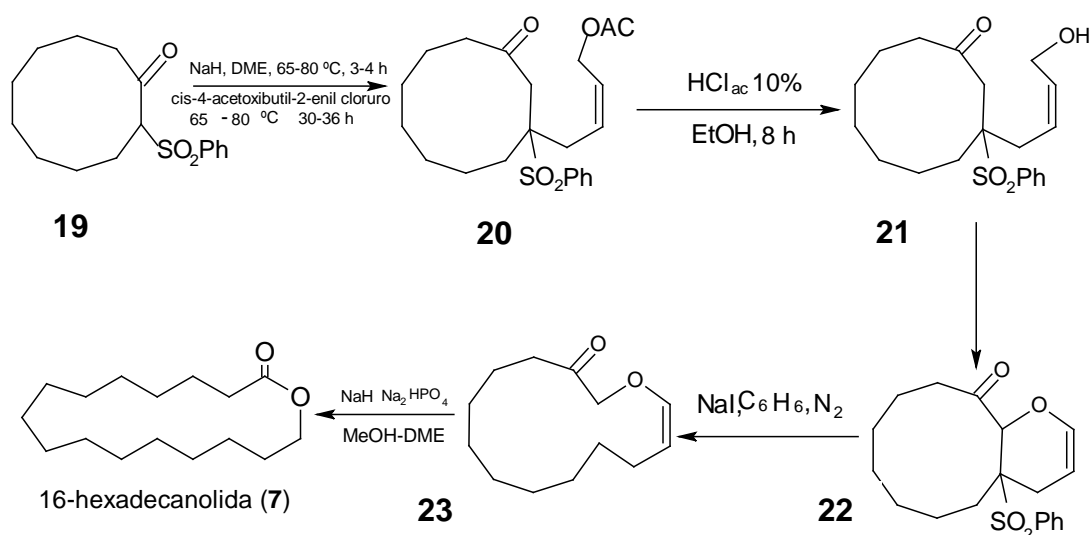


Figura 1-15.- Ruta sintética propuesta por Bhat y Cookson (1981).

En 1983, Majee *et al.*, empleando como reactivo una solución de ácido treo-aleurítico (ácido 9, 10, 16-trihidroxihexadecanoico) tratada con yoduro de fosfonio (PH₄I) y posteriormente hidrolizada y acidificada, aíslan un

sólido constituido por el ácido 16-hidroxi-trans-hexadec-9-enoico (**25**). Luego, dicho ácido en solución etanólica se hidrogena empleando un catalizador de paladio sobre carbono. Tras una filtración, un lavado y finalmente un secado, se obtiene el ácido 16-hidroxihexadecanoico. Por último, este ácido se calienta entre 200°C y 230°C durante 3 horas y luego a presión reducida por un período de una hora y media a 240°C para dar lugar a un poliéster. Poliéster que, por destilación en presencia de cloruro de magnesio, despolimeriza y da lugar a 16-hexadecanolida con un rendimiento cercano al 36% (Figura 1-16).

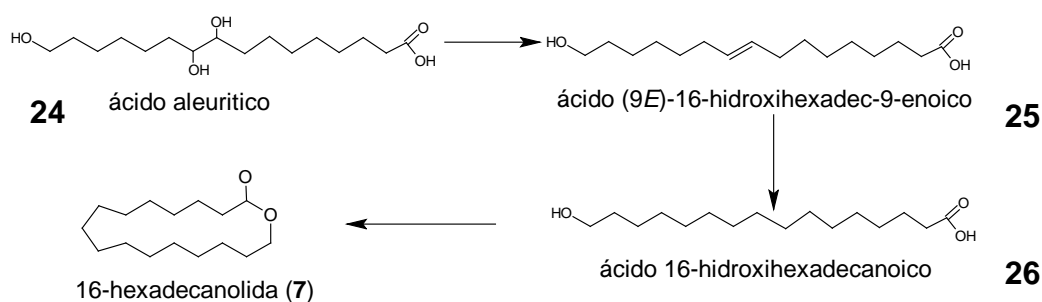


Figura 1-16.- Reacción realizada por Majee *et al.* en 1983.

En 1985, Boden y Keck consiguen la lactonización de hidroxiácidos por activación con N,N'-diciclohexilcarbodiimida y 4-(N,N-dimetilamino)piridina, obteniéndose buenos resultados en el caso de macrolactonas de 16 y 17 carbonos. Sin embargo, el rendimiento disminuye en el caso de las de 14 y 15 carbonos. En el transcurso de la reacción se forma también urea, la cual es fácilmente separable por métodos convencionales, como cristalización y separación cromatográfica.

Tres años más tarde, en 1986, Shono *et al.* presentan una novedosa síntesis de macrolidas a partir de ácidos ω -halogenocarboxílicos. Dicha síntesis emplea como catalizador una base obtenida por la reducción electroquímica en DMF de la 2-pirrolidona en presencia de sales de amonio. En particular, partiendo de una solución de ácido

16-bromohexadecanoico en DMF, con dicha base, a -60°C y durante 24 horas se obtiene 16-hexadecanolida con un rendimiento del 77%. A pesar de este rendimiento tan elevado, el paso electroquímico es notoriamente costoso, las bajas temperaturas y la alta dilución disminuyen el interés industrial de esta síntesis (Figura 1-17 y Figura 1-18).

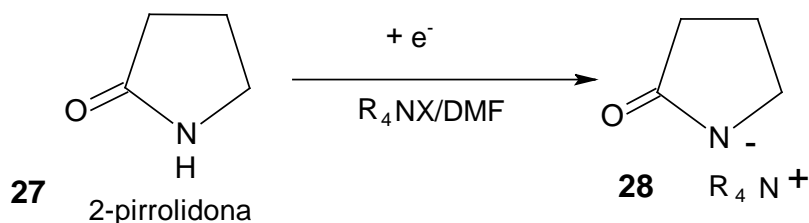


Figura 1-17.- Reducción electroquímica en DMF de la 2-pirrolidona en la síntesis de Shono *et al.*,

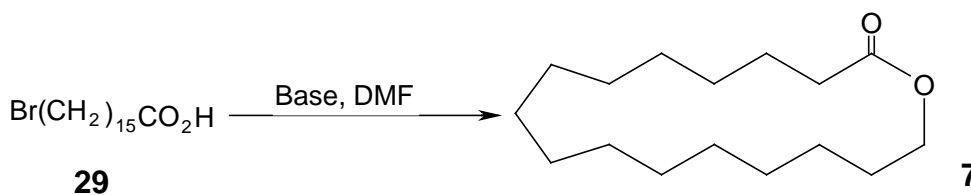


Figura 1-18.- Síntesis de Shono *et al.* (1986).

En 1994, Rico *et al.* ensayaron la lactonización del ácido 16-hidroxihexadecanoico con un agente activante, el yoduro de n-hexadecil-2-cloropiridinio, obteniendo un rendimiento del 36% en 16-hexadecanolida. En este proceso, el problema más significativo se debe a la necesidad de conducir la reacción en atmósfera de argón en condiciones estrictamente anhidras, pues trazas de agua hidrolizan al reactivo desactivándolo.

Shiina (2007) desarrolló un proceso de macrolactonización, a partir de la formación de anhídridos, los cuales eran ciclados en presencia de bases o de ácidos de Lewis.

En 2010, Fortunati optimiza una metodología para la obtención de macrolactonas a partir de hidroxiesteres, por vía enzimática con lipasa como catalizador. La 16-hexadecanolida (**7**) se obtiene a partir 16-hidroxihexadecanoato de metilo, con altos rendimientos y temperaturas relativamente bajas (Figura 1-19). El precio de la lipasa limita la aplicación de esta síntesis.

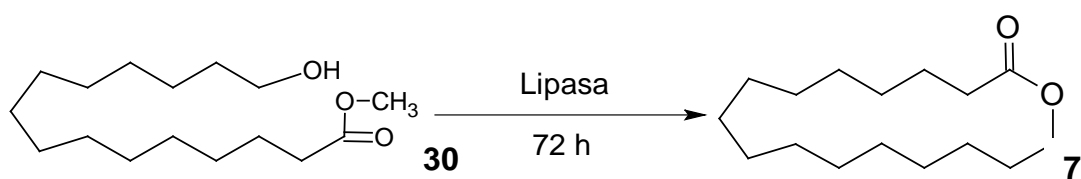


Figura 1-19.- Metodología para la obtención de lactonas estudiada por Fortunati (2010).

Yamada, *et al.* (1987) y Makita *et al.* (1987) también trabajaron en el efecto de los solventes sobre la lactonización y observaron que los mejores resultados se obtienen con disolventes apolares. Notan, además, la influencia del disolvente en la velocidad inicial de la reacción, aunque finalmente esto no influye en el rendimiento final de la lactonización. Por ejemplo, la lactonización del 16-hidroxihexanoato de metilo en n-heptano es casi 7 veces más rápida que la misma reacción en benceno. Sin embargo, el rendimiento final de ambas es muy similar.

El problema principal observado en los métodos descritos anteriormente radica en el trabajo con diferentes solventes orgánicos en condiciones muy diluidas, lo que limita su interés industrial.

Estudios previos (Yamada *et al.*, 1987; Antonovskii *et al.* (1967)), en los cuales se utilizan varios solventes, pueden servir de base para facilitar el trabajo y desarrollar nuevos procesos con solventes más adecuados a las normativas ambientales vigentes y que sean de fácil separación para

posteriormente permitir su recuperación y reutilización (Caffererata *et al.*, 1990).

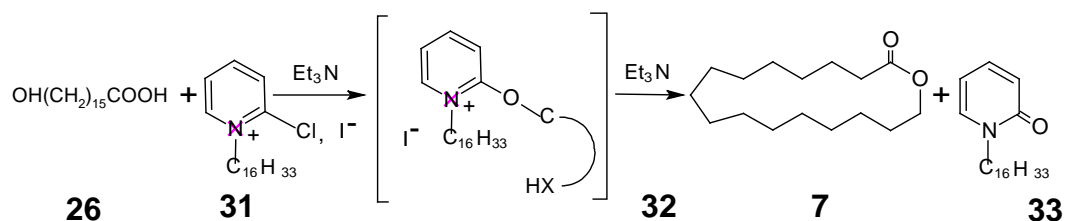


Figura 1-20.- Síntesis de Rico *et al.*

La segunda vía de obtención de macrolactonas es algo anterior, se debe principalmente a Story *et al.* (1968) y consta de dos etapas.

La primera etapa consiste en la oxidación de ciclohexanona por peróxido de hidrógeno al 70% o al 90% en presencia de ácidos minerales relativamente baratos y comunes. Esta primera etapa rinde, además de peróxidos de ciclohexanona, entre los cuales se encuentran el triciclohexilidetriperóxido (**6**) y el diciclohexilidendi-peróxido (**5**), otros compuestos como los hidroperóxidos de ciclohexanona (Figura 1-21).

En la segunda etapa, los peróxidos disueltos en un solvente de alto punto ebullición se descomponen térmicamente para obtener macrolactonas e hidrocarburos macrocíclicos, que son los productos de interés.

Sin embargo, la síntesis de Story presenta importantes problemas de seguridad, sobre todo la primera etapa. En efecto, el uso de peróxido de hidrógeno altamente concentrado, entre el 70% y el 90%, como agente oxidante y, frecuentemente, de ácido perclórico, como catalizador, conlleva serios peligros de explosión, debido a reacciones de descomposición previsibles, pero muy difíciles de controlar.

Un estudio anterior, enfocado a mejorar la seguridad de la reacción lo realizaron en 1958 Kharash *et al.* En este estudio sintético obtuvieron el diperoxido de ciclohexanona usando ciclohexanona con ácido perclórico como catalizador en disolución de ácido acético glacial a temperatura ambiente y peróxido de hidrógeno al 90%. En el estudio, se obtuvo el di-[(1-hidroxiciclohexil)peróxido] sin rastro de ácidos minerales y el 1-hidroperoxiciclohexilperoxi-1-hidroperoxiciclohexilperóxido (Figura 1-21), en el cual sí que se observan trazas de ácidos minerales.

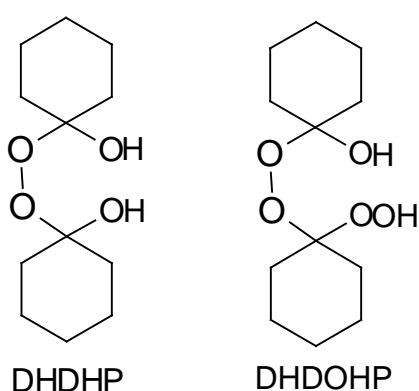


Figura 1-21.- di (1-hidroxiciclohexil) peróxido (DHDHP, **34**),
1-hidroperoxiciclohexilperoxi-1-hidroperoxiciclohexil peróxido (DHDOHP, **35**).

Ledaal *et al.* (1967), simultáneamente con Story (1968), plantea que los hidroperóxidos de la Figura 1-21 son intermedios en la síntesis del diperoxido (**5**) y que la transformación de dichos compuestos en este último se debe principalmente a la acidez del medio de reacción, constituyendo un complejo sistema de equilibrios químicos. En el desarrollo de dicha síntesis se parte de ciclohexanona y de peróxido de hidrógeno al 34%, usando como catalizador ácido perclórico en acetonitrilo. Finalmente, se purifica el producto por recristalización de acetonitrilo.

En un trabajo de Story *et al.* (1968) se estudia la síntesis del diperoxido (**5**) y del triperóxido (**6**) con ácido perclórico como catalizador y ácido acético

glacial como disolvente. Los autores deducen que el diperoxido (**5**) es el producto termodinámicamente estable y que el triperóxido (**6**) es el favorecido cinéticamente. Otra apreciación, íntimamente relacionada con la anterior y aparentemente obvia, es que el comportamiento de la reacción depende fuertemente de la temperatura y de la concentración. (Figura 1-23 y Figura 1-22).

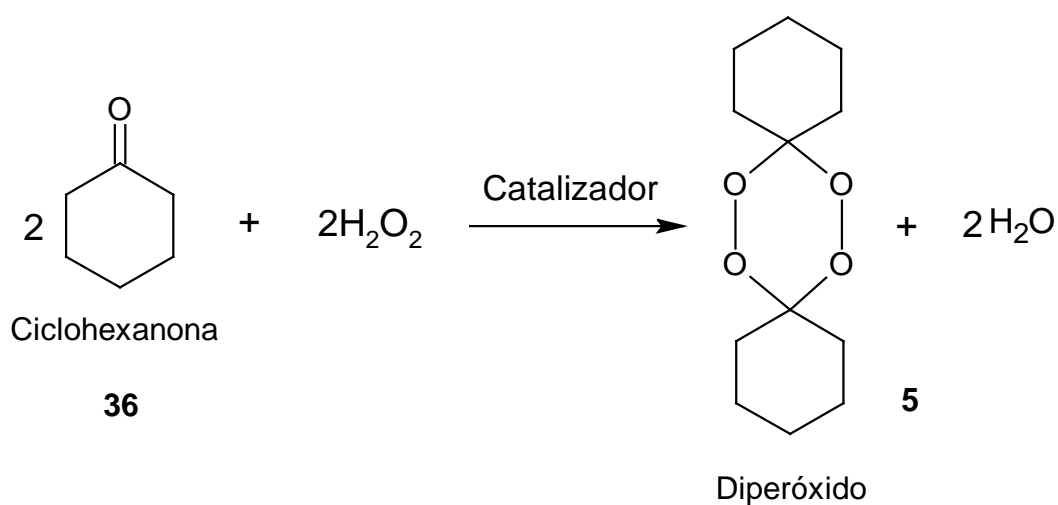


Figura 1-22.- Síntesis del diperoxido (**5**) (producto termodinámicamente estable).

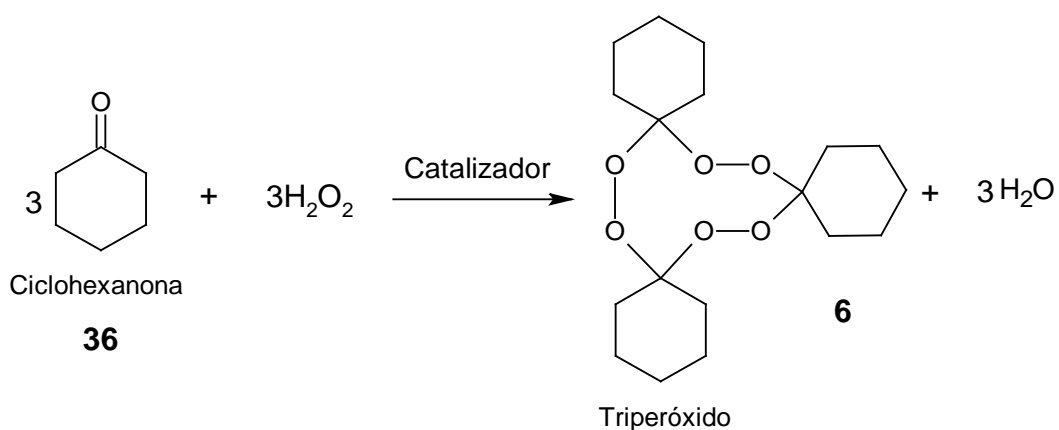


Figura 1-23.- Síntesis del triperóxido (**6**) (producto cinéticamente favorecido).

Otro estudio de Story *et al.* (1970), que emplea reactivos y condiciones de reacción análogas al anterior, conduce a una mejora de la síntesis del triperóxido y de varios peróxidos. Sin embargo, el mayor problema que presenta dicha síntesis, en la cual se opera con peróxido de hidrógeno al 90% en relación molar 2:1 respecto a la ciclohexanona y se emplea ácido perclórico al 70% en acetonitrilo como catalizador, es el de evitar el riesgo de accidente que supone la presencia de tales componentes en el medio de reacción.

En 1975, Sanderson *et al.* proponen la síntesis del diperóxido (5) con un procedimiento en una sola etapa mediante el uso de peróxido de hidrógeno al 30%, ácido clorhídrico y ácido acético glacial con ácido perclórico a temperatura ambiente.

Posteriormente, Sanderson y Story, también en 1975, presentaron una síntesis para el di (5) y el triperóxido (6), oxidando la ciclohexanona con peróxido de hidrógeno al 90% sobre resinas de intercambio iónico con diclorometano como solvente a 5°C.

Un estudio interesante respecto a la obtención del diperóxido (5) presentado por Sanderson *et al.* (1975) emplea peróxido de hidrógeno al 70% o al 90%, a 5°C de temperatura, en presencia de ácido metanosulfónico como catalizador en una disolución de acetonitrilo y cloruro de metileno como solventes.

Ya en 1976, Sanderson *et al.*, al igual que Story y Busch consiguen mejoras de la misma síntesis utilizando solamente cloruro de metileno como solvente. Obtienen rendimientos más elevados que las síntesis descritas anteriormente y mayor pureza de triperóxido (6).

McCoullough *et al.* (1980) estudian la preparación de diperóxidos cíclicos por oxidación de diferentes cetonas tanto alifáticas como aromáticas con peróxido de hidrógeno al 86% a 20°C y con ácido sulfúrico como catalizador. Obtienen una conversión del 69% para el caso de la ciclohexanona.

Hardling y Wahalen en 1975, sintetizan el triperóxido (6) con el fin de proceder posteriormente a su descomposición y así obtener macrolactonas del tipo hexadecanolida. Esta etapa sintética fue conducida de dos modos distintos. Bien con el mismo catalizador que fue usado en años posteriores McCoullough *et al.* (1980), bien en un sistema bifásico con solventes de alto punto de ebullición para obtener el producto disuelto en el solvente de termólisis. Ambos métodos fueron desarrollados cambiando temperaturas y solventes para optimizar el proceso. A temperaturas bajas y en condiciones deshidratantes, se favorece la obtención del dicitclohexilidéndiperóxido (5) frente a la del triclohexilidéntriperóxido (6). Por otra parte, además de presentar el triperóxido (6) una conformación espacial de menor estabilidad, se observa que el oxígeno de éste resulta más expuesto que el del diperóxido, siendo la causa de que el triperóxido sea menos estable en medio ácido, puesto que el ataque del catalizador se da con mayor facilidad.

Harding *et al.* (1975) logran obtener diferentes peróxidos como intermedios de síntesis, cambiando solamente las condiciones de reacción, como es el caso del di (5) y del triperóxido (6). Esto complica la optimización de la reacción, pero a su vez permite la obtención de diversos intermedios, que podrían facilitar la producción de macrolactonas de diferentes tamaños.

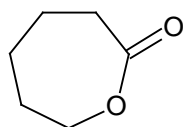
Antonovskii *et al.* (1967) realizan un estudio acerca de la descomposición de los peróxidos, utilizando ftalato de dimetilo como disolvente, con una concentración de muestra entre 0.1 y 0.2 g/L, con Co^{2+} como catalizador a

120 y a 145°C de temperatura de reacción durante 5 o 6 horas, para obtener un 45% de conversión del triperóxido (**6**) inicial y con ello demostrar que el orden de la reacción es diferente de uno y que la misma presenta un mecanismo de reacción muy complejo.

Ya en el entorno de este proyecto, en el grupo de investigación se desarrollaron previamente los trabajos de Perrottelli (1997), Villa (1998), Aguilar (2002) y Avilés (2004), enfocados a la primera parte de la síntesis de Story.

El primero de estos estudios (Perrottelli, 1997), presenta una síntesis capaz de obtener el triperóxido (**6**) con un rendimiento del 71%, empleando como agente oxidante peróxido de hidrógeno al 35% y ácido fosfotúngstico como catalizador.

El segundo de estos trabajos (Villa, 1998) presenta tres síntesis interesantes. Una primera, análoga a la del trabajo de Perrotelli (1997), salvo en la relación molar entre reactivos, para obtener triperóxido (**6**) con un 90% de rendimiento. La segunda, capaz de producir diperóxido (**5**) con un 77% de rendimiento, usando ácido metanosulfónico como catalizador, peróxido de hidrógeno al 35% como agente oxidante y cloruro de metileno como disolvente. La última síntesis, para producir poli- ϵ -caprolactona (**37**) con un 90% de rendimiento empleando el mismo catalizador, agente oxidante y solvente que en la anterior, pero con una temperatura de reacción mayor.



37

Figura 1-24.- 6-hexanolida o ϵ -caprolactona.

El tercer trabajo (Aguilar, 2002) desarrolla la caracterización y puesta a punto de una técnica analítica para los peróxidos de ciclohexanona y una optimización de la síntesis basada en un diseño de experiencias con el cual logra obtener rendimientos de 60% para el triperóxido (6) y del 15% para el diperóxido (5) en un proceso reproducible e industrializable, aparentemente mucho más seguro que los anteriores.

En el trabajo de Avilés (2004), se optimiza el proceso de síntesis del triperóxido (6) y del diperóxido (5) y se hace un estudio de la peligrosidad de la reacción. Además, se consigue sintetizar triperóxido (6) a partir de ciclohexanona y de peróxido de hidrógeno al 35%. En su trabajo, Avilés también profundiza en el uso del ácido fosfotúngstico como catalizador para el proceso, el cual es menos agresivo que los utilizados hasta ese momento.

A pesar de la naturaleza obvia de peligrosidad de la obtención y descomposición del triperóxido (6), el método más atractivo para la obtención de la 16-hexadecanolida es la síntesis de Story. Se trata del método más económico encontrado hasta el momento para la obtención de macrolactonas cíclicas (Williams, A.S. 1999).

Aprovechando la larga experiencia del grupo de investigación GEProS en análisis térmico y en el desarrollo de técnicas de análisis cinético, es posible estudiar tanto la generación de calor en la descomposición de los peróxidos cíclicos de ciclohexanona como su cinética de reacción. Sin embargo y de acuerdo con los resultados bibliográficos presentados hasta este punto, esta reacción de descomposición debe incluir múltiples procesos competitivos, tanto consecutivos como paralelos. Las técnicas de análisis cinético a partir de datos de análisis térmico y calorimetría disponibles no están preparadas para trabajar con procesos múltiples. Es más, las propias

técnicas de análisis térmico y calorimetría tan solo proporcionan un único dato de avance y velocidad de reacción, lo que dificulta el análisis de procesos múltiples. Las reacciones de descomposición de los peróxidos de ciclohexanona constituyen, pues, un magnífico ejemplo para abordar el reto de tratar la cinética de procesos múltiples competitivos a partir de datos de análisis térmico y calorimetría. Otro reto importante es determinar unas condiciones de reacción que constituyan la base de procesos industrializables que permitan obtener de forma segura los productos deseados a partir de la descomposición de los peróxidos de ciclohexanona.

Como consecuencia de todo lo expuesto, los objetivos de este trabajo son:

1. Estudiar a partir de técnicas de análisis térmico y calorimetría la cinética de las reacciones de descomposición del dicitclohexilidendiperóxido (**5**) y del triciclohexilidetriperóxido (**6**) e intentar discernir la presencia de procesos competitivos simultaneos o sucesivos.
2. Estudiar las condiciones de trabajo para la reacción de descomposición de los peróxidos cíclicos de ciclohexanona (**5**) y (**6**) para establecer las bases de un proceso industrializable de síntesis de macrolactonas.

Resultados y Discusión

2. Resultados y Discusión.

El triperóxido de ciclohexanona (**6**) y el diperóxido de ciclohexanona (**5**) no son productos comerciales. Para el presente trabajo va a ser necesario sintetizarlos lo más puros posible con finalidades analíticas, por un lado, y como mezclas controladas, para estudiar sus reacciones, por otro. Esto permitirá establecer el grado de pureza con el que se trabajará, fijándose así el punto de referencia para este trabajo.

La caracterización de **5** y de **6** se realiza por cromatografía de capa fina (TLC), HPLC, espectroscopia infrarroja (IR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). La identificación básica se lleva a cabo por el punto de fusión determinado por DSC y la cuantificación, por HPLC, como se indica más adelante.

Se realizan varias experiencias, para determinar las síntesis más adecuadas de diperóxido (**5**) y de triperóxido de ciclohexanona (**6**) para ser usados como productos de referencia. Estas síntesis tienen bajos rendimientos, causados principalmente por el elevado número de pasos de purificación que necesitan. Por ello, estas rutas sintéticas no son útiles para su empleo industrial.

La síntesis del diperóxido (**5**) se realiza siguiendo los procedimientos descritos por Villa (1998) y Aguilar (1999), utilizando peróxido de hidrógeno al 35% con ácido sulfúrico concentrado como catalizador a temperaturas que oscilan entre 0 y 2°C. Posteriormente, se extrae con ciclohexano y se recristaliza varias veces en metanol.

Para la obtención del triperóxido (**6**) se sigue el procedimiento descrito por Avilés (2004), en el cual se trabaja con peróxido de hidrógeno al 35% a

70°C y el producto se purifica utilizando una doble recristalización con metanol. El producto obtenido de esta síntesis se identifica cromatografía de capa fina, por punto de fusión por DSC.

Se verifica la composición de los peróxidos por HPLC siguiendo la metodología establecida por Avilés (2004) y confirmando sus resultados. Este método no obtiene triperóxido (**6**) puro sino que contiene impurezas de diperóxido (**5**), este hecho no es problemático porque el diperóxido (**5**) puede descomponer en 11-undecanolida (**42**), una macrolactona también deseada.

Los resultados obtenidos en la síntesis de los peróxidos como productos de partida no son los esperados cuantitativamente, probablemente debido a la dificultad, cuando se aumenta la escala de la síntesis, de controlar la temperatura del crudo de reacción durante la adición, al ser la oxidación de la ciclohexanona muy exotérmica. La etapa de adición del peróxido de hidrógeno dificulta la regulación de la temperatura de la mezcla de reacción. La dosificación se debe hacer en más tiempo del esperado para evitar variaciones no deseadas en la temperatura del crudo de reacción. Este hecho es crítico, ya que grandes variaciones en la temperatura provocan que los rendimientos decaigan y que los productos no se encuentren en el porcentaje esperado.

Además, como los productos obtenidos como materiales de referencia han pasado por un proceso de purificación muy elaborado antes de obtener el producto sólido, los rendimientos finales son evidentemente bajos. El resultado sería muy diferente si se trabajara directamente con el crudo de la primera extracción. El otro procedimiento propuesto (Avilés, 2004) para la obtención de **5** y **6** contempla la extracción de los productos formados mediante disolventes de alto punto de ebullición, esto favorece en un futuro el rendimiento de reacción, ya que reduce el número de pasos

operacionales. Los resultados obtenidos en las diferentes síntesis muestran un rendimiento en peróxidos cíclicos alrededor del 40-50% (Tabla 2-1).

Las diferencias principales entre los métodos sintéticos 1 y 2 son el porcentaje obtenido de cada producto. El método sintético 1 obtiene más porcentaje de **6**, mientras que el método 2 obtiene un mayor porcentaje en **5** algo mayor.

En el caso del método sintético 1 (Tabla 2-1) el triperóxido (**6**) se obtiene con un porcentaje elevado, comprendido entre el 95 y el 100%. Estos resultados siguen la tendencia mencionada en su momento por Aguilar (2002).

Método Sintético (Capítulo 3)	% Rendimiento	% triperóxido (6)	% diperóxido (5)
1	45	95	5
1	49	99	1
2	32	72	28
2	40	73	27

Tabla 2-1.- Rendimientos de la reacción de obtención de diperóxido (**5**) y triperóxido (**6**).

Lo mismo se observa para el método 2 (Tabla 2-1). Cabe comentar que Aguilar (2002) obtiene rendimientos más altos debido a que analiza directamente con el crudo de reacción. Los porcentajes obtenidos en el presente trabajo para las síntesis son sobre producto sólido, sin tener en cuenta el rendimiento directo de la reacción.

Los rendimientos expresados en la Tabla 2-1 corresponden al conjunto de peróxidos formados, sabiendo que 1 g de ciclohexanona debe proporcionar 1,17 g de peróxidos, independientemente se trate del diperóxido (**5**) o del

triperóxido (6). Asimismo, los rendimientos corresponden al producto cristalizado. Nuevamente, se puede indicar que algunos rendimientos descritos son superiores (Aguilar, 2002), al ser calculados directamente sobre el crudo de reacción sin purificar.

El método 1 (Tabla 2-1) permitirá, más adelante, establecer la recta de calibrado del triperóxido (6) en los detectores conectados en serie con el HPLC y, así, combinado con los porcentajes obtenidos del segundo método y la recta de calibración del triperóxido (6), obtener la recta de calibración para el segundo peróxido cíclico (5).

Las metódicas antes mencionadas se han mejorado en su etapa final, es decir en la cristalización de los productos finales, en la cual se ha optimizado la relación agua-metanol. Entre todos los sistemas probados el que mejor resultado ofrece es el agua-metanol en relación 10%-90%, respectivamente. Para el cual se detecta un 20% de triperóxido (6) en las aguas madres de cristalización, conjuntamente con el diperóxido (5).

La primera identificación y caracterización de las sustancias implicadas en las reacciones de síntesis y descomposición de los peróxidos se realiza por cromatografía de capa fina (TLC) y por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La cromatografía de capa fina fue el primer método utilizado en la rápida identificación de los peróxidos sintetizados en el laboratorio. Las fases móviles que se ensayaron fueron diclorometano, ciclohexano, tolueno, heptano y mezclas de los mismos para llegar a diferentes grados de polaridad, dependiendo de las sustancias a separar se pueden emplear diferentes mezclas. Los productos a analizar se diluyeron en diclorometano al 5%.

Los mejores resultados se obtienen con las mezclas siguientes:

- 100% heptano. Da la separación más clara y también aparece una coloración diferente para diperoxido (5) y triperóxido (6).

Rf (diperóxido) = 0,19

Rf (triperóxido) = 0,15

- 80% de tolueno y 20% de diclorometano. Se da una mala separación entre diperoxido y triperóxido, pero debido a la larga distancia que recorre permite una buena separación entre ciclohexanona y el resto de componentes de la reacción, lo que hace posible el seguimiento del consumo de la sustancia reaccionante.

Todas las TLC fueron reveladas usando aerosol de ácido sulfúrico al 50% v/v y calentamiento en estufa a 110°C durante 10 minutos.

La identificación básica se lleva a cabo por el punto de fusión determinado por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

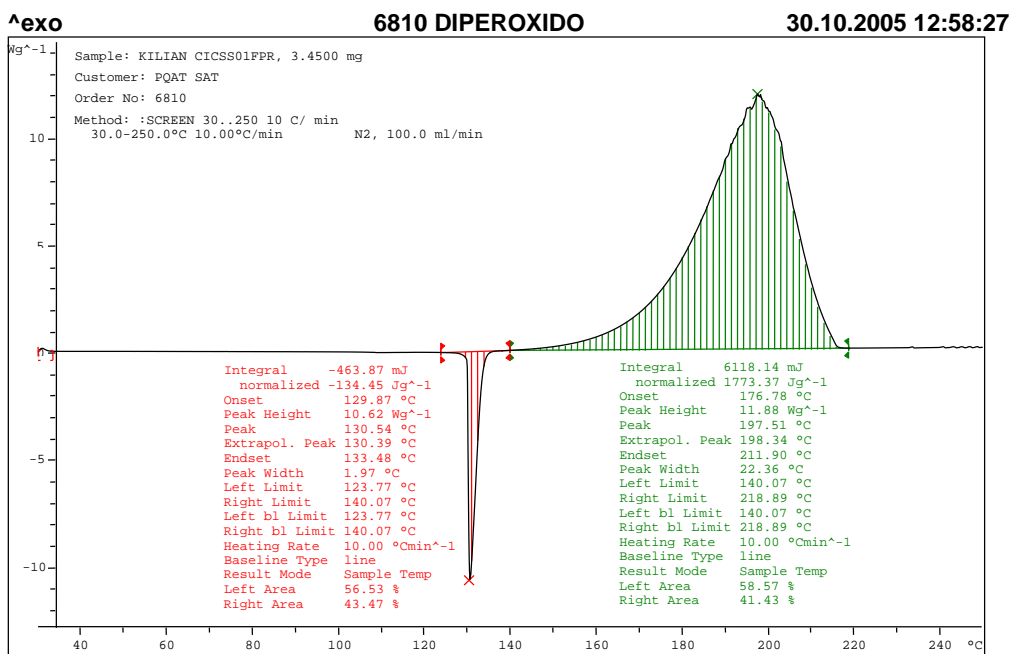


Figura. 2-1.- Registro de DSC para el diperoxido (5).

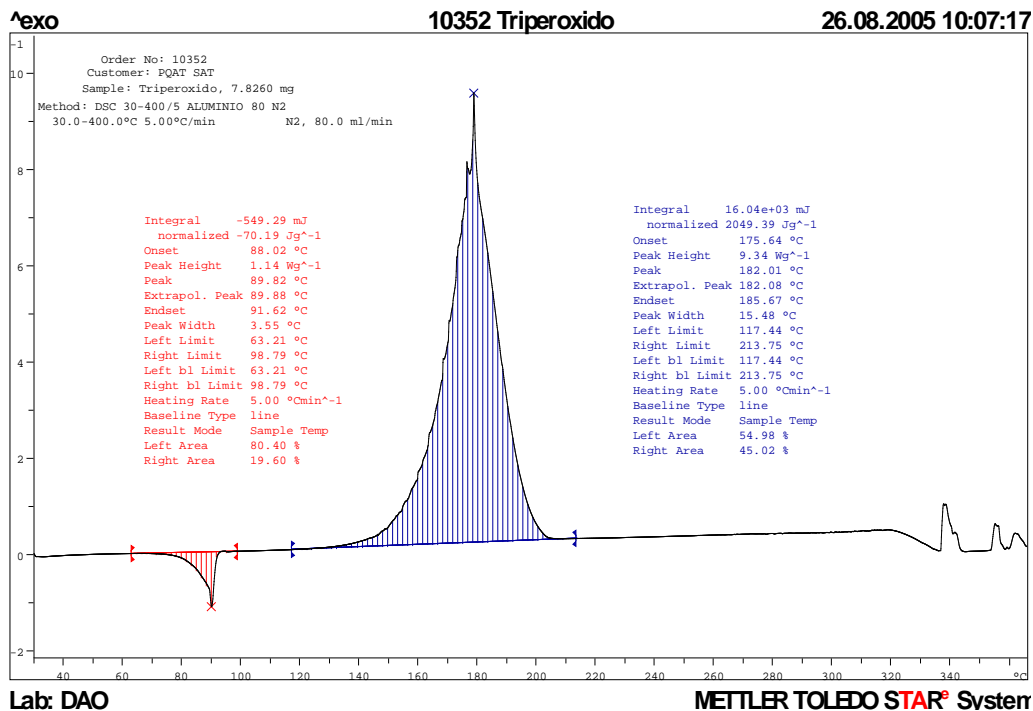


Figura. 2-2.- Registro de DSC para el triperóxido (6).

En la Figura. 2-1 y en la Figura. 2-2 se pueden observar los picos de fusión, endotérmicos, seguidos por la reacción de descomposición exotérmica.

Los ensayos están realizados en crisol de aluminio y con un programa de temperaturas de 30 a 400°C a 5°C/min. Los resultados corresponden con los obtenidos en trabajos anteriores. En estos casos, se puede confirmar que las sustancias de partida preparadas para este trabajo son las deseadas.

El registro obtenido para el sólido procedente del primer método sintético y que es de mayor pureza de triperóxido, presenta un pico endotérmico alrededor de los 90°C, atribuible a la fusión del sólido y un pico muy exotérmico (calor de reacción alrededor de -2000 J/g) en el intervalo de 120 a 200°C . El calor de descomposición registrado es del orden del de los explosivos y corresponde a la descomposición del triperóxido (Figura. 2-2).

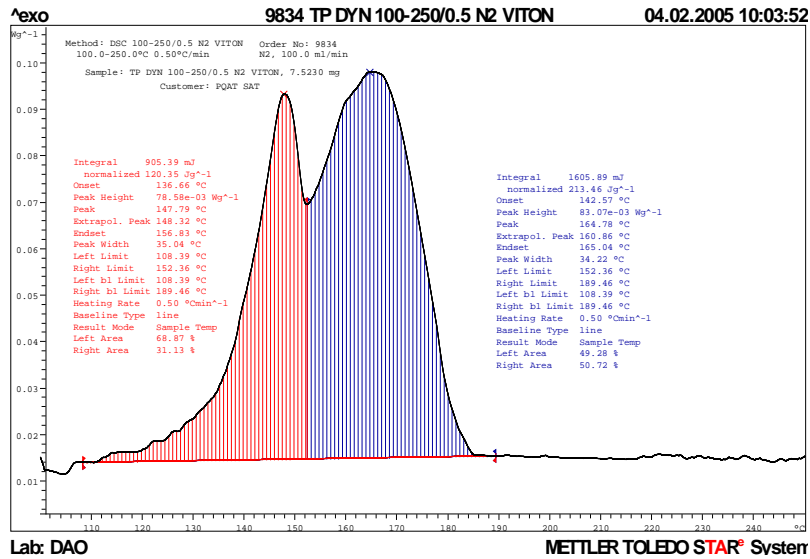


Figura. 2-3. Registro de DSC dinámico del sólido obtenido a partir del segundo método sintético, método 100-250°C, en atmósfera de nitrógeno, caudal 20ml/min

La Figura. 2-3 corresponde al análisis de DSC de una mezcla de los peróxidos obtenidos a partir del segundo método sintético, observándose que según la velocidad de calentamiento se diferencian dos picos exotérmicos en el intervalo en el cual se lleva a cabo la descomposición (130-200 K) y, de forma muy similar al caso anterior, del sólido obtenido a partir del primer método.

2.1.- Análisis cinético.

Como parte del estudio de la reacción de descomposición de los peróxidos **5** y **6**, se evalúa la cinética de reacción utilizando el método de cinética no paramétrica (Non-Parametric Kinetics) – NPK – desarrollado en trabajos anteriores (Serra, 1999; Soravilla, 1999 y Ferrer, 2014) por el Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y sostenibilidad (GEProS) de la IQS School of Engineering de la Universitat Ramon Llull y también por otros grupos de trabajo variados.

Como en la práctica totalidad de los métodos clásicos de análisis cinético de datos experimentales procedentes de técnicas de análisis térmico, el método NPK supone que la expresión general para la velocidad de una reacción simple se expresa mediante una ecuación diferencial producto de dos funciones independientes entre sí:

$$\dot{\alpha} = f(T) \cdot g(\alpha) \qquad \text{Ec. 2-1}$$

Donde α es el grado de conversión de la reacción (normalizado entre 0 y 1), $\dot{\alpha}$ es la velocidad de cambio del grado de conversión o velocidad de reacción, $g(\alpha)$ es la dependencia de la velocidad de reacción con el grado de conversión y $f(T)$ representa la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura. La dependencia de la velocidad de reacción con la presión no se suele tener en cuenta, ya que habitualmente las reacciones se estudian a presión constante o en fase condensada, tanto sólida como líquida.

Habitualmente, $g(\alpha)$ se denomina modelo cinético y $f(T)$, constante cinética. La Tabla 2-2 presenta algunos modelos cinéticos comunes en análisis térmico.

Nombre	Nomenclatura	Térmico Cinético
Orden 0	RO(0)	1
Orden 1	RO(1)	$(1 - \alpha)$
Orden n	RO(n)	$(1 - \alpha)^n$
Modelos aceleratorios		
Power law	Pn	$n \cdot \alpha^{(n-1)/n}$
Exponential law	En	α^n
Modelos deceleratorios		
Contracción de cilindro	R2	$2 \cdot (1 - \alpha)^{1/2}$
Contracción de esfera	R3	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$
Difusión unidimensional	D1	$(1/2) \cdot \alpha$
Difusión bidimensional	D2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
Difusión tridimensional (Jander)	D3	$\frac{3}{2} \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
Difusión tridimensional Gistling-Brrounhstein		$\frac{3}{2} \cdot [(1 - \alpha)^{-1} - 1]^{-1}$
Modelos sigmoidales		
Avrami-Erofeev	An	$n \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{(n-1)/n}$
Prout-Tompkins	PT	$\alpha \cdot (1 - \alpha)$
Modelos generales		
Šesták-Berggren (SB) (autoaceleración) ^[61]	SB (n,m)	$\alpha \cdot (1 - \alpha)^n$
Jonson-Mehl-Avrami	JMA(m)	$m \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{(1-1/m)}$

Tabla 2-2.- Modelos cinéticos más habituales (Vyazovkin, *et al.*, 2011)

Habitualmente, se acepta que la ecuación de Arrhenius describe suficientemente la funcionalidad con la temperatura, $f(T)$. De todas formas, el verdadero problema al que se enfrenta el análisis cinético no es resolver la ecuación diferencial, es identificar el modelo cinético adecuado. La principal limitación de estos métodos es la asunción *a priori* de una funcionalidad u otra, lo que implica que la reacción en estudio pueda no ajustarse al modelo empleado.

A partir de los años 1950 se empieza a sugerir diferentes métodos, cuyo objetivo común es establecer la energía de activación de la forma más robusta posible y se demuestra la imposibilidad de utilizar un único registro para realizar todo el análisis cinético de una reacción. Los procedimientos más conocidos que emplean conjuntos de registros a distintas velocidades de calentamiento son los de Kissinger (1957), de Freeman y Carroll (1958), de Ozawa (1965) y de altura de picos (1995). Otros procedimientos, como el ya mencionado de Ozawa, pero aplicado ahora a distintas conversiones, el de Friedman (1965), el de Kissinger-Akagira-Sunose (1969) y el más reciente *Free-Model* debido a Vyazoykin *et al.* (1997) se llaman isoconversionales y se basan en la suposición de que $g(\alpha)$ debe ser la misma para un valor determinado de α , independientemente de la historia térmica de la muestra. Los métodos isoconversionales (Gotor *et al.*, 2000) proporcionan el cambio aparente de la energía de activación en función de la conversión, α . Excepto el método *Free-Model* y sin entrar en detalles, debe destacarse que todos ellos padecen una limitación intrínseca: requieren suponer un modelo *a priori*. Además, todos los métodos, sin excepción, admiten una funcionalidad acorde con la ecuación de Arrhenius, Ec. 2-2.

$$f(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Ec. 2-2

Los dos parámetros de la ecuación de Arrhenius – conocidos como factor preexponencial, A, y energía de activación, E_a – presentan sensibilidades muy distintas ante la regresión de datos experimentales. Basta con notar que uno está dentro del exponente y el otro no. Esto conduce a resultados sorprendentes. Según la calidad de los datos experimentales, es posible obtener combinaciones de A y de E_a muy distintas entre sí, pero que describen los datos experimentales con aproximadamente el mismo error. Sin embargo, cuando se usan dichos resultados para predecir el comportamiento de la transformación química en condiciones de proceso, las distintas combinaciones de A y de E_a posibles pueden conducir a resultados dispares. Estos hechos inducen a sospechar incluso que valores tabulados en la bibliografía para la energía de activación de muchas reacciones químicas puedan ser, cuando menos, poco exactos (Vlase, *et. al.* 2005).

En el análisis cinético tradicional, una vez determinada la función de temperatura, es necesario determinar qué ecuación describe la función de conversión, $g(\alpha)$. Existen en la bibliografía muchas ecuaciones con un fundamento físico razonable que se usan para este fin, aunque los resultados no son siempre aceptables. Por ejemplo, para lo que se llama «reacción de orden n», una de las más comunes en fase fluida, $g(\alpha)$ tendría la forma:

$$g(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

Ec. 2-3

Por otra parte, los modelos presentados en la Tabla 2-2 parten siempre de la suposición de una sola reacción, para ellos es relativamente fácil obtener por separado los términos cinético y térmico. Sin embargo, cuando se trata de reacciones competitivas que siguen diferentes modelos

simultáneamente, separar los datos en más de un modelo se vuelve muy engorroso.

Para dar solución a las dificultades indicadas, el método NPK fue propuesto y desarrollado por el Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y sostenibilidad (GEProS) de la IQS School of Engineering de la Universitat Ramon Llull en 1998 y se amplió sucesivamente a diferentes aplicaciones. Sewry. y Brown (2002) indican que el método NPK pertenece a la categoría de métodos "*model-free*" de análisis cinético y reconocen que NPK al parecer no ha recibido la atención que se merece, quizás debido a su grado de sofisticación matemática y al hecho de que la automatización del método todavía esté en desarrollo (Vlase, *et al.* 2007).

Por otra parte, Sewry y Brown reconocen que el método plantea algunos aspectos interesantes de la filosofía que hay detrás del análisis cinético no isotérmico. Además, desde su desarrollo inicial, el método ha sido ampliamente probado especialmente por el grupo de los profesores Doca y Vlase (Vlase *et. al.* 2005, 2007) de la Universidad Occidental de Timisoara, Rumania, y otros grupos más (Criado y Ortega, 1986; Kaiser, y Ticmanis, 1995; Vyazovkin, 1997; Isaksson, 2012 y Miyake y Mukai, 2014).

La principal característica de este método radica en la ausencia de parámetros o, lo que es lo mismo, en no presuponer ningún tipo de modelo que describa el comportamiento cinético, $g(\alpha)$, o la constante cinética, $f(T)$. Directamente y a partir de un conjunto de medidas experimentales, el método proporciona dos vectores independientes, \mathbf{u} y \mathbf{v} . El primero contiene información numérica sobre $g(\alpha)$ y el segundo, sobre $f(T)$. Puesto que no se hace ninguna suposición sobre $f(T)$, el método evita el problema del cálculo de las constantes de la ecuación de Arrhenius (Ec. 2-2), por lo que puede ser aplicado a cualquier reacción, incluso si su mecanismo o su patrón cinético no se conocen.

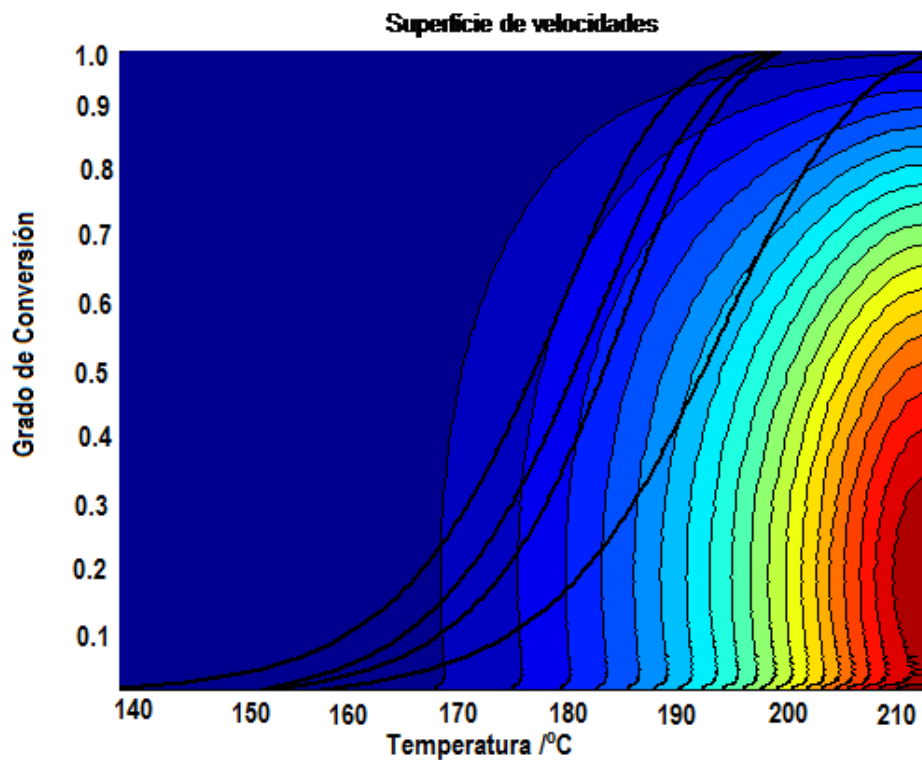


Figura. 2-3.- Trayectorias de cuatro experiencias dinámicas, realizadas a cuatro velocidades de calentamiento distintas, donde los colores de la superficie representan la velocidad de reacción de baja (azul) a alta (roja).

La velocidad de reacción de un proceso simple (Figura. 2-4) se puede expresar como una superficie en un espacio de tres dimensiones. La velocidad de reacción en cualquier punto de esta superficie está determinada por el par de coordenadas correspondiente a la temperatura y al grado de conversión y no depende de los antecedentes del proceso.

Esta superficie continua se puede discretizar y organizar como una matriz ($n \times m$), cuyas filas corresponden a diferentes grados de conversión, desde α_1 hasta α_n , y cuyas columnas se refieren a diferentes temperaturas, desde T_1 hasta T_m . En consecuencia, el elemento de la matriz $a_{i,j}$ contiene la

velocidad de reacción en las coordenadas (α_i, T_j) , como se muestra en la (Ec. 2-4):

$$A = \begin{pmatrix} g(\alpha_1)f(T_1) & g(\alpha_1)f(T_2) \cdots & g(\alpha_1)f(T_m) \\ g(\alpha_2)f(T_1) & g(\alpha_2)f(T_2) \cdots & g(\alpha_2)f(T_m) \\ g(\alpha_3)f(T_1) & g(\alpha_3)f(T_2) \cdots & g(\alpha_3)f(T_m) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ g(\alpha_n)f(T_1) & g(\alpha_n)f(T_2) \cdots & g(\alpha_n)f(T_m) \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 2-4}$$

Por lo tanto, la expresión general para la velocidad de reacción en coordenadas discretas de una reacción puede escribirse como un producto vectorial (Ec. 2-5):

$$A = g \cdot f^T \quad \text{Ec. 2-5}$$

donde los vectores \mathbf{g} y \mathbf{f} son:

$$g = (g(\alpha_1) \quad g(\alpha_2) \cdots g(\alpha_n))^T \quad \text{Ec. 2-6}$$

$$f = (f(T_1) \quad f(T_2) \cdots f(T_m))^T \quad \text{Ec. 2-7}$$

La aplicación de un procedimiento matemático capaz de descomponer cualquier matriz tal como la que se expresa en la Ec. 2-4 en un producto de vectores permite obtener los dos vectores que contienen toda la información sobre la cinética del proceso. El desarrollo de un procedimiento para lograr esta descomposición, sin necesidad de ninguna hipótesis sobre la funcionalidad de $\mathbf{g}(\alpha)$ y de $\mathbf{f}(T)$ es la novedad más importante que presenta el método NPK.

El algoritmo matemático utilizado para llevar a cabo esta descomposición es la descomposición en valores singulares (SVD), que es ampliamente utilizado en Quimiometría para el Análisis de Componentes Principales (PCA). El algoritmo SVD descompone una matriz \mathbf{M} de cualquier dimensión $(n \times m)$ en el producto de tres matrices, como se muestra en la Ec. 2-8:

$$M = U \cdot W \cdot V^T$$

Ec. 2-8

Donde **U** y **V** son matrices ortonormales y **W** es una matriz diagonal, cuyos elementos son los valores singulares de la matriz **M**. Las dimensiones de estas matrices dependen del algoritmo numérico empleado, pero formalmente si $n \geq m$, **U** es $(n \times m)$, **V** es $(m \times m)$ y **W** es $(m \times m)$. El algoritmo utilizado proporciona los elementos de la diagonal de la matriz **W** ordenados de mayor a menor: $w_1 > w_2 > \dots > w_m$.

Si sólo el primer valor singular, w_1 , es significativo, entonces la matriz **M** se puede expresar como el producto de la primera columna de la matriz **U**, llamada de ahora en adelante vector **u**, el primer valor singular, llamado ahora w , y la primera columna de la matriz **V**, que es el vector **v**:

$$M \cong u \cdot w \cdot v^T$$

Ec. 2-9

Esta última ecuación es una expresión generalizada de la Ec. 2-5, donde:

$$g = x \cdot u$$

Ec. 2-10

$$f = y \cdot v$$

Ec. 2-11

$$x \cdot y = w$$

Ec. 2-12

Por lo tanto, con la aplicación de la SVD a la matriz **A**, se obtienen dos matrices **U** y **V**, cuya primeras columnas son los vectores **u** y **v**, respectivamente, siendo proporcionales a sus correspondientes vectores **f** y **g**.

No es factible encontrar experimentalmente todos los elementos necesarios de la matriz **A** de una gama suficiente de grados de conversión y de temperatura. La Figura. 2-5 muestra la trayectoria de los tipos más comunes de experiencias de análisis térmico en el plano T- α registrado en la matriz **A**.

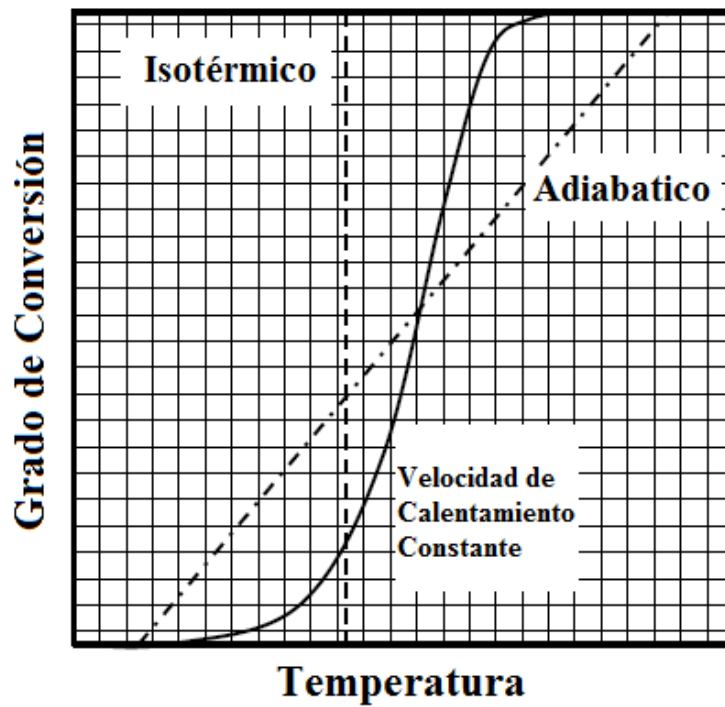


Figura. 2-4.- Trayectorias de las experiencias isotérmicas, adiabáticas y dinámicas a velocidad de calentamiento constante.

Sin embargo, es posible definir submatrices de **A**, llamadas **A_s**, dentro del área entre las curvas de análisis térmico que permiten el cálculo de los vectores **u** y **v**, como se muestra en la Figura. 2-6.

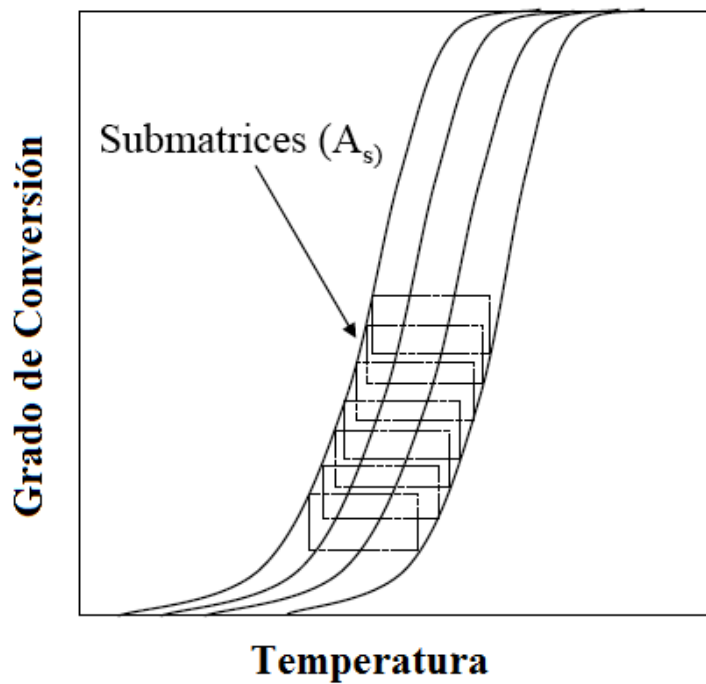


Figura. 2-5.- Matrices parciales para la aplicación de NPK en las curvas de DSC reales.

Aplicando la SVD a esta matriz, y suponiendo que sólo el primer singular, ω_s , es distinto de cero, lleva a:

$$\mathbf{A}_s \cong \boldsymbol{\mu}_s \cdot \omega_s \cdot \mathbf{v}_s^T \quad \text{Ec. 2-13}$$

donde:

$$\boldsymbol{\mu}_s = (\mu_s(\alpha_i) \quad \mu_s(\alpha_{i+1}) \quad \dots \quad \mu_s(\alpha_{i+p}))^T \quad \text{Ec. 2-14}$$

$$\mathbf{v}_s = (v_s(T_j) \quad v_s(T_{j+1}) \quad \dots \quad v_s(T_{j+k}))^T \quad \text{Ec. 2-15}$$

$$\omega_s = \chi_s \cdot \varphi_s \quad \text{Ec. 2-16}$$

Para el cálculo de los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} , se aplica un proceso secuencial. Se fija primero el número q de submatrices \mathbf{A}_s a utilizar, de forma que se garantice que las submatrices sucesivas están parcialmente solapadas. Este proceso da lugar a q vectores $\boldsymbol{\mu}$, a q vectores \mathbf{v} y a los correspondientes q escalares ω .

Los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} se calculan partiendo del primer par de vectores, para el que $\mathbf{A}_1 = \mathbf{v}_1 \cdot \omega_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_1^T$. Se considera que el valor del escalar w de la descomposición $\mathbf{A} = \mathbf{u} \cdot w \cdot \mathbf{v}^T$ es igual a ω_1 y que los primeros valores – los de la parte de \mathbf{A}_1 no solapada con \mathbf{A}_2 – de \mathbf{u} y de \mathbf{v} son iguales a los correspondientes de \mathbf{v}_1 y de $\boldsymbol{\mu}_1$, respectivamente. En la parte en que se solapan dos submatrices consecutivas, los valores de \mathbf{u} y de \mathbf{v} deben coincidir. Para el caso de la zona superpuesta de \mathbf{A}_1 y \mathbf{A}_2 , se calcula el multiplicador χ_2 para que el vector \mathbf{v}_2 en esta zona sea igual a \mathbf{v}_1 . Como se tiene que cumplir que $\mathbf{A}_2 = \mathbf{v}_2 \cdot (\chi_2 \cdot w \cdot \varphi_2) \cdot \boldsymbol{\mu}_2^T$, es obvio que el escalar por el que hay que multiplicar $\boldsymbol{\mu}_2$ vale $\varphi_2 = 1/\chi_2$. Se repite este proceso hasta alcanzar la submatriz \mathbf{A}_q , generando los q valores de χ_i y de φ_i necesarios ($\chi_1 = \varphi_1 = 1$) para determinar \mathbf{u} y \mathbf{v} . Este último paso se expresa en la Ecuación 2-17 y en la Ecuación 2-18:

$$\mathbf{u} = \begin{pmatrix} \chi_1[\boldsymbol{\mu}_1] \\ \chi_2[\boldsymbol{\mu}_2] \\ \vdots \\ \chi_q[\boldsymbol{\mu}_q] \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 2-17}$$

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} \varphi_1[\mathbf{v}_1] \\ \varphi_2[\mathbf{v}_2] \\ \vdots \\ \varphi_q[\mathbf{v}_q] \end{pmatrix} \quad \text{Ec. 2-18}$$

El método NPK fue inicialmente diseñado para predecir el comportamiento de una transformación física o química sin necesidad de ningún modelo

cinético predefinido. Una vez que se conocen los vectores **u** y **v** que contienen los puntos discretos de $g(\alpha)$ y $f(T)$, la simulación es inmediata.

A modo de ejemplo, se supone que la predicción de un experimento a una velocidad de calentamiento constante, β , donde T_i es la temperatura inicial y T_v la temperatura a tiempo t_v . Se calcula como sigue:

$$T_v = T_i + \beta \cdot (t_v - t_0) \quad \text{Ec. 2-19}$$

Entonces, $g(\alpha_v)$ y $f(T_v)$ se obtienen interpolando en los vectores **u** y **v**, respectivamente. Finalmente, la velocidad de cambio de la conversión – $\dot{\alpha}_v \equiv (d\alpha/dt)_{t=t_v}$ – se calcula mediante la Ecuación 2-1 y el resultado se utiliza en la solución numérica de ecuaciones diferenciales ordinarias. Si se emplease el método sencillo de Euler, el siguiente valor de conversión se calcularía como:

$$\alpha_{v+1} = \alpha_v + \dot{\alpha}_v (t_{v+1} - t_v) \quad \text{Ec. 2-20}$$

Sin embargo y a pesar de que no era el objetivo original del método NPK, la información contenida en los vectores **u** y **v** permite en algunos casos extraer conclusiones adicionales. A título de ejemplo, si la representación de $\ln(\mathbf{v})$ frente a $1/T$ tuviera una tendencia lineal, sugeriría que $\mathbf{f}(T)$ puede ser descrito suficientemente por la ecuación de Arrhenius y que a partir de su pendiente se puede obtener la energía de activación (E_a) del proceso.

Otra representación útil es la del vector **u** en función de la conversión, α . La Figura. 2-7 muestra las diferentes posibilidades de la curva. Unos puntos con tendencia lineal corresponderían a una reacción de primer orden – RO(1) –, mientras que una forma parabólica sugeriría un comportamiento autocatalítico. Las otras líneas curvas de la Figura. 2-7 son de carácter genérico para las reacciones de orden n (RO). Otros modelos cinéticos

pueden ser fácilmente identificados de una manera similar como proponen Gotor *et al.* (2000).

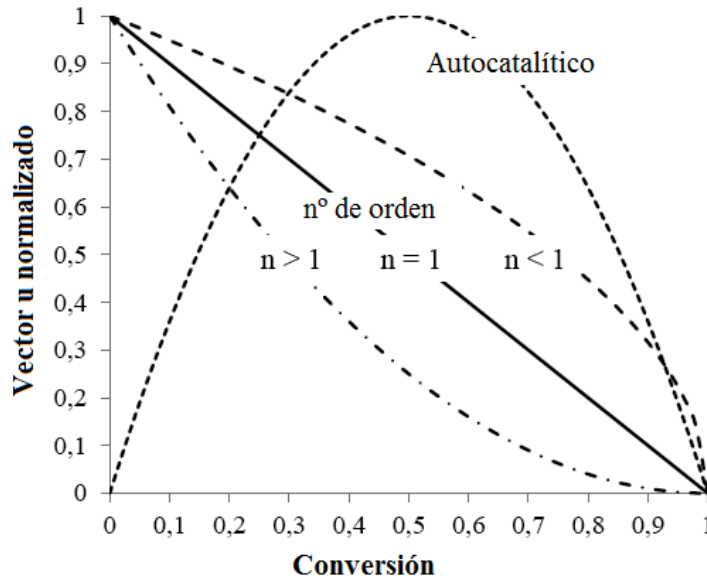


Figura. 2-6.- Ejemplos del vector u para reacciones de diferentes orden y autocatalíticas.

El algoritmo NPK clásico parte de una tabla $(\alpha, T, \dot{\alpha})$ que expresa los valores experimentales provenientes de una serie de registros cinéticos. Dicha tabla se define mediante un vector de conversión, α , y dos matrices de temperatura, T , y de velocidad, $\dot{\alpha}$. Cada columna de las matrices corresponde a uno de los registros experimentales. Los registros se ordenan de menor a mayor velocidad de calentamiento, β . La descomposición SVD opera sobre una matriz de velocidades A cuyas filas y columnas definen el grado de conversión y la temperatura, respectivamente. La aplicación de la SVD como se ha indicado más arriba suele llevar a resultados sorprendentemente ajustados.

Sin embargo, la mayor limitación a la que se enfrenta la descomposición NPK clásica es su incapacidad para describir todo el margen de temperaturas y de conversiones contenidos en los registros DSC

dinámicos, debido a la escasez de puntos en los extremos del espacio estudiado.

El método NPK adaptativo surge de un refinamiento del método NPK convencional. Permite adaptar la altura absoluta de las submatrices \mathbf{A}_s , independientemente de su número de filas y columnas. Con ello, logra lo que es sin duda la principal aportación del método: la minimización de los márgenes desaprovechados de temperatura y de conversión.

2.2.-Determinación de la Cinética de Reacción del diperóxido (5) de ciclohexanona (5).

Los datos a utilizar por el método NPK son curvas del diperóxido (5) y del triperóxido (6) obtenidas siguiendo métodos estándar de calentamiento dinámico en un DSC 821e de Mettler Toledo a diferentes velocidades de calentamiento, que van desde 1°C/min hasta 10°C/min.

Los registros obtenidos para el diperóxido (5) se muestran en la Figura. 2-8. Las curvas obtenidas se exportan utilizando el programa STAR^e de Mettler Toledo, para que sean leídas por el programa que ejecuta el método NPK (Figura. 2-9). Los calores de descomposición obtenidos de la Figura. 2-8 se resumen en la Tabla 2-3.

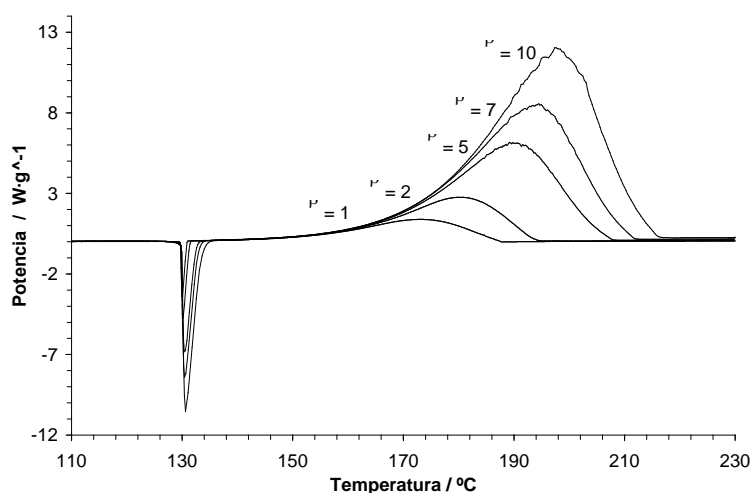


Figura. 2-7.- Registros DSC de la fusión y descomposición del diperóxido (5) a diferentes velocidades de calentamiento, β (K·min⁻¹).

La Figura. 2-9 presenta los perfiles de velocidad y conversión vs. temperatura. La tabla (α , T, $\dot{\alpha}$) se construye según el procedimiento estándar empleado por Serra (1999) y Rodríguez (2000).

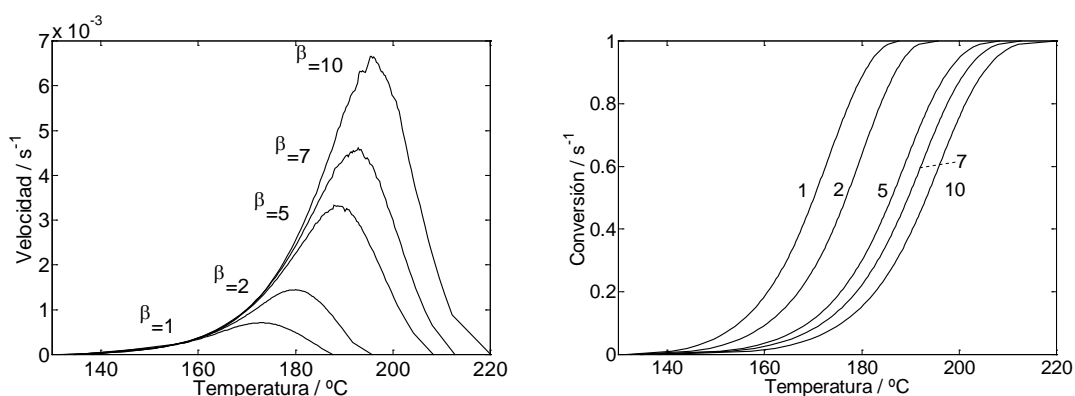


Figura. 2-8.- Velocidad y conversión para la descomposición térmica del diperoxido (5).

$\beta / \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\Delta_d H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta_d H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	1950	443
2	1870	426
5	1820	414
7	1830	416
10	1780	405

Tabla 2-3.- Calores de descomposición del diperoxido (5).

La cinética de la descomposición de los peróxidos, se estudia aplicando las dos metodologías del método NPK descritas anteriormente, ya que a lo largo del tiempo se han ido haciendo variaciones y perfeccionando dicho método de análisis cinético.

La Figura. 2-10 y la Figura. 2-11 presentan los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} calculados a partir de tres series análogas de experimentos mediante el método NPK convencional, expandiendo al límite los extremos de análisis al emplear submatrices \mathbf{A}_s de muy poca altura. Las curvas están desplazadas verticalmente para poder visualizar que los comportamientos son análogos.

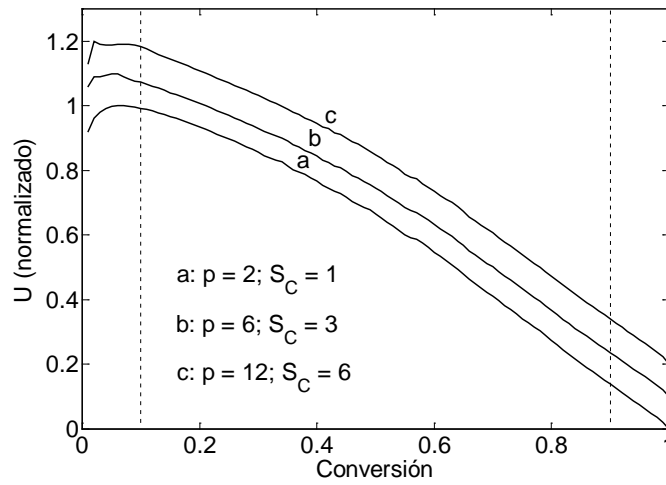


Figura. 2-9.- Descomposición del diperoxido (5). Vectores u de las pruebas a, b y c. Los vectores están normalizados respecto a su máximo y desplazados verticalmente para facilitar su observación.

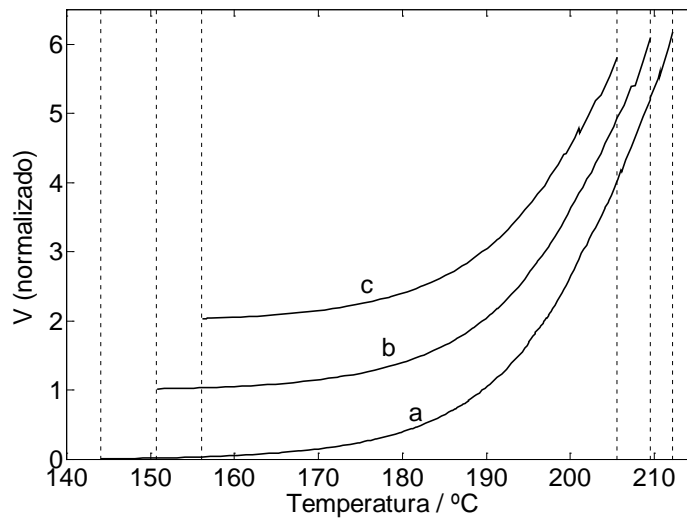


Figura. 2-10.- Descomposición del diperoxido (5). Vectores v de las pruebas a, b y c. Los vectores están normalizados respecto a su valor a 180°C y desplazados verticalmente para facilitar su observación

En lo que respecta a los vectores v , éstos siguen un claro comportamiento exponencial, propio de una reacción cuya constante cinética sigue la ecuación de Arrhenius.

Con la ampliación de los márgenes de conversión gracias al método adaptativo más allá del típico intervalo [0.1, 0.9] con un esfuerzo de cálculo obviamente menor al de emplear submatrices de escasa altura, aparece en el margen inferior de conversión un comportamiento del término cinético, similar al de una reacción autocatalítica, que de otra manera hubiera pasado inadvertido (Figura. 2-10). Esto conlleva a un estudio adicional, para poder justificar dicho comportamiento.

Los datos experimentales se reproducen con gran precisión mediante los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} obtenidos (Figura. 2-12). Obtener unos resultados tan precisos sugiere la existencia de una única reacción visible o detectable en DSC. Aunque estrictamente esto no es cierto, se justifica teniendo en cuenta que para reacciones de tipo radicalario únicamente se observa la reacción que tiene lugar en mayor proporción, habitualmente un paso de propagación, lo cual permite expresar la reacción global con una única ecuación cinética.

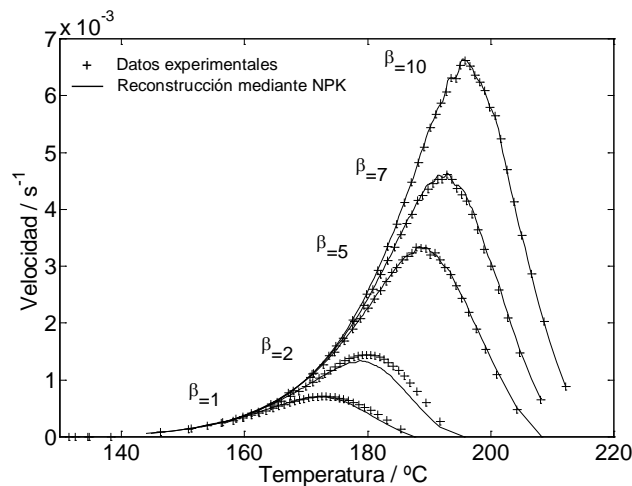


Figura. 2-11.- Descomposición diperoóxido (5). CNPK. Reconstrucción de los datos experimentales empleando los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} .

El modelo cinético que mejor se ajusta al perfil $u(\alpha)$ de descomposición es un SB(n,m) (Figura. 2-13). Los parámetros del modelo se obtienen mediante la regresión lineal del vector \mathbf{u} vs. \mathbf{c} . La energía de activación se calcula a partir de la rectificación del gráfico de Arrhenius empleando el vector \mathbf{v} . La Tabla 2-4 resume los valores obtenidos.

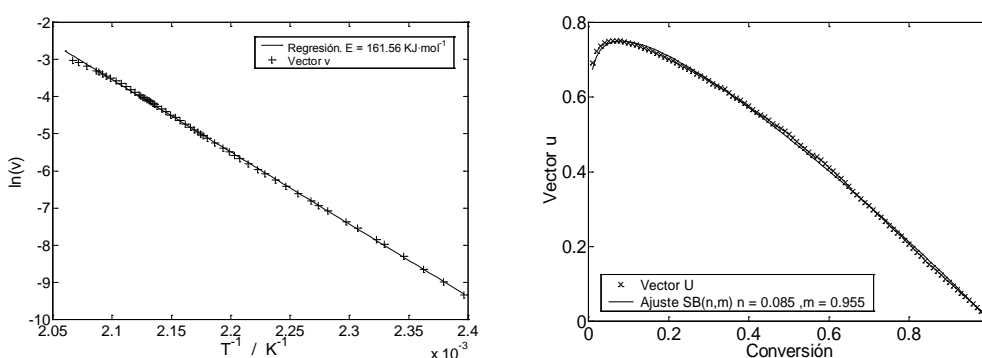


Figura. 2-12.- Obtención de la ecuación cinética. Gráfico de Arrhenius y ajuste del modelo cinético para el caso del diperóxido (5).

Compuesto	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ NPK	R^2	Modelo cinético	Parámetros
Diperóxido	162	0.9995	SB(n,m)	$m = 0.085$ $n = 0.995$

Tabla 2-4.- Parámetros calculados de la ecuación cinética para el diperóxido (5).

Hay que indicar que se trata esencialmente de una reacción de orden 1 (RO(1)) perturbada a concentraciones bajas por la curvatura de la línea definida por los primeros puntos del vector \mathbf{u} .

Se aplica el algoritmo NPK adaptativo a los registros de los experimentos anteriores (utilizados en el NPK convencional) y se comparan los resultados obtenidos en la descomposición de los peróxidos. En la Figura. 2-14 se

muestra el conjunto de submatrices empleado por el método NPK adaptativo a partir de datos del dióxido de peróxido (5).

En el método NPK adaptativo, se ajusta el tamaño de las matrices \mathbf{A}' para acelerar el cálculo en el centro de las curvas y poder aproximarse mucho más a sus extremos. La aproximación a los extremos está limitada por la calidad de los datos experimentales.

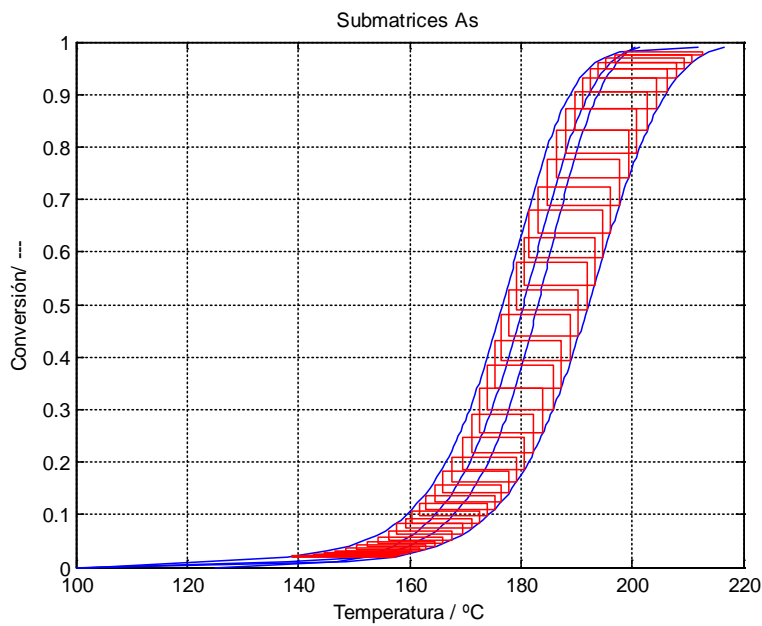


Figura. 2-13.- Ejemplo de submatrices generadas a partir de las curvas de temperatura vs conversión.

La Figura. 2-15 presenta los vectores \mathbf{u} obtenidos a partir de diferentes series de experimentos. Aunque el algoritmo NPK adaptativo es capaz de describir prácticamente todo el margen de conversiones, los vectores \mathbf{u} descritos para $\alpha < 0.01$ presentan un artefacto en forma de sobreimpulso, que además parece afectar ligeramente a los valores cercanos. Una vez más, los vectores \mathbf{v} (Figura. 2-16) no parecen acusar el sobreimpulso de los vectores \mathbf{u} . Al contrario de lo que sucede en el NPK convencional, no se aprecian diferencias significativas en la geometría de las curvas cuando

se emplean alturas de matriz muy diferentes. Limitar o no la separación horizontal entre submatrices consecutivas tampoco parece aportar diferencias significativas. Una vez más, el empleo de la altura mínima aporta el mejor ajuste con un vector \mathbf{u} cuya curvatura es la más suave en el extremo inferior.

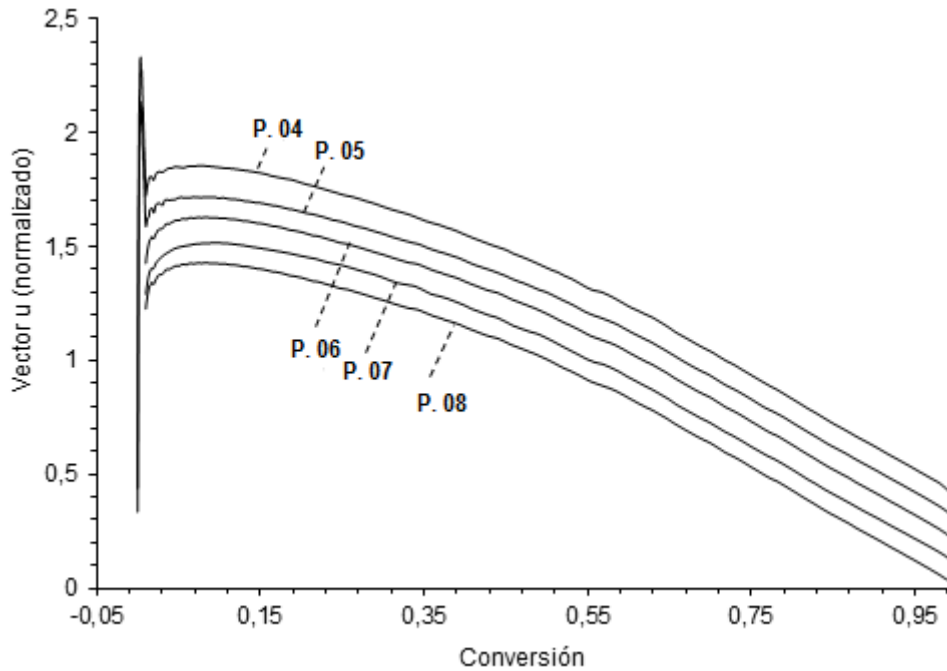


Figura. 2-14.- Descomposición diperoxido (5). ANPK. Vectores \mathbf{u} correspondientes a las pruebas 04 hasta 07. Los vectores están normalizados respecto $\alpha = 0.5$. Las series 04, 05, 06 y 07 están desplazadas +0.4, +0.3, +0.2 y +0.1 respectivamente para facilitar la comparación entre curvas.

Los vectores \mathbf{v} de la Figura. 2-16 son prácticamente equivalentes, pero presentan fuertes oscilaciones en el extremo derecho. En los cuatro casos, el tramo entre 205 y 215°C corresponde al calculado mediante la última submatriz, $\mathbf{A}_{S,fin}$. Eliminando el último punto, el más cercano a $\alpha = 1$. (Curva P.08), desaparece el problema de distorsión, pero a costa de perder gran parte del margen de temperatura afectado. La temperatura a partir de la

que se inicia el cálculo de $A_{s,fin}$ depende de la geometría del espectro de submatrices, que a su vez depende de varios parámetros de cálculo. Esto explica que el inicio del desplazamiento no coincida en ninguna de las curvas.

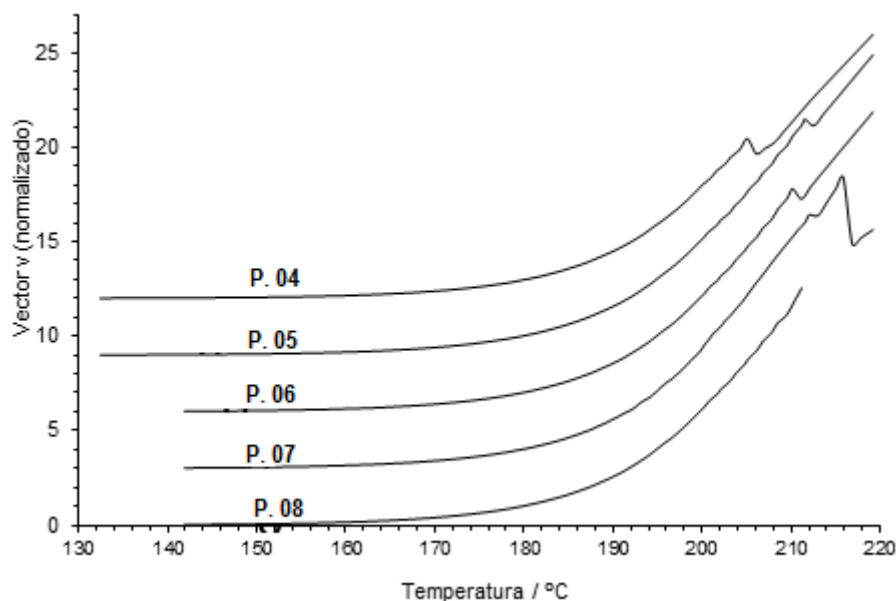


Figura. 2-15.- Descomposición diperoxido (5). ANPK (Método NPK adaptativo). Vectores v correspondientes a las pruebas 04 a 07. Los vectores están normalizados respecto $T = 180$ °C. Las series 04, 05, 06 y 07 están desplazadas +12, +9, +6 y +3 respectivamente para facilitar la comparación entre curvas.

Partiendo de la serie correspondiente a la curva P.08, se calcula la energía de activación y los parámetros del modelo cinético. Los parámetros, aunque análogos, presentan discrepancias debido a las geometrías ligeramente distintas de los vectores producidos por ambos algoritmos. (Tabla 2-5)

Método	$E_a / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R^2	Modelo cinético	Parámetros	
NPK adaptativo	156	0.9993	SB(n,m)	m = 0.107	n = 0.936
NPK convencional	162	0.9995		m=0.085	n=0.995

Tabla 2-5.- Comparación de los parámetros de la ecuación cinética para los métodos NPK convencional y adaptativo para el caso del Diperóxido (5).

Aunque en ambos casos el ajuste es excelente, el algoritmo NPK convencional tiene un error relativo promedio bastante inferior al NPK adaptativo y el cálculo de la energía de activación obtenida mediante el método *Free – Model* ($160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) se aproxima más al convencional que al adaptativo. La Figura. 2-17 permite comparar los mejores vectores u y v obtenidos mediante ambos algoritmos.

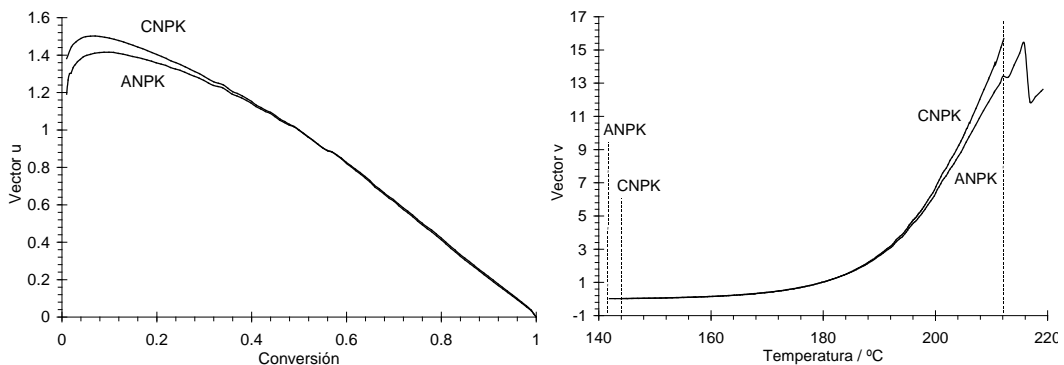


Figura. 2-16.- Descomposición diperóxido (5). Vectores u y v normalizados correspondientes a las pruebas del NPK convencional (CNPK) y NPK adaptativo (ANPK).

2.3.-Determinación de la Cinética de Reacción para el triperóxido de ciclohexanona (5).

El triperóxido (6) se comporta de manera similar al diperóxido (5), solamente que con los picos de fusión y descomposición desplazados. La descomposición se produce justo a continuación de la fusión, lo que puede dificultar ligeramente el establecimiento de la línea de base para evaluar velocidad de reacción.

En la Figura. 2-18 se presentan los registros DSC obtenidos para una de las series de experimentos realizadas para la descomposición del triperóxido (6), concretamente la realizada en crisoles de vidrio cerrados a la llama, a velocidades de calentamiento de 2, 4, 6 y 8 K·min⁻¹. Como es de esperar en este tipo de registros, las curvas aumentan en intensidad y se desplazan a temperaturas más altas cuanto mayor es la velocidad de calentamiento.

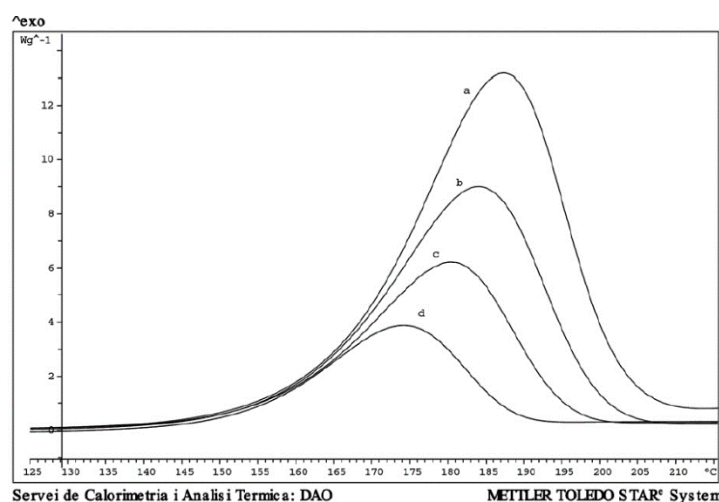


Figura. 2-17.- Registros DSC para la descomposición del triperóxido (6) a) $\beta = 8 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ b) $\beta = 6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ c) $\beta = 4 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ d) $\beta = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Se realiza el estudio mediante el método NPK de la descomposición del triperóxido (6). Para ello, se calcula el término cinético que se determina

tomando varias curvas de DSC dinámicas a velocidades de calentamiento de 2, 4, 6, 8 y 18 K·min⁻¹ con una temperatura inicial de 100°C y una final de 200°C. Este análisis cinético se limita a grados de conversión entre 0,01 y 0,99. (Figura. 2-19)

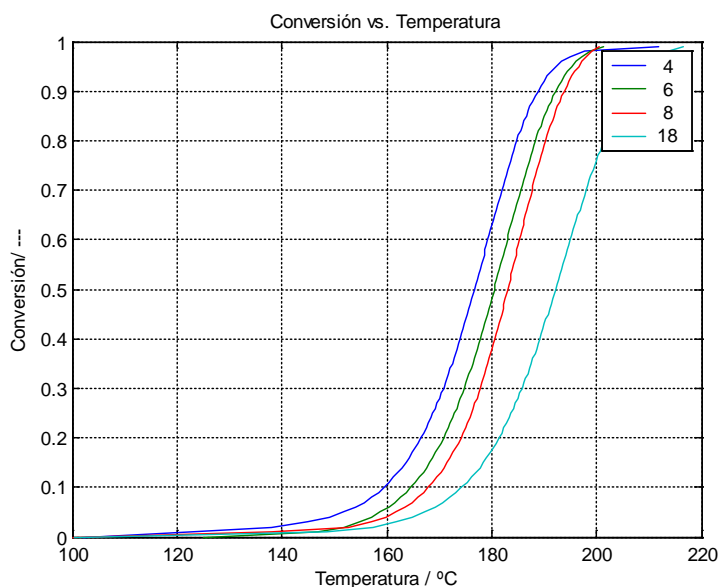


Figura. 2-18.- Variación de la conversión frente a la temperatura de reacción para el caso del triperóxido (6).

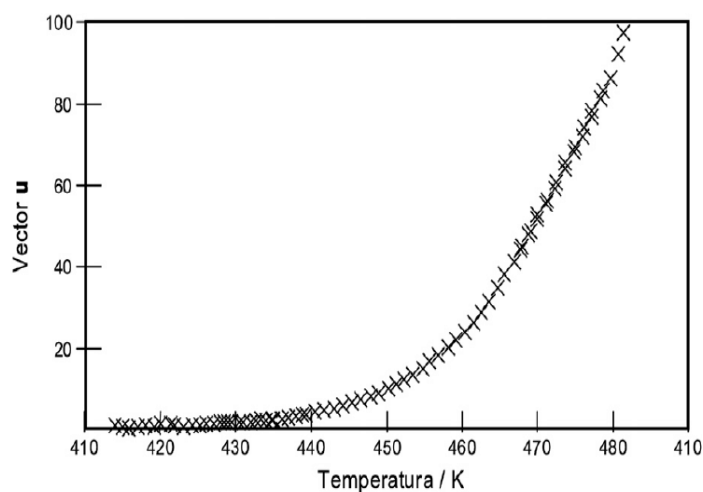


Figura. 2-19.- Vector **u** (función de temperatura) obtenido para las curvas presentadas en la Figura. 2-18.

Al aplicar el método NPK a los datos de la Figura. 2-18 se obtienen los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} correspondientes. La Figura. 2-20 muestra el vector \mathbf{u} , que representa la función de temperatura $f(T)$ y la Figura. 2-21, el vector \mathbf{v} , que a su vez representa la función de la conversión.

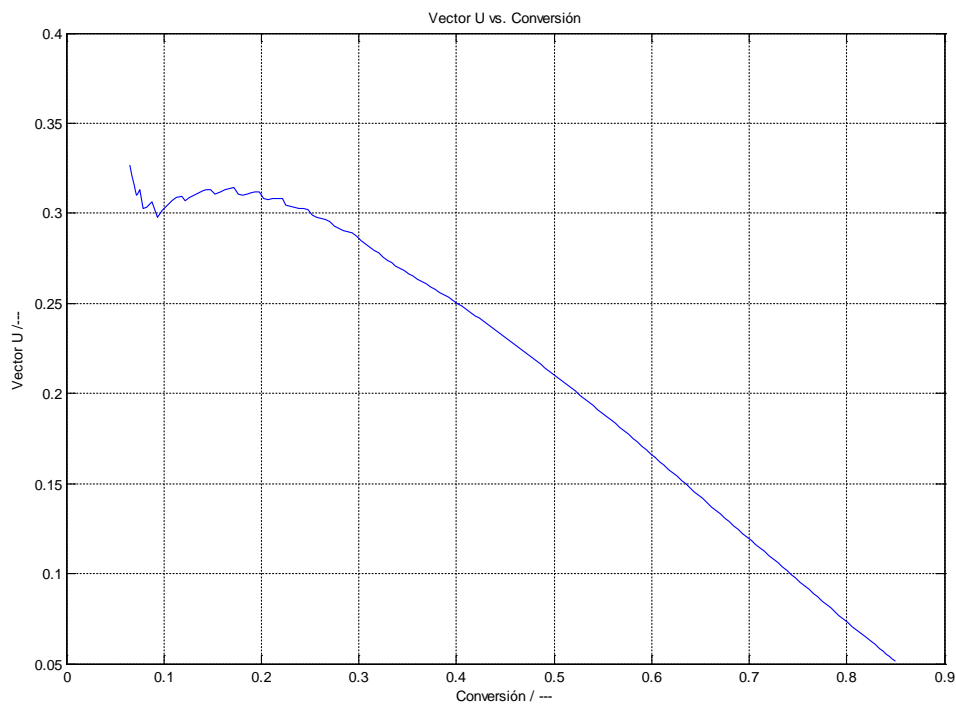


Figura. 2-21. Vector \mathbf{v} (función de concentración) obtenido para las curvas presentadas en la Figura. 2-18.

La aplicación del método NPK como método de análisis cinético acabaría aquí. Bastaría ahora con emplear los valores contenidos en los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} para simular el comportamiento del proceso en las condiciones que se desee o, incluso, para determinar el programa óptimo de temperaturas a que llevar a cabo la reacción. Cabe mencionar que la simulación de experimentos no incluidos en la aplicación del método NPK para determinar los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} ha proporcionado resultados muy ajustados.

Para el caso estudiado, la energía de activación que se obtiene por regresión es de $155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aunque también más allá de los objetivos primarios del método NPK, los valores contenidos en el vector **u** permiten determinar una ecuación que represente la función de la conversión

Si se ensayan distintos modelos para $g(\alpha)$, se elige como más probable aquel que proporcione un error de ajuste menor. Para la descomposición térmica del triperóxido (6), los modelos que mejores resultados proporcionan son el llamado de dos parámetros – reacción autocatalítica o SB – (Ec. 2-21) y el de Johnson, Mehl y Avrami – JMA – (Ec. 2-22).

$$g(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad \text{Ec. 2-21}$$

$$g(\alpha) = m \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{\left(1 - \frac{1}{m}\right)} \quad \text{Ec. 2-22}$$

De acuerdo con los resultados del método de Šestak y Malek (Malek et al., 1992), la reacción de descomposición corresponde muy probablemente a un modelo JMA.

En las Figura. 2-22 y Figura. 2-23 se muestran los vectores **v** y **u** obtenidos para los diferentes modelos empleados en la rutina. Como se observa, el

algoritmo NPK es capaz de describir casi todo el margen de conversión (vector \mathbf{v}).

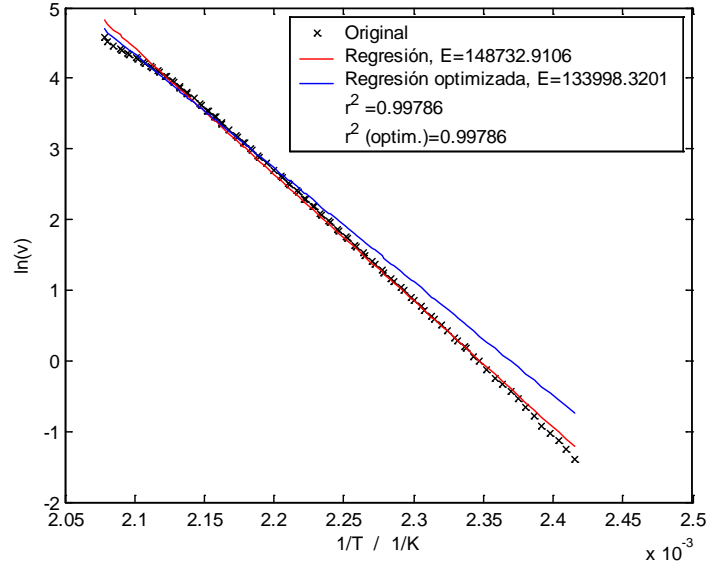


Figura. 2-22.- Vector \mathbf{v} frente al inverso de la temperatura para el triperóxido (6).

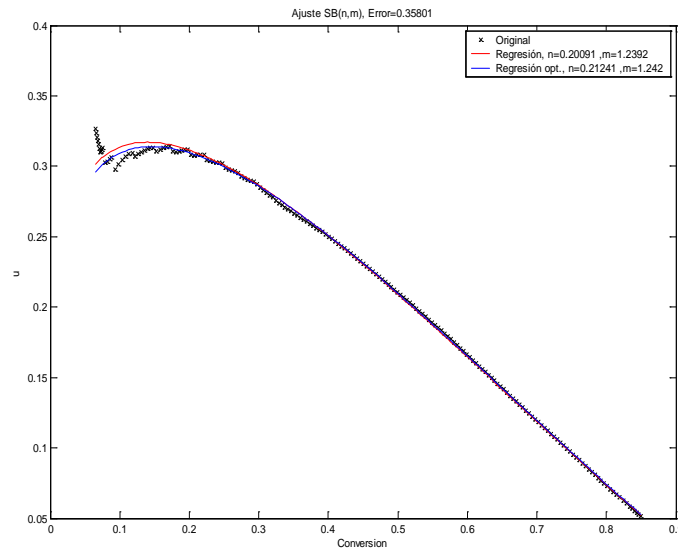


Figura. 2-23.- Ajuste SB del vector \mathbf{u} frente a la conversión para el del triperóxido (6).

En la Figura. 2-24 se muestran los datos experimentales reconstruidos a partir de los puntos calculados según el modelo previsto y los reales. Así,

observando el comportamiento de ambos se puede decir que un modelo SB se ajusta más a este caso, ya que la tendencia, los puntos y su comportamiento, coinciden con lo esperado.

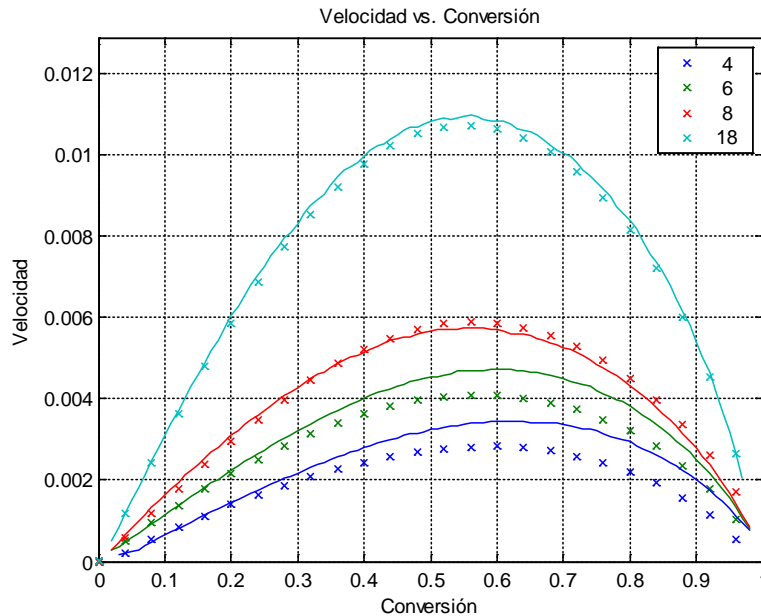


Figura. 2-24.- Descomposición del triperóxido (6). Reconstrucción de los datos experimentales empleando el NPK.

En la Figura. 2-24 se puede observar que la velocidad de reacción aumenta con el grado de conversión hasta un máximo alrededor del 60% de conversión, y después disminuye con una pendiente mayor.

Con todo ello, también se calcula la energía de activación y se optimiza esta regresión.

La Tabla 2-6 muestra las energías de activación y los parámetros provenientes del modelo cinético de la rectificación de los vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} , comparadas con las obtenidas a partir del método *Free-Model* (Vyazovkin, 1997). Con ello, se calculan unas nuevas curvas obtenidas a partir de los

nuevos valores de los parámetros cinéticos (A , E_a , n , m) obtenidos por rectificación de u y v .

Modelo	E_a (kJ/mol) (NPK)	Parámetros (NPK)
SB(1,2)	148	$m = 0.201$ $n = 1.239$
JMA(3)	147	$m = 2.93$
D3	150	N/A

Tabla 2-6.- Parámetros cinéticos calculados a partir de la descomposición NPK de los modelos.

En otro estudio realizado se comprueban los resultados obtenidos por los modelos JMA, SB y D3, que también sería probable, (Tabla 2-6) y se observa en los gráficos correspondientes a las Figura. 2-20, Figura. 2-21, Figura. 2-22 y Figura. 2-23, y la forma de curvas sugieren que el modelo autocatalítico – SB (n , m) – describe correctamente el sistema. En general, los experimentos indican que este tipo de modelo es el mejor modelo, reconocido además habitualmente como típico para la descomposición de peróxidos.

Con el fin de intentar obtener información directa sobre el modelo cinético, se planifican experiencias isotérmicas. Sin embargo, no ha sido posible obtener resultados coherentes. Por ejemplo, la Figura. 2-25 corresponde a una reacción llevada a cabo a 110°C en la que se percibe una tenue reacción con tiempo de retardo, pero con un calor total muy inferior al esperado. Cuando la reacción se intenta a 160°C , la reacción tiene ya suficiente velocidad a tiempo inicial como tener un comportamiento parecido a una de orden n . (Figura. 2-26). En el Anexo 1, se presentan otros resultados de esta serie de experimentos, sin que sea posible extraer conclusiones de ella.

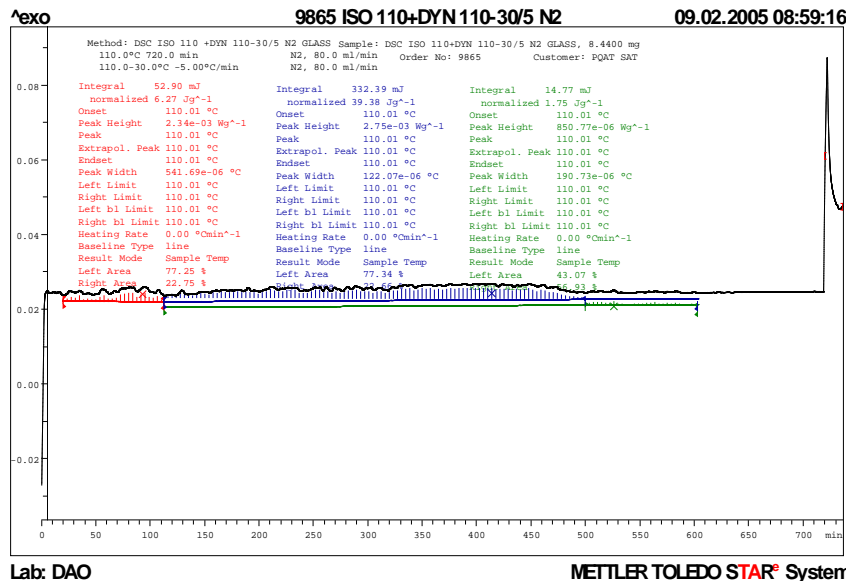


Figura. 2-20. Registro de DSC isotérmico del sólido obtenido a partir del segundo método sintético, método ISO 110+DYN 110-300/ 5°C·min⁻¹, en atmósfera de nitrógeno, caudal 20ml/min.

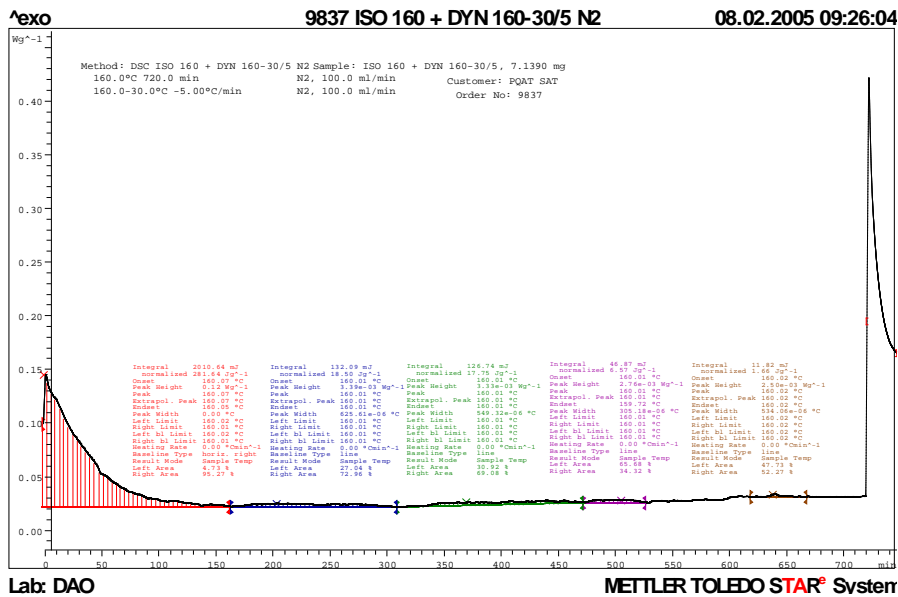
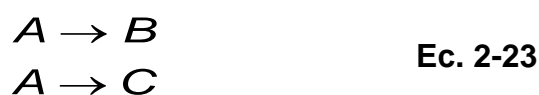


Figura. 2-21.- Registro de DSC isotérmico del sólido obtenido a partir del segundo método sintético, método ISO 160+DYN 110-300/ 5°C·min⁻¹, en atmósfera de nitrógeno, caudal 20ml/min.

2.4.- Crítica al modelo autocatalítico,

A los resultados obtenidos se les puede achacar que sólo contemplan los fenómenos autocatalíticos de forma parcial. Efectivamente, las técnicas habituales de análisis térmico (p.e. DSC y TGA) dan una única señal (flujo de calor o cambio de masa) como función de la temperatura y del tiempo. Como consecuencia, sólo se obtiene un valor global de conversión para cada experimento. Por ello, las reacciones paralelas (Ec 2-23) o las consecutivas competitivas (Ec 2-24) y todas aquellas transformaciones similares para las que se requiere un valor de conversión para cada una por separado, no pueden ser analizadas por los métodos tradicionales.



Una importante excepción, son los procesos simples autocatalíticos. Éstos se describen frecuentemente mediante ecuaciones químicas simples como la Ec 2-25 y requieren de una única conversión, α (Ioişescu, *et. al.*, 2007).



La cinética de tales procesos normalmente se reproduce bastante bien usando el modelo de Prout y Tomkins (1944) (PT) (Ec 2-26) o el modelo truncado de Šesták y Berggren (1973) (SB) (Ec 2-27). Con frecuencia se acepta que la ecuación de Arrhenius (Ec 2-2) describe suficientemente el comportamiento de la constante cinética k . Sin embargo, los modelos PT, SB y, en su caso, JMA predicen una velocidad nula de conversión al inicio de la reacción. De esta manera, no describen las reacciones de iniciación o inducción que tienen lugar.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha) \quad \text{Ec. 2-26}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad \text{Ec.2-27}$$

El tiempo de iniciación de una reacción autocatalítica es crucial para predecir un fenómeno de “runaway” en seguridad de procesos y en el comienzo de la polimerización o de la autooxidación en ciencia de materiales. Usar en simulación, por ejemplo, el modelo SB requiere suponer una conversión inicial que no sea cero para el inicio de los cálculos. A título de ejemplo, la Figura. 2-27 muestra la simulación del modelo SB ($A = 2.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$; $E_a = 14.1 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $m = n = 1$) usando diferentes conversiones iniciales desde $2.22 \cdot 10^{-7}$ to $2.22 \cdot 10^{-16}$ a 10 K/min de velocidad de calentamiento. Queda claro que el modelo no es el adecuado para predecir la reacción de iniciación, de hecho estas cuestiones son objeto de investigación actualmente.

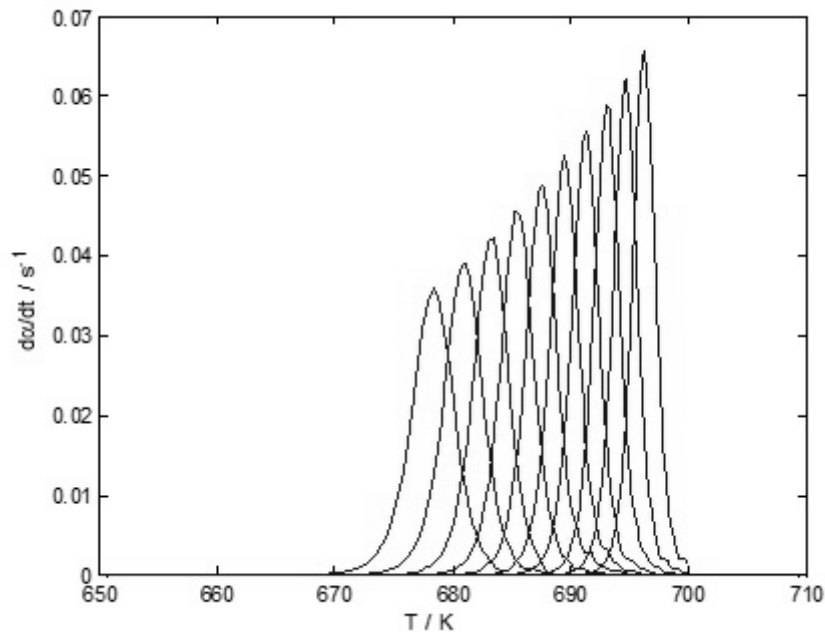


Figura. 2-22.- Simulación de picos cambiados con diferentes valores iniciales de conversión

Considerando la combinación de un modelo SB con un modelo de orden n (RO), que se supondría responsable de la iniciación de la reacción, la ecuación cinética resultante es la Ec. 2-28.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 \cdot (1-\alpha)^\delta + k_2 \cdot \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n \quad \text{Ec. 2-28}$$

Como el método NPK no requiere *a priori* de suposiciones y facilita información numérica y explícita acerca del comportamiento de la transformación, permite la simulación de la transformación estudiada en diferentes condiciones de proceso. No queda claro, sin embargo, si el método NPK va a poder proporcionar información suficiente como para separar la información del proceso de iniciación (RO) de la del de propagación (SB).

En este punto, se plantea la posibilidad de estudiar otras reacciones que puedan ser descritas mediante modelos SB para comprobar que los resultados obtenidos por el método NPK son coherentes para este tipo de reacciones y si en su caso se pudiese extraer información sobre la reacción de iniciación.

2.5. Estudio de otros ejemplos de reacciones autoaceleradas.

Se estudia en primer lugar la descomposición térmica del 2,4-dinitrophenol (DNP) a partir de los experimentos originales llevados a cabo por Dien *et al.* (1994). Estos autores realizaron cinco experimentos distintos de DSC utilizando velocidades de calentamiento de 8, 4, 2, 1 y 0,5 K min⁻¹ (Figura 2-28).

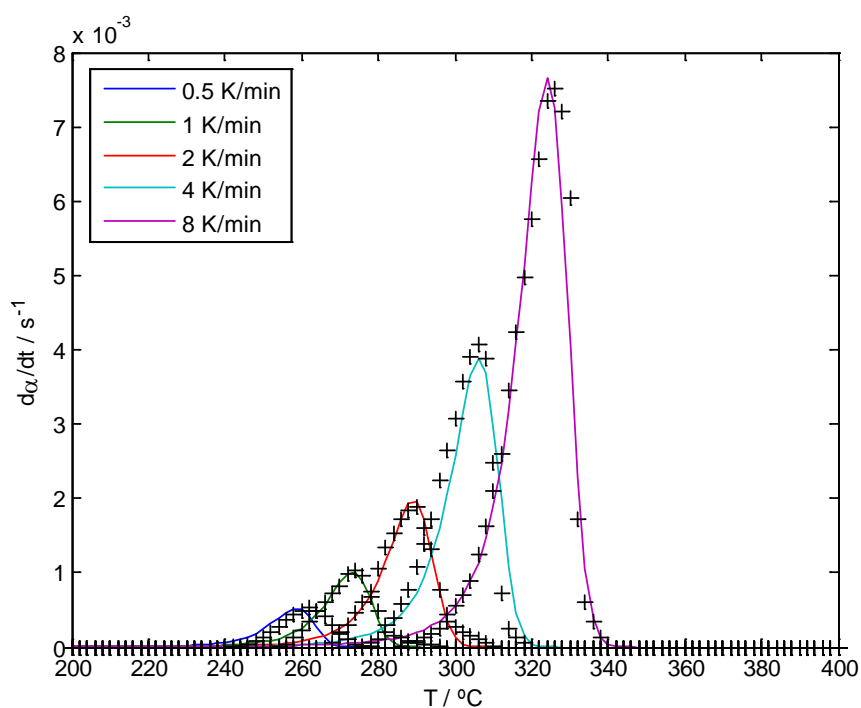


Figura. 2-23. Datos de la descomposición térmica del DNP

	Literatura (Dien <i>et. al.</i> , 1994)	Ajustado
log(A₁ / s⁻¹)	8.7	1.15
E_{a1} / kJ·mol⁻¹	129	60.6
log(A₂ / s⁻¹)	9.4	7.96
E_{a2} / kJ·mol⁻¹	133	108

Tabla 2-7.- Parámetros cinéticos de la descomposición térmica del DNP

Resulta en primer lugar muy interesante revisar los resultados de la Tabla 2-7. En ella se presentan los resultados que se obtienen por regresión no lineal de los datos de acuerdo con la Ecuación 2-28. La primera columna corresponde a los resultados obtenidos por los autores y la segunda a los obtenidos en el presente trabajo. Se aprecia que las diferencias en los parámetros obtenidos, especialmente en lo que afecta a la primera reacción, son muy importantes. Sin embargo, los errores de las simulaciones con respecto a los datos experimentales que se obtienen aplicando un juego u otro de parámetros son muy similares. Esto es debido a lo que se conoce en análisis térmico como “efecto de compensación” y que no es más que un artefacto debido a la muy distinta sensibilidad paramétrica de la ecuación de Arrhenius con respecto a las dos constantes que incorpora: la pre-exponencial, A , y la exponencial, E_a . Como consecuencia, los resultados están enormemente influenciados tanto por el error experimental como por la definición de la función objetivo y por el método de minimización empleado.

Disponer de los parámetros del modelo, permite realizar un estudio que no es habitual y que consiste en poder generar una matriz de datos simulados \mathbf{A} , análoga a la de datos experimentales, pero en este caso completa. Ahora, \mathbf{A} contiene todas las velocidades de reacción para todas las temperaturas y todas las conversiones requeridas. Esto hace posible aplicar la descomposición en valores singulares directa a la matriz de datos y estudiar sus valores singulares.

Efectivamente, se obtienen dos valores singulares de la matriz \mathbf{A} (Figura 2-29) que son claramente distintos del ruido de fondo. Sin embargo, el segundo valor singular es cuatro órdenes de magnitud inferior al primero. Así, la contribución del segundo par de vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} a la descripción de

A será muy poco significativa, por no decir explícitamente que será despreciable.

Aplicando, ahora sí, el método NPK a los datos experimentales y usando los vectores **u** y **v** (Figura 2-31 y Figura 2-32) generados para reconstruir la matriz de datos, es posible restar la matriz reconstruida de la de datos original. Al volver a aplicar el método NPK sobre la matriz resultado de la resta anterior, se debería obtener el nuevo par de vectores **u** y **v** que está asociado al segundo valor singular de **A**. Sin embargo, si se representan los datos contenidos en la matriz resultante de la resta, se obtiene la Figura 2-30. En ella se observa que, aunque la tendencia de las curvas parece razonable, no existe lógica alguna en el orden en que aparecen las curvas. Por ello, los resultados que se obtendrían usando cualquier método de análisis cinético, incluido NPK, carecerían de todo sentido.

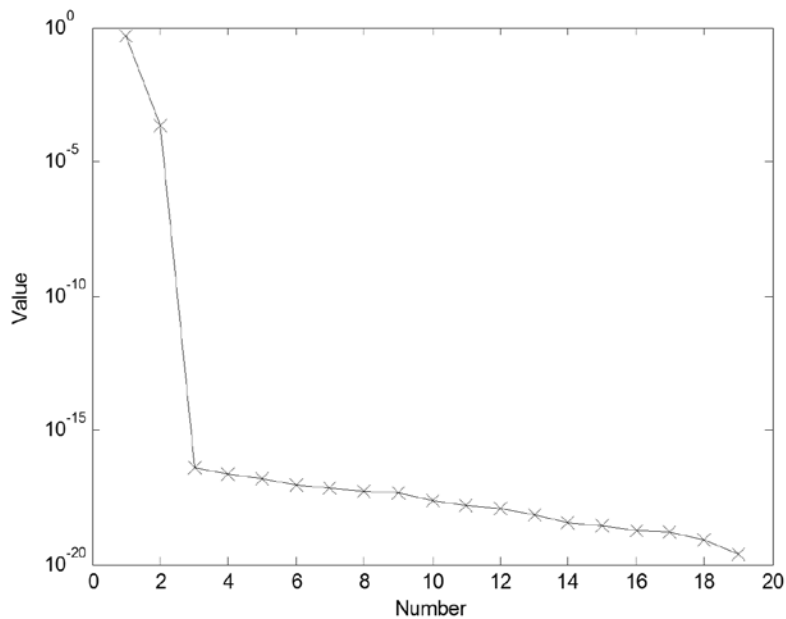


Figura. 2-24.- Valores singulares de la descomposición térmica del DNP

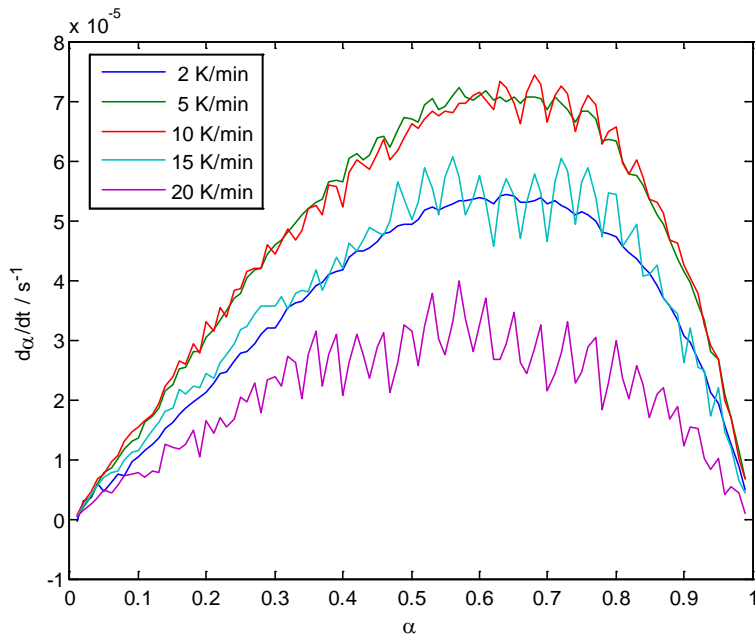


Figura. 2-25.- Parte no reconstruida utilizando el primer par de vectores **u** y **v**.

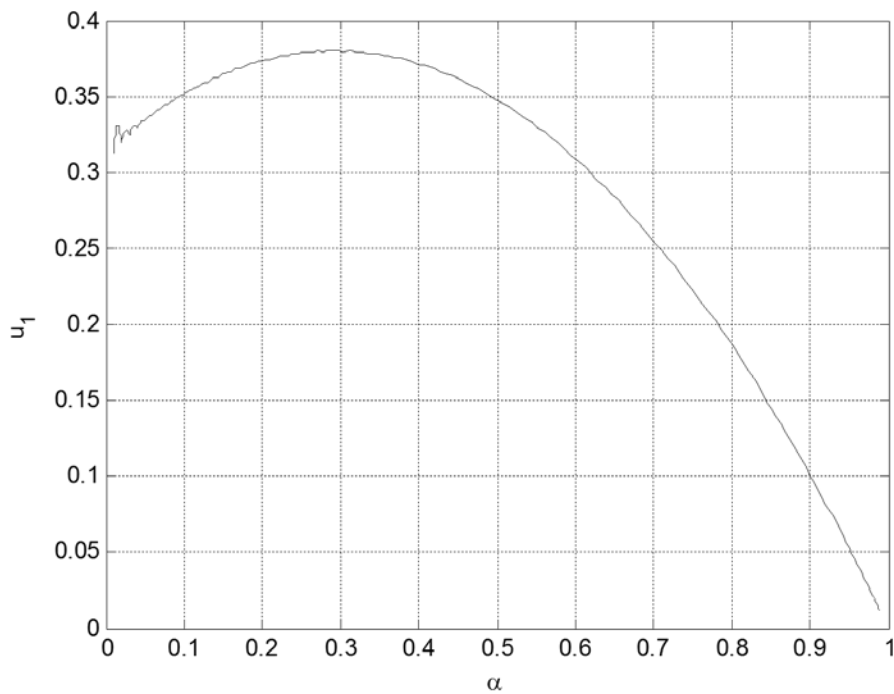


Figura. 2-26.- Descomposición térmica del DNP primer vector **u**

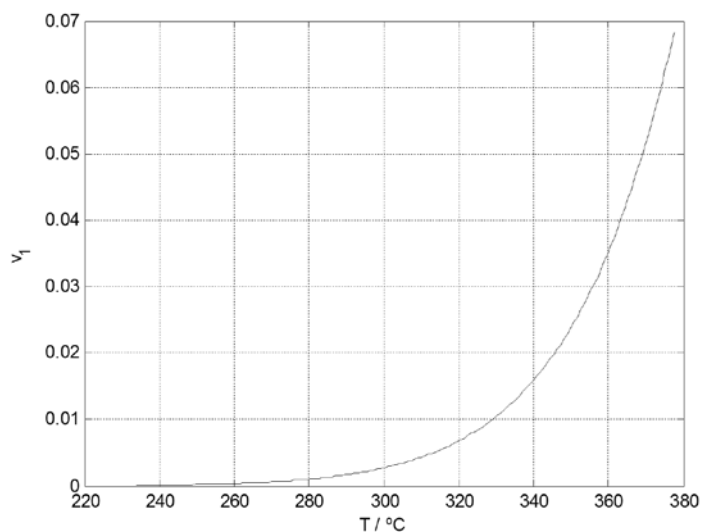


Figura. 2-27.- Descomposición térmica del DNP primer vector v

La representación de los datos contenidos en el vector v que se obtiene de la aplicación del método NPK en las coordenadas de Arrhenius (Figura. 2-33) produce una clara línea recta, lo que permite obtener un valor de la energía aparente de activación de $127.2 \pm 0.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

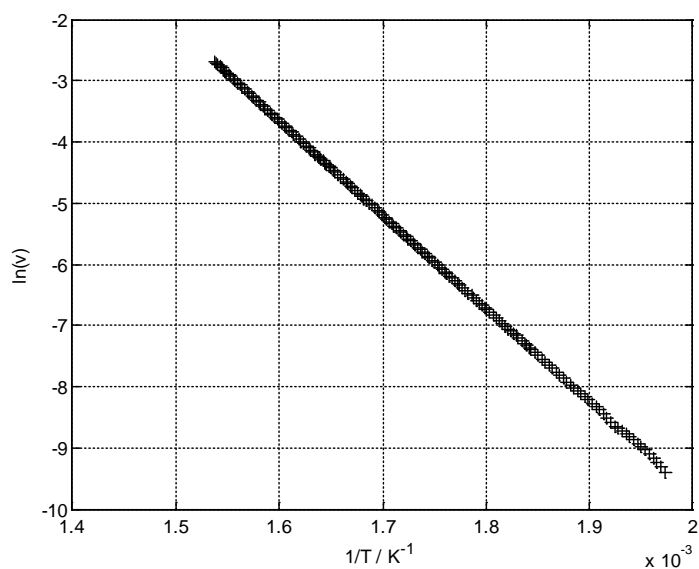


Figura. 2-28.- Gráfico de Arrhenius de la descomposición térmica del DNP del vector v .

Aparentemente, el vector \mathbf{u} estaría formado por (Figura. 2-34) la combinación de una línea recta (modelo RO(1)), que puede relacionarse con la reacción de iniciación y una curva parabólica, que puede identificarse como una ecuación SB truncada ($m = n = 1$).

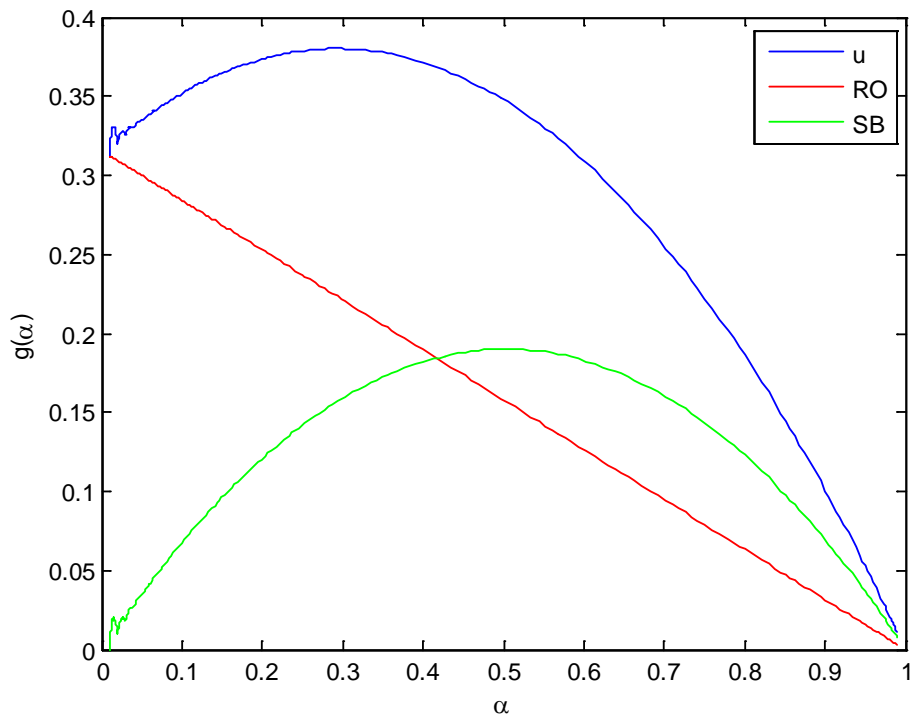


Figura. 2-29.- Desconvolución del vector \mathbf{u} de la descomposición térmica del DNP.

A pesar del aparente éxito en la desconvolución de la función de conversión, queda un punto difícil, dado que tan sólo se puede extraer una energía de activación de los resultados de NPK en ese caso. La fuerte correlación entre las dos funciones de conversión puede ser explicado por su similar contribución a la velocidad total de la reacción (Figura. 2-35). En esta figura, obtenida por simulación utilizando los parámetros ajustados de la Tabla 2-7, puede verse la curva de velocidad de reacción total y las

curvas resultantes de los dos modelos diferentes propuestos. El área de cada uno de estos modelos es bastante similar, de lo que se deduce que su contribución a la velocidad total es muy parecida. Esta similitud de contribuciones a la cinética global también puede condicionar la imposibilidad de identificar dos energías de activación diferentes e independientes para cada uno de los procesos.

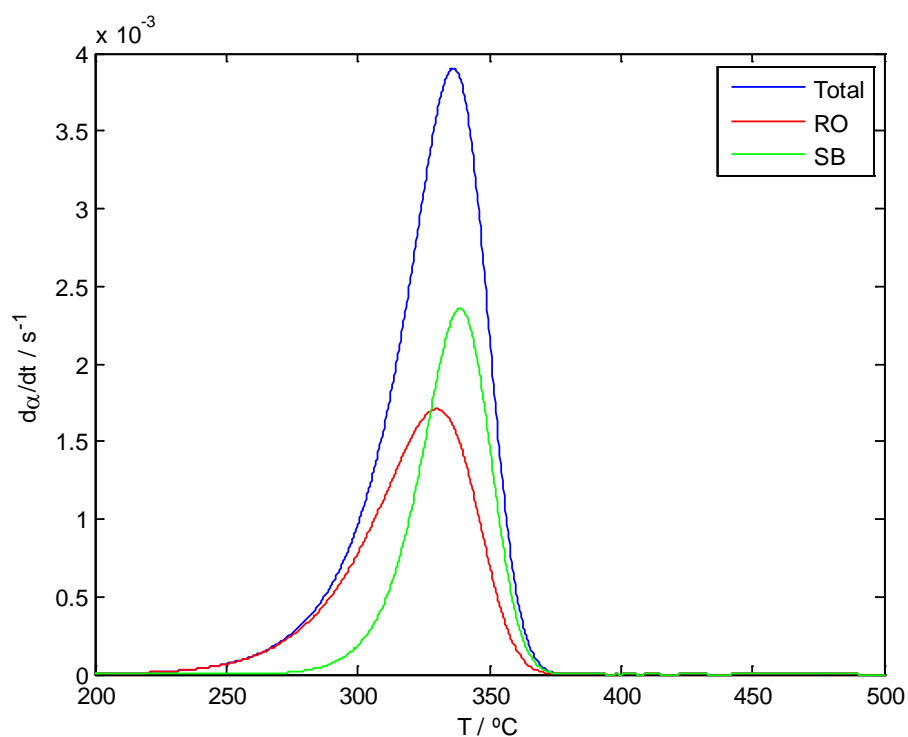


Figura. 2-30.- Contribución separada de ambos modelos en la descomposición térmica del DNP

2.6.- Estudio de la reacción de curado de Araldit Standard®.

Se suele admitir que las reacciones de curado de resinas epoxi son reacciones que se pueden describir con modelos autocatalíticos (tipo SB) y constituyen, por tanto, un buen ejemplo para este estudio. Para analizar una reacción de curado representativa de una resina epoxi, se llevan a cabo en primer lugar experimentos con una resina epoxi comercial de nombre Araldit Standard®. Este producto contiene dos componentes (resina y endurecedor), que deben ser mezclados en cantidades iguales para iniciar el proceso de curado. Los experimentos de DSC se realizan con una muestra de unos 5 mg de peso de mezcla, utilizando velocidades de calentamiento de 8, 10, 15 y 20 K·min⁻¹, con temperaturas que van desde los 30°C hasta los 250°C

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Figura. 2-36.

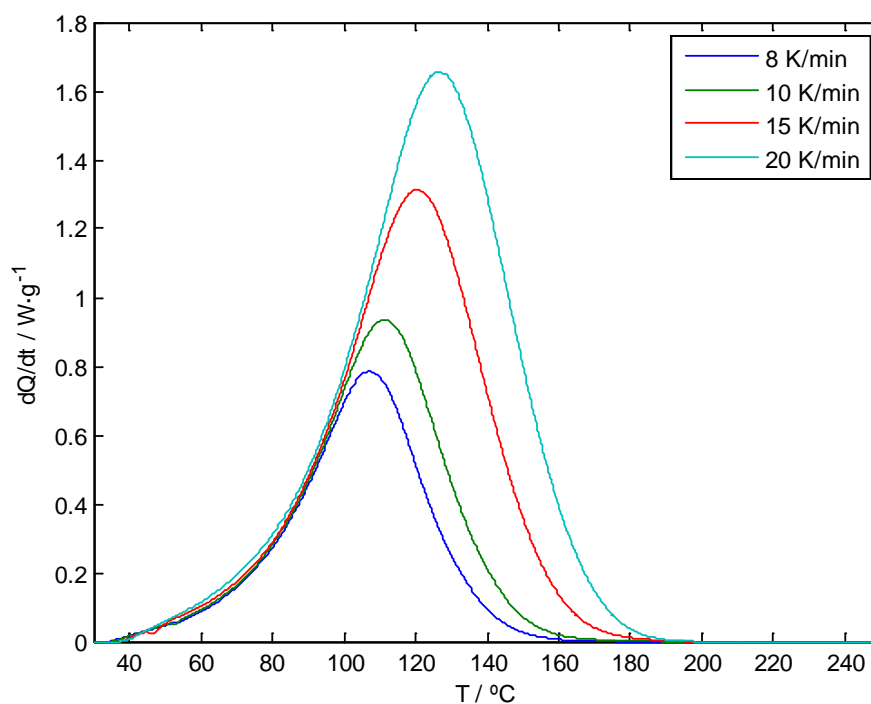


Figura. 2-31.- Datos originales de la reacción de curado de Araldit®

A pesar de que estas reacciones están generalmente bien descritas por la combinación de dos procesos (iniciación y propagación), aplicando el método NPK a este juego de datos, sólo el primer par de vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} es de nuevo significativo.

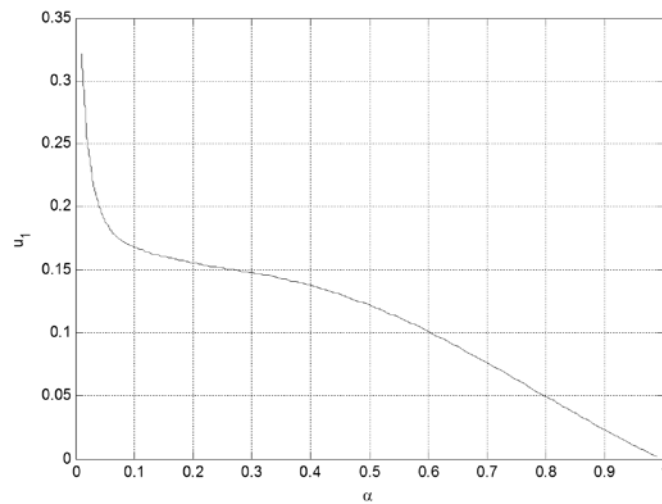


Figura. 2-32.- Primer vector \mathbf{u} de la reacción de curado de Araldit®

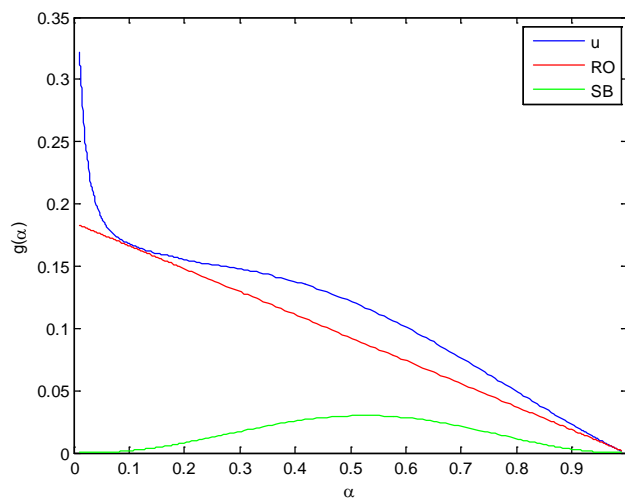


Figura. 2-33.- Desconvolución del vector \mathbf{u} de la reacción de curado de Araldit®

La metodología de desconvolución se puede aplicar a este vector \mathbf{u} (Figura. 2-38), obteniendo una suma de las contribuciones de un primer modelo de orden 1 para la reacción de inicio, y una ecuación SB truncada ($m = 2.7$; $n = 2.4$). En ese caso, el vector \mathbf{u} resultante tiene una forma más influenciada por el modelo RO identificado como proceso de iniciación, lo que indica tener una mayor influencia el en modelo cinético global comparado con el caso anterior, donde la contribución a ambos procesos era prácticamente igual.

Los puntos experimentales en Figura. 2-38 correspondientes a conversiones menores de 0.1 están fuertemente influenciadas por el error experimental y la definición de la línea base. De hecho corresponden al intervalo de temperaturas entre 35 y 60°C (Figura 2-34) en la que las curvas DSC son muy cercanas y llegan incluso a entrecruzarse. Por tanto, esta zona no se considera en el análisis.

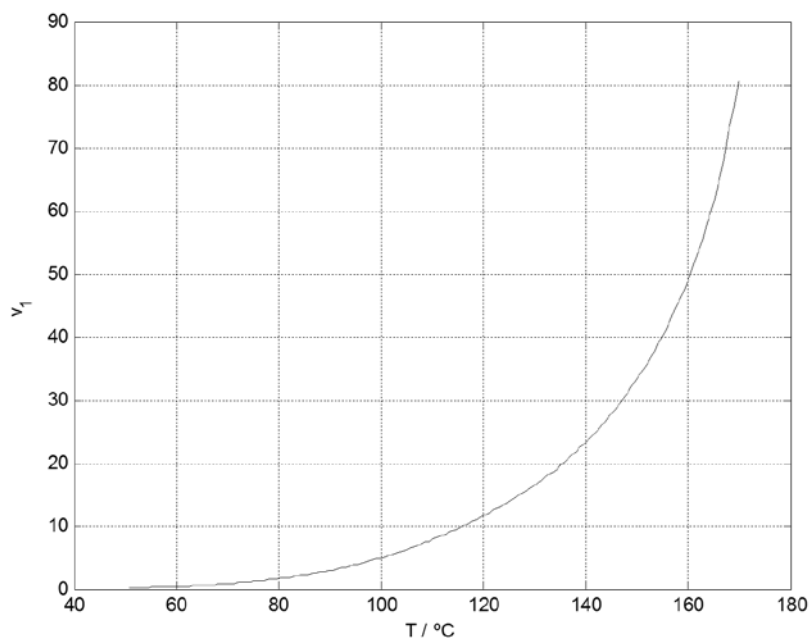


Figura. 2-34.- Primer vector \mathbf{v} de la reacción de curado de Araldit®

El vector \mathbf{v} contiene la información sobre la función de temperatura, mostrando la típica forma correspondiente a la ecuación de Arrhenius (Figura. 2-39). La energía de activación aparente en todo el proceso puede ser deducida del primer vector \mathbf{v} , tendiendo al valor de $57.9 \pm 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Se muestra que el proceso de iniciación tiene un peso muy bajo en el calor total observado en la reacción de curado. Este fenómeno dificulta nuevamente la capacidad de desacoplar los dos procesos potencialmente presentes. Puede verse en Figura. 2-40 que sólo con el primer par de vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} proporcionados por el método NPK pueden reproducirse sin errores significativos los datos experimentales.

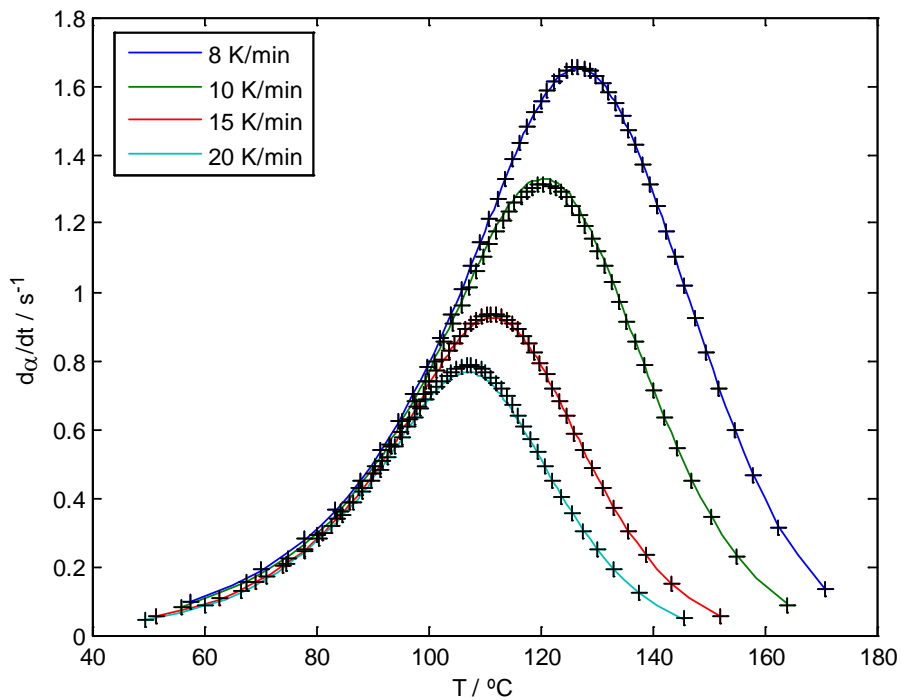


Figura. 2-35.- NPK Simulación de la reacción de curado de Araldit®. Las marcas son los valores experimentales y las líneas, los simulados.

A fin de estudiar el comportamiento del método NPK en un caso sin apenas error, se ha generado mediante simulación un nuevo juego de datos a partir

del modelo cinético presentado en la Ec. 2-29 y que se ajusta razonablemente a la reacción de curado de Araldit®. Los parámetros cinéticos ajustados mediante regresión se muestran en Tabla 2-8 y las curvas ajustadas se presentan en Figura. 2-41.

$\log(A_1 / \text{s}^{-1})$	34
$E_{a1} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	309
$\log(A_2 / \text{s}^{-1})$	4.2
$E_{a2} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	45.4
δ	1
n	1.1
m	0.4

Tabla 2-8.- Parámetros cinéticos ajustados en la reacción de curado de Araldit®

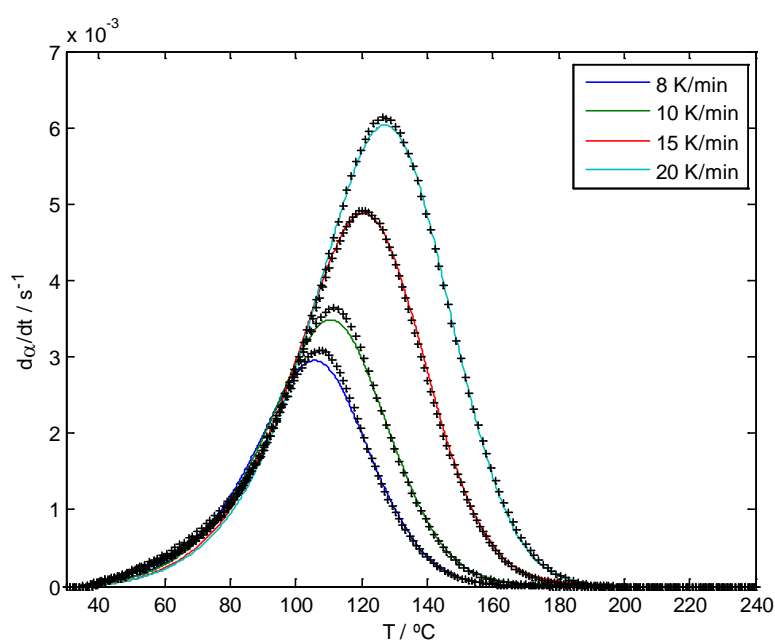


Figura. 2-36.- Datos cinéticos ajustados en la reacción de curado de Araldit®. Las marcas son valores experimentales y las líneas son los simulados.

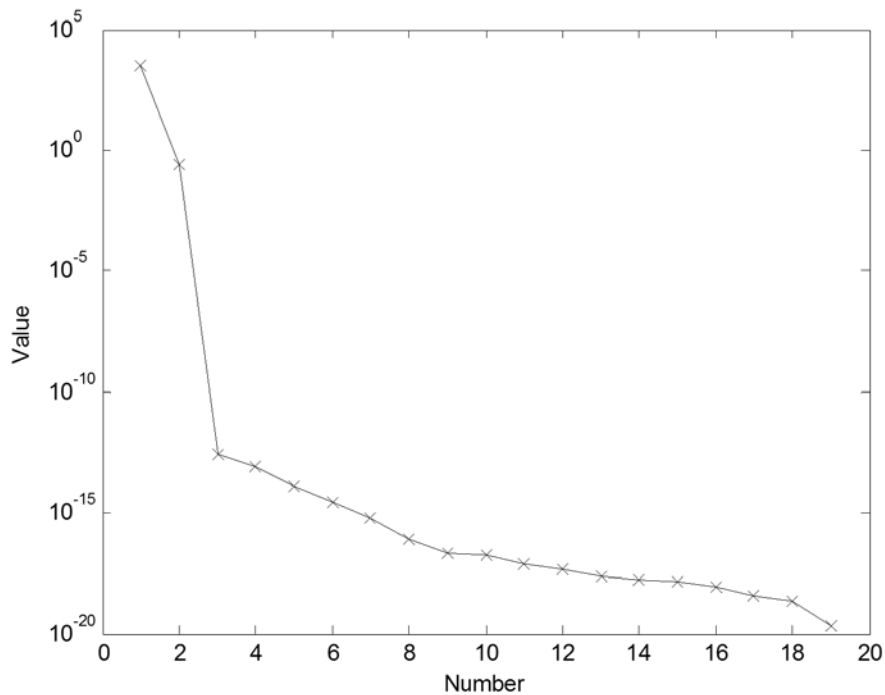


Figura. 2-37.- Valores singulares de la reacción de curado ajustada de Araldit®

En este caso y al aplicar la SVD a la matriz de datos completa obtenida por simulación, se detectan dos procesos significativos. Sin embargo, puede verse a partir del peso relativo de los valores singulares obtenidos (Figura. 2-42) que el segundo par de vectores \mathbf{u} , \mathbf{v} tiene una influencia cinco órdenes de magnitud inferior al primero, lo que trae como consecuencia que su contribución a la descripción de los datos experimentales es muy pequeña o nula.

Aplicando el método NPK a este juego de datos “con escaso error”, se pueden obtener dos pares de vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} . Sin embargo, aunque el segundo par (Figura 2-45 y Figura 2-46) tiene en este caso una tendencia razonable, su contribución a la descripción de los datos experimentales es despreciable.

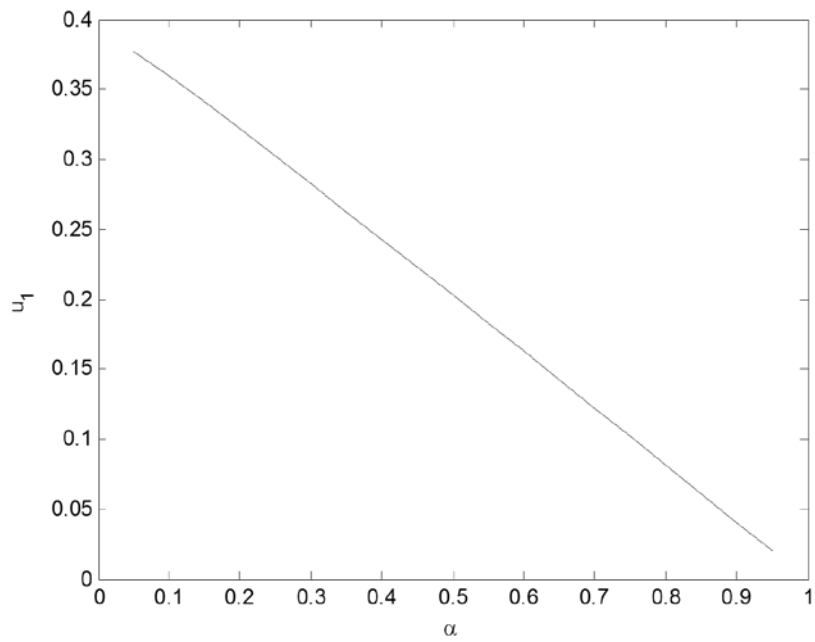


Figura. 2-38.- Primer vector \mathbf{u} ajustado de la reacción de curado de Araldit[®]

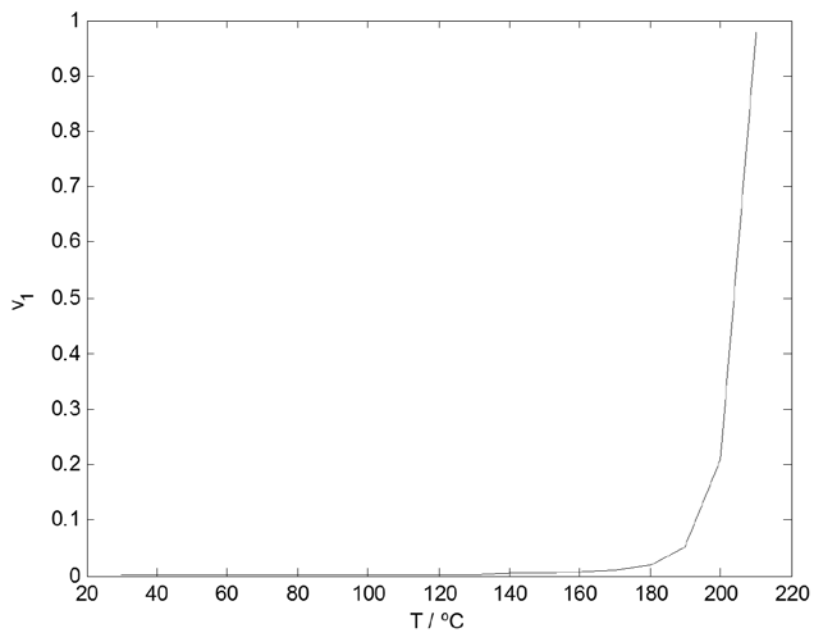


Figura. 2-39.- Primer vector \mathbf{v} ajustado de la reacción de curado de Araldit[®]

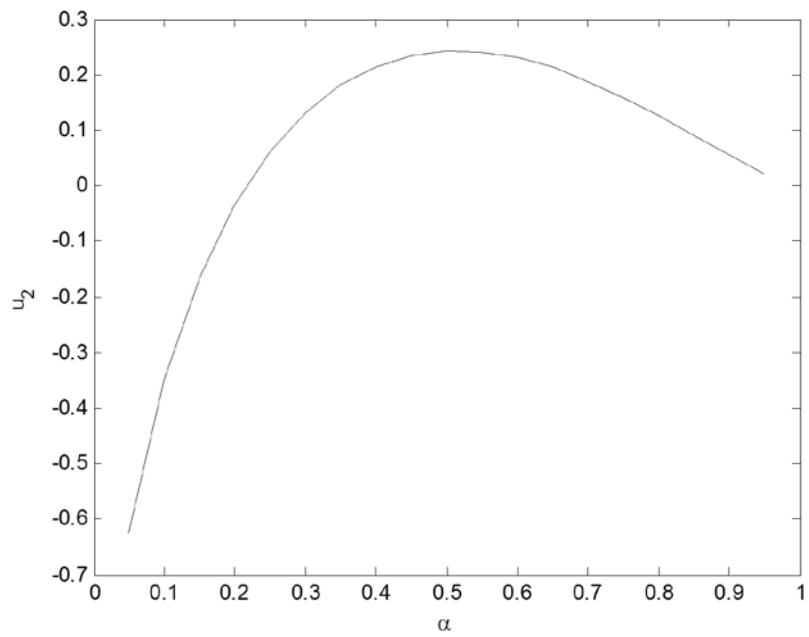


Figura. 2-40.- Segundo vector \mathbf{u} de la reacción de curado de Araldit®

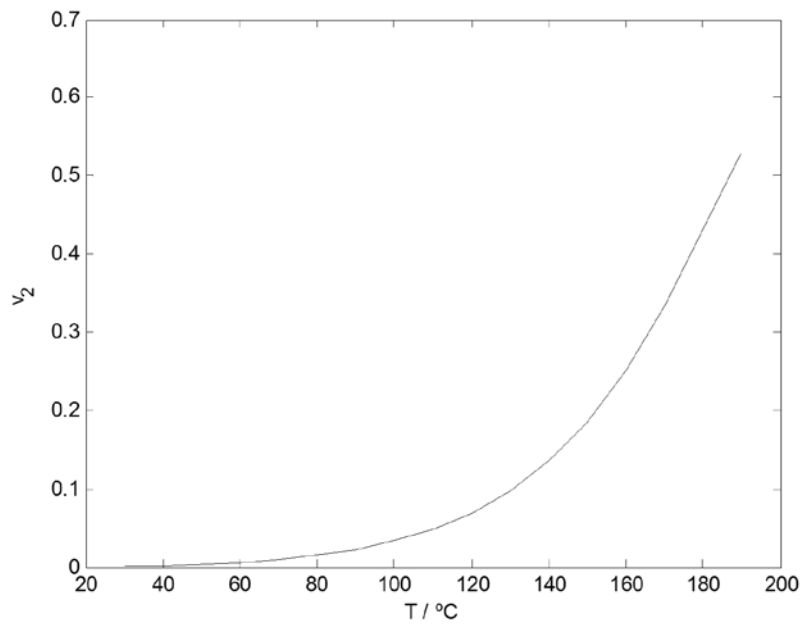


Figura. 2-41.- Segundo vector \mathbf{v} de la reacción de curado de Araldit®

2.7.- Estudio de la reacción de curado DGEBA + DETA aplicando el NPK.

Otra reacción de curado de resinas epoxi estudiada es la que tiene lugar entre el diglicidiléter del bisfenol A (DGEBA) como componente epóxi y dietilentriamina (DETA) como endurecedor. La mezcla se prepara disolviendo polvo de DGEBA de éter etílico y a continuación añadiendo DETA a la mezcla y evaporando el disolvente a presión reducida y baja temperatura.

Se emplearon muestras de unos 5 mg y velocidades de calentamiento de 4, 8, 10, 15 y 20 K·min⁻¹, con temperaturas entre 30°C y 180°C. Los resultados obtenidos en DSC se muestran en Figura. 2-47.

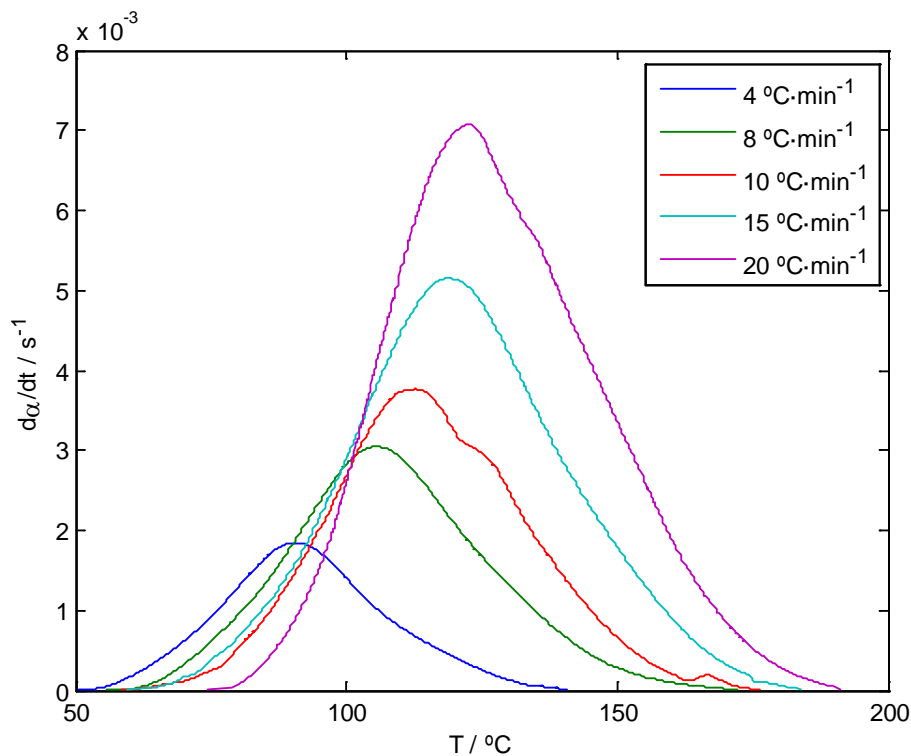


Figura. 2-42.- Datos originales de la reacción de curado de DGEBA

Aplicando el método NPK a este juego de datos y como en los casos previos, sólo el primer par de vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} resulta significativo (Figura 2-48 y 2-49).

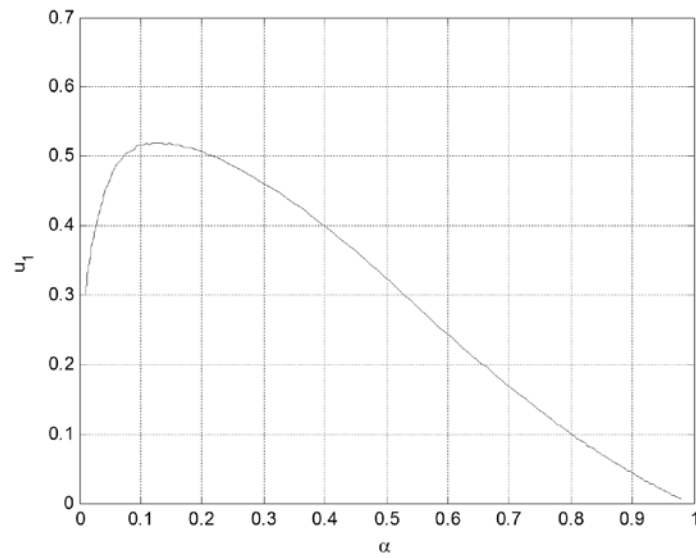


Figura. 2-43.- Primer vector \mathbf{u} de la reacción de curado de DGEBA.

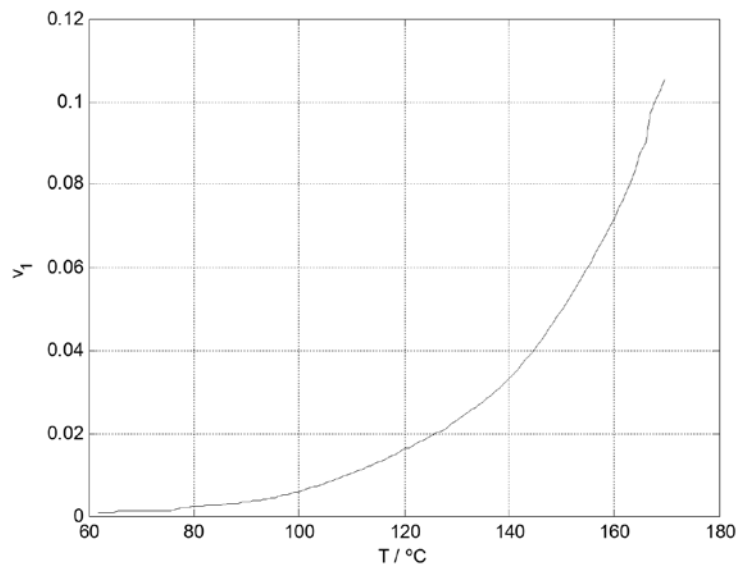


Figura. 2-44.- Primer vector \mathbf{v} de la reacción de curado de DGEBA

Utilizando este vector \mathbf{v} y aplicando la linealización correspondiente a la ecuación de Arrhenius, se obtiene una energía de activación aparente de $55.7 \pm 0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

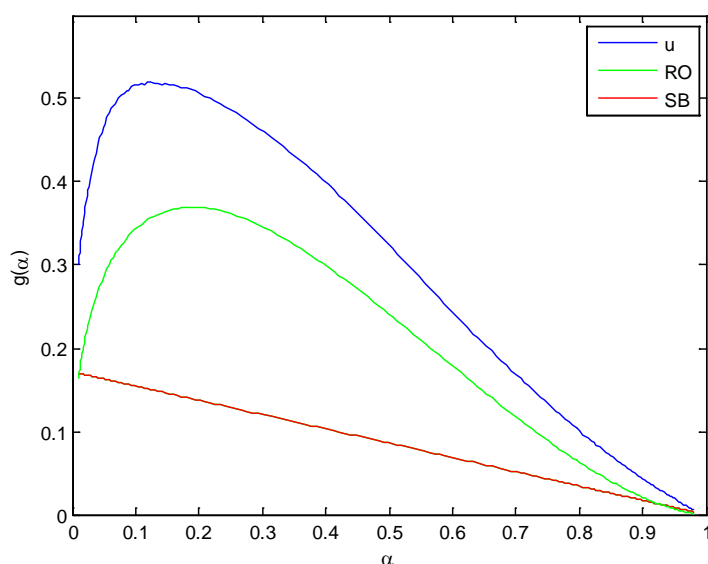


Figura. 2-45.- Desconvolución del vector \mathbf{u} de la reacción de curado de DGEBA

Nuevamente, el vector \mathbf{u} parece poderse descomponer en la suma de una línea recta (modelo RO(1)) y una curva (probablemente un modelo SB con $m = 0.4$ y $n = 1.7$).

2.9. A modo de conclusión del análisis cinético.

Se ha aplicado el método NPK a datos experimentales de DSC de reacciones habitualmente reconocidas como autocatalíticas. Los resultados obtenidos permiten reproducir correctamente los datos experimentales. Sin embargo, solamente se obtiene un par de vectores \mathbf{u} y \mathbf{v} para cada una, que es suficiente para reproducir los datos, pero que no permite obtener información directa sobre el proceso de iniciación. Por lo

que parecería que no es posible obtener información por separado de los procesos presentes.

El inevitable error experimental y, muy probablemente, la mecánica habitual de evaluación de datos de análisis térmico, que normaliza resultados ajustando de forma artesanal las líneas de base de los registros y distorsionando su cinética, no permiten distinguir entre distintas conversiones para una única transformación. Los límites de precisión de los equipos e instrumentos ayudan a impedir ver con total claridad las conversiones más bajas de cada reacción.

Sin embargo, los vectores que contienen la información sobre la función de conversión – u – han permitido formular hipótesis razonables sobre la desconvolución de los resultados entre reacciones de primer orden y reacciones descritas por modelos SB (Figura. 2-34, Figura. 2-38 y Figura. 2-50). Si se aplicara el mismo procedimiento a las descomposiciones del diperóxido (5) y del triperóxido (6), probablemente se podría intentar deducir la presencia de reacciones de iniciación descritas por modelos RO.

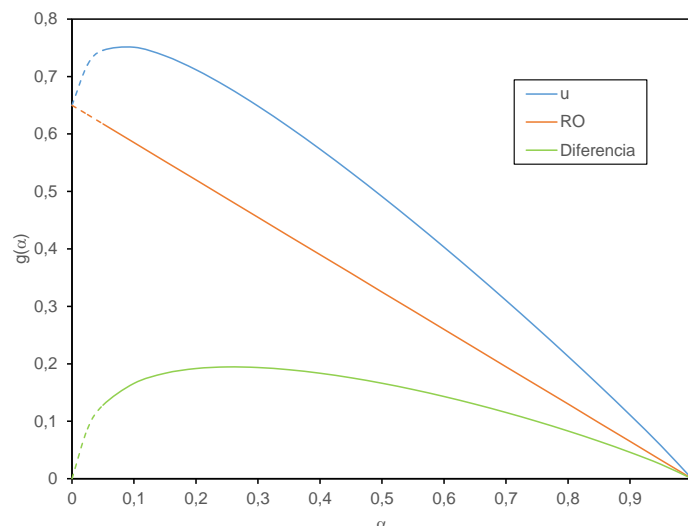


Figura. 2-46. Desconvolución de la función de temperatura para el diperóxido (5).

Efectivamente, al aplicar este procedimiento a los datos de la Figura. 2-13, se obtienen los resultados de la Figura. 2-51. Obviamente, la extrapolación de la curva a conversión nula está afectada por el gran error de los datos a conversiones bajas y contiene una cierta dosis de arbitrariedad. Aun así, la obtención de una reacción de orden 1 y de otra descrita por un modelo de tipo SB es creíble y apoyaría la teoría propuesta.

En el caso de la descomposición del triperóxido (6) se obtienen resultados similares. Si se toman los datos de la Figura. 2-23, se extrapola la curva hasta concentración cero y se traza una recta desde la ordenada en el origen obtenida hasta el punto de velocidad cero a conversión total, esta recta representaría un modelo RO(1). Al restar esta línea recta de los datos originales, se obtiene nuevamente una curva que se puede describir perfectamente mediante un modelo de tipo SB.

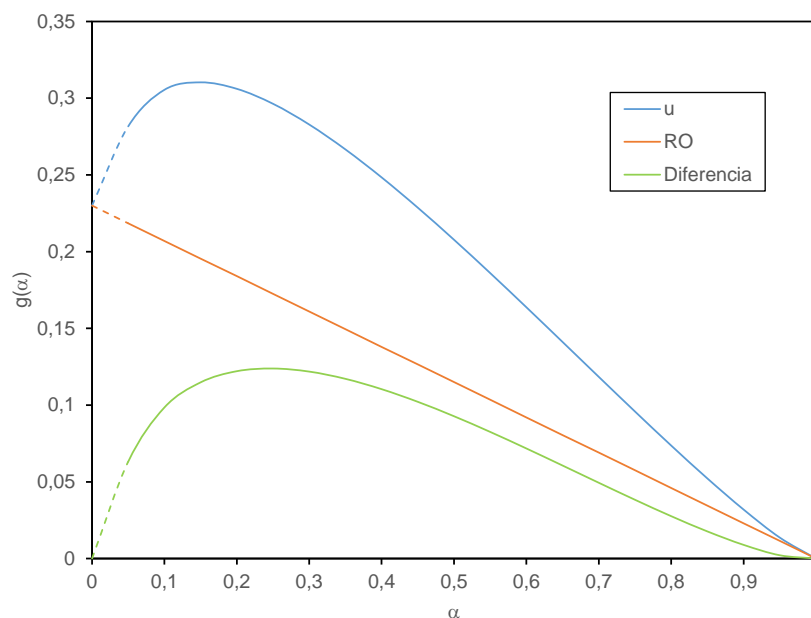


Figura. 2-47. Desconvolución de la función de temperatura para el triperóxido (6).

Esencialmente, la arbitrariedad o el error, según se analice, de las extrapolaciones a conversión nula, hacen que los resultados sean aún muy inciertos, por lo que no se da un listado de parámetros para los modelos propuestos.

Es necesaria todavía mucha más experimentación y, sobretodo, formular modelos fiables de extrapolación a conversión nula para que este nuevo método pueda funcionar satisfactoriamente.

Queda también por resolver el problema de que, aunque se pudiera separar los dos procesos desde el punto de vista de la función de conversión, de momento no es posible separar la constante cinética en valores propios de cada proceso.

Aun así, la propuesta que realiza el presente trabajo hace que el método NPK esté empezando a demostrar nuevas funcionalidades que pueden hacer que en un futuro no muy lejano pueda dar información sobre procesos múltiples simultáneos.

2.8. Métodos de cuantificación de los peróxidos en la síntesis y en la descomposición.

Previo a cualquier estudio, se lleva a cabo una breve búsqueda bibliográfica sobre los productos más probables de obtener en la descomposición del triperóxido de ciclohexanona (**6**) y del diperóxido de ciclohexanona (**5**).

Los productos finales e intermedios más probables de las reacciones de descomposición térmica de los peróxidos de ciclohexanona son la 6-hexanolida o ϵ -caprolactona (**37**), la 16-hexadecanolida (**7**), 15-pentadecanolida (**38**), el ciclopentadecano (**39**), el ciclodecano (**40**), la 12-dodecanolida (**41**), la ciclohexanona (**37**), la 11-undecanolida (**42**) y los propios triperóxido (**6**) y diperóxido (**5**) de ciclohexanona. Algunos de estos compuestos ya han sido presentados a lo largo de este trabajo y otros se podrán ver en las figuras que se muestran a continuación.

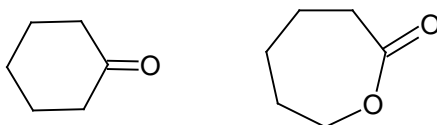


Figura. 2-48.- Ciclohexanona (**36**) y ϵ -caprolactona (**37**).

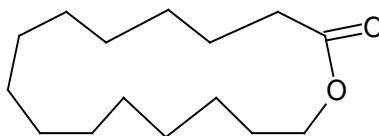


Figura. 2-49.- 15-pentadecanolida (**38**).

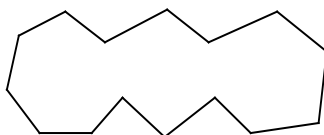


Figura. 2-50.- Ciclopentadecano (**39**).

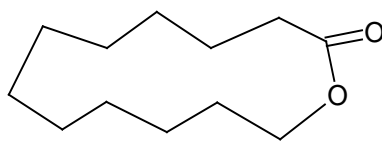


Figura. 2-51.- 12-dodecanolida (**41**).

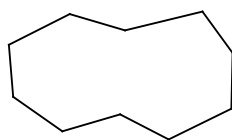


Figura. 2-52.- Ciclododecano (**40**).

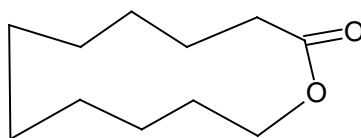


Figura. 2-53.- 11-undecanolida (**42**).

Con el fin de disponer de muestras de referencia, se obtienen de fuentes comerciales los alcanos **39** y **40** y de las lactonas **7**, **37**, **38**, **41** y **42**.

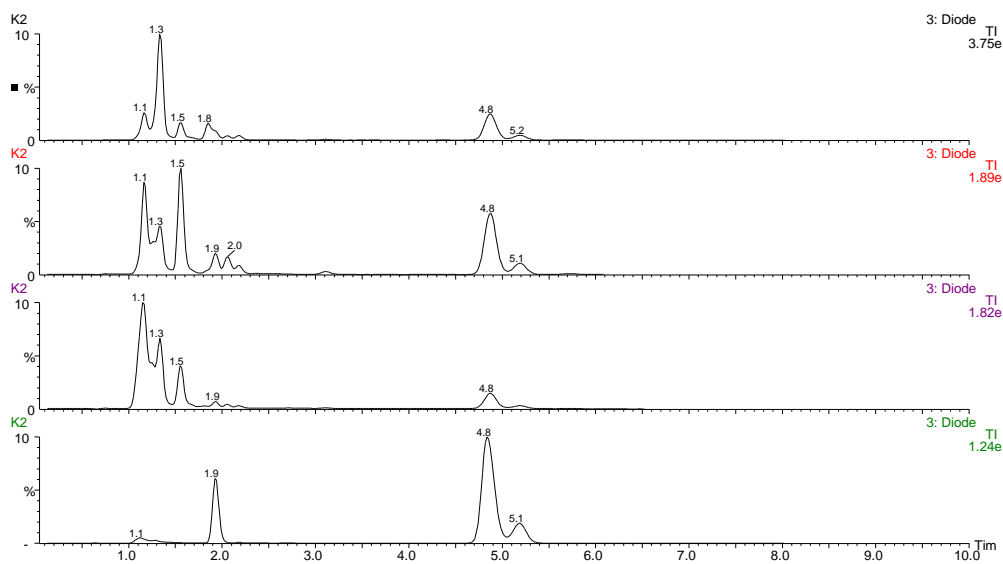


Figura. 2-54.- Cromatograma que permite la identificación de las sustancias entre ellas el diperoxido (**5**). y el triperóxido (**6**)

El método analítico utilizado para la cuantificación de los reactivos obtenidos en cada experiencia es un HPLC con detectores de UV y RI.

Se utiliza una columna RP C-18 con una mezcla de acetonitrilo y agua, en proporciones de 70:30 como fase móvil a un caudal de 1 mL/min a 30°C.

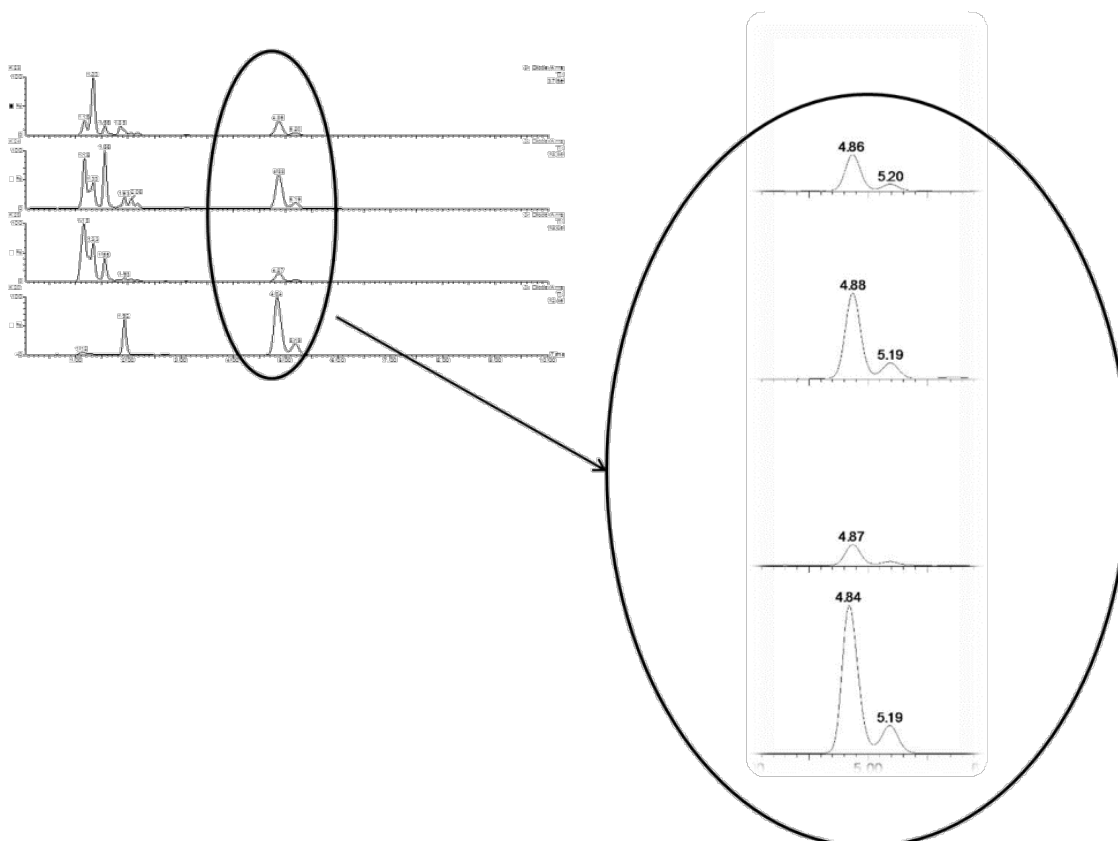


Figura. 2-55.- Doble pico de triperóxido de ciclohexanona (6) en registros a diferentes condiciones de trabajo.

En todos los cromatogramas realizados usando acetonitrilo-agua como eluyente, el pico correspondiente al triperóxido aparece desdoblado. Concretamente, en mezclas con el 5% de agua en acetonitrilo, aparecen dos picos parcialmente solapados con una proporción aproximada de 3/7. Sin embargo, cuando se utiliza acetonitrilo sin agua, aparece un único pico. Desafortunadamente, el acetonitrilo puro no es útil para analizar la mezcla

de reacción. Descartadas posibles isomerías en la molécula, la aparición de los dos picos parecería, pues, atribuible a la presencia de agua en el medio. (Figura. 2-59 y Figura. 2-60).

Los expertos en cromatografía consultados apuntan que el desdoblamiento del pico del triperóxido pudiera deberse a la parcial solubilización en el eluyente del decano en el que se encuentran disueltas las mezclas a analizar. Sin embargo, no se observa turbidez alguna al diluir las muestras en el eluyente.

La más que probable formación de puentes de hidrógeno entre la molécula del triperóxido y el agua presente en el medio podría inducir a que existieran al menos dos conformeros del triperóxido cuyos tiempos de retención fuesen distintos. Estudiar esta y otras hipótesis que permitan justificar el fenómeno observado sobrepasa los objetivos del presente trabajo (Figura. 2-59 y Figura. 2-60).

	UV (minutos)	RI (minutos)
ϵ -caprolactona (12)	1.41	1.27
Ciclohexanona(11)	-	1.75
Diperóxido (5)	4.79	4.96
Triperóxido (6) 1 ^r pico	25.78	25.95
Triperóxido(6) 2 ^o pico	29.72	29.89

Tabla 2-9.-Valores de tiempo de retención en HPLC que permite la identificación inicial de triperóxido (**6**) y el diperóxido (**5**) cuando se trabaja con fase móvil en proporción 70:30 ACN-agua con detectores RI (índice de refracción) y UV (ultravioleta) con $\lambda=210$ nm.

La temperatura de trabajo de la fase móvil es de 30°C, con un caudal de 1 mL·min⁻¹. Después de considerar este método como estándar, para calibrar el instrumento se analizan las sustancias de referencia disponibles

Las sustancias analizadas son ciclohexanona (**36**), caprolactona (**37**), diperoxido (**5**) y triperoxido (**6**). Los patrones se preparan diluyendo las sustancias en un intervalo de concentración del 0,1% al 1,0% en peso. Los tiempos de retención se muestran en la Tabla 2-9.

A partir del producto generado utilizando el método 1 de la Tabla 2-1 se realizan las rectas de calibrado del triperoxido (**6**), utilizando los detectores RI y UV conectados en serie. Para el diperoxido (**7**) se emplea el producto obtenido por el método 2, descontando la cantidad de (**6**) medida en cada muestra.

En la Tabla 2-9 se muestran los tiempos de retención para cada una de las especies implicadas en la reacción de descomposición de los peróxidos. La Figura. 2-61, Figura. 2-62 y la Figura. 2-63 muestran las rectas de calibración para dichas sustancias.

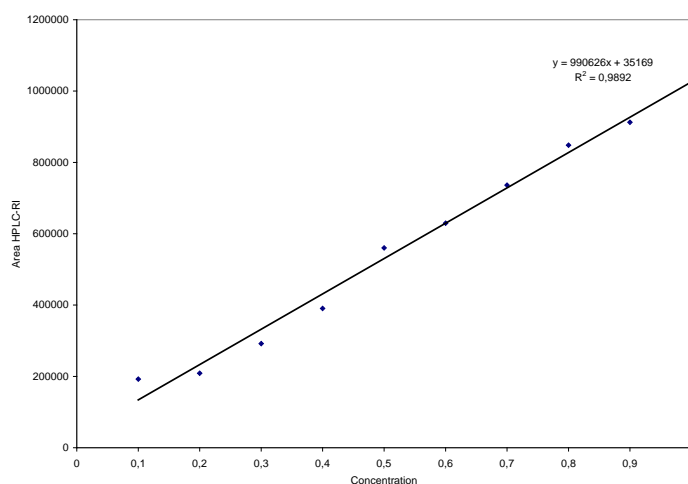


Figura. 2-56.- Relación entre el área bajo el pico de la curva de HPLC (para RI), y la concentración, que permite la cuantificación del diperoxido (**5**).

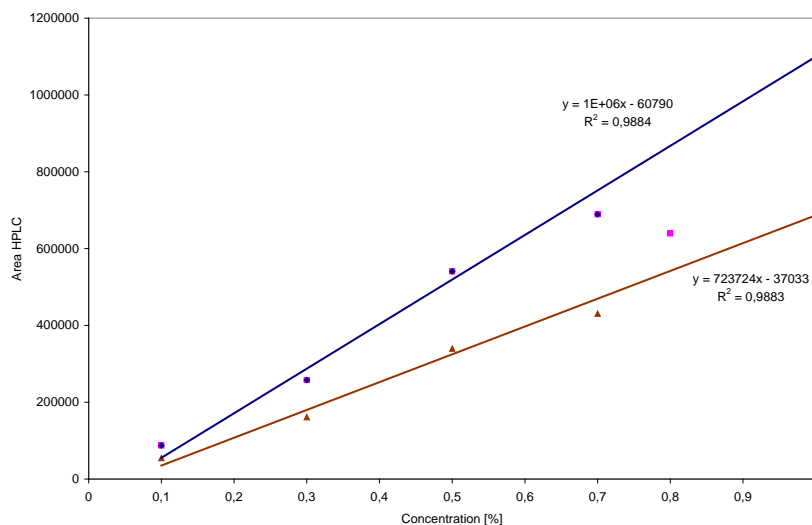


Figura. 2-57.- Relación entre el área del pico de la curva de HPLC y la concentración, que permite la cuantificación e identificación inicial de los reactivos del triperóxido (6), una para cada pico.

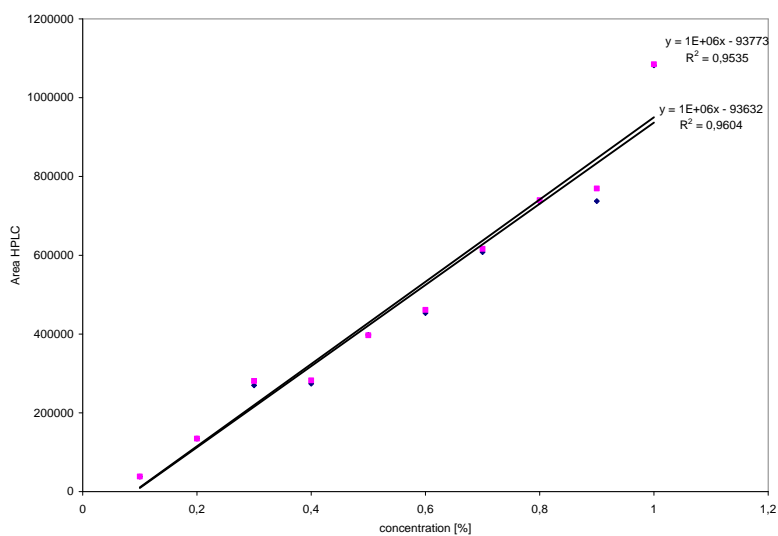


Figura. 2-58.- Relación entre el área bajo el pico de las curvas (RI y UV) de HPLC y la concentración, que permite la cuantificación e identificación inicial del diperóxido (5).

Una dificultad importante es la elección de la fase móvil de trabajo. El principal problema radica en la amplia gama de productos que pueden resultar de la descomposición térmica de los eróidos cíclicos. Además, es necesario que la fase móvil escogida reduzca el tiempo de registro, debido a la gran cantidad de muestras a analizar y que previsiblemente tienen una estabilidad limitada.

Como se puede observar en la Figura. 2-64 y en la Figura. 2-65, se obtiene una buena resolución para los productos implicados en la descomposición de los eróidos empleando una mezcla de acetonitrilo y agua 90:10 (v/v), pero la separación en sí no es buena ya que el pico de la lactona cíclica **42** aparece solapado con el del diperóxido (**5**) alrededor del minuto 2,5 si las cantidades son elevadas, cosa que hace considerar un cambio de método para así obtener una resolución mejor en los picos.

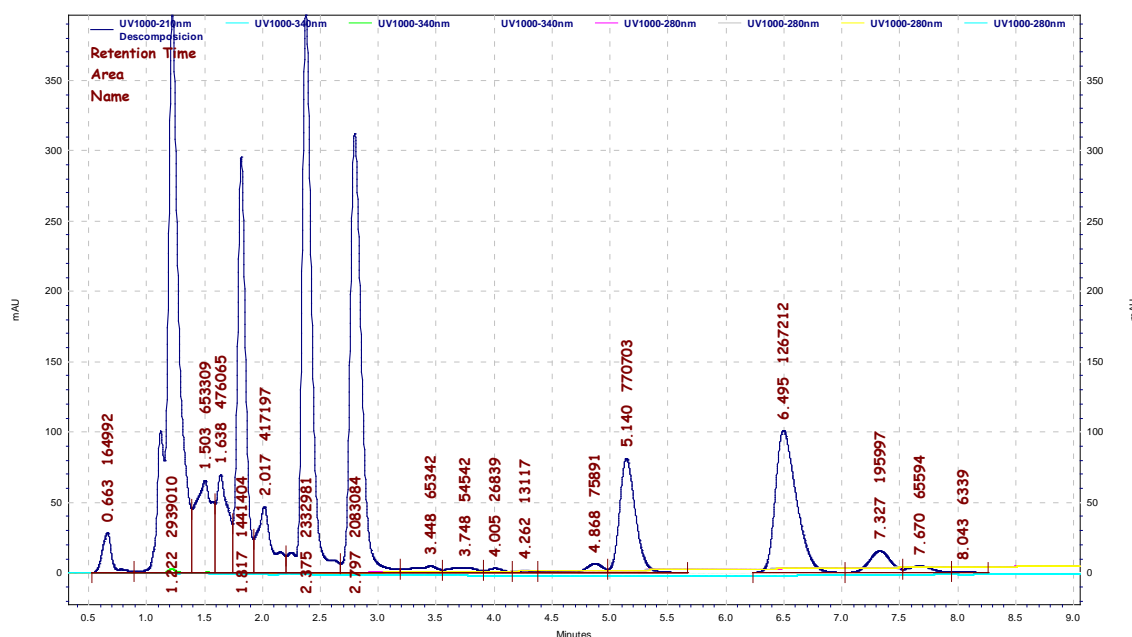


Figura. 2-59.- Registro HPLC - UV para la determinación del tiempo de retención de los patrones en la columna para una longitud de onda de 210nm, caudal 1ml/min fase móvil ACN:H₂O 90:10.

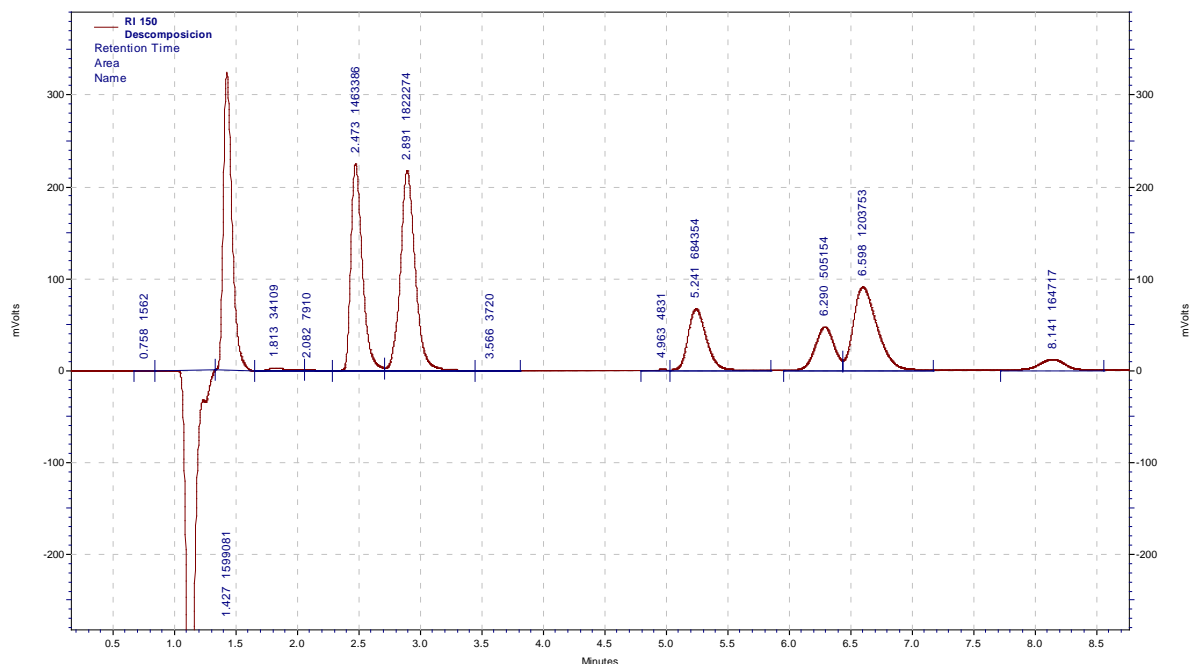


Figura. 2-60.- Registro HPLC - RI para la determinación del tiempo de retención de los patrones en la columna, caudal 1ml/min fase móvil ACN:H₂O 90:10.

Este problema se soluciona satisfactoriamente iniciando la elución – siempre según las necesidades del sistema de alimentación – 10 minutos con una mezcla de acetonitrilo y agua 70:30, que permite diferenciar entre el diperóxido (**5**) y la 11-undecanolida (**42**), y aplicando un cambio de eluyente a acetonitrilo puro durante 5 minutos, con 2 minutos intermedios para permitir un cambio de eluyente de forma gradual. La elución con acetonitrilo puro permite separar adecuadamente las macrolidas de mayor peso molecular (15-pentadecanolida (**38**), 16-hexadecanolida (**7**), ciclodecano (**40**), ciclopentadecano (**39**)) y el triperóxido (**6**),

Este método de HPLC consigue detectar todas las especies presentes en el medio de reacción en menos de 20 minutos, aunque con el inconveniente de que se pierde la información que brinda el detector de índice de refracción cuando se produce el cambio de eluyente, debido a que en la

cubeta de referencia sólo hay presente disolución inicial, que está formada por acetonitrilo y agua 70:30 (Figura. 2-66 y Figura. 2-67).

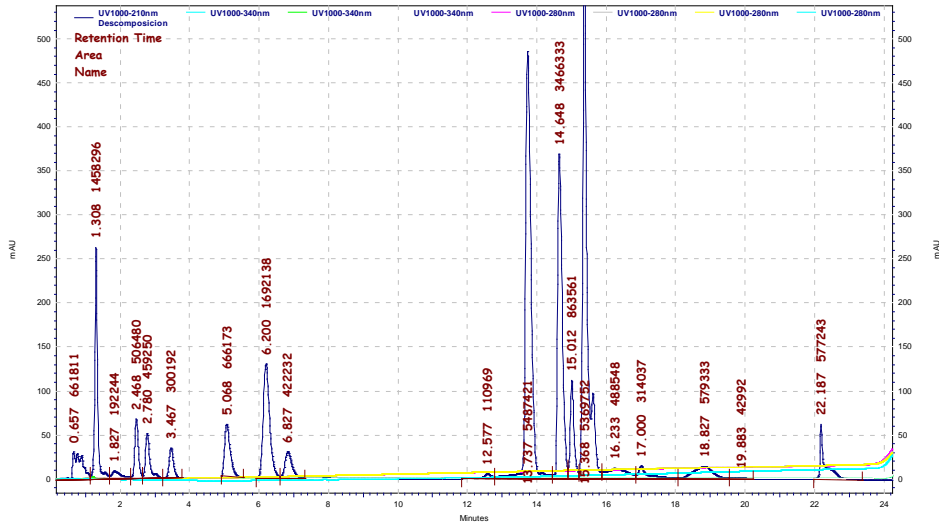


Figura. 2-61.- Registro HPLC en UV para la determinación del tiempo de retención de los patrones en la columna para una longitud de onda de 210nm, caudal 1ml/min fase móvil ACN:H₂O 70:30+100:0.

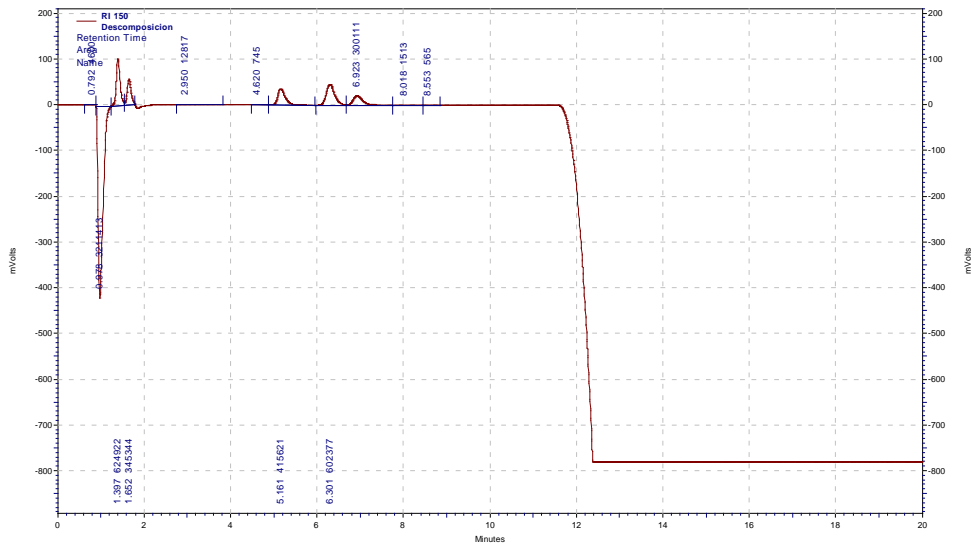


Figura. 2-62.- Registro HPLC en RI para la determinación del tiempo de retención de los patrones en la columna, caudal 1ml/min fase móvil ACN:H₂O 70:30+100:0.

Debido a que los porcentajes de triperóxido (**6**) predominan sobre los del diperóxido (**5**) y a que en los registros de DSC se observa que la temperatura de descomposición para el diperóxido es mayor, se opta por la identificación de los productos de descomposición utilizando como fase móvil el eluyente formado por la mezcla acetonitrilo-agua en proporción de 90:10, que permite realizar las identificaciones en un menor tiempo y la detección de las especies presentes en el crudo de reacción. Para reacciones llevadas a cabo a temperaturas mayores a la de inicio de descomposición del diperóxido (**6**) se usa la fase móvil 70:30 en acetonitrilo-agua para cuantificar la 11-undecanolida (**42**), correspondiente a la descomposición de **5**.

En el estudio por DSC también se incluyen todos aquellos posibles productos de reacción y se analizan siguiendo un programa dinámico de temperaturas.

De estas diez sustancias se seleccionan las que tienen más probabilidad de encontrarse en el crudo de reacción y se estudia su comportamiento térmico en DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido). Este estudio se realiza con un programa de temperaturas de 30 a 400°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min en crisol de aluminio con tapa perforada y atmósfera de nitrógeno.

Los registros obtenidos muestran:

- 16-hexadecanolida (**7**) (anexo 1 registro 1.1.): no presenta ningún fenómeno exotérmico / endotérmico, esto quiere decir que es un producto muy estable, el primer fenómeno tiene lugar alrededor de los 330°C. Por lo tanto, se concluye que es un producto estable en un amplio margen de temperaturas.

- Ciclododecano (**40**) (anexo 1 registro 1.2.): presenta un fenómeno endotérmico, a partir de 200°C, probablemente debido a la evaporación, lo que limita el margen de trabajo a 200°C.
- 6-hexanolida (**37**) (anexo 1 registro 1.3.): se observa un comportamiento análogo al ciclododecano, pero en un margen más amplio de temperaturas, el fenómeno aparece una vez alcanzados los 240°C.
- 15-pentadecanolida (**38**) (anexo 1 registro 1.4.): presenta dos picos, uno endotérmico inicial, con una temperatura de inicio alrededor de 36°C, que es la fusión del sólido, y un segundo pico exotérmico, alrededor de los 340°C. Por ello, se puede decir que esta macrolida es estable en un amplio margen de temperaturas.
- 11-undecanolida (**42**) (anexo 1 registro 1.5.): se observa un comportamiento análogo al ciclododecano, pero en un margen más amplio de temperaturas, el fenómeno aparece una vez alcanzados los 260°C.
- 12-dodecanolida (**41**) (anexo 1 registro 1.6.): Se observa un comportamiento análogo al ciclododecano, pero en un margen más amplio de temperaturas, el fenómeno aparece una vez alcanzados los 280°C.

Los registros del anexo 1, (1.10 y 1.11) se realizan en atmósfera de nitrógeno y no muestran ningún pico exotérmico como en los registros anteriores, esto confirma que la transformación observada en atmósfera de aire es una oxidación.

La 16-hexadecanolida (Figura. 2-68) no presenta fenómenos exotérmicos. Se trata, pues, de un producto muy estable en un amplio margen de temperaturas. A partir de los 330°C tiene lugar el primer fenómeno térmico asociado a la evaporación de la muestra. El punto de ebullición normal tabulado es de 351,1°C.

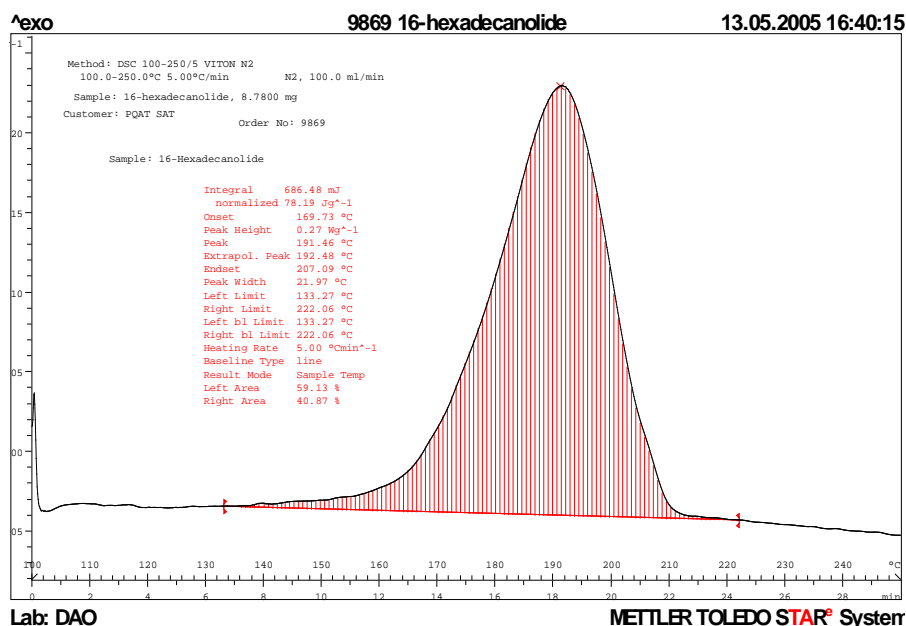


Figura. 2-63 .- Registro de DSC dinámico de 16-Hexadecanolida (7), método 100-250°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno, caudal 80ml/min, en crisol de acero inoxidable de media presión.

Con el fin de evitar la evaporación, se estudia el comportamiento de la 16-hexadecanolida (7) en crisol de acero inoxidable cerrado en atmósfera de aire. El programa de temperaturas es un calentamiento desde 30 hasta 300°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. El registro obtenido (Figura. 2-69) presenta un pico exotérmico en la zona de 120 a 180°C.

Este pico se debe muy probablemente a la oxidación del producto por el oxígeno del aire contenido en el espacio de cabeza del crisol. Para confirmarlo, se realiza la misma experiencia cerrando el crisol en atmósfera de nitrógeno. Para poder realizar esta acción es necesario utilizar el aparato

diseñado por Cardillo (1991) (Figura. 2-70), el cual permite poner la muestra dentro del crisol de acero inoxidable y establecer posteriormente una corriente de gas inerte, en este caso nitrógeno, se arrastra el oxígeno presente en el interior del mismo y, así, al cerrarlo queda la muestra libre de oxígeno, lo que permite hacer el estudio en atmósfera inerte. El nuevo registro no presenta fenómenos térmicos apreciables. (Figura. 2-69), confirmándose que el pico de la Figura 2-68 correspondía peróxidos a una oxidación.

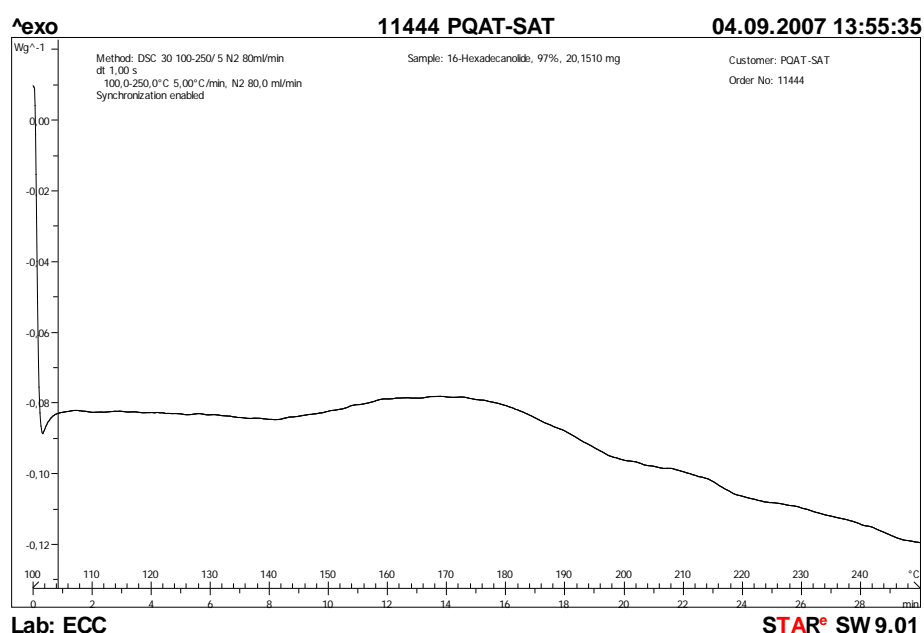


Figura. 2-64 .- Registro de DSC dinámico de 16-hexadecanolida (7), método 100-250°C con velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno, con un caudal de 80ml/min, en crisol de acero inoxidable de media presión.



Figura. 2-65 .- Aparato para cerrar crisoles en atmosfera controlada (Cardilo, *et al.* 1991).

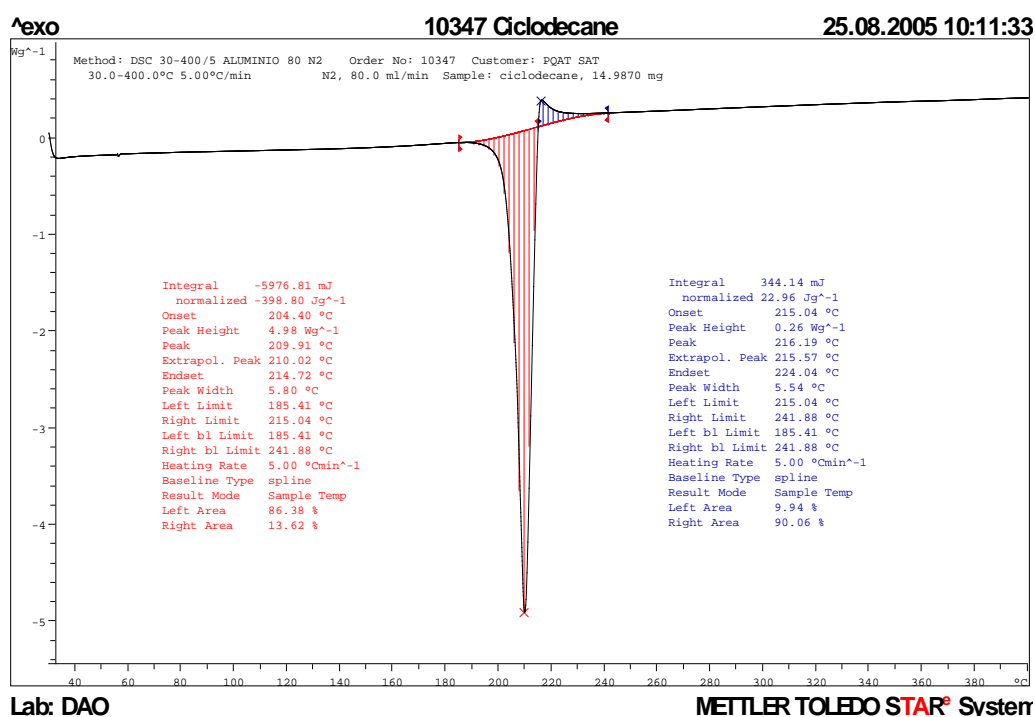


Figura. 2-66 .- Registro de DSC dinámico de Ciclododecano (16), método 30-400°C rampa de temperaturas de 5°C / min en atmósfera de nitrógeno, caudal 80ml / min, en crisol de aluminio.

Como era de esperar, para el ciclododecano (40) (Figura. 2-71) se observa un único fenómeno endotérmico a partir de los 200°C correspondiente a la

evaporación previa a la ebullición del propio producto (243°C). Precisamente esta temperatura marcará el límite de trabajo para la reacción de descomposición.

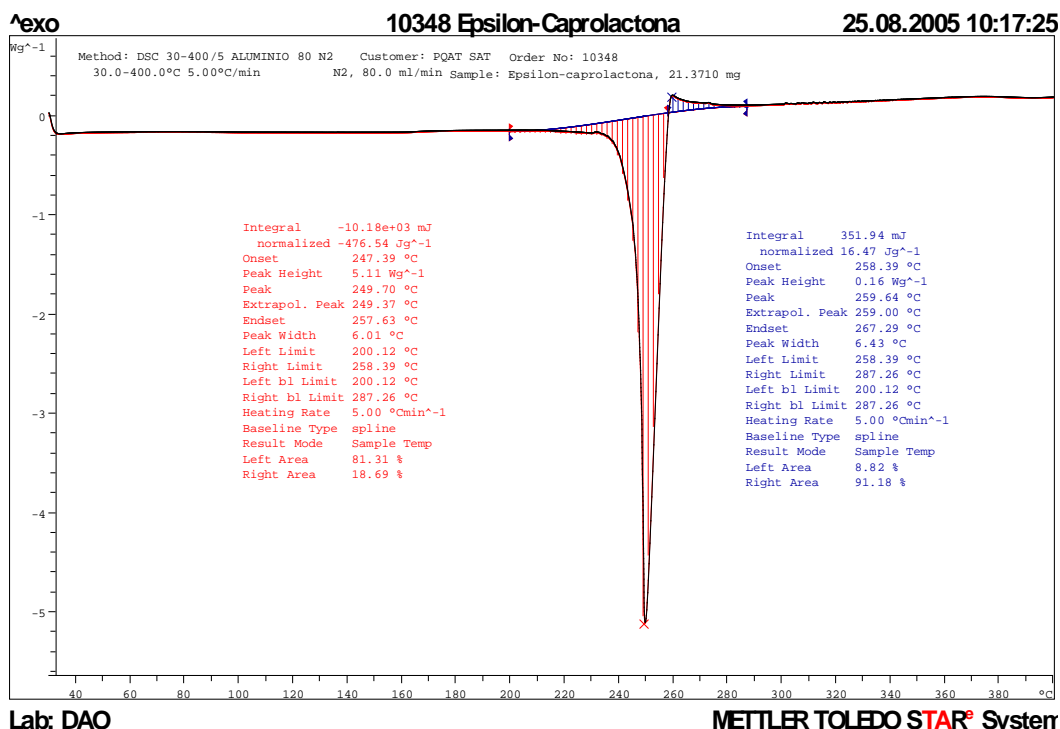


Figura. 2-67.- Registro de DSC dinámico de 6-hexanolida, método 30-400°C rampa de temperaturas de 5°C / min en atmósfera de nitrógeno, caudal 80ml / min, en crisol de aluminio.

La 6-hexanolida o ε-caprolactona (**37**) (Figura. 2-72, punto de ebullición 253°C), la 11-undecanolida (**42**) (Figura. 2-73.; punto de ebullición 124-126°C a 17 mbar) y la 12-dodecanolida (**41**) (Figura. 2-74.; punto de ebullición 150-151°C a 31 mbar) muestran un comportamiento análogo a los dos productos anteriores, iniciando la evaporación a los 240°C, a los 260°C y a los 280°C, respectivamente.

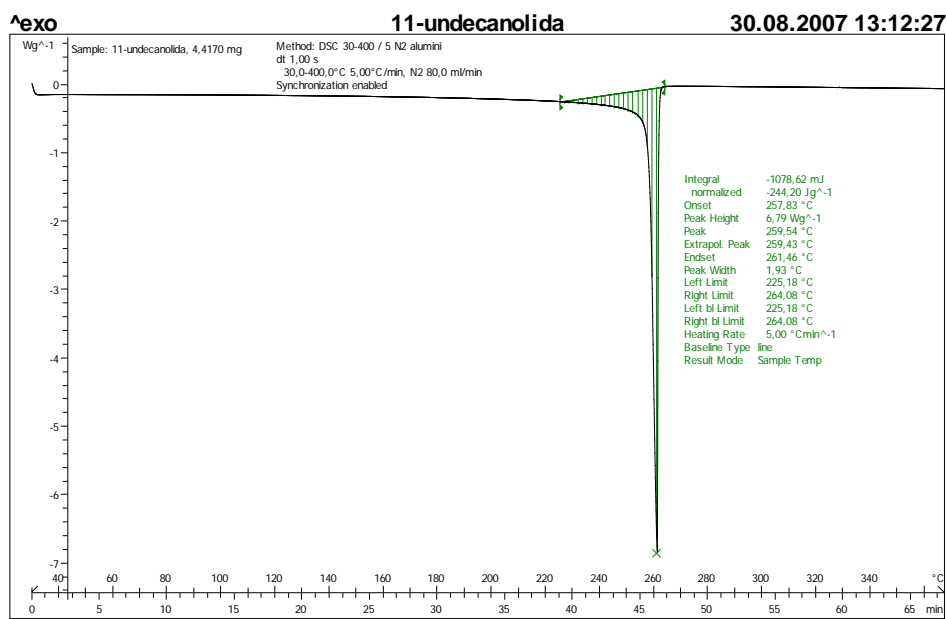


Figura. 2-68.- Registro de DSC dinámico de 11-undecanolida, método 30-400°C
rampa de temperaturas de 5°C / min en atmósfera de nitrógeno, caudal 80ml /
min, en crisol de aluminio.

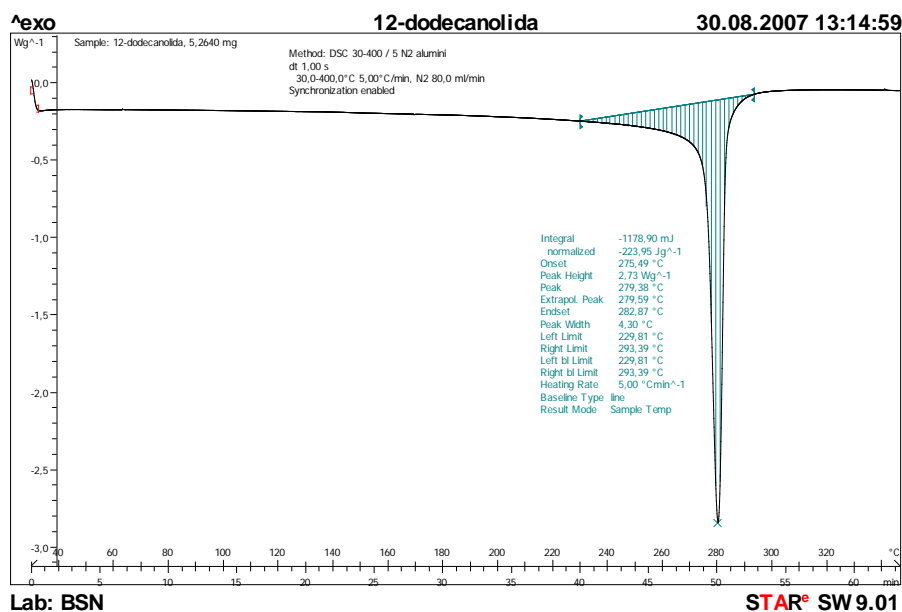


Figura. 2-69.- Registro de DSC dinámico de 12-dodecanolida, método 30-400°C
rampa de temperaturas de 5°C / min en atmósfera de nitrógeno, caudal 80ml /
min, en crisol de aluminio.

La 15-pentadecanolida (**38**) (Figura. 2-75) presenta dos picos endotérmicos. El primero corresponde a la fusión del sólido a 36°C (valor tabulado: 32-38°C). El segundo es un pico también endotérmico que aparece alrededor de los 340°C. Podría tratarse de una reacción de descomposición, pero su inicio está muy por encima de la temperatura máxima prevista para la reacción de descomposición de los peróxidos. El punto de ebullición tabulado es de 137°C a 3 mbar.

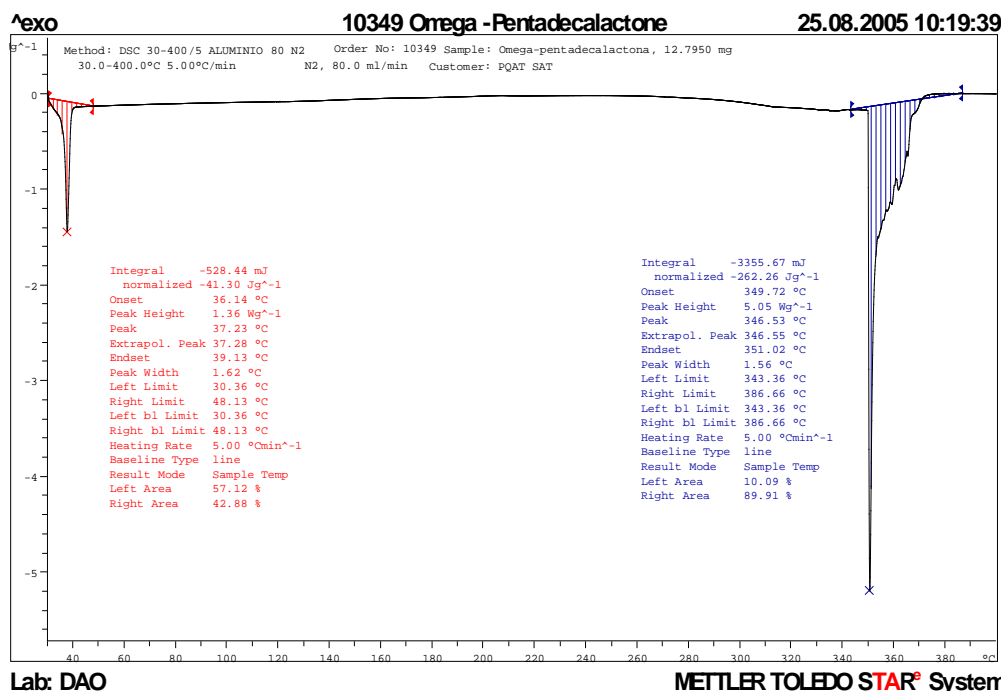


Figura. 2-70.- Registro de DSC dinámico de 15-pentadecanolida, método 30-400°C rampa de temperaturas de 5°C / min en atmósfera de nitrógeno, caudal 80ml / min, en crisol aluminio

2.10. Influencia del disolvente en el desarrollo de la reacción de descomposición del diperóxido (5) y del triperóxido (6) de ciclohexanona.

Según se ha presentado en apartados anteriores de este trabajo, se dispone de dos disolventes propuestos a utilizar, el decano y el dodecano. Ambos presentan características muy similares, son apolares y permiten la extracción de los peróxidos del crudo de reacción, cosa que favorece el rendimiento de la reacción, ya que disminuye el número de pasos para llegar a los reactivos de descomposición (diperóxido (5) y triperóxido (6)).

Se realiza un estudio previo sobre los posibles disolventes a utilizar en la reacción de descomposición, en el cual se evalúan diferentes tipos de disolventes. Concretamente: heptano, octano, decano y dodecano, como disolventes alifáticos, tolueno y xileno, como disolventes aromáticos y un disolvente polar mucho más polar, como el dimetilsulfóxido.

Al estudiar los diferentes casos se encuentra que en el caso del heptano y del octano era imposible lograr la descomposición, debido a sus temperaturas de ebullición. En el primer caso, el heptano se vaporiza a 98°C y no se forman macrolactonas. El decano y el dodecano dan resultados positivos.

El punto de ebullición del tolueno es todavía demasiado bajo como para que se dé la descomposición de los peróxidos.

El xileno no da tampoco resultados positivos por debajo de su punto de ebullición. A partir de los 130°C se observa la descomposición de los peróxidos y la formación de diversos compuestos orgánicos, de los cuales ninguno se corresponde con los productos de interés. Se cree que es debido a que para la reacción que ocurre por vía radicalaria, un medio polar

no favorece la ciclación debido a que estabiliza o capta los radicales libres que se forman y evita que éstos se unan para formar las macrolactonas cíclicas. En HPLC, en las zonas donde deberían aparecer los picos de los productos deseados no aparece ningún pico en el detector de UV (220 nm) y sólo algunas señales no identificadas en el de índice de refracción. Muy probablemente, las posiciones bencílicas del xileno participen en los procesos radicalarios que se desencadenan en la descomposición de los peróxidos, impidiendo la formación de los productos deseados y conduciendo a otras sustancias que están fuera del interés del presente trabajo. Por ello, también se descarta este disolvente.

El dimetilsulfóxido (DMSO) conduce a resultados similares a los anteriores, más teniendo en cuenta de que se trata de una sustancia fácilmente oxidable. Se descarta su uso.

El trabajo con decano y dodecano se realiza partiendo de experiencias realizadas a 120, 130, 140°C, 170°C, 180°C y a reflujo de decano. A 120°C no se observa ningún cambio en el cromatograma del crudo, lo que está de acuerdo con los resultados de DSC. A 130°C, la descomposición de los peróxidos es muy lenta y no conduce a los productos deseados. A 140°C, se observa claramente la descomposición de los peróxidos, pero la reacción que predomina es la de formación de ciclohexanona y tan sólo aparecen pequeñas cantidades de lactonas de pequeño tamaño.

A partir de los 160°C, la reacción de descomposición avanza en la dirección deseada, obteniéndose los productos macrocíclicos deseados. El decano a ebullición (174°C *circa*) o el dodecano a 170 o a 180°C conducen a resultados satisfactorios, con una generación de los productos deseados máxima alrededor de los 60 minutos.

Se eligen, pues estos dos disolventes para su uso en la reacción de descomposición. Para facilitar el análisis por HPLC, se empleará decano siempre que sea posible, ya que su pico no se solapa ni con los de los reactivos ni con los de los productos.

2.11. Reacción de descomposición de los peróxidos.

Se lleva a cabo un análisis factorial sobre las diferentes condiciones de reacción. Para simplificar la composición de los crudos e intentar maximizar la formación de la 16-hexadecanolida, se emplea únicamente triperóxido (6). Los factores que se consideran importantes son: temperatura de descomposición, tiempo de reacción y concentración de triperóxido (6). El tiempo se estudia por separado en cada experiencia. La respuesta es el porcentaje de macrolactonas presentes en el medio (variable dependiente). Cada factor se estudia a diferentes niveles:

Factor "A" Temperatura de descomposición. El estudio de DSC sobre los reactivos proporciona el margen aproximado de temperaturas de trabajo. El margen de temperaturas estudiado es entre los 135°C y los 185°C a 5 niveles diferentes.

Factor "B" Concentración de reactivo. Avilés (2004) realizó un estudio de seguridad en el cual recomienda que no se debe superar el 10% en peso de reactivo en disolución. Además, en otros estudios previos se pudo observar que al trabajar en condiciones diluidas el rendimiento de la reacción se ve favorecido, por lo que se decide trabajar al 2%, al 4% y al 6% en peso.

Se trabaja con decano o con dodecano como disolvente, según la temperatura a la que se lleven a cabo los experimentos, usando decano siempre que sea posible para simplificar el análisis por HPLC.

La información obtenida de los apartados anteriores permite establecer y reducir la zona de estudio. Las condiciones bajo las que se llevará a cabo la reacción de descomposición se resumen en la Tabla 2-10:

Temperatura descomposición	135-145-165-175-185	°C
Concentración inicial TCHTP	2-4-6	% p/p

Tabla 2-10.- Resumen condiciones experimentación.

Seguidamente, se presentan los gráficos de evolución de la concentración de triperóxido (6)¹ en función del tiempo. Como es de esperar, a mayor tiempo de reacción mayor conversión del triperóxido (6). Los resultados con valores mayores del 100% son un artefacto del método de análisis, que presenta problemas de solubilidad en la etapa de preparación de muestras.

Se observa (Figura. 2-76) que a 135°C la conversión de reactivos es baja, debido a que la velocidad de reacción de descomposición es apenas inexistente, lo que confirma lo observado en los registros de DSC para el triperóxido (6).

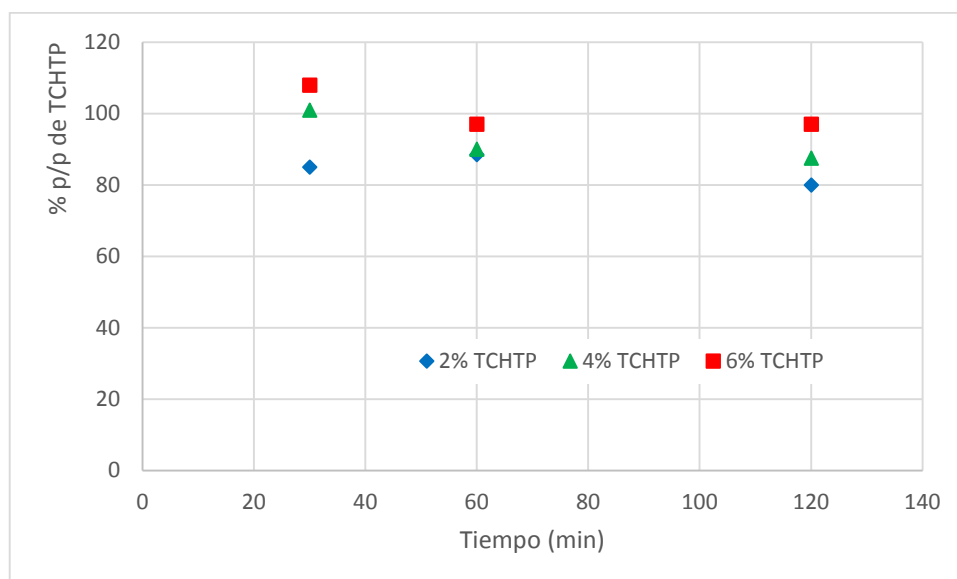


Figura. 2-71.- Evolución de la concentración del triperóxido (6) respecto al contenido inicial a T=135°C.

¹ Indicado como TCHTP – tricohexilidetriperóxido - en los gráficos.

A partir de los 145°C se observa una lenta evolución de los productos de partida (Figura. 2-77). A partir de los 155°C (Figura. 2-78), las conversiones se vuelven sensiblemente más altas, aunque no es hasta los 175°C (Figura. 2-80) que se observa conversión total en menos de dos horas.

Los gráficos también corroboran las cinéticas obtenidas por el método NPK de análisis cinético. Por ejemplo, para el triperóxido (6) a 175°C, determina que para tiempos inferiores a 30 minutos, la conversión del peróxido en sus productos de descomposición es superior al 90%. Los registros de HPLC muestran que la concentración de triperóxido (6) en el crudo de reacción es inferior al 10%.

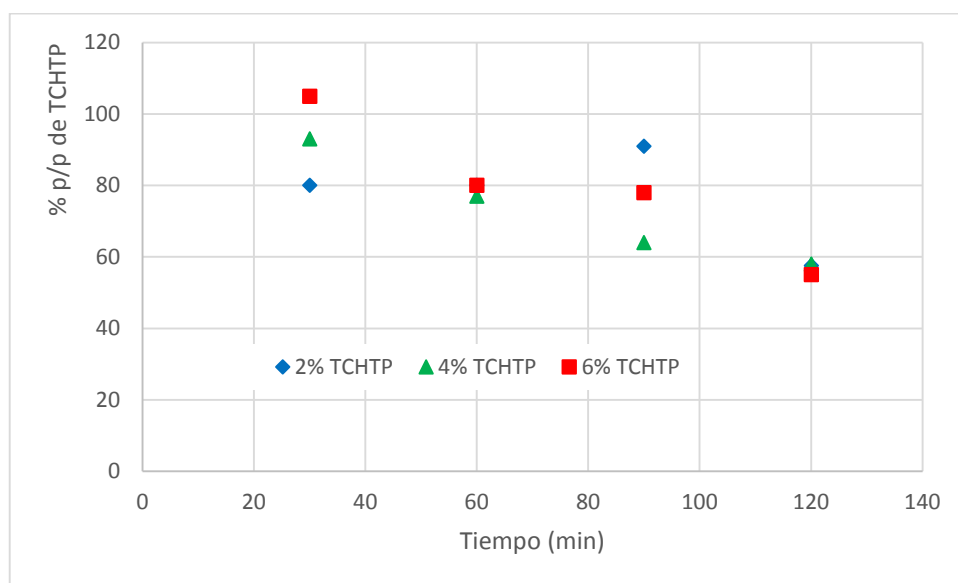


Figura. 2-72.- Evolución de la concentración del triperóxido (6) respecto al contenido inicial a T=145°C.

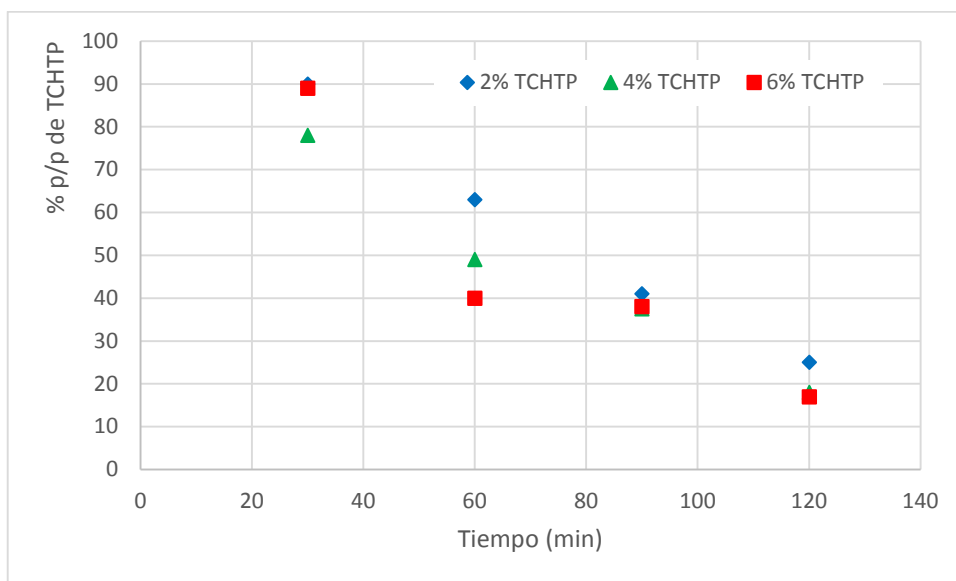


Figura. 2-73.- Evolución de la concentración del triperóxido (6) respecto al contenido inicial a T=155°C.

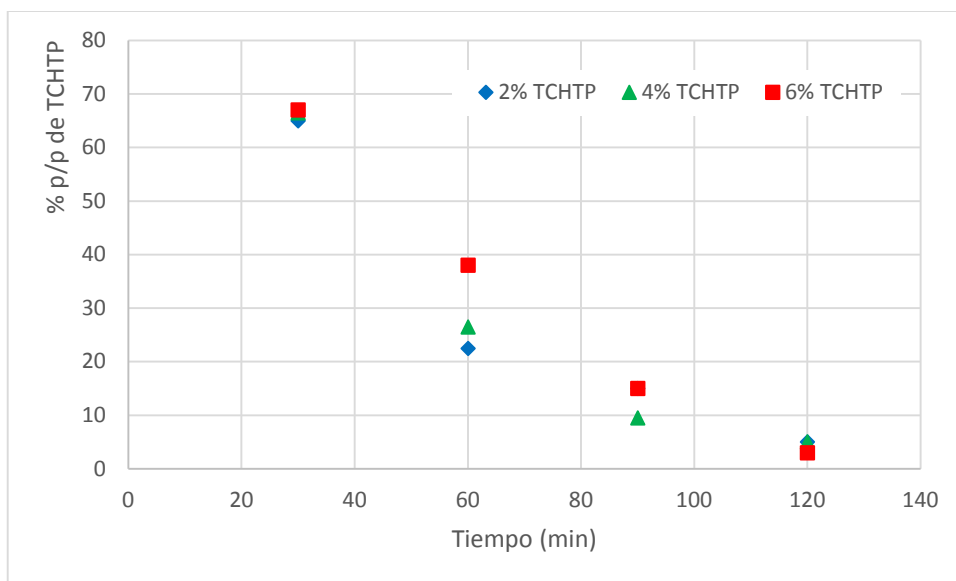


Figura. 2-74.- Evolución de la concentración del triperóxido (6) respecto al contenido inicial a T=165°C.

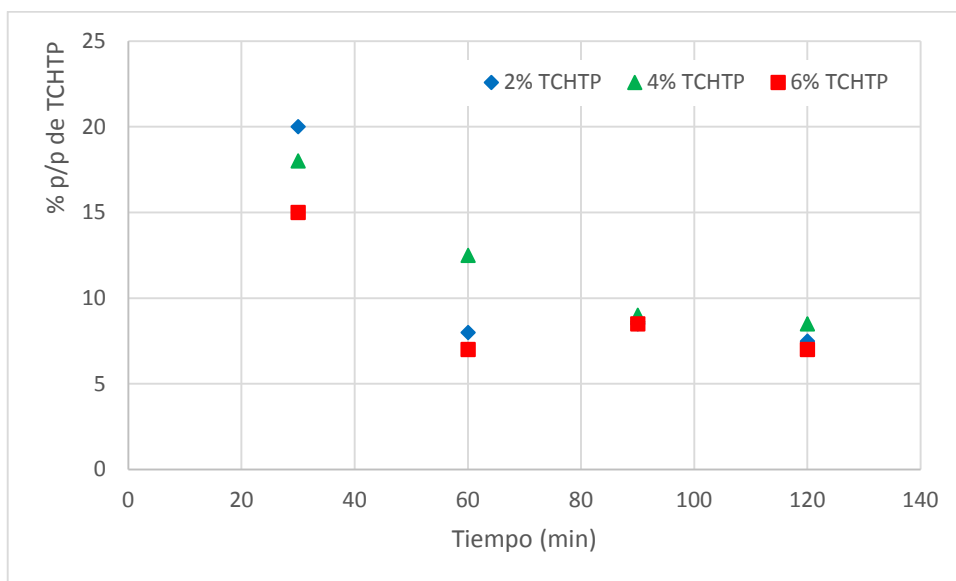


Figura. 2-75.- Evolución de la concentración del triperóxido (6) respecto al contenido inicial a T=175°C.

Desde la Figura. 2-81 hasta la Figura. 2-83 se representan los resultados de los experimentos en función de la temperatura. Es fácil observar en ellos que para temperaturas altas, tras media hora de reacción ya ha tenido lugar una buena parte de la reacción.

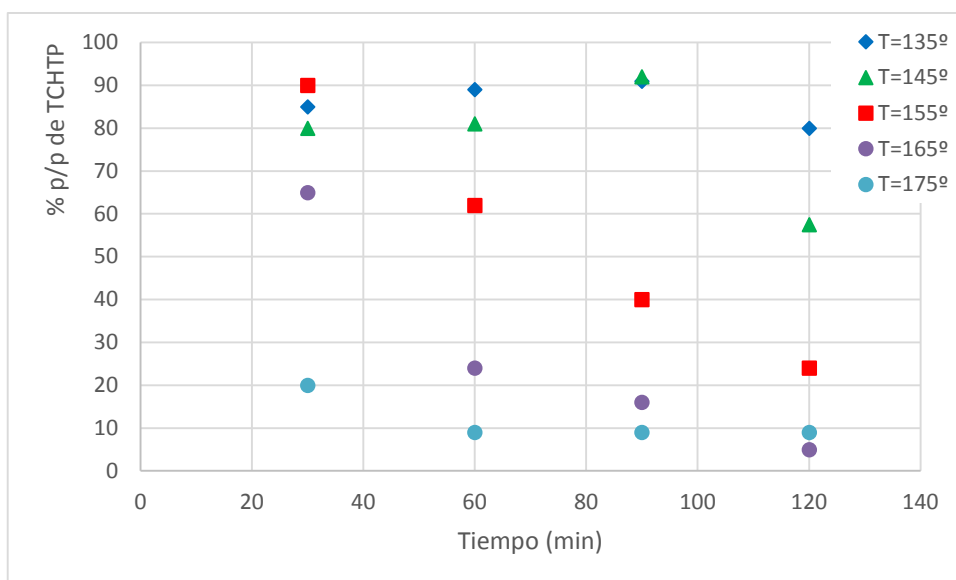


Figura. 2-76.- Evolución de la concentración de triperóxido (6) para C_{in} 2%.

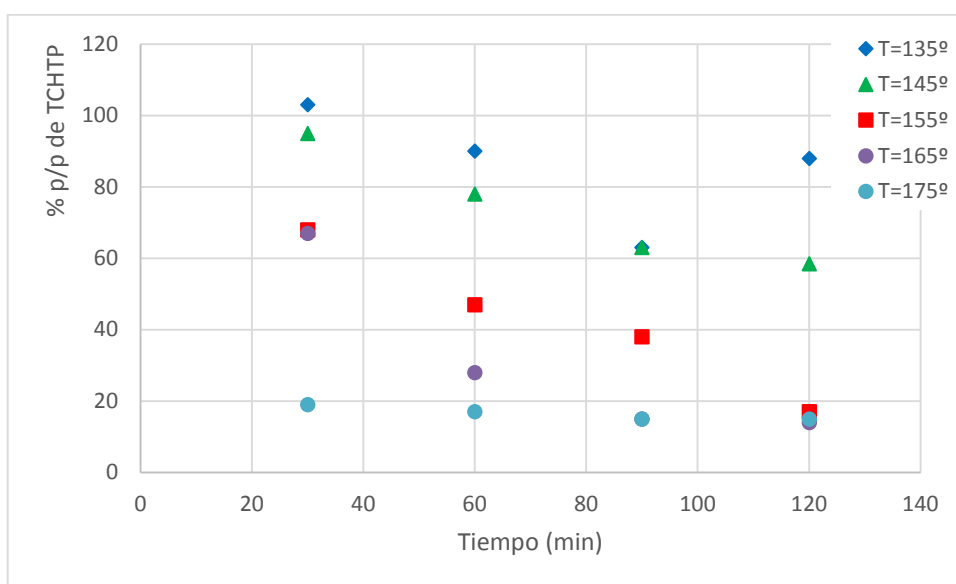


Figura. 2-77.- Evolución de la concentración de triperóxido (6) para C_{in} 4%.

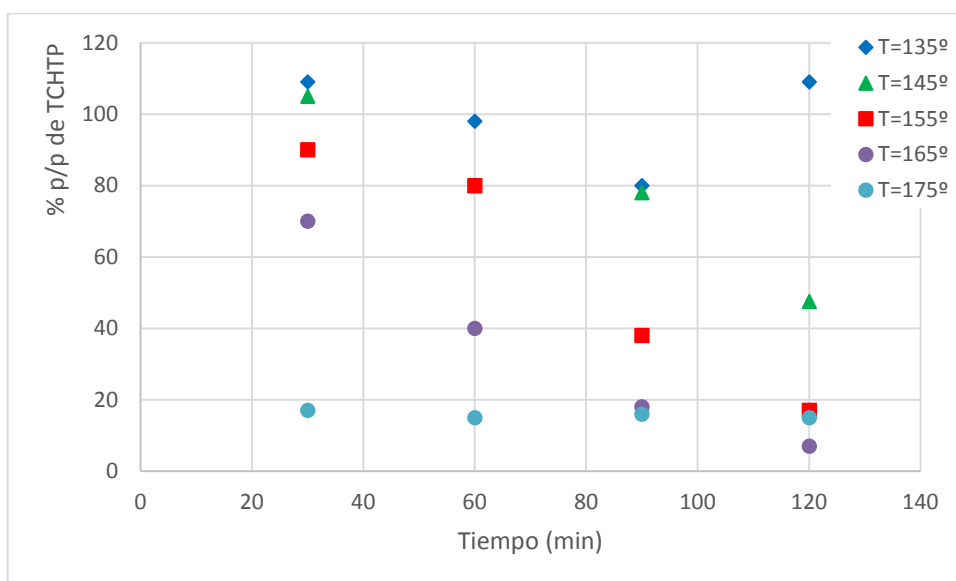


Figura. 2-78.- Evolución de la concentración de triperóxido (6) para C_{in} 6%.

a) Formación de 6-hexanolida (ϵ - Caprolactona) (37)

Se suele admitir que la descomposición de los peróxidos tiene lugar a través de mecanismos radicalarios. Si se diese el caso de que uno, dos o tres radicales formados se reordenasen para formar moléculas más estables, se explicaría la obtención de 6-hexanolida (12).

Dado que esta opción parece posible, es de esperar que a más temperatura y más concentración se produzca mayor cantidad de 6-hexanolida (**12**), ya que se romperán más enlaces simultáneamente y serán más probables los encuentros entre radicales libres.

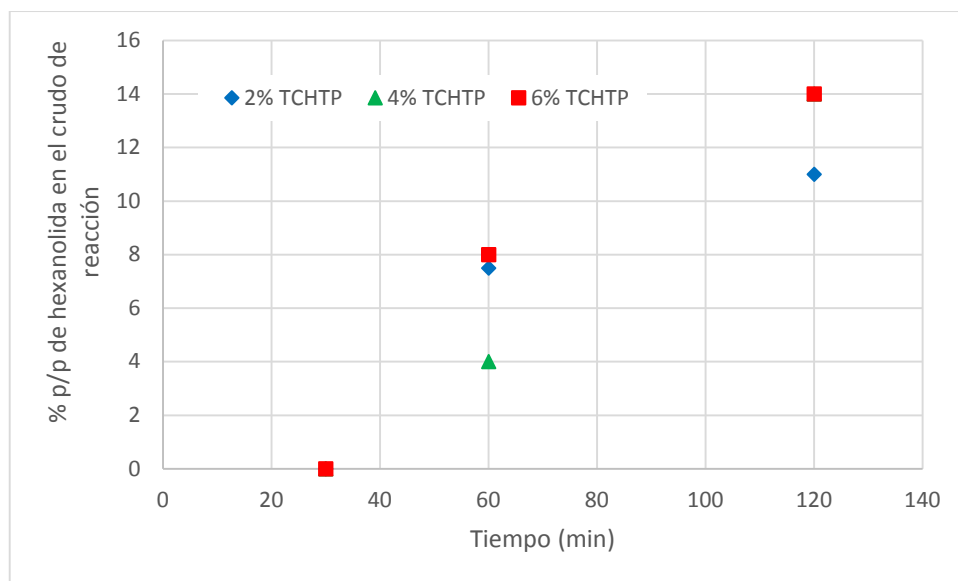


Figura. 2-79.- Evolución de la concentración de 6-hexanolida a T=135°C.

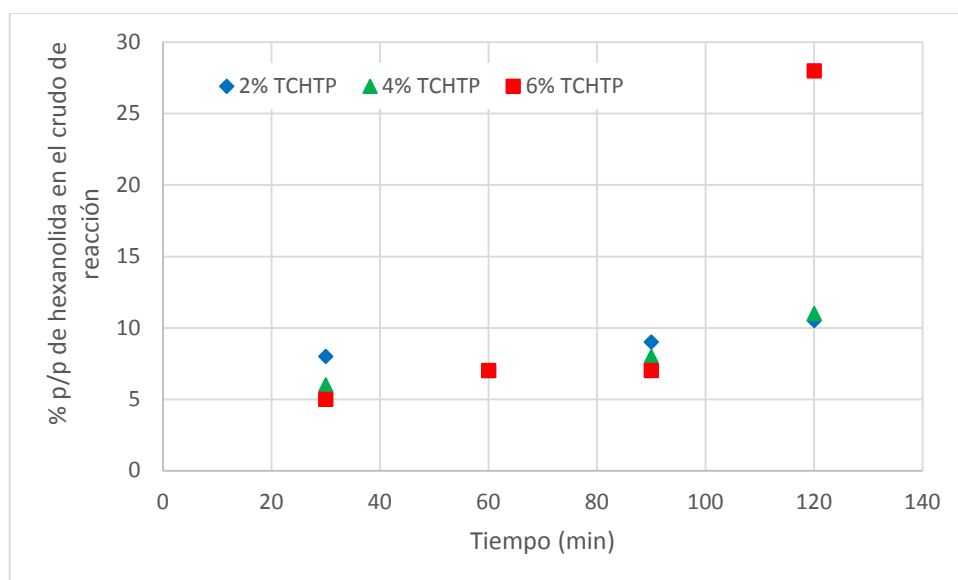


Figura. 2-80.- Evolución de la concentración de 6-hexanolida a T=145°C.

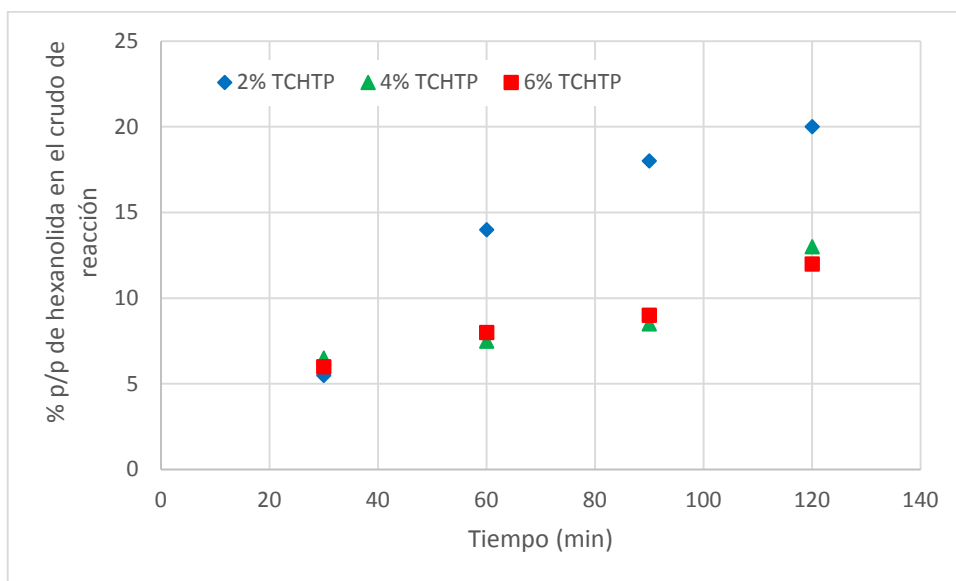


Figura. 2-81.- Evolución de la concentración de 6-hexanolida a T=155°C.

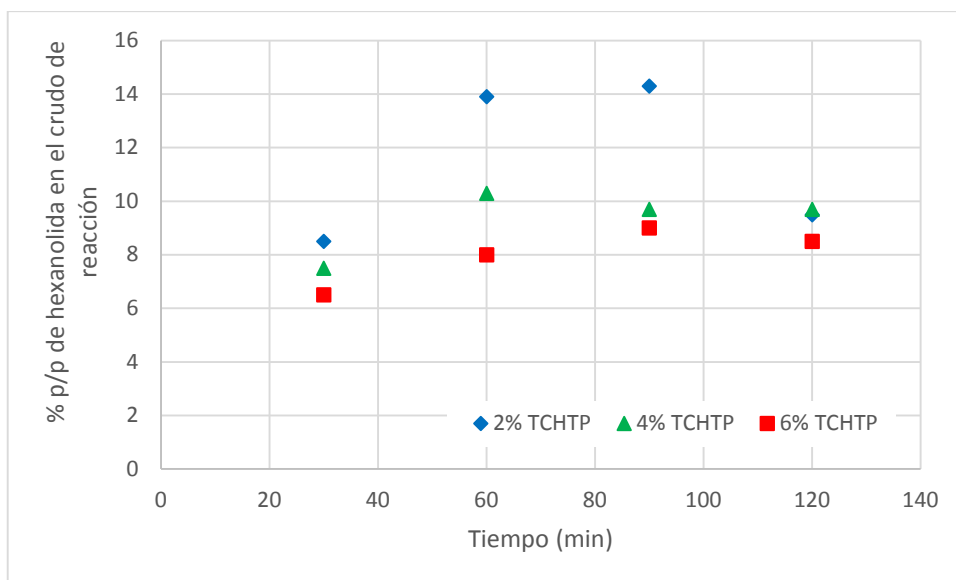


Figura. 2-82.- Evolución de la concentración de 6-hexanolida a T=165°C.

Se observa en la Figura. 2-87 que a partir de los 60 minutos la concentración de 6-hexanolida (4) se mantiene prácticamente constante a lo largo del tiempo.

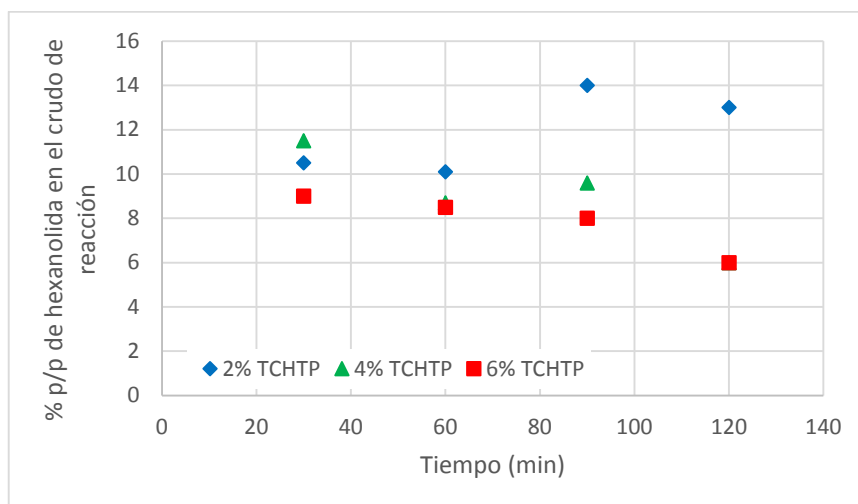


Figura. 2-83.- Evolución de la concentración de 6-hexanolida a T=175°C.

Se observa que entre 155°C y 165°C (Figura. 2-86 y Figura. 2-85) se obtiene el máximo de concentración del producto en el crudo, alrededor del 15-20%. No se confirma la influencia negativa de la concentración de peróxido en el crudo inicial, ya que se observa un valor de concentración de 16-hexadecanolida tanto más elevado cuanto más diluida está la muestra inicial.

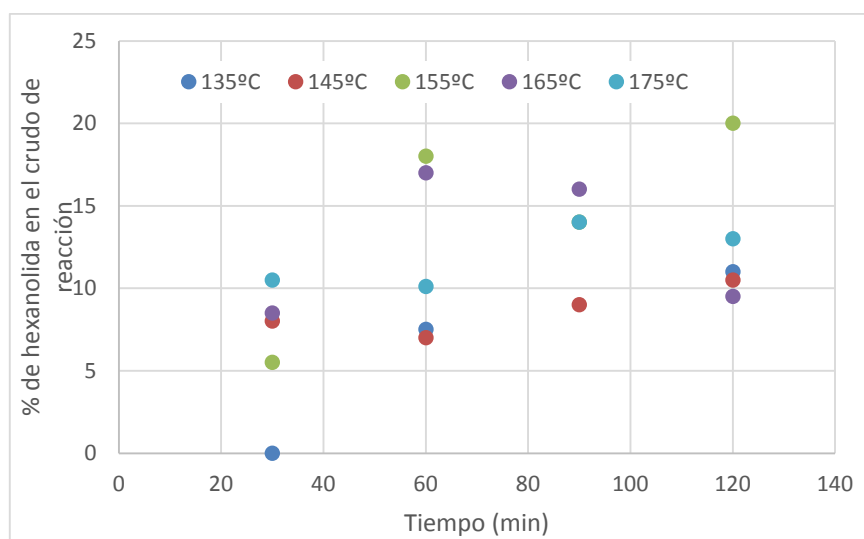


Figura. 2-89.- Evolución de la de 6-hexanolida en el crudo de reacción para una concentración inicial (C_{in}) triperóxido (6) 2%.

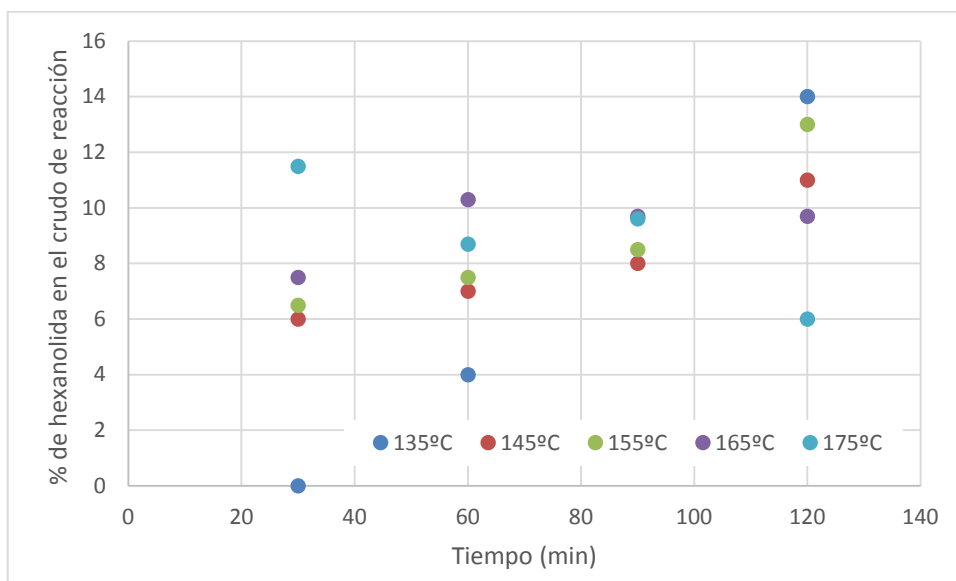


Figura. 2-90.- Evolución de la de 6-hexanolida en el crudo de reacción para una concentración inicial (C_{in}) triperóxido (6) 4%.

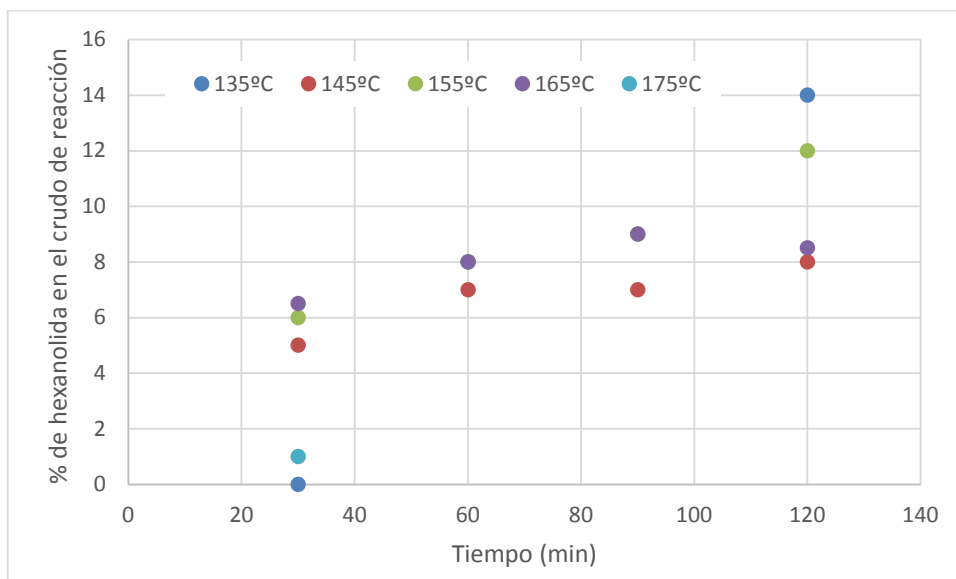


Figura. 2-91.- Evolución de la de 6-hexanolida en el crudo de reacción para una concentración inicial (C_{in}) triperóxido (6) 6%.

En los gráficos anteriores (Figura 2-89, Figura. 2-90 y Figura 2-91) se muestra la formación de la 6-hexanolida (**37**) a diferentes temperaturas. Se observa que la formación de la lactona **37** se ve favorecida por el aumento del tiempo y de la temperatura de reacción. Alcanza el máximo de concentración a los 120 min y 175°C para un 2% (p/p) de concentración inicial de peróxido.

Los resultados de la reacción a 185°C no se presentan, ya que se da la formación de una gran cantidad de moléculas pequeñas y polares que reducen la conversión en los productos de interés, por lo que no son condiciones que puedan resultar industrialmente atractivas.

Por lo tanto, para la 6-hexanolida (**37**) se concluye que su formación tiene un máximo de temperatura alrededor de los 155°C a los 120 minutos y 175°C a los 30 minutos para una concentración de peróxido inicial del 2% (p/p).

b) 16-Hexadecanolida (7)

Se presentan a continuación los resultados obtenidos para la formación de la 16-hexadecanolida.

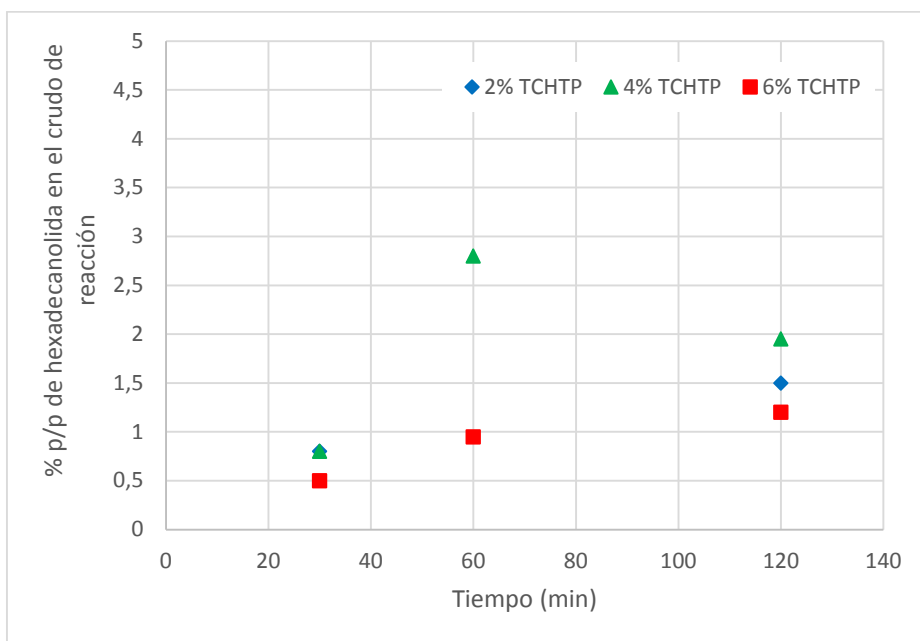


Figura. 2-92.- Evolución de la concentración de 16-hexadecanolida (7) a T=135°C.

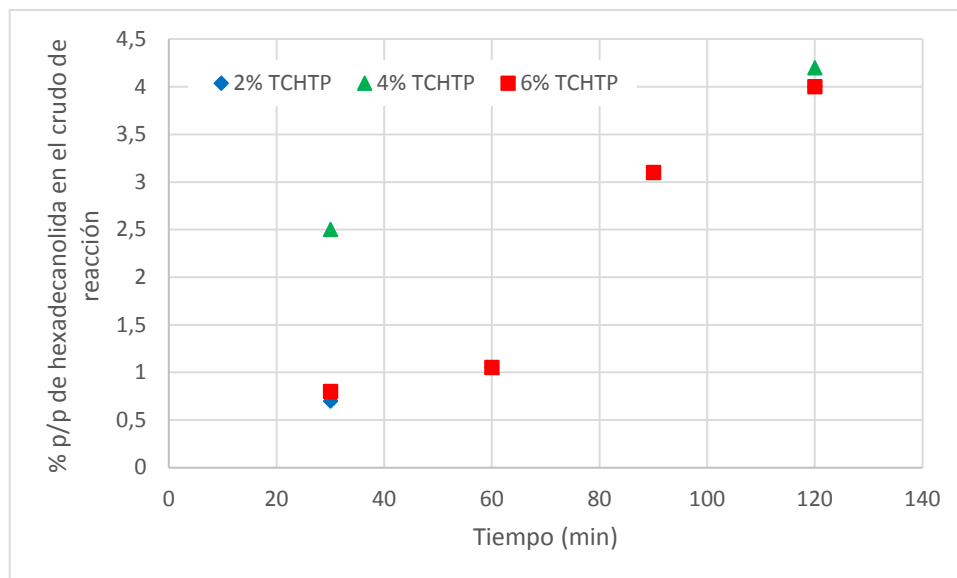


Figura. 2-93.- Evolución de la concentración de 16-hexadecanolida (7) a T=145°C.

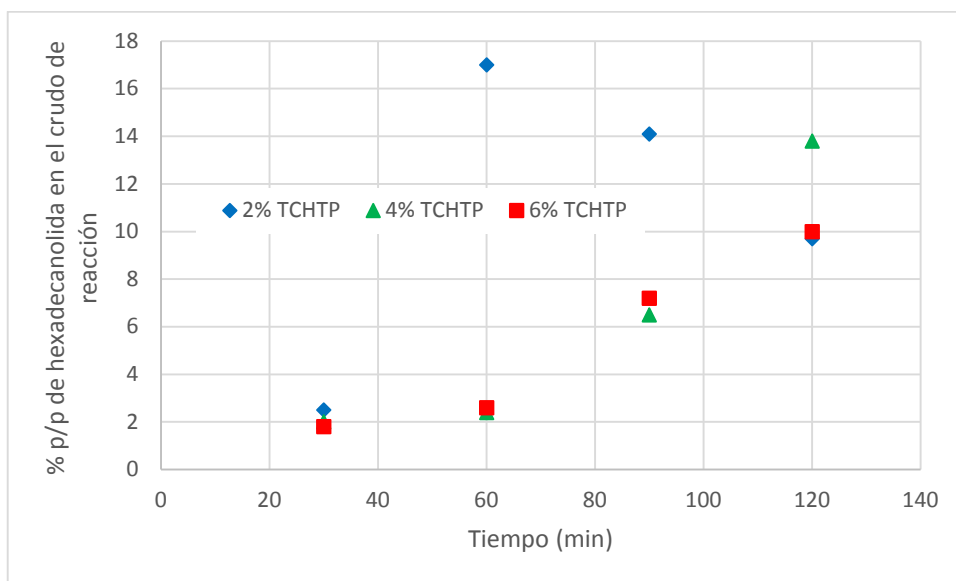


Figura. 2-94.- Evolución de la concentración de 16-hexadecanolida (7) a T=155°C.

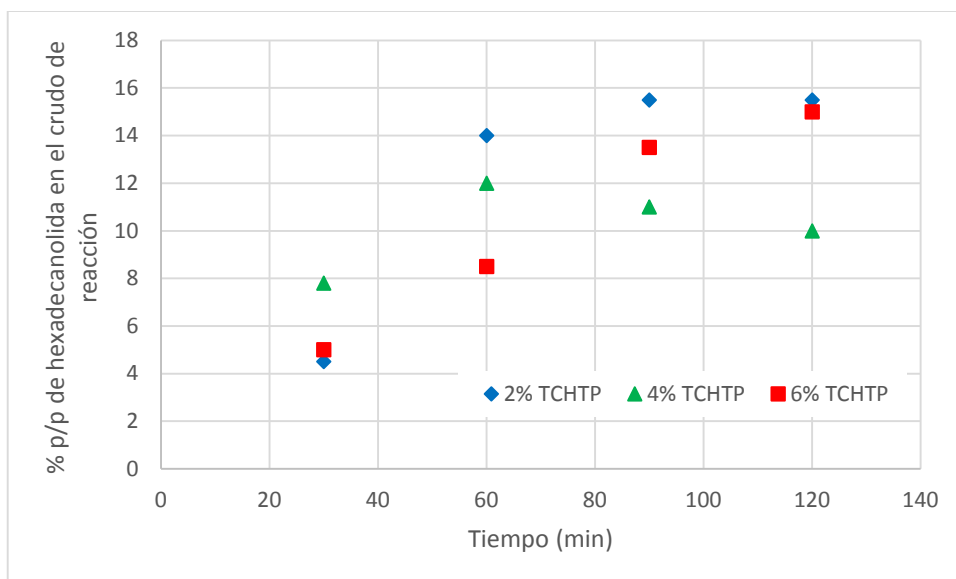


Figura. 2-95.- Evolución de la concentración de 16-hexadecanolida (7) a T=165°C.

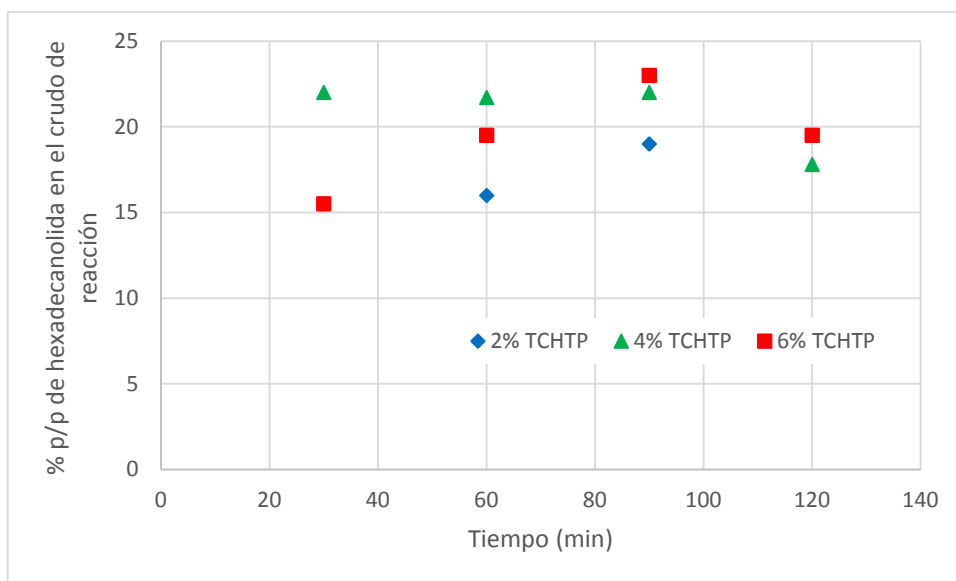


Figura. 2-96.- Evolución de la concentración de 16-hexadecanolida (7) a $T=175^{\circ}\text{C}$.

La formación de 16-hexadecanolida se ve favorecida por un aumento de la temperatura y de la concentración de peróxidos en la disolución inicial, obteniéndose un máximo aproximadamente a los 90 minutos de reacción. Nuevamente, no se tienen en cuenta los resultados obtenidos a 185°C por los motivos expuestos en el apartado anterior.

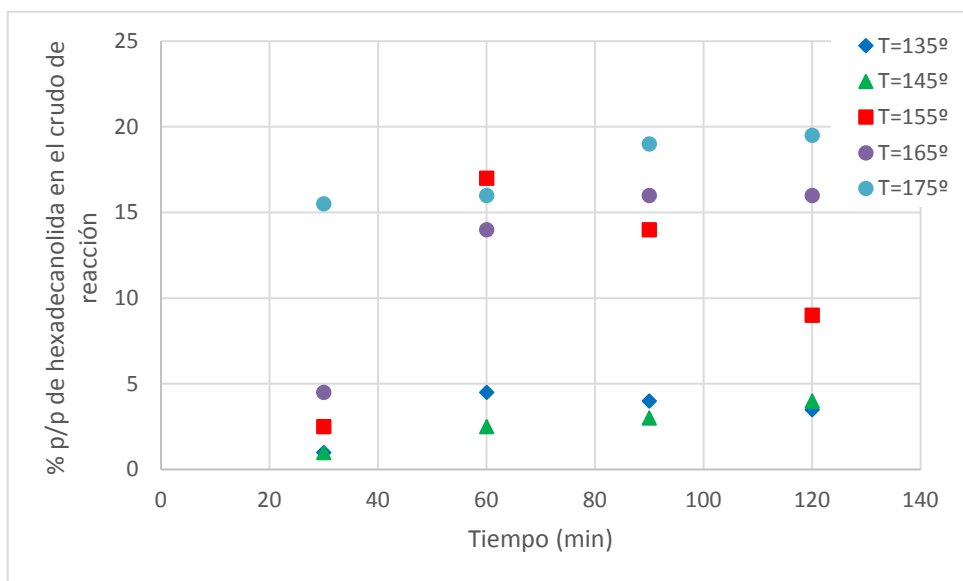


Figura. 2-97.- Evolución de la concentración de 16-hexadecanólida (7) en el crudo de reacción para una concentración inicial (C_{in}) triperóxido (6) 2%.

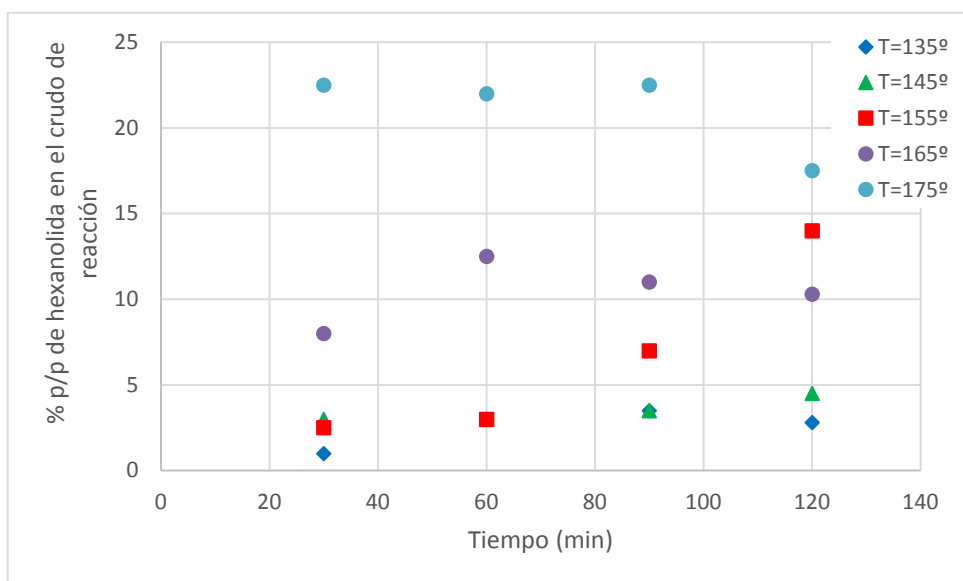


Figura. 2-98.- Evolución de la concentración de 16-hexadecanólida (7) en el crudo de reacción para una concentración inicial (C_{in}) triperóxido (6) 4%.

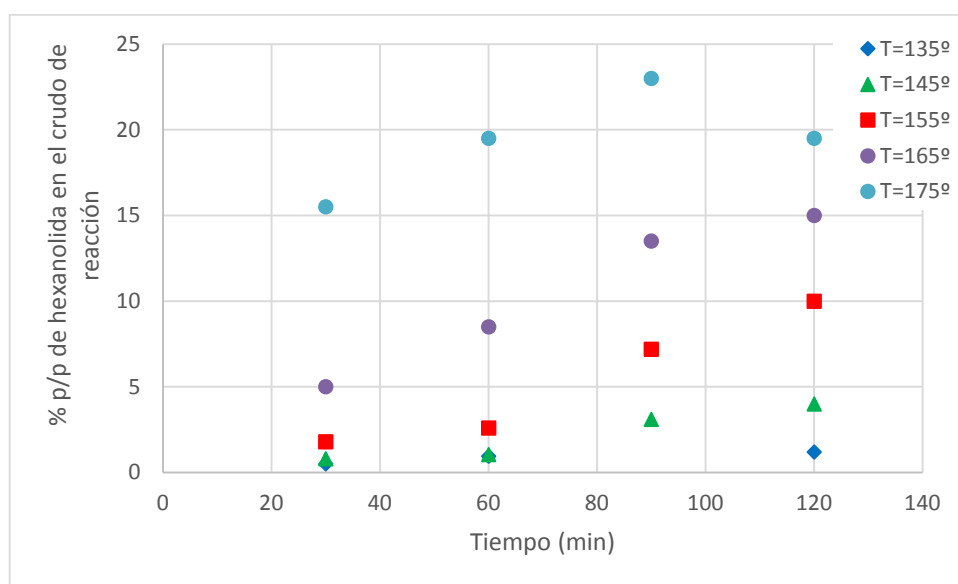


Figura. 2-99.- Evolución de la concentración de 16-hexadecanolida (**7**) en el crudo de reacción para una concentración inicial (C_{in}) triperóxido (**6**) 6%.

Los resultados obtenidos (de la Figura 2-92 a la Figura 2-99) muestran que la 16-hexadecanolida (**7**) se obtiene con rendimientos próximos al 20% para la temperatura de 175°C para cualquier concentración de peróxido.

Parece que el comportamiento de esta lactona es similar al de la lactona anterior (6-hexanolida, **37**), sugiriendo que el máximo de concentración de ésta, en el crudo de reacción es función de la temperatura y del tiempo que el peróxido está reaccionando, hasta llegar a un 20%.

c) 15-pentadecalactona (**38**)

Así como la formación de 16-hexadecanolida (**7**) implica formalmente la pérdida de dos moléculas de CO_2 , la de la lactona de 15 átomos de carbono implicaría la pérdida de un atomo de carbono adicional, que no podría ser en forma de CO_2 .

En los registros obtenidos no se observa en ningún caso, ni para ninguna temperatura de trabajo, la formación de esta macrolactona.

d) 11-undecanolida (42).

Aunque en principio la 11-undecanolida sería un producto típico de la descomposición del diperoxido (5), esta lactona (17) se puede obtener también a partir de triperóxido (6). La molécula de 6 se tiene que romper por el enlace entre los oxígenos dando lugar a dos o tres radicales, intermedios necesarios para la reacción.

Efectivamente, al comparar los resultados de la reacción de descomposición de las dos materias primas con mayor (método sintético 2) o menor (método sintético 1) proporción de diperoxido, se confirma que la formación de 11-undecanolida (42) es tanto mayor cuanto mayor cuanto más alta es la de diperoxido (5). Por lo tanto, en función de la macrolactona que se desee obtener se utilizara un método sintético de peróxidos u otro.

Formalmente, lo que ocurre cuando se forma la lactona 42 a partir del triperóxido (6) es que se tiene que perder una molécula equivalente a la ciclohexanona y, en conjunto, es como si el triperóxido (6) evolucionara a diperoxido (5), formándose a continuación la lactona (42) y desprendiéndose probablemente CO₂.

Para mantener la coherencia con el estudio de los apartados anteriores, se presentan a continuación los resultados que se obtiene utilizando una materia prima muy rica en triperóxido (6), procedente del método sintético 1.

Hay que tener en cuenta que para poder analizar correctamente la 11-undecanolida es necesario emplear en HPLC un eluyente acetonitrilo-agua

en proporción 70:30 en vez del 90:10 habitual. Ello obligó a analizar por duplicado todas las muestras generadas.

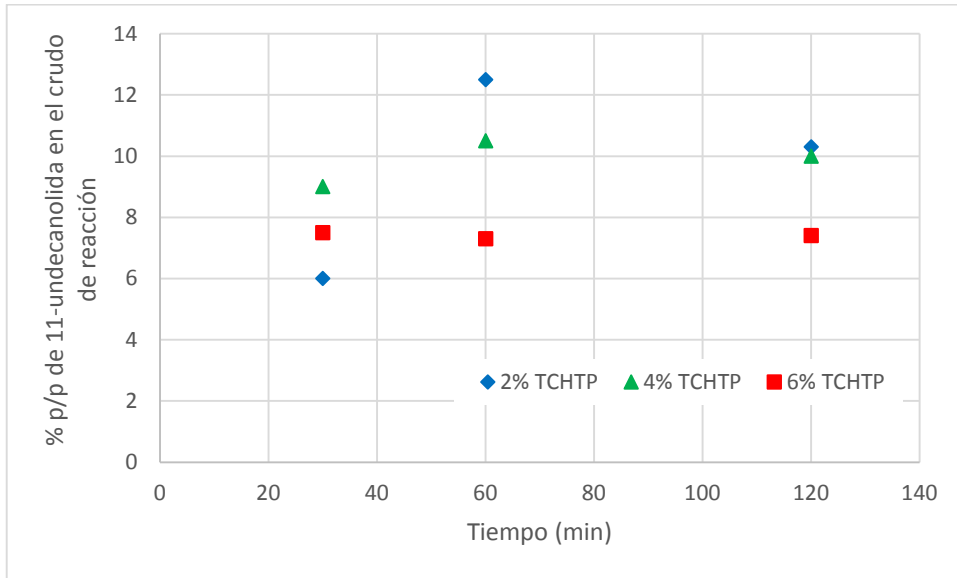


Figura. 2-100.- Evolución de la concentración de 11-undecanolida a $T=135^{\circ}\text{C}$.

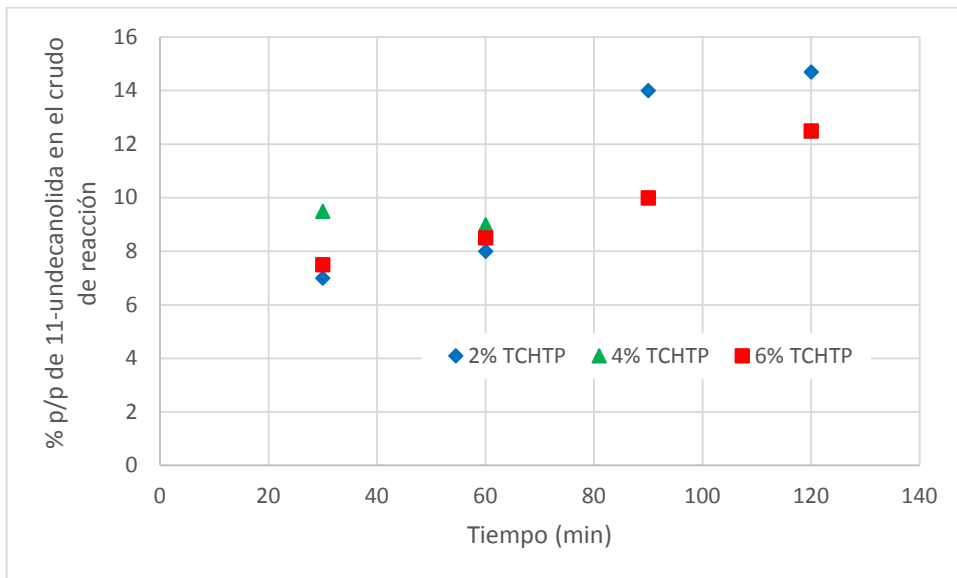


Figura. 2-101.- Evolución de la concentración de 11-undecanolida a $T=145^{\circ}\text{C}$.

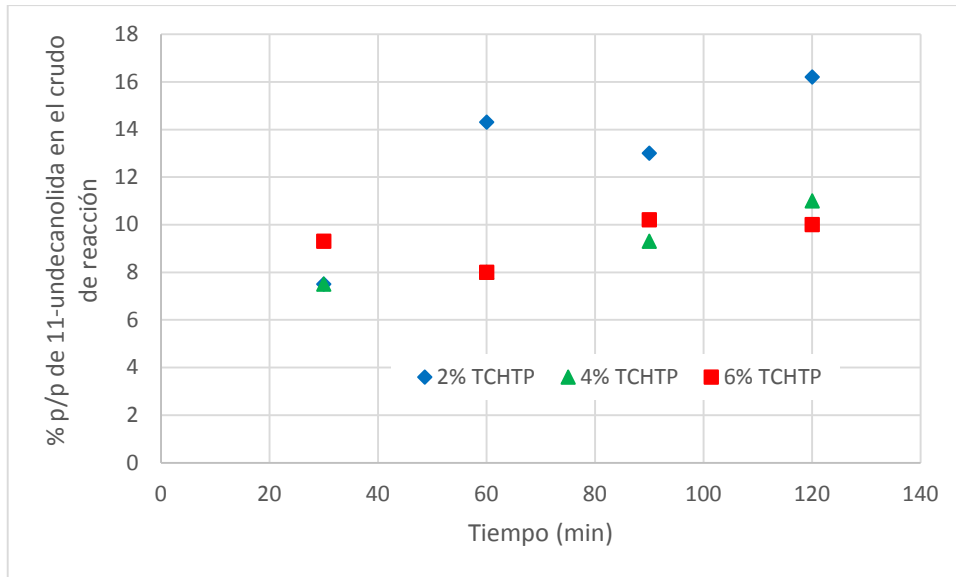


Figura. 2-102.- Evolución de la concentración de 11-undecanolida a T=155°C.

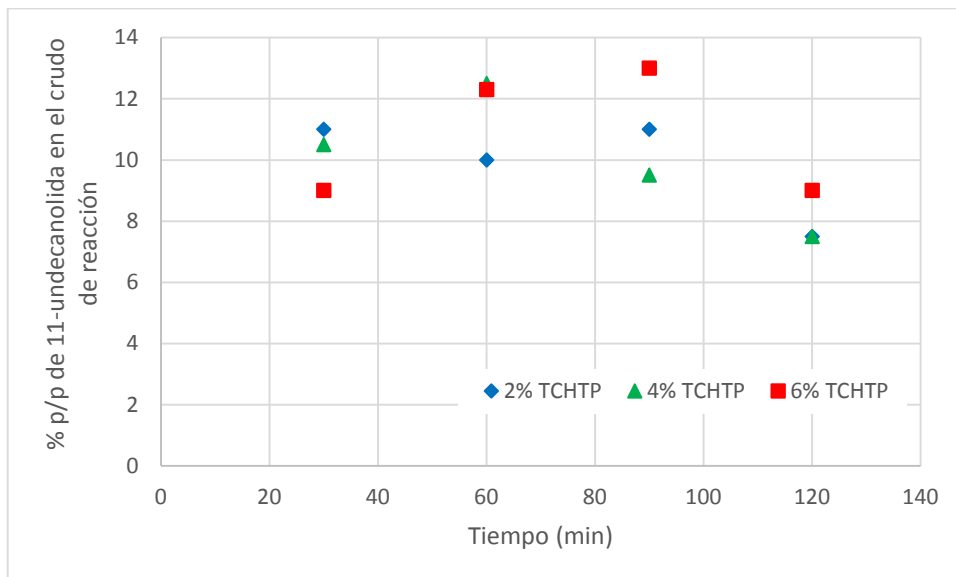


Figura. 2-103.- Evolución de la concentración de 11-undecanolida a T=165°C.

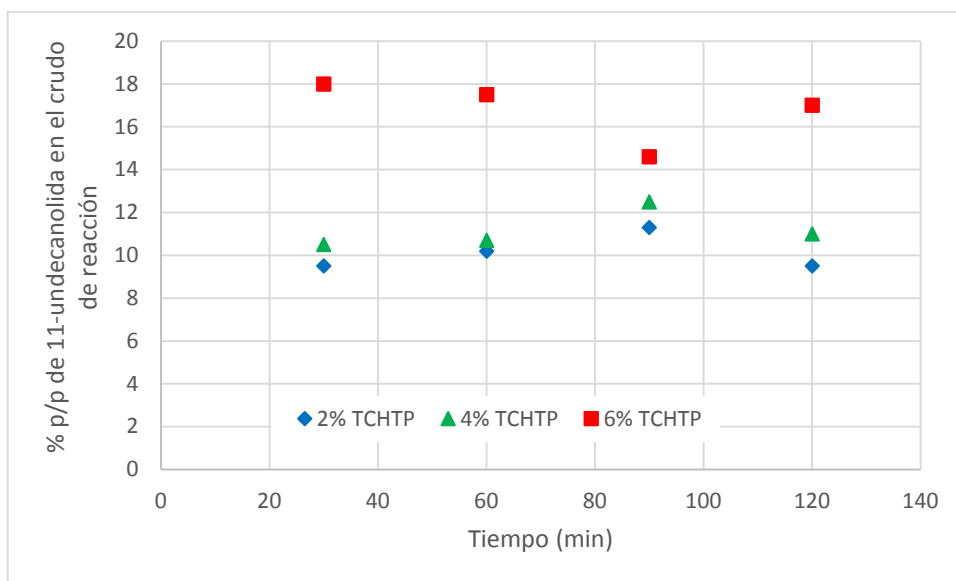


Figura. 2-104.- Evolución de la concentración de 11-undecanolida a $T=175^{\circ}\text{C}$.

Los gráficos (de la Figura. 2-100 a la Figura. 2-104) muestran una tendencia similar a la que se ha observado anteriormente para la 16-hexadecanolida, hecho que parece lógico ya que ambas tienen estructuras semejantes y proceden de reacciones análogas. Las dos macrolactonas (**7** y **42**) presentan una mayor concentración en el crudo de reacción a 175°C para disoluciones más concentradas en peróxidos.

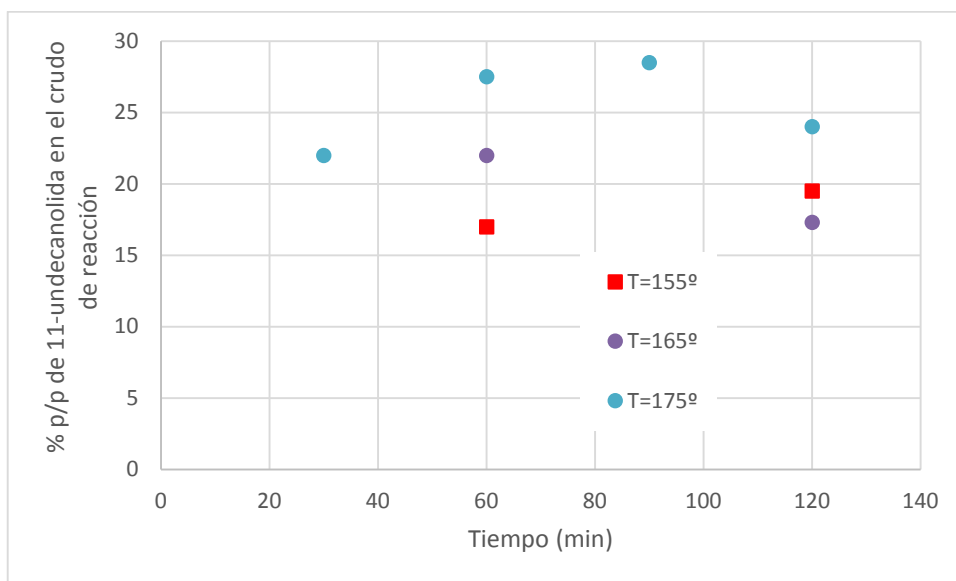


Figura. 2-105.- Evolución de la concentración de 11-undecanolida para C_{in} driperóxido (5) 4% (p/p).

La máxima concentración conjunta de 11-undecanolida y 16-hexadecanolida que se obtiene está entre el 20 y el 25% a 165 – 175°C.

e) 12-dodecanolida (41).

Se piensa que los radicales formados al romperse los enlaces –O-O- son de 12 o 18 carbonos con dos oxígenos en uno de los extremos y que evolucionan hacia los productos de interés perdiendo uno o dos átomos de carbono en forma de CO_2 . Por tanto, formar una molécula con 12 carbonos parece bastante improbable por la vía de la descomposición del triperóxido (6).

Efectivamente, los registros obtenidos muestran que esta macrolactona (41) no se obtiene por encima del 5% de concentración de peróxidos y que habitualmente no se detecta.

f) Ciclodecano (40) y ciclopentadecano (39)

La formación del ciclodecano y ciclopentadecano se cree que podría proceder del mismo mecanismo que anteriormente ya se había comentado: la pérdida de CO₂ de los radicales libres formados. Estos radicales necesitaran perder entre dos y tres moléculas de CO₂, respectivamente.

Sin embargo, no se ha observado la formación de ciclodecano (16) y ciclopentadecano (14) en el crudo de reacción en las series de experimentos realizadas.

g) Ciclohexanona (36)

La formación de la ciclohexanona (36) se daría en el caso de que la reacción de formación de los peróxidos fuese reversible.

Los resultados obtenidos, sin embargo, muestran un comportamiento similar al de las macrolidas anteriores. Su valor en concentración en crudo aumenta hasta alcanzar un máximo alrededor del 8% para una concentración inicial de triperóxido (6) del 2%.

Los resultados a 175°C no se presentan debido a que la reacción se realizó en tubo abierto y este producto es volátil a esta temperatura.

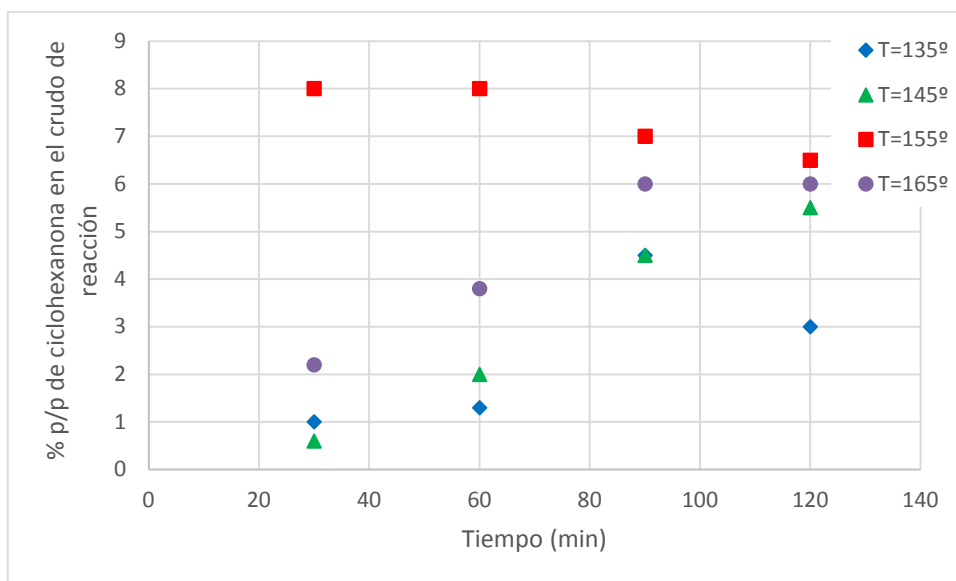


Figura. 2-106.- Evolución de la concentración de ciclohexanona para 2%(p/p) (TCHTP (6)).

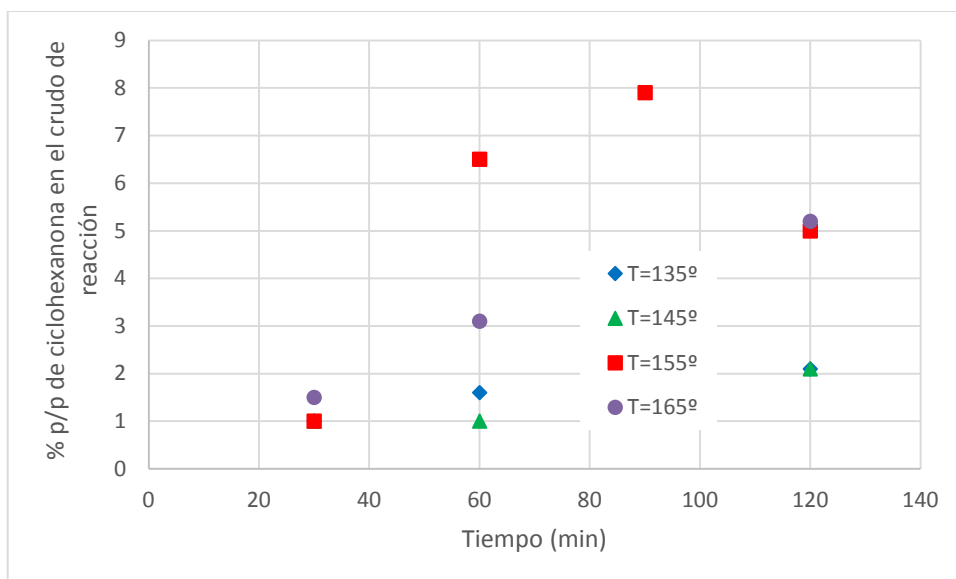


Figura. 2-107.- Evolución de la concentración de ciclohexanona para 4%(p/p) (TCHTP (6)).

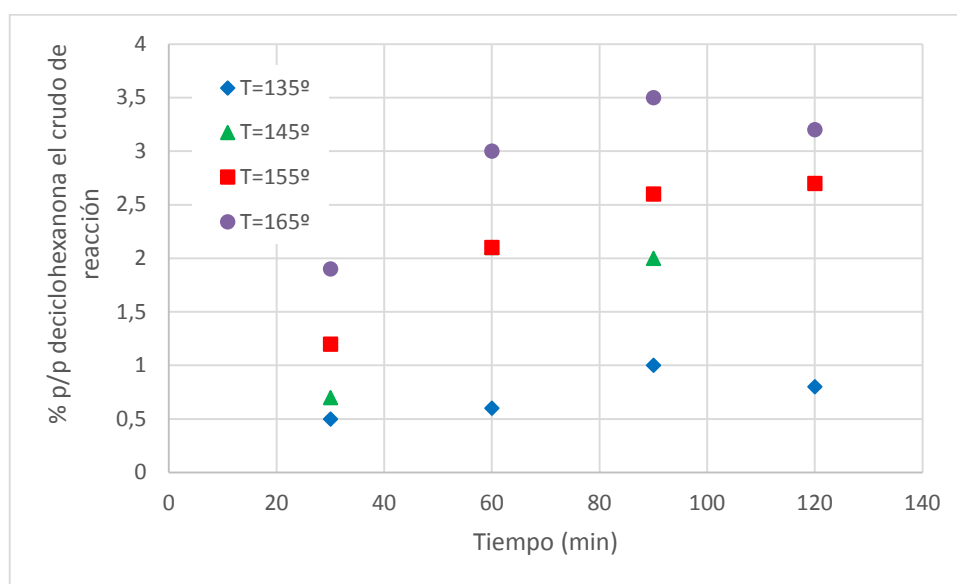


Figura. 2-108.- Evolución de la concentración de ciclohexanona para 6%(p/p) (TCHTP (6)).

De los gráficos anteriores se puede extraer que para las concentraciones del 2% y el 4% se muestra un máximo de concentración a 155°C alrededor del 8%. Eso sugiere que la reversibilidad de la reacción tiene un máximo alrededor de 155°C.

A partir de los resultados anteriores se llega a la conclusión de que el rendimiento para cada una de las macrolactonas depende del método sintético escogido inicialmente, que altera las proporciones entre triperóxido (6) y diperóxido (5). Por lo tanto, esto condiciona la riqueza del producto final. Si el producto de partida es más rico en diperóxido (5) el resultado de la descomposición será mayor en 11-undecanolida (42), mientras que en caso contrario se favorece la 16-hexadecanolida. Por todo ello, se confirma la importancia de controlar que la etapa de síntesis de los peróxidos 5 y 6 ya que condiciona el resultado final de la descomposición.

Se observa que la concentración inicial de peróxidos que favorece el rendimiento en lactonas macrocíclicas se encuentra entre el 2 y el 4%. Esta

concentración disminuye la posibilidad de reacciones cruzadas y la polimerización.

Por lo tanto y para finalizar, se concluye que se han establecido unas condiciones de reacción que parecen interesantes de cara a llevar el proceso a escala industrial.

Para las condiciones que se muestran en la tabla siguiente, el rendimiento global en lactonas macrocíclicas es del orden del 60%.

Método sintético de peróxidos	Método 1
Temperatura de descomposición	165 °C
Tiempo de reacción	60 min
Concentración de peróxidos	2-4 % p/p
Disolvente	Hidrocarburos lineales C10-C12

Tabla 2-11.- Resumen de los resultados obtenidos en el trabajo.

Parte Experimental

3. Parte Experimental.

Las sustancias implicadas en este trabajo se muestran en la Tabla 3-1.

Sustancia	Proveedor	Número CAS	Referencia	Observaciones
Ciclohexanona	Aldrich	108-94-1	24218-0	R. Limitante
Peróxido de Hidrógeno 35% w/w	Panreac	7722-84-1	141076.1112	R. Oxidante
ϵ -Caprolactona	Aldrich	502-44-3	167363-250G	Producto Final
Ácido Metanosulfónico	Aldrich	75-75-2	471356	Catalizador
Ácido Fosfotúngstico	Aldrich	12501-23-4	45597-0	Catalizador
Sulfato de Magnesio	Aldrich	7487-88-9	M7906	Desecador
Bicarbonato de Sodio	Aldrich	144-55-8	S8875	Basificador
Gel de sílice	Aldrich	112926-00-8	78307	S. Cromatográfico
Tolueno	Aldrich	108-88-3	390835	Solvente
Xileno	Aldrich	1330-20-7	214736	Solvente
Hexano	Aldrich	110-54-3	296090	Solvente
Octano	Aldrich	11-65-9	296988	Solvente
Decano	Aldrich	124-18-5	30540	Solvente
Dodecano	Aldrich	112-40-3	44030	Solvente
Diclorometano	Aldrich	75-09-2	72385	Solvente
Metanol	Aldrich	67-56-1	322415	Solvente
Ciclohexano	Aldrich	110-83-8	44028	Solvente
Ciclododecano	Aldrich	293-96-9	155330-1	Solvente
16-Hexadecanolida	Aldrich	109-29-5	540757-10G	Producto Final
Oxaciclododecano-2-ona	Aldrich	1725-03-7	343617	Producto Final
Oxaciclotridecano-2-ona	Aldrich	947-05-7	348961	Producto Final
15-pentadecalactona	Aldrich	106-02-5	W284009	Producto Final
Acetonitrilo	Aldrich	75-05-8	574732	Fase Móvil
Agua Mili-Q	-		-	Grado HPLC
Araldit Standard®	Ceys®		-	Reactivo
DGEBA	Aldrich	1675-54-3	D3415-250G	Reactivo
DETA	Aldrich	111-40-0	D93856-250ML	Reactivo
Éter dietílico	Panreac	60-29-7	212770.0311	Solvente

Tabla 3-1.-Sustancias involucradas en las experiencias realizadas.

Las propiedades de las lactonas macrocíclicas proporcionadas por el suministrador se presentan en Tabla 3-2.

Los análisis de DSC y TGA se han realizado con los instrumentos Mettler Toledo DSC 30, DSC 821^e y TGA 851. (Anexo 1)

Producto	Formula	M	mp /°C	P _{eb}		ρ
				/°C	/mmHg	/kg/m ³
15-pentadecanolida	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240	34-38	137	2	918
12-dodecanolida	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198,3	2-3	150	23	981
6-hexanolida	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	-	96	10	1030
11-undecanolida	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184	2-3	125	13	992
16-hexadecanolida	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	34-38	-	-	-

Tabla 3-2.- Principales propiedades físicas de las macrolactonas proporcionadas por el suministrador.

Los registros RMN se han obtenido con un instrumento Varian-Gemini 300 spectrometer por el servicio de Resonancia Magnética Nuclear (Departamento de Química Orgánica. IQS School of Engineering. Universitat Ramon Llull), bajo la dirección del Dr. Xavier Batllori. (Anexo 2)

Los espectros IR fueron obtenidos por la Sra. María del Carmen Meca con un instrumento Nicolet Magna 560 en el servicio de Espectroscopia IR (Departamento de Química Orgánica. IQS School of Engineering. Universitat Ramon Llull), bajo la dirección del Dr. Xavier Batllori. (Anexo 2)

Los registros HPLC se han obtenido con un cromatógrafo THERMO con detectores de UV modelo UV-1000 y RI modelo RI-150, con bombas impulsoras P2000. Las muestras son analizadas con ambos detectores,

con lectura en UV a 210 nm y columna Lichopler 100 RP-18 (5 μ m) 125-4. (Anexo 2).

Los registros HPLC-MS fueron obtenidos por la Sra. Giovanna Mejía con instrumentos HPLC Hewlett Packard 1100 y columna y columna Lichopler 100 RP-18 (5 μ m) 125-4 y detector *diode array* de Water ZMD, en el servicio de Cromatografía (Departamento de Química Analítica. IQS School of Engineering. Universitat Ramón Llull).

Los Espectros GC-MS fueron obtenidos por la Sra. Giovanna Mejia con instrumentos Agilent Technologies 6890N Network SC System como cromatógrafo de gases, con columna HP-5 (0,25 μ m) 30-0,25 y Agilent Technologies 5973 Inert Mass Selective Detector en el servicio de Cromatografía (Departamento de Química Analítica. IQS School of Engineering. Universitat Ramón Llull).

3.1.- Síntesis de Peróxidos

El método sintético para la obtención de triperóxido (6) y de diperóxido (5) que se presenta a continuación está extraído de Aguilar (2002). Se usaron dos métodos 1 y 2. El método 1 se usó para sintetizar triperóxido y el método 2 para sintetizar diperóxido. Cada método da una mezcla de ambos peróxidos enriquecida en uno de ellos.

El material utilizado en la síntesis consta de:

- Matraz de tres bocas de 250 ml
- 2 termómetros (intervalo de temperaturas -100°C a 200°C)
- Embudo de adición de 100 ml de capacidad.
- Baño calefactor-agitador magnético AGIMATIC-N
- Refrigerante encamisado
- Balanza, modelo PM4600 (Mettler)
- Probeta 100ml

a) Método 1

Se lleva el baño a la temperatura de trabajo, 70°C, se conecta la agitación y se abre la refrigeración del condensador.

Se disuelven en el matraz de tres bocas 0,5 g de ácido fototúngstico en 24,5 g de ciclohexanona. Se dosifican, durante 15 minutos aproximadamente, 34,2 g de peróxido de hidrógeno al 35% mediante el embudo de adición. Se mantiene la temperatura del baño y la agitación durante las 5 horas de reacción.

Se extrae el crudo final de la reacción del matraz y se basifica a pH 8 mediante bicarbonato sódico. Se separa la fase orgánica del crudo de la

fase acuosa. Esta fase orgánica se lava con 50 ml de agua desionizada y se extrae la fase acuosa con 50 ml de ciclohexano. Se juntan las fases orgánicas, se secan sobre sulfato magnésico. Se guarda a 4°C durante 12h.

Se filtra y se rotavapora. Se recristaliza con metanol a reflujo y dejando reposar a 4°C durante un día. Se filtra y se seca en desecador sobre pentóxido de fósforo.

b) Método 2

Se mantiene la temperatura del baño a 0°C, se pone en marcha el mecanismo de agitación y se abre el caudal en el refrigerante encamisado.

Se carga el matraz de tres bocas con 80 ml de diclorometano junto con 1 ml de ácido metanosulfónico y 24,5 g de ciclohexanona. Se dosifican durante 10 minutos 26 g de peróxido de hidrógeno al 35% mediante el embudo de adición, procurando que la temperatura de la mezcla no supere los 10°C. Se mantiene la agitación y la temperatura del baño a 0°C durante 2 horas a partir del final de la adición.

Se extrae el crudo de reacción del balón de tres bocas y se carga en el embudo de adición. Se carga el balón de tres bocas con 45 ml de diclorometano junto con 19 ml de ácido metanosulfónico. Se dosifica el crudo del embudo durante 30 minutos, aproximadamente. En esta dosificación se debe procurar no superar los 10°C. Se mantiene la agitación y la temperatura del baño a 10°C durante las 3 horas restantes de reacción.

Se extrae del matraz de tres bocas el crudo de reacción y se lleva a pH 8 con bicarbonato sódico. Se decanta la fase orgánica. La fase orgánica se lava con 50 ml de agua desionizada y la fase acuosa se extrae con 50 ml

de diclorometano. Se juntan las fases orgánicas y se secan sobre sulfato magnésico. Se guarda en la nevera durante 12h a 4°C.

Se filtra y se rotavapora la fase orgánica hasta eliminar el diclorometano empleado en la extracción. Se cristaliza con metanol a reflujo y se deja reposar en el frigorífico a 4°C durante un día. El sólido se filtra y se seca en desecador sobre pentóxido de fósforo hasta peso constante.

Los sólidos obtenidos se analizan con diferentes técnicas analíticas para comprobar su pureza.

3.2. Métodos de análisis

A todos los sólidos sintetizados se les realizan las pruebas de pureza, mediante análisis por DSC para determinar su punto de fusión y análisis por HPLC.

a) Cromatografía de capa fina (TLC).

Se utilizan placas de gel de sílice 60-250 UV 254 (Aldrich). Como fase móvil se emplea una mezcla de tolueno-diclorometano en proporción 75:25. Las placas se revelan con ácido sulfúrico y calentamiento a 110°C

De modo orientativo, los RF de los productos principales son: 0.85 para el diperóxido (**5**) y 0.78, para el triperóxido (**6**).

a) Cromatografía líquida (HPLC).

El análisis de HPLC se realiza en el laboratorio con el cromatógrafo THERMO con los dos detectores de UV, modelo UV-1000, y de RI, modelo RI-150. La fase estacionaria una columna de fase reversa RP-18 RT 125-4

Para los productos sintetizados a partir de la reacción de síntesis de los peróxidos **5** y **6** se utilizan mezclas de agua y acetonitrilo en proporciones de 10-90 y 30-70, ésta última seguida de un tramo con acetonitrilo solo a partir del minuto 10 como fase móvil, siempre a 1 mL/min.

Los tiempos de retención de los distintos compuestos se presentan en la Tabla 3-3.

Especies	UV (minutos)	RI (minutos)
Caprolactona (37)	1.41	1.27
Ciclohexanona (36)	-	1.75
Diperoxido (5)	4.79	4.96
Triperoxido (6) 1er Pico	25.78	25.95
Triperoxido (6) 2º Pico	29.72	29.89

Tabla 3-3.- Tiempos de retención de las sustancias incluidas en la reacción para cada uno de los detectores acoplados al HPLC.

3.3. Descomposición de peróxidos en Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El estudio de DSC se realiza utilizando el DSC 821^e de Mettler Toledo y su programa asociado STAR^e, con el cual se realizan las evaluaciones de las diferentes curvas obtenidas.

a) Experiencias Isotérmicas realizadas en DSC.

Se realizaron siete experiencias isotérmicas en DSC, siguiendo un programa de temperaturas que se muestran la Tabla 3-4 y Tabla 3-5, que permite estudiar el comportamiento del diperóxido y el triperóxido.

Se realiza primero en Aluminio para poder tener una idea del posible comportamiento, pero al observar pocas variaciones, se decide realizar el mismo estudio en crisoles de vidrio cerrados en atmosfera inerte.

Método	Programa de Temperaturas
DSC ISO100+DYN100-30/5 N ₂	Isotérmico a 100 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 100 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Aluminio estándar
DSC ISO110+DYN110-30/5 N ₂	Isotérmico a 110 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 110 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Aluminio estándar
DSC ISO120+DYN120-30/5 N ₂	Isotérmico a 120 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 120 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Aluminio estándar
DSC ISO130+DYN130-30/5 N ₂	Isotérmico a 130 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 130 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Aluminio estándar
DSC ISO140+DYN140-30/5 N ₂	Isotérmico a 140 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 140 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Aluminio estándar
DSC ISO150+DYN150-30/5 N ₂	Isotérmico a 150 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 150 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Aluminio estándar
DSC ISO160+DYN160-30/5 N ₂	Isotérmico a 160 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 160 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Aluminio estándar

Tabla 3-4.- Experiencias realizadas en DSC en Crisol de Aluminio estándar.

Los productos de reacción obtenidos a partir del estudio de las muestras que fueron calentadas y analizadas en DSC en crisoles de vidrio cerrados a la llama, se analizan a continuación en HPLC, para ello se toma el crisol, se abre y se disuelve su contenido en acetonitrilo, luego es inyectado en el cromatógrafo.

Método	Programa de Temperaturas
DSC ISO100+DYN100-30/5 GLASS	Isotérmico a 100 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 100 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC ISO110+DYN110-30/5 GLASS	Isotérmico a 110 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 110 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC ISO120+DYN120-30/5 GLASS	Isotérmico a 120 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 120 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC ISO130+DYN130-30/5 GLASS	Isotérmico a 130 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 130 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC ISO140+DYN140-30/5 GLASS	Isotérmico a 140 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 140 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC ISO150+DYN150-30/5 GLASS	Isotérmico a 150 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 150 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC ISO160+DYN160-30/5 GLASS	Isotérmico a 160 °C durante 720 min. seguido de un dinámico de 160 a 30 a 5 °C/min. en crisol de Vidrio

Tabla 3-5.- Experiencias realizadas en DSC en Crisol de Vidrio.

b) Experiencias Dinámicas realizadas en DSC.

Se realizaron varias experiencias dinámicas en DSC, siguiendo los programas de temperaturas que se muestran las Tabla 3-6 y Tabla 3-7, utilizando igualmente crisoles de aluminio y vidrio.

Método	Programa de Temperaturas
DSC DYN 100-250/1 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 1 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/2 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 2 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/4 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 4 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/6 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 6 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/8 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 8 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/10 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 10 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/12 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 12 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/14 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 14 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/16 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 16 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/18 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 18 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar
DSC DYN 100-250/20 N ₂	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 20 °C/min. en crisol de Aluminio Estándar

Tabla 3-6.- Experiencias realizadas en DSC en Crisol de Aluminio estándar.

Método	Programa de Temperaturas
DSC DYN 100-250/1 N ₂ GLASS	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 1 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN 100-250/2 N ₂ GLASS	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 2 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN 100-250/4 N ₂ GLASS	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 4 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN 100-250/6 N ₂ GLASS	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 6 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN 100-250/8 N ₂ GLASS	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 8 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN100-250/10N ₂ GLASS	Dinámico de 100°C a 250 °C a 10°C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN100-250/12N ₂ GLASS	Dinámico de 100°C a 250°C a 12 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN100-250/14N ₂ GLASS	Dinámico de 100°C a 250°C a 14 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN100-250/16N ₂ GLASS	Dinámico de 100°C a 250°C a 16 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN100-250/18N ₂ GLASS	Dinámico de 100°C a 250°C a 18 °C/min. en crisol de Vidrio
DSC DYN100-250/20N ₂ GLASS	Dinámico de 100°C a 250°C a 20 °C/min. en crisol de Vidrio

Tabla 3-7.- Experiencias realizadas en DSC en Crisol de Vidrio.

Al igual que en caso anterior, las muestras de los crisoles de vidrio se disuelven en acetonitrilo y se inyectan al cromatógrafo.

Para completar el estudio calorimétrico, también se utilizan crisoles de acero inoxidable, que permiten ser manipulados en todo momento bajo atmosfera inerte. Se observan en la tabla 3.9 los programas de temperaturas.

Método	Programa de Temperaturas
DSC DYN 100-250/0.1 N ₂ VITON	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 0.1 °C/min. en crisol de Media Presión (Acero) con junta de Viton.
DSC DYN 100-250/1 N ₂ VITON	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 1 °C/min. en crisol de Media Presión (Acero) con junta de Viton.
DSC DYN 100-250/5 N ₂ VITON	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 5 °C/min. en crisol de Media Presión (Acero) con junta de Viton.
DSC DYN 100-250/10 N ₂ VITON	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 10 °C/min. en crisol de Media Presión (Acero) con junta de Viton.
DSC DYN 100-250/5 N ₂ GOLD	Dinámico de 100 °C a 250 °C a 5 °C/min. en crisol de Alta Presión (Acero recubierto de Oro)

Tabla 3-8.- Experiencias realizadas en DSC en diferentes tipos de Crisol.

3.4. Descomposición de peróxidos con diferentes concentraciones iniciales.

Según la bibliografía y estudios de seguridad realizados previamente sobre los productos a descomponer, se decide trabajar a concentraciones máximas de un 10 % en peso. Para ello, se realiza un estudio con concentraciones que van desde el 1 % en peso hasta el 10 % peso.

a) Preparación de la disolución inicial.

Se pesan 10 g de triperóxido o diperóxido y se disuelven en 100 g de Dodecano, para obtener una disolución al 10 % en peso y a partir de ella se preparan el resto de disoluciones de trabajo.

Se toman 10 tubos de ensayo y se prepara el material de laboratorio descrito anteriormente como "montaje A".

Se calienta hasta 175 °C. Se extraen muestras cada 30 min. durante 2 horas. Se analizan por las técnicas de HPLC, según se ha descrito anteriormente.

3.5. Descomposición de peróxidos a diferentes temperaturas.

Las temperaturas de la descomposición se eligen a partir del estudio previo realizado en DSC, este se realizó y utilizando el Material Experimental A y B, descritos anteriormente. Además para realizar el estudio se selecciona Dodecano como disolvente, pues debido a su temperatura de ebullición es el más adecuado.

a) *Descomposición del diperóxido (5) en tubos de ensayo.*

➤ *Descomposición a 135, 145, 155, 165, 175 y 185°C.*

Se toma el material experimental conocido como A. Se prepara la disolución inicial al 10 % en peso, de diperóxido (5). A partir de ella se preparan el resto de disoluciones, al 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 % en peso y se introducen en tubos de ensayo.

Se calienta el baño de silicona a la temperatura deseada. Se introducen los 9 tubos de ensayo en el baño y se comienza a contar el tiempo. Cada 30 min, se extrae una muestra de cada tubo de ensayo. Las muestras se analizan por HPLC.

b) *Descomposición del Triperóxido de Ciclohexanona (6) en tubos de ensayo.*

➤ *Descomposición a 135, 145, 155, 165, 175 y 185°C.*

Se toma el material experimental conocido como A.

Se prepara la disolución inicial al 10 % en peso, de triperóxido (6). A partir de ella se preparan el resto de disoluciones, al 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 % en peso y se introducen en tubos de ensayo.

Se calienta el baño de silicona hasta la temperatura deseada. Se introducen los 9 tubos de ensayo en el baño y se comienza a contar el tiempo. Cada 30 min, se extrae una muestra de cada tubo de ensayo. Las muestras se analizan por HPLC.

c) Descomposición del Diperóxido de Ciclohexanona (5) en matraz agitado.

➤ *Descomposición a 135, 145, 155, 165, 175 y 185°C.*

Se toma el material experimental conocido como B.

Se prepara una disolución concentrada de diperóxido (5) en dodecano. Se pone en el embudo de adición. Se pone una cantidad suficiente de dodecano en el matraz de reacción, para obtener disoluciones al 2, al 4 o al 6 %. Se calienta el baño de silicona hasta la temperatura deseada y se introduce el matraz en él. Se adiciona la solución de diperóxido (5) en dodecano, lentamente. Cada 30 min, se extrae una muestra del balón.

La muestra se analiza por HPLC.

d) Descomposición del Triperóxido de Ciclohexanona (6) matraz agitado.

➤ *Descomposición a 135, 145, 155, 165, 175 y 185°C.*

Se toma el material experimental conocido como B.

Se prepara una disolución concentrada de diperoxido (5) en dodecano. Se pone en el embudo de adición. Se pone una cantidad suficiente de dodecano en el matraz de reacción, para obtener disoluciones al 2, al 4 o al 6 %. Se calienta el baño de silicona hasta la temperatura deseada y se introduce el matraz en él. Se adiciona la solución de diperoxido (5) en dodecano, lentamente. Cada 30 min, se extrae una muestra del balón. La muestra se analiza por HPLC.

3.6. Descomposición de peróxidos en diferentes disolventes.

Se emplea el montaje B, con un baño termostático de silicona. Se preparan disoluciones al 2, al 4 o al 6% en peso de concentración, se introduce en el balón de 250 mL y se calienta llevándola hasta reflujo. Se extraen muestras cada 30 min hasta pasadas las 2 horas. Las muestras extraídas se analizan por HPLC.

a) *Experiencias en Hidrocarburos Alifáticos.*

Los disolventes alifáticos utilizados son:

- Ciclohexano
- Octano
- Decano
- Dodecano.

b) *Experiencias en hidrocarburos aromáticos.*

Los disolventes aromáticos utilizados son:

- Xileno
- Tolueno

c) *Experiencia en Dimetil Sulfoxido (DMSO).*

3.7. 2,4-descomposición térmica del dinitrofenol

Los datos del DSC para la descomposición térmica del 2,4 dinitrophenol (DNP) fueron obtenidos a partir de los experimentos originales llevados a cabo por Dien et al. (1994). Los autores realizaron cinco experimentos distintos utilizando diferentes velocidades de calentamiento de 8, 4, 2, 1 y 0,5 K min⁻¹

3.8. Reacción de curación de Araldit Standard®

Se mezclan partes iguales de los dos componentes de Araldit Standard® y la mezcla se analiza por DSC.

Los experimentos se llevan a cabo con muestras de unos 5 mg de peso y velocidades de calentamiento de 8, 10., 15 y 20 K min⁻¹, en un intervalo de 30°C a 250°C

3.9. Reacción de curado DGEBA + DETA

Se disuelve polvo de DGEBA de éter etílico, una vez completada la disolución, se añade DETA a la mezcla, de forma que ambos componentes estén en proporción equimolar y se evapora el solvente a presión reducida o en corriente de nitrógeno a temperatura ambiente.

Los registros DSC se realizan con muestras de unos 5 mg de mezcla, utilizando velocidades de calentamiento de 4, 8, 10, 15 y 20 K·min⁻¹, con temperaturas entre 30°C y 180°C

Conclusiones

4. Conclusiones

Como consecuencia de todo lo que se ha expuesto, las conclusiones del presente trabajo son:

1. Se estudia y mejora la aplicación de la síntesis de Story para la obtención de macrolactonas cíclicas, específicamente la 16-hexadecanolida. El rendimiento global en macrolidas es del orden del 64% a partir de la ciclohexanona inicial.
2. Se aplica el método de cinética no paramétrica – NPK – a la descomposición térmica del diperóxido de dicitclohexilideno (**5**) y del triperóxido de triciclohexilideno (**6**), obteniendo los datos necesarios para la simulación del proceso. Para ambas sustancias, se obtienen valores de alrededor de 150 kJ.mol^{-1} para la energía de activación y se identifica el modelo de Šesták-Berggren (SB) como más probable para describir la influencia de la conversión sobre la velocidad de reacción. Hay que indicar que este tipo de modelo no contiene información sobre la iniciación del proceso, dato necesario para su descripción detallada.
3. Se ha aplicado el método NPK a datos experimentales de DSC de reacciones reconocidas como autocatalíticas, concretamente, la descomposición del 2,4-dinitrofenol y el curado de dos resinas epoxi. Los resultados obtenidos permiten reproducir correctamente los datos experimentales. Sin embargo, solamente un par de vectores **u-v** proporcionado por el método NPK es suficiente para reproducir los datos y no es posible obtener información sobre el proceso de iniciación.
4. Al analizar más detalladamente el contenido del vector **u**, que contiene información sobre la influencia de la conversión sobre la

velocidad de reacción, se observa que probablemente esté formado en todos los casos por la superposición de una transformación de orden 1 – iniciación – y una de tipo Šesták-Berggren. Esto permite formular la hipótesis de que el método NPK puede llegar a proporcionar información suficiente sobre el proceso de iniciación. De todas maneras, esta variante del método requiere de extrapolaciones en parte subjetivas y en ningún caso ha proporcionado funcionalidades distintas con la temperatura para la iniciación y para la reacción principal.

5. Se estudia la influencia de diferentes disolventes en la descomposición térmica de los peróxidos, confirmando que los más adecuados para este fin son alcanos de alto punto de ebullición (decano y dodecano).

6. Se consigue sintetizar las macrolactonas cíclicas 11-undecanolida y 16-hexadecanolida, de 11 y 16 carbonos, respectivamente, con rendimientos muy atractivos.

7. Se estudia la influencia de la concentración y de la temperatura en la descomposición de los peróxidos de ciclohexanona en disolución de alcanos de alto punto de ebullición. Los mejores resultados se obtienen con concentraciones entre el 2% y el 3% en peso de peróxido y unos 175°C.

Bibliografía

1. Bibliografía.

- Aguilar, F.; Trabajo de Final de Carrera; Institut Químic de Sarrià; Barcelona; 2002.
- Antonovskii, V.L.; Nesterov, A.F.; Lyashenko, Y.O.; *J. Appl. Chem. USSR. (Engl. Transl.)*, **1967**, *40*, 2443-2448.
- Avilés, K.; Tesis Doctoral.; Institut Químic de Sarrià; 2004.
- Baeyer, A. y Villiger, V.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1899**, *32*, 3625–3633.
- Bhat, V y Cookson, R. C. J.; *Chem. Soc.; Chem. Commun.*, **1981**, 1123-1124.
- Boden, E. P.; Keck, G. E.; *J. Org. Chem.*; **1985**, *50*, 2394.
- Brown, M. E.; Dollimore, D.; Galwey, A. K.; *Comprehensive Chemical Kinetics*. Vol. 22, Elsevier, Amsterdam. **1980**.
- Busch, P.; Story, P. R.; Denson, D. D.; Wright, C. E.; U.S. Patent 9034737.1969 Research Corporation Chem. 74, 14104, 1971.
- Bush, P. y Story P. R. *Synthesis*, **1970**, 181
- Cafferata, L. F. R.; Eyler, G. N.; Svartman, E. L.; Cafiizo; A. I. y Alvarez; E.; *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1058.
- Cardillo, P.; Cattaneo, M.; *J. J. Loss Prev. Process Ind.*; **1991**, *4*, 283.
- Criado, J. M.; Dollimore, D.; Heal G. R.; *Thermochim Acta.* **1982**, *54*, 159.
- Criado, J. M.; Ortega, A.; *J. Non-Cryst. Solids.* **1986**, *87*, 302.
- Dien, J. M.; Fierz, H.; Stoessel, F.; Killé, G. *Chimia (Aarau). Swiss Chemical Society.* **1994**, *48*, 542–550.
- Feher, L.; Jurconi, B.; Vlase, G.; Vlase, T. y Doca, N.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 621–624.

- Ferrer, N.; Trabajo Final de Master; Institut Químic de Sarrià. Barcelona. **2015**.
- Fortunati, T.; Dottorato di ricerca in chimica; Università degli Studi di Salerno. **2010**.
- Freeman, E. S.; Carroll, B.; *J. Phys. Chem.* **1958**, 62, 394-751.
- Friedman, H.; *J. Poly. Sci.* **1965**, 68, 183.
- Gotor, F. J.; Criado, J. M.; Malek, J.; y Koga N. *J. Phys. Chem. A.* **2000**, 104 46, 10777–10782.
- Greene, B.; Baker, D. L.; Frazier, W. Hydrogen peroxide accidents and incidents: what we can learn from history. NASA. **2005**
- Hardling, M.J.C. y Whalen, D.M.; *Ind. Eng. Chem.; Prod. Res. Dev.* **1975**, 14, 232-239.
- Hart, P. W.; Rudie, A; 2007. Hydrogen peroxide-an environmentally friendly but dangerous bleaching chemical. In: Proceedings of TAPPI engineering, pulping and environmental conference.; 2007 October 21-23; Jacksonville, FL. Atlanta, GA: TAPPI Press. 9 p.
- Ioîţescu, A.; Vlase, G.; Vlase, T.; Doca, N.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, 88, 1, 121–125.
- Isaksson, M. Aircraft Industry; (Eds.); Malmö. **2012**, 1257-1260.
- Kaiser, M.; Ticmanis, U.; *Thermochim. Acta.* **1995**, 250, 137.
- Kharasch, M.S. y Sosnovsky, G.; *J. Org.Chem.* **1958**, 23, 1322-1326.
- Kissinger, H. E.; *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1702.
- Kruizinga, W.H. y Kellog, R.M.; *J. Chem. Soc. Comm.* **1979**, 6, 286-288.
- Leedal, T.; *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 6, 1656-1657.
- Majee, R.N.; Mukherjee, S.N. y Chatterjea, J.N.; *Chem. Ind.* **1983**, 1, 43-44.
- Makita, A.; Nihira; T.; Yamada, Y. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 805.

- Málek J., Šesták J., Roukerol F., Roukerol J., Criado J. M., Ortega A.; *J. Therm. Anal.* **1992**, 38, 71.
- Martinez, M.; Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Catalunya. Barcelona. **2008**.
- McCullough, K.J.; Morgan, A.R.; Nonhebel, D.C.; Pauson, P.L. I White, G.J.; *J. Chem. Research Synop.* **1980**, 34, 601.
- Milas, N.A.; Golubović, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 24, 6461–6462.
- Miyake, M.; Mukai, T.; *Active energy ray curable aqueous resin composition, active energy ray curable aqueous coating material, and article coated with the coating material.* US 20140309360 A1; 16 de Octubre de 2014.
- Nicolau, K. C.; Claremon, D. A.; Barnette, W. E.; Seitz, S. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3704-3706.
- Nomen, R.; Sempere, J. y Serra, E.; *J. Loss Prev. Process Ind.* **1997**, 10, 4, 211-215.
- Ozawa, T.; *Bull. Chem. Soc. Jnp.* **1965**, 38, 1881-1886.
- Perrotelli, B.; Tesi di Laurea (Ingegneria chimica); Politecnico di Milano. **1997**.
- Prout, E.G.; Tompkins, F.C.; *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40, 488–498.
- Rico, I.; Halvarsen, K.; Dubrule; C. y Lattes, A.; *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 415-420.
- Rimkus, G. G.; "The Role of Musk and Musk Compounds in the Fragrance Industry". *Synthetic Musk Fragrances in the Environment (Handbook of Environmental Chemistry)*; Vol. 3.; Springer; Berlin; **2004**.
- Rodríguez, L.; Trabajo de Fin de Carrera; Institut Químic De Sarrià. Barcelona. **2000**.

- Sanderson, J. R.; Paul, K.; y Story, P.R.; Denson, D. D.; Alford, J. A.; *Synthesis*. **1975**, 159-161.
- Sanderson, J. R. y Story, P.R.; *J. Org. Chem.* **1976**, 39, 3463-3469.
- Sanderson, J. R.; Story, P.R. y Paul, K.; *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 694-695.
- Sanderson J. R.; Zeiler, A. G.; *Synthesis*. **1975**, 125-127.
- Sempere, J.; Nomen, R.; Serra, R. y Soravilla, J.; *Thermochimica Acta*. **2002**, 388, 407-414.
- Sempere, J.; Nomen, R. y Serra, R. *J. Thermal Anal.* **1999**, 56, 843-849.
- Sempere, J.; Nomen, R.; Serra, E. y de Armas. D.; *Afinidad*. **2005**, 62, 520-524.
- Nomen, R.; Sempere, J.; Avilés, K. y Pieper, F.; *J. Thermal. Anal.* **2003**, 72, 991-1003.
- Serra, R.; Nomen, R. y Sempere J.; *J. Thermal Anal.* **1998**, 52, 933-943.
- Sempere, J.; Nomen, R.; Serra, E. y Sempere, B. Non-Parametric Kinetics. In Thermal analysis of Micro; Nano- and Non-Crystalline Materials: Transformation; Crystallization; Kinetics and Thermodynamics. Šesták; J. y Simon; P. (Eds.). Springer.; 2013.; 351-369.
- Serra, E.; Tesis Doctoral. Institut Químic de Sarrià. Barcelona. **1999**.
- Serra, R.; Tesis doctoral; Institut Químic De Sarrià. Barcelona. **1999**.
- Šesták, J.; Satava, V.; Wendlandt, W. W.; *Thermochim Acta*. **1973**, 7, 333.
- Sewry, J. D.; Brown, M.E.; *Thermochim Acta*; **2002**, 390, 217–225
- Shiina, I.; *Chem. Rev.*; **2007**, 107, 239.
- Shono, T.; Ishige, O.; Uyama; H. y Kashimura, S.; *J. Org. Chem.*; **1986**, 51, 546-549.
- Soravilla, J.; Trabajo Final de Carrera; Institut Químic de Sarrià. Barcelona. **2002**.

- Steliou, K.; Hanessian, S. y Poupart, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7578-7579.
- Stinson, S. C. *Chem. Eng. News.* **1977**, 37-57.
- Story, P.R.; Denson, D.D. ; Bishop, C.E.; Clark, B.C. Jr; y Farine, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 232-239.
- Story, P. R.; Denson, D. D.; Bishop, C. E.; Clark, B. C. Jr. y Farine, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 817-818.
- Story, P. R.; *Chem. Eng. News*, **1970**, *48*; 40.
- Story, P. R.; Lee, B.; Bishop, C. E.; Denson, D. D. y Busch, P.; *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3059-3062.
- Story, P. R.; Busch, P. Paul, K.; Sanderson, J. R.; *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1283-1285.
- Strukul, G.; Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant. Springer Science & Business Media. 14 mar. 2013. 13-220.
- Toyama, M.; Suzuki, J.; Yamashiro, K.; Yazaki, J. *Polystyrene-based resin composition and light guide plate formed by molding same*. US 20150025181 A1.; 22 de Enero de 2015.
- Yuan, M; Xiong, C.; Deng. X.; *J. Polym. Sci. Part A.* **1998**, *67*, 1273-1276.
- Villa, R.; Tesi di Laurea (Ingegneria chimica); Politecnico di Milano. **1998**.
- Vlase, G.; Vlase, T.; Tudose, R.; Costisor O; Doca N.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 3, 637–640.
- Vlase, G.; Vlase, T.; Chiriac, A.; Doca, N.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *80*, 87–90.
- Vlase, G.; Vlase, T.; Doca, N. *J.; Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *2*, 425–428.
- Vlase, G.; Vlase, T.; Birta, N.; Doca, N.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 631–635.
- Vlase, T.; Vlase, G.; Doca, N.; Bolcu, C.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *80*,

59–64.

Vlase, T.; Vlase, G.; Doca, N.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *80*, 207–210.

Vlase, T.; Pcurariu, C.; Lazu, R. I.; Lazn, I.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *88*, 625–629.

Vyazovkin, S. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1997**, *49*, 1499.

Vyazovkin, S. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1997**, *18*, 393.

Vyazovkin, S.; Dollimore D.; *J. Chem. Inf; Com. Sci.* **1996**, *36*, 42.

Vyazovkin, S.; Burnham, A. K.; Criado, J. M.; Pérez-Maqueda, L. A.; Popescu, C.; Sbirrazzuoli, N.; *Thermochim. Acta.* **2011**, *520*, 1–19.

Williams, A.S.; *Synthesis.* **1999**, 1707-1723.

Wolffenstein, R.; 1895 Deutsches Reich Patent 84; 953.

Yamada, Y.; Kageyama, Y; Nihira, T.; Ann. N.Y.; *Acad. Sci.* **1990**, *613*, 681.

Zang, N.; Qian, X. M.; Liu, Z. Y.; Shu, C. M.; *Thermochimica Acta.* **2015**, *618*, 6–14.

Zang, N.; Qian, X. M.; Huang, P.; Shu, C. M.; *Thermochimica Acta.* **2013**, *568*, 175-184.

Zhu, P.; Liu, H. P.; Zhou, B.; Liu Z. R.; *Journal of Shanghai Institute of Technology (Natural Science).* **2011**, *04*.

Nomenclatura

Símbolos:

A	Constante preexponencial de la Ley de Arrhenius.	s^{-1}
A	Matriz de velocidades de reacción experimental.	s^{-1}
A_R	Matriz de velocidades reconstruida a partir de u y v	s^{-1}
A_s	Submatriz de velocidades inscrita en las curvas (α , T)	s^{-1}
A_{S,R}	Matriz de velocidades reconstruida a partir de μ y v	s^{-1}
A_{S,fin}	(ANPK) Última submatriz calculada por el método NPK	s^{-1}
A_{S,int}	(ANPK) Submatriz empleada para la continuidad de A_{S,fin}	s^{-1}
C	Vector de grado de conversión que define los elementos del vector u o matriz U .	Adim.
cs	Vector de grado de conversión que define las filas de A_s y de la submatriz μ	Adim.
d	Orden de la descomposición NPK (n° de vectores $u_i - v_i$)	Adim.
e	Error relativo	%
\bar{e}	Error relativo promedio	%
E	Error absoluto	Variable
E_a	Energía de Activación	$J \cdot mol^{-1}$
f(T)	Constante cinética	s^{-1}
g(α)	Término cinético	Adim.
$\Delta_d H$	Entalpía de descomposición.	$kJ \cdot g^{-1}$.
$\Delta_d H$	Entalpía de reacción	$kJ \cdot g^{-1}$.
k	N ^o de columnas de la submatriz A_s	---
k_T	Ancho absoluto d la submatriz A_s , $k_T = t(k) - t(1)$	K
m₁	Matriz M₁ reducida a su primera columna (vector columna)	---
M₁	Matriz resultado de una SVD $\rightarrow M_1 \cdot W \cdot M_2^T$	---
m₂	Matriz M₂ reducida a su primera columna (vector columna)	---
M₂	Matriz resultado de una SVD $\rightarrow M_1 \cdot W \cdot M_2^T$	---
L	Matriz d combinación lineal de los vectores u_i	---
p	N ^o de filas de la submatriz A_s	---

p_{min}	Altura mínima de \mathbf{A}_s cuando se emplea altura adaptativa en el algoritmo CNPK	---
p_α	Alto absoluto de la submatriz \mathbf{A}_s , $p_\alpha = \mathbf{c}(p) - \mathbf{c}(1)$	---
$p_{\alpha,max}$	Alto absoluto que puede adquirir las submatriz \mathbf{A}_s	---
R	Constante de los gases	$J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$
S_C	Solapamiento vertical de \mathbf{A}_s consecutivas. Puede expresar Número de filas (CNPK) o % (ANPK)	----
S_T	Solapamiento horizontal de \mathbf{A}_s consecutivas. Puede expresar Número de filas (CNPK) o % (ANPK)	----
t	Tiempo	s
\mathbf{t}	Vector de temperatura que define los elementos del vector \mathbf{v} o matriz \mathbf{V} .	K
\mathbf{t}_s	Vector de temperatura que define las columnas de \mathbf{A}_s y las filas de la submatriz \mathbf{v}	K
T	Temperatura	K
\mathbf{T}	Matriz de temperatura experimental empleada por el algoritmo NPK	K
T_0	Temperatura a la que se inicia la reacción	K
T_g	Temperatura de transición vítrea	K
T_m	Temperatura de fusión	K
ΔT	Paso de temperatura	K
\mathbf{u}	Vector NPK simple proporcional al término cinético $g(\alpha)$	Adim.
\mathbf{u}_i	Vector perteneciente a una descomposición NPK multiple	Adim.
\mathbf{u}_i^*	Hipotetico vector \mathbf{u}_i de NPK multiple tal que $u_i = \alpha g_i(\alpha)$	Adim.
\mathbf{U}	Matriz que contiene los vectores \mathbf{u}_i de un NPK multiple	Adim.
$u(\alpha)$	Vector u expresado como función del grado de conversión	Adim.
\mathbf{v}	Vector NPK simple proporcional al término cinético $f(T)$	s^{-1} .
\mathbf{v}_i	Vector perteneciente a una descomposición NPK multiple	s^{-1} .
\mathbf{v}_i^*	Hipotetico vector \mathbf{v}_i de NPK multiple tal que $v_i = \alpha f_i(T)$	s^{-1} .
\mathbf{V}	Matriz que contiene los vectores \mathbf{v}_i de un NPK multiple	s^{-1} .

$v(T)$	Vector \mathbf{v} expresado como función de la temperatura	s^{-1} .
w	Valor singular	---
\mathbf{w}	Matriz diagonal que contiene los “d” primeros valores singulares contenidos en \mathbf{W} .	
\mathbf{W}	Matriz diagonal de valores singulares	---
$Y(\alpha)$	Función auxiliar del método de Malék Šesták.	S^{-1}
$Y(\alpha)_{\text{mod}}$	Función del método combinado de Malék Šesták-NPK	$\propto S^{-1}$
$Z(\alpha)$	Función auxiliar del método de Malék Šesták.	Adim.
$Z(\alpha)_{\text{mod}}$	Función del método combinado de Malék Šesták-NPK	Adim.

Letras Griegas.

α	Conversion [1]
α_0	Initial conversion [1]
β	Heating rate $K \cdot \text{min}^{-1}$ or $K \cdot \text{s}^{-1}$
δ	RO model exponent [1]

Abreviaturas.

DETA	Dietilentriamina.
DGEBA	Diglicil éter de bifenol A.
DNP	2,4 dinitrofenol
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido.
NPK	Cinética No Paramétrica.
PT	Modelo de Prout y Tompkins.I
RO	Modelo de Orden n.
SB	Modelo de Šesták y Berggren.
TGA	Análisis Termogravimétrico.
ACN:	Acetonitrilo.
DCHDP:	Diperóxido de dicitclohexilideno.
HPLC:	Cromatografía líquida de alta presión.

mUA: mili Unidades de Absorbancia.
RI: Índice de Refracción.
TCHTP: Triperoxido de triciclohexilideno.
UV: Ultravioleta - Visible.