



A
UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Escola Politécnica Superior

Trabajo Fin de Grado
CURSO 2017/18

*Evaluación de surfactantes en la preparación de resinas
fenólicas*

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Alumno: Laura Sabela Vázquez Vázquez

Tutores: Ana Álvarez, Ramón Artiaga



UNIVERSIDADE DA CORUÑA



Escola Politécnica Superior

**TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO 2017/18**

*Evaluación de surfactantes en la preparación de resinas
fenólicas*

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Dedicatoria

Es la primera vez que tengo que escribir algo así, y no tengo muy claro cómo va a salir... Supongo que quedaría todo resumido con un enorme GRACIAS, pero creo que es importante dirigirse directamente.

Me gustaría dar las gracias a mis tutores, Ramón Artiaga y Ana Álvarez, por su apoyo y confianza durante la realización de este trabajo. Hubo momentos donde pensé que no llegaría a todos los puntos y que se me venía un poco encima, y con un voto de confianza lo he sacado adelante (y creo que bien). Habéis hecho que el ambiente de trabajo sea agradable, y no haya dejado de crecer y aprender a lo largo de todo el proceso, y tengo una enorme suerte por ello. Gracias por haber dejado que aprenda tantas cosas de vosotros, y que pueda seguir aprendiendo en un futuro. No quiero olvidarme tampoco de mi también profesor Jorge Beceiro, ni de Bárbara Silva, que me ayudaron muchísimo con la parte práctica de este trabajo, y que sin su ayuda no hubiese sido capaz de desenvolverme tan bien como creo que puedo ahora.

También a mis padres y a mi hermana. Han sido siete años largos, pero como un equipo al final lo hemos conseguido (“nosotros los sastres, ¿dónde colgamos las capas?”). No soy capaz de expresar cómo os quiero dar las gracias, porque sin vosotros no hubiese llegado hasta el final, ni de broma. Qué suerte tengo de teneros, y de que me aguantéis.

Gracias a mis amigos. Sois un montón, y sabéis quiénes sois. Aguantando TODAS y cada una de las quejas o berrinches o drama académico que haya podido sentir, dándonos entre todos apoyo y ánimos para conseguir nuestros objetivos. Tengo mucha suerte de tener tantas personas geniales en las que pueda fijarme para mejorar y aprender. Sois increíbles.

Arturiño, sin tu recuerdo continuo de que yo valgo y yo puedo, sin tu apoyo total y sin tu capacidad de hacer feliz hasta la semana de exámenes más horrible (porque esto ha sido una carrera de fondo, y tú has estado ahí como un campeón), esto no habría sido lo mismo. A ti te debo las gracias infinitas.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio sobre las espumas fenólicas con el objetivo de optimizar una composición dada. Las espumas fenólicas son una clase de espumas poliméricas cuyo campo de aplicación es muy amplio, abarcando áreas tan extensas como el aislamiento térmico y acústico. En la introducción se describen los diferentes componentes empleados para llegar a conseguir estas espumas. En la parte correspondiente al diseño se crea un modelo estadístico usando el software R. En la parte del estudio experimental se describe la realización de los experimentos y los diversos ensayos, con los que se obtiene una serie de resultados. Finalmente se hace una discusión final y se extraen algunas conclusiones. A todo ello se le adjunta la bibliografía consultada.

Resumo:

Neste traballo preséntase un estudo sobre as espumas fenólicas co obxectivo de optimizar unha composición dada. As espumas fenólicas son unha clase de espumas poliméricas cuxo campo de aplicación é moi amplo, abarcando áreas tan extensas coma o illamento térmico e acústico. Na introdución descríbense os diferentes componentes empregados para chegar a conseguir estas espumas. Na parte correspondiente ó diseño créase un modelo estadístico usando o software R. Na parte do estudo experimental descríbese a realización dos experimentos e dos diversos ensaios, cos que se obteñen unha serie de resultados. Finalmente faise unha discusión final e extráense algunhas conclusións. A todo isto adxúntaselle a bibliografía consultada.

Abstract:

In this work a study about phenolic foams with the aim of optimizing a given composition is presented. Phenolic foams are a class of polymeric foams whose field of application is very wide, covering areas as extensive as thermal and acoustic insulation. In the introduction, the different components used to get these foams are described. In the part corresponding to the design, a statistical model is created using the R software. In the part of the experimental study the performance of the experiments and the various tests are described, with which a series of results is obtained. Finally a final discussion is made and some conclusions are drawn. All of this is accompanied by the bibliography consulted.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	I
1. MOTIVACIÓN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1. RESINAS FENÓLICAS	3
2.1.1. QUÍMICA	3
2.1.2. FENOL Y FORMALDEHIDO	5
2.1.3. CLASIFICACIÓN	11
2.2. ESPUMAS FENÓLICAS	17
2.2.1. RESINA RESOL	18
2.2.2. RESTO DE COMPONENTES	19
3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	23
3.1. DATOS DE PARTIDA DEL DISEÑO	23
3.2. MODIFICACIONES DE LA COMPOSICIÓN	24
3.3. METODOLOGÍA DEL DISEÑO	24
4. ESTUDIO EXPERIMENTAL	31
4.1. PROCESO DE OBTENCION DE LAS ESPUMAS	31
4.2. ENSAYOS	34
5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS	39
5.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS	39
5.2. GRÁFICAS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA	41
5.3. CONCLUSIONES	46
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
7. ANEXOS	51

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN DEL BENCENO CON PROPILENO.	6
FIGURA 2. OXIDACIÓN DEL CUMENO PARA FORMAR HIDROPERÓXIDO DE CUMENO.	6
FIGURA 3. HPC SE DESCOMPONE EN FENOL Y ACETONA.	7
FIGURA 4. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DEL CUMENO.	7
FIGURA 5. ÁCIDO BENZOICO DESCARBOXILA CON CATALIZADOR DE COBRE DANDO FENOL.	8
FIGURA 6. PROCESO BASF.	10
FIGURA 7. DIAGRAMA DEL PROCESO FORMOX.	11
FIGURA 8. ETAPA DE ADICIÓN - EL FENOL REACCIONA PARA DAR IÓN FENÓXIDO.	12
FIGURA 9. ESTADO INTERMEDIO DEL GRUPO QUINOIDE.	12
FIGURA 10. COMPUESTOS HIDROXIFENÓLICOS MONO Y POLINUCLEARES.	13
FIGURA 11. REACCIONES EN LA ETAPA DE CONDENSACIÓN DE UNA RESINA RESOL.	14
FIGURA 12. MECANISMO DE FORMACIÓN DEL PREPOLÍMERO DE UNA RESINA NOVOLACA.	16
FIGURA 13. CARGA DEL PLUGIN RCMDRPLUGIN.DOE.	26
FIGURA 14. CREACIÓN DEL DISEÑO.	26
FIGURA 15. BASE SETTINGS.	27
FIGURA 16. FACTOR DETAILS.	27
FIGURA 17. EXPORT.	28
FIGURA 18. DISEÑO FINAL.	28
FIGURA 20. MOLDE EN LA ESTUFA A 70°C.	31
FIGURA 21. COMPONENTES DE LA MEZCLA.	32
FIGURA 22. PENTANO.	32
FIGURA 23. EJEMPLO DE UNA ESPUMA RECIÉN SALIDA DE LA ESTUFA.	33
FIGURA 28. ESPUMAS. VISIÓN GENERAL DE LAS ESPUMAS.	34
FIGURA 24. MEDICIÓN DEL PESO DE LAS MUESTRAS, PARA EL CÁLCULO DE DENSIDAD.	35
FIGURA 25. ENSAYO DE ABSORCIÓN DE AGUA.	36
FIGURA 26. MUESTRAS RECORTADAS PARA LAS PRUEBAS DE ABSORCIÓN Y DENSIDAD.	36
FIGURA 27. ENSAYO EN DMA.	37

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. COMPOSICIÓN DE PARTIDA DE LOS EXPERIMENTOS	23
TABLA 2. COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA DE ÁCIDOS	23
TABLA 3. VALORES MÁXIMO, MEDIO Y MÍNIMO DE LOS FACTORES FIJOS	25
TABLA 4. COMPOSICIÓN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	29
TABLA 5. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS.....	39

1. MOTIVACIÓN

Como antecedente a este estudio, me gustaría indicar que he cursado las materias de Tecnología de materiales no metálicos y Tecnología de materiales compuestos, lo que me permitió acercarme más al mundo de los materiales y generarme muchísimo interés. Debido a esto, le planteé al profesor de las anteriores asignaturas realizar el Trabajo de Fin de Grado con ellos. Entonces, me plantearon hacer un estudio sobre las espumas florales que me pareció algo útil y cercano, y que además me daba la posibilidad de aplicar los conocimientos ingenieriles adquiridos durante la carrera.

Este trabajo me dio la posibilidad de contactar de nuevo con el mundo de laboratorio, teniendo la oportunidad de aprender a trabajar con una campana extractora, a ser autónoma y a manipular compuestos complejos – ya que algunos de los productos utilizados son peligrosos para la salud – por lo que también aprendí a seguir las medidas de prevención y seguridad necesarias en estos ámbitos. También pude ponerme en contacto por primera vez con un software y programas que hasta el momento desconocía. Trabajando con R he aprendido cómo crear un diseño de experimentos – algo nuevo para mí – y a ser consciente de las múltiples posibilidades que tiene el software; de forma que pueda aplicarlo en un futuro. También me ocurrió lo mismo con el gestor de referencias bibliográficas Zotero y con el programa de cálculo Gnumeric. Por último, indicar que este proyecto también me dio la oportunidad de trabajar con un equipo de análisis dinámico, como es el DMA, aprendiendo a utilizarlo y a tener la posibilidad de plantear ensayos dinámicos por mi cuenta.



2. INTRODUCCIÓN

2.1. RESINAS FENÓLICAS

Como descripción general, las resinas fenólicas son resinas termoestables, producto de la reacción del fenol con el formaldehído.

2.1.1. QUÍMICA

La química de las resinas fenólicas incluye una variedad de factores clave, que son críticos en el diseño de la resina que se desea conseguir:

- Relación molar fenol / formaldehído (ratio P / F)
- Tipo de catalizador:
 - Ácido
 - Básico
 - Sales metálicas
 - Enzimas
- Tipo de resina:
 - Termoplástica
 - Termoestable

El mecanismo de preparación y curado de la resina son discutidos considerando diferentes condiciones de curado para llegar a la estructura más entrecruzada e infusible posible.

La reacción del formaldehído con el fenol puede llevar tanto a un resol reactivo con el calor como a una novolaca estable, y depende del modo de catálisis y del ratio molar de reactivos a productos que tengamos. De forma general, las resinas fenólicas se obtienen por polimerización por etapas.

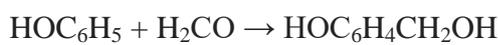
Como la funcionalidad del fenol y formaldeído varía en función a su estequiometría, y esta última está relacionada con el tipo de resina (resol ó novolaca), es importante determinar la funcionalidad:

- La funcionalidad de fenol en novolacas es del rango de 1.49 – 1.72 (P-F)
- La funcionalidad de fenol en resoles es 2, aunque la funcionalidad de fenol y formaldeído en resoles es más compleja. Suele ser menor o igual que 3, y el formaldeído nunca llega a 2.

REACCIÓN

El fenol es reactivo frente al formaldeído en las posiciones orto y para (2,4 y 6), que permite hasta 3 unidades de formaldeído para insertarse en el anillo fenólico.

La reacción inicial en todos los casos implica la formación de fenol hidroximetilo:



El grupo hidroximetilo es capaz de reaccionar con cualquier otra posición orto y para libres, o con otro grupo hidroximetilo. La primera reacción es un puente de metileno, y la segunda forma un puente éter:



PROCESO

Las resinas fenólicas se obtienen por policondensación gradual del fenol y formaldeído en solución acuosa.

De forma general, se puede describir el proceso de formación de estas resinas de la siguiente forma:

La primera fase de la condensación se realiza en discontinuo dentro de reactores de agitación, provistos de calefacción y refrigerante, y sin presión.

Los iniciadores empleados serán catalizadores ácidos ó básicos, en función del tipo de resina deseado. Consistirá en una reacción exotérmica iniciada con una aportación de calor, y que luego se va enfriando entre 65 y 100°C.

Pasado un tiempo, la mezcla se divide en dos fases: una acuosa, y otra resínica.

Cuando se llega al punto de condensación requerido, se retira la fase acuosa, se neutraliza el catalizador o directamente se elimina lavando la fase resínica con agua. Si ha quedado agua retenida dentro de la resina tras el lavado, éste se elimina por destilación con vacío y a altas temperaturas.

2.1.2. FENOL Y FORMALDEHIDO

FENOL

El fenol es un compuesto químico perteneciente a la familia de los hidrocarburos aromáticos. Está compuesto por un anillo bencénico que tiene unido directamente un grupo hidroxilo (-OH).

Pese a la presencia de ese grupo hidroxilo, difiere del resto de los alcoholes porque tienen un comportamiento de ácido débil y se disuelven bien en hidróxido sódico, aunque no es soluble en disoluciones con carbonato sódico.

A temperatura ambiente, el fenol se presenta como un sólido incoloro, pero si se expone al aire desarrolla un color rosáceo, especialmente cuando contiene trazas de hierro y cobre.

DISTRIBUCIÓN DEL FENOL

El mayor uso del fenol es la producción de resinas fenol-formaldehido y bisfenol A, ciclohexanona, anilina y alquilfenoles, entre otros.

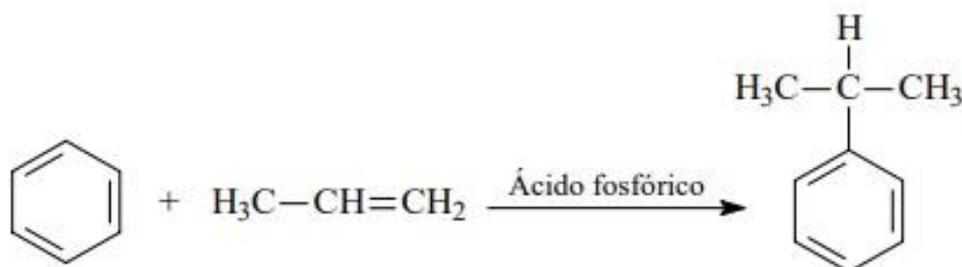
Dentro de los procesos de producción sintéticos, el proceso del cumeno es por mucho el más prevalente de todos.

PRODUCCIÓN DEL FENOL

El proceso de obtención de fenol mediante la oxidación del cumeno es el proceso más importante, ya que ocupa el 95% de la producción de fenol, pero también hay otros procesos que es conveniente citar:

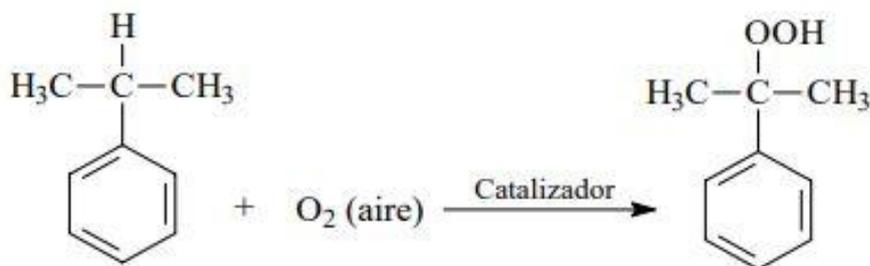
Oxidación del cumeno: proceso Hock

El cumeno, también llamado isopropilbenceno, se obtiene a partir de la reacción de alquilación del benceno con propileno en presencia de ácido fosfórico (en estado sólido) como catalizador. En la figura 1 se muestra la reacción de alquilación del benceno con propileno.



*Figura 1. Reacción de alquilación del benceno con propileno.
Fuente: Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol (1).*

El cumeno, obtenido en fase líquida, se oxida con una corriente de aire para formar el hidroperóxido de cumeno (en adelante HPC), ver figura 2.



*Figura 2. Oxidación del cumeno para formar hidroperóxido de cumeno.
Fuente: Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol (1).*

Posteriormente, el HPC se descompone en fenol y acetona muy rápidamente, en condiciones ácidas y a elevadas temperaturas, en un mecanismo postulado por Seubold y Vaugham (2), ver figura 3. La acetona y el fenol deben purificarse, y se hará por destilación.

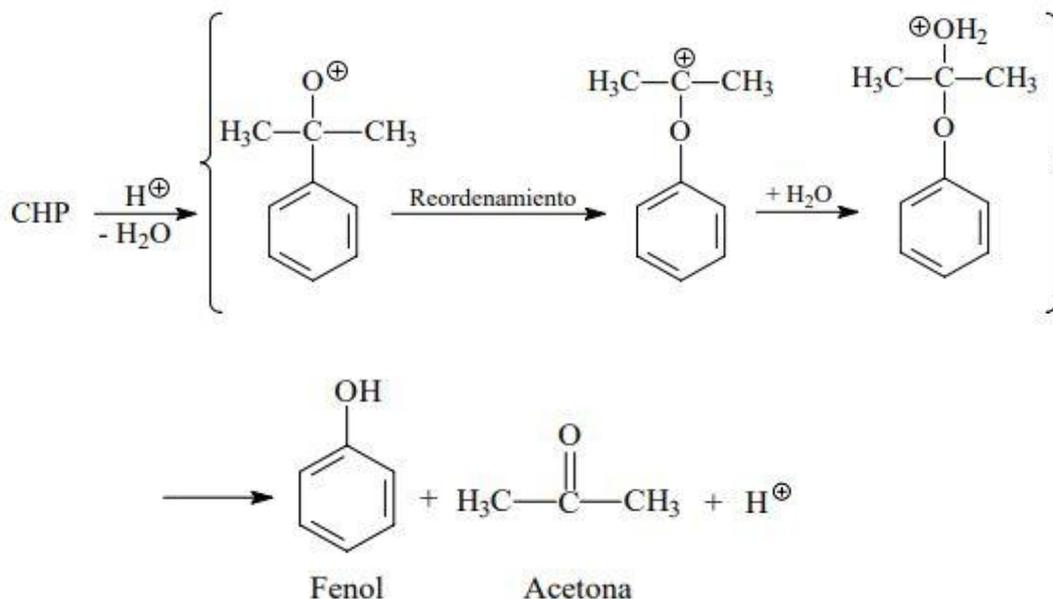


Figura 3. HPC se descompone en fenol y acetona.
Fuente: Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol (1).

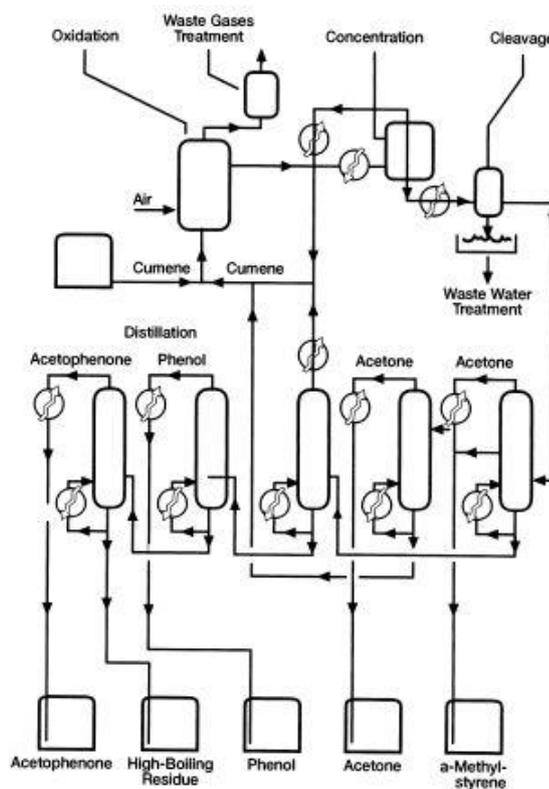


Figura 4. Diagrama de flujo del proceso de oxidación del cumeno.
Fuente: Phenolic resins (3).

Los subproductos de esta oxidación son la acetofenona y el dimetilbencilalcohol (DMBA). El DMBA es deshidratado en una reacción de escisión a alfa-metilestireno (AMS), que puede hidrogenarse hasta llegar de nuevo al cumeno y reciclarse, pudiendo volver a emplearlo para su oxidación. El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la figura 4.

Oxidación del tolueno

Este es otro proceso para la obtención del fenol con menor producción a nivel mundial. Mediante el cual se obtiene sobre un 4% del total, al contrario que el proceso Hock, que alcanza el 95% de la producción.

La oxidación del tolueno – desarrollada por Dow Chemical – es un proceso dividido en dos etapas:

En la primera etapa, el tolueno se oxida en fase líquida en presencia de un catalizador de cobalto, dando lugar a ácido benzoico y varios subproductos.

En la segunda etapa, el ácido benzoico se descarboxila (se deshace el grupo funcional del ácido carboxílico) en presencia de aire y un catalizador de cobre, obteniendo fenol, como se puede ver en la figura 5.



*Figura 5. Ácido benzoico descarboxila con catalizador de cobre dando fenol.
Fuente: Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol (1)*

El rendimiento total de obtención del fenol desde el ácido benzoico es de aproximadamente el 88%. Este proceso solamente se lleva a cabo en 4 plantas industriales de todo el mundo, según la publicación realizada por Gardziella *et al.* (3).

Procesos con carbón

Aunque la mayoría de la producción del fenol tenga origen en la industria del petróleo, en momentos de déficit o altos precios se ha recurrido al carbón.

Por ello, otro de los procesos y la primera fuente carboquímica del fenol es el producto de cabeza de la destilación del alquitrán de hulla procedente de la coquización del carbón. Esta corriente tiene hasta un 25% en peso de fenol, que se extrae con hidróxido sódico, y luego se purifica mediante extracción con diisopropiléter.

También hay otra fuente carboquímica de fenol, que es la gasificación del carbón en lecho fijo (también llamado proceso Lurgi (4)). Este proceso proporciona entre 3 y 10 kg de fenol por tonelada de carbón procesado.

Oxidación del benceno mediante óxido nitroso

Este método consiste en un proceso de una etapa en la que se obtiene fenol directamente del benceno.

Incluye flujos de residuo de óxido nitroso que funciona como oxidante para la preaparación del fenol. Este óxido procede de la producción del ácido adípico por oxidación del ciclohexano.

En lugar de eliminar el óxido nitroso por incineración, este nuevo esquema de catálisis elimina ese óxido nitroso y genera fenol a bajo coste.

FORMALDEHIDO

El formaldehido o metanal es el más simple de los aldehídos. Es un compuesto altamente volátil y muy inflamable. Lo habitual es encontrarlo como un gas incoloro muy irritante, de olor penetrante y muy soluble en agua y ésteres.

A las disoluciones al 40% de concentración son los llamados formoles. Se le ha clasificado como compuesto del grupo 1, como carcinógeno confirmado para humanos. (5)

El formaldehido es el único compuesto carbonilo que se emplea para la fabricación de resinas fenólicas. Hay ciertas resinas especiales que se formulan con otros aldehídos (ej. Furfural, glioxal, acetaldehído...), pero que no tienen tanta relevancia a nivel comercial.

Este compuesto se presenta en fase acuosa estabilizado con metanol, formando heliformales (también llamados hemiacetales, que son grupos químicos resultantes de la reacción entre un aldehído y un alcohol).

PRODUCCIÓN DEL FORMALDEHIDO

El proceso de obtención del formaldehido consiste en la deshidrogenación del metanol en presencia de un catalizador de óxido de hierro, molibdeno o plata.

La reacción parte de mezclar metanol y aire, que actúa como oxidante en presencia del catalizador. El efluente del reactor pasa por una columna de absorción donde el formaldehido y otros condensables se recuperan. Tras ello, el formaldehido se purifica, eliminando el metanol sin reaccionar. En los tanques de almacenamiento se añaden inhibidores para frenar la formación de paraformaldehido.

A nivel industrial, se plantean dos métodos de obtención del formaldehido: el proceso Basf y el proceso Formox.

Proceso Basf

Este proceso se basa en la deshidrogenación del metanol en presencia de un catalizador de plata, en un rango de temperaturas entre los 330 y los 450°C. La conversión del proceso es de aproximadamente el 90%, donde el producto obtenido presenta un 55% de formaldehido y menos de un 1.5% de metanol. Se ve un esquema del proceso en la figura 6.

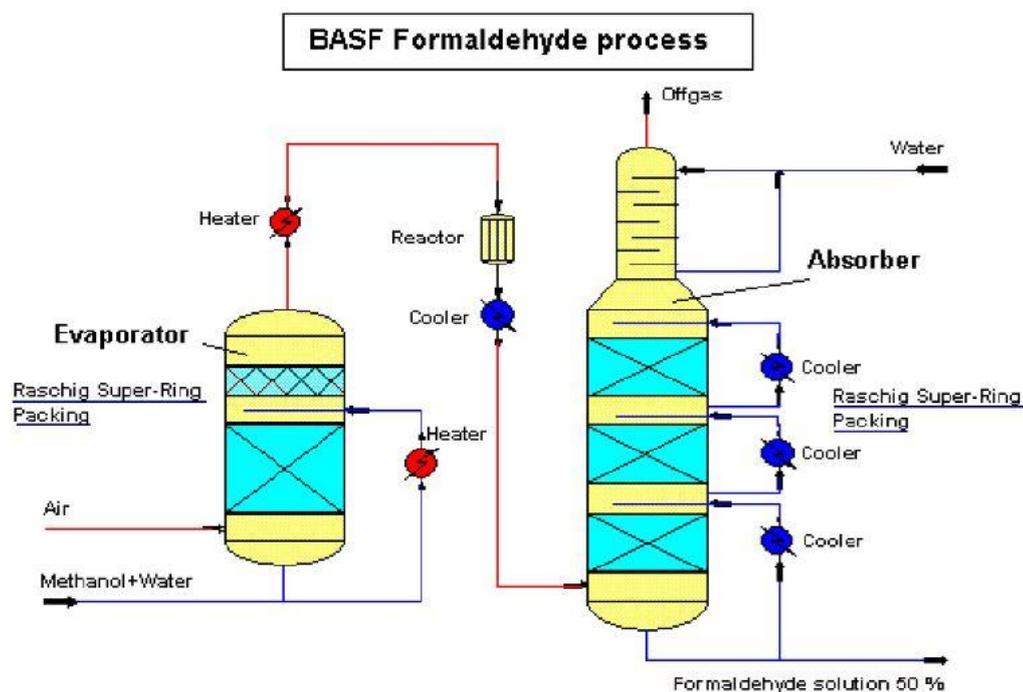
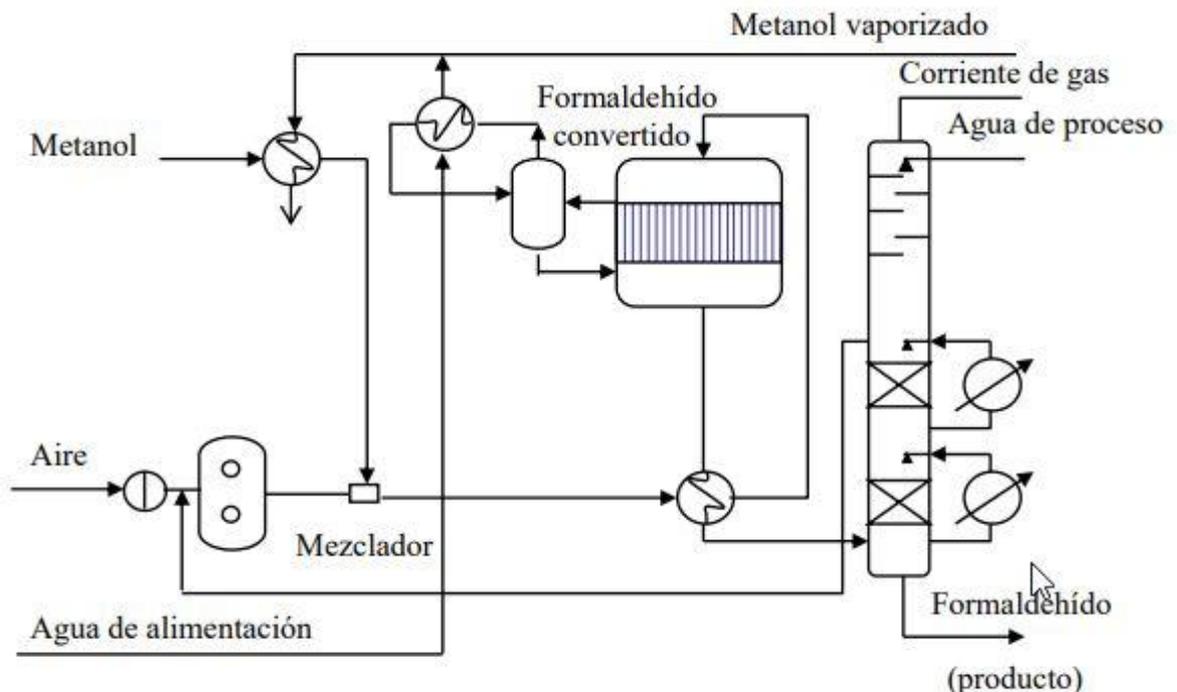


Figura 6. Proceso BASF.

Fuente: Ring, a new fourth generation. Packing offers and new advantages (6)

Proceso Formox

Este método se lleva a cabo con una mezcla de óxido de hierro y óxido de molibdeno como catalizador y es el más empleado en la industria actualmente. Se plantea un esquema del proceso en la figura 7.



*Figura 7. Diagrama del proceso Formox.
Fuente: Estudio del curado de resinas lignonovolacas (7).*

2.1.3. CLASIFICACIÓN

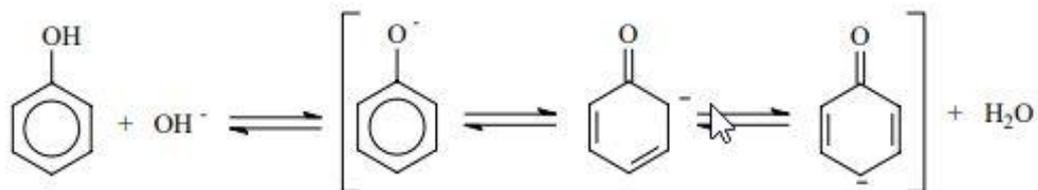
RESINAS RESOL

Las resinas resoles se generan por reacción entre formaldehído y fenol, en medio básico (con catalizador básico) y con un exceso de formaldehído respecto al fenol.

Esta reacción fue observada por primera vez por Lederer y Manasse (8), nombre por la que es conocida en general. Es una reacción de hidroxialquilación aromática, que consiste en la introducción de un grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$ en el anillo aromático.

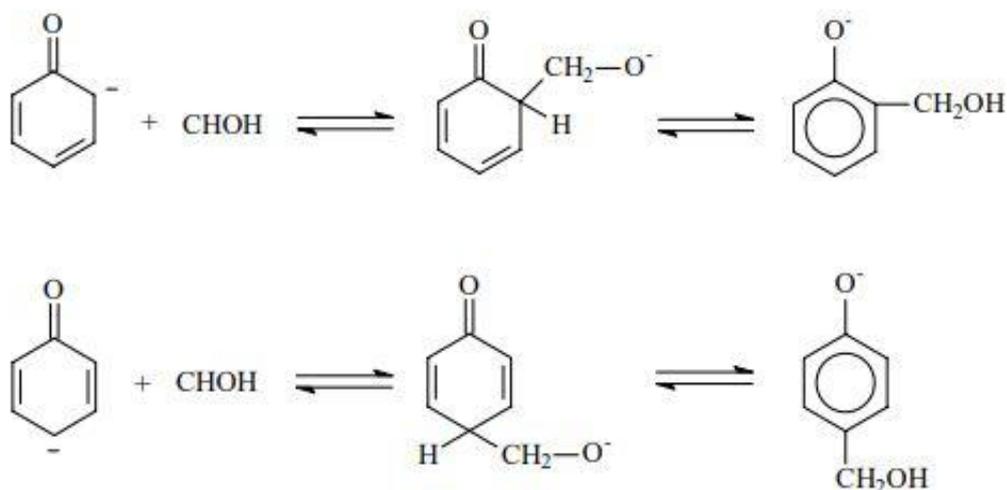
El proceso consiste en dos etapas: en primer lugar ocurre la etapa de adición, y en segundo lugar la etapa de condensación (la formación del prepolímero).

En la etapa de adición, el fenol reacciona rápidamente con el álcali para formar el ión fenóxido, como se puede observar en la figura 8.



*Figura 8. Etapa de adición - el fenol reacciona para dar ión fenóxido.
Fuente: Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol (1)*

La reacción de alquilación en las posiciones orto y para del fenol se produce cuando añadimos el formaldehído. El estado intermedio del grupo quinoide se estabiliza por el cambio de protón, ver figura 9.



*Figura 9. Estado intermedio del grupo quinoide.
Fuente: Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol (1)*

Al final de la etapa de adición obtenemos los distintos compuestos hidroxifenólicos mono y polinucleares (HMP), que son estables a temperatura ambiente, ver figura 10.

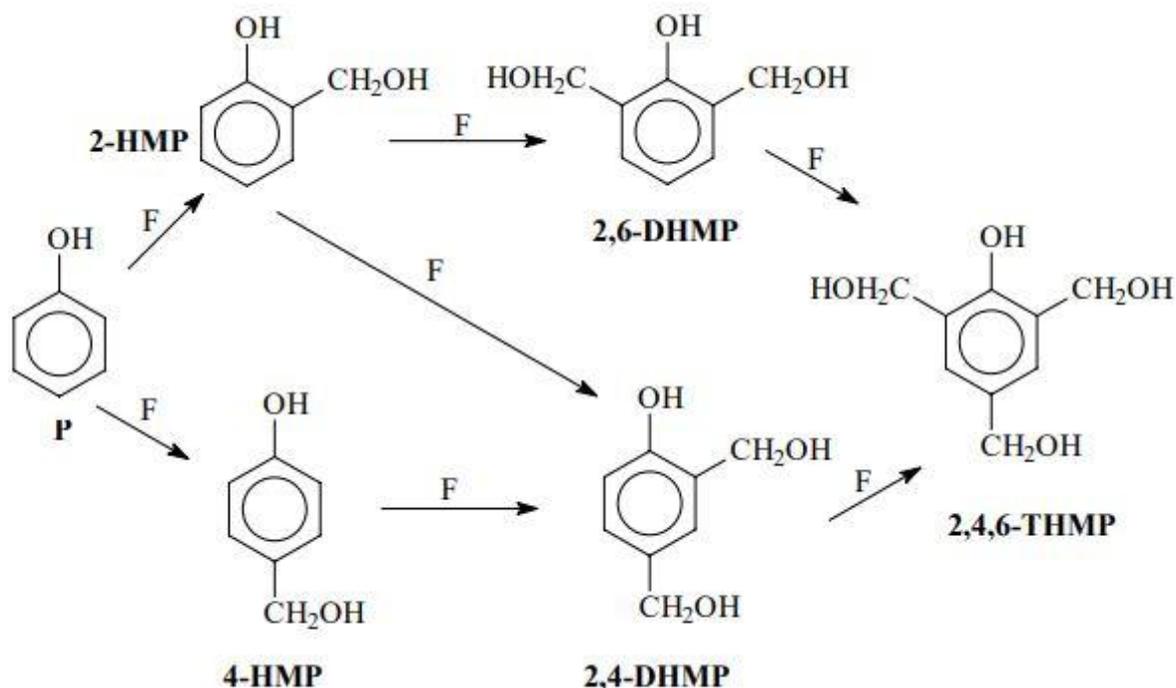


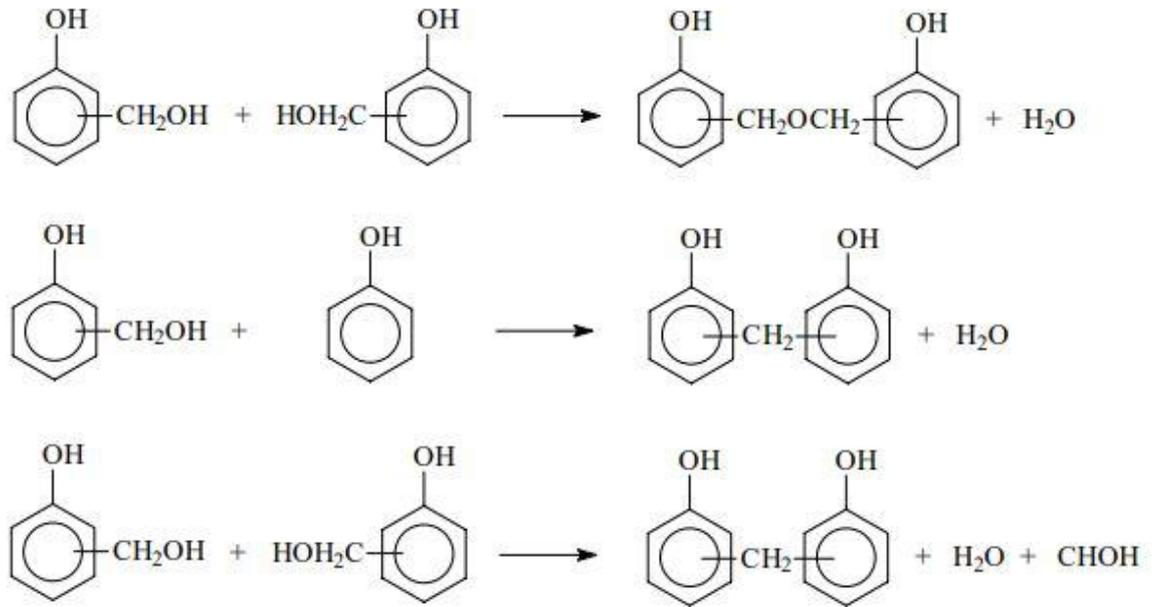
Figura 10. Compuestos hidroxifenólicos mono y polinucleares.
Fuente: Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol (1)

Estos compuestos pueden condensarse consigo mismos ó directamente con el fenol para dar lugar al prepolímero, iniciando así la etapa de adición.

La formación del prepolímero requiere una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 100°C. (3) Las razones por las cuales se establece ese rango de temperaturas son, en primer lugar, que la cinética de la condensación se ralentiza a temperaturas inferiores a 60°C; y en segundo lugar, que por encima de los 100°C el entrecruzamiento es bajo, lo que perjudica las propiedades finales de la resina.

Si el pH es inferior a 9-10, el grado de entrecruzamiento también se resiente (debido a que es una resina básica). Cuando se trabaja con un pH de 12-13, la resina sintetizada resulta muy higroscópica y de envejecimiento bajo.

La reacción de condensación es más rápida entre dos HMP que entre fenol y HMP, porque en el caso de la pareja HMP, los grupos hidroximetilo presentes activan la reacción de condensación, que puede lierar agua (si se forma un enlace metilénico) o agua y formaldehído (si se forma un enlace dimetiléter). Esta reacción de condensación se plantea en la figura 11.



*Figura 11. Reacciones en la etapa de condensación de una resina resol.
Fuente: Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol (1)*

Las resinas tipo resol son polímeros termoestables caracterizados por su síntesis en medio básico, en variadas condiciones. Las relaciones molares fenol-formaldehído varían entre 3-1 y 1-1.

La formulación de la resina depende de tres variables:

- La relación molar fenol-formaldehído
- La concentración
- El tipo de catalizador (afectando directamente a la estructura molecular de la resina)

Los catalizadores más empleados con los resoles son:

- Hidróxido de sodio
- Óxidos e hidróxidos de tierras alcalinas
- Amonio
- Hexametilentetranamina (HMTA)

- Aminas terciarias

Los catalizadores son escogidos en función de la resina que se quiera sintetizar.

Las resinas resol líquidas con gran cantidad de posiciones orto se formulan con catalizadores de sales metálicas divalentes. Para estas resinas, las relaciones molares fenol-formaldehído oscilan entre 1-1.5 y 1-1.8. Cuanto más fuerte es la base empleada, más lenta es la reacción de formación de la resina.

Las resinas resol líquidas son las más extendidas, pero se han desarrollado otros procedimientos para nuevas resinas fenólicas en dispersión y en partículas discretas (resinas resol sólidas), que se pueden emplear para:

- Para producir resoles solubles en dispersión de fenol con formaldehído se pueden emplear polisacáridos (por ejemplo) que protejan al coloide y con un catalizador básico (ver referencia (1)).
- Las resinas resol sólidas se formulan a partir de la reacción de fenol y formaldehído en presencia de HMTA. Al tener un tamaño medio de partícula de 10 μm , permite una fácil filtración, menor capacidad de absorción de agua y una mayor temperatura de transición vítrea.

RESINAS NOVOLACA

Las resinas novolaca se obtienen por la reacción del formaldehído con exceso de fenol, en medio ácido.

El proceso, igual que en las resinas resol, también se realiza en dos etapas.

En la primera etapa del proceso, se protona el metilenglicol (formaldehído hidratado) para dar lugar al ión hidroximetilencarbonio, que funcionará como agente hidroxialquilante, reaccionando con el fenol en las posiciones orto y para. Con ello se produce un compuesto intermedio de transición, el ión carbonio, que da lugar a una mezcla de isómeros del hidroxidifenilmetano del tipo o-p', p-p', o-o'. Se puede observar en la figura 12.

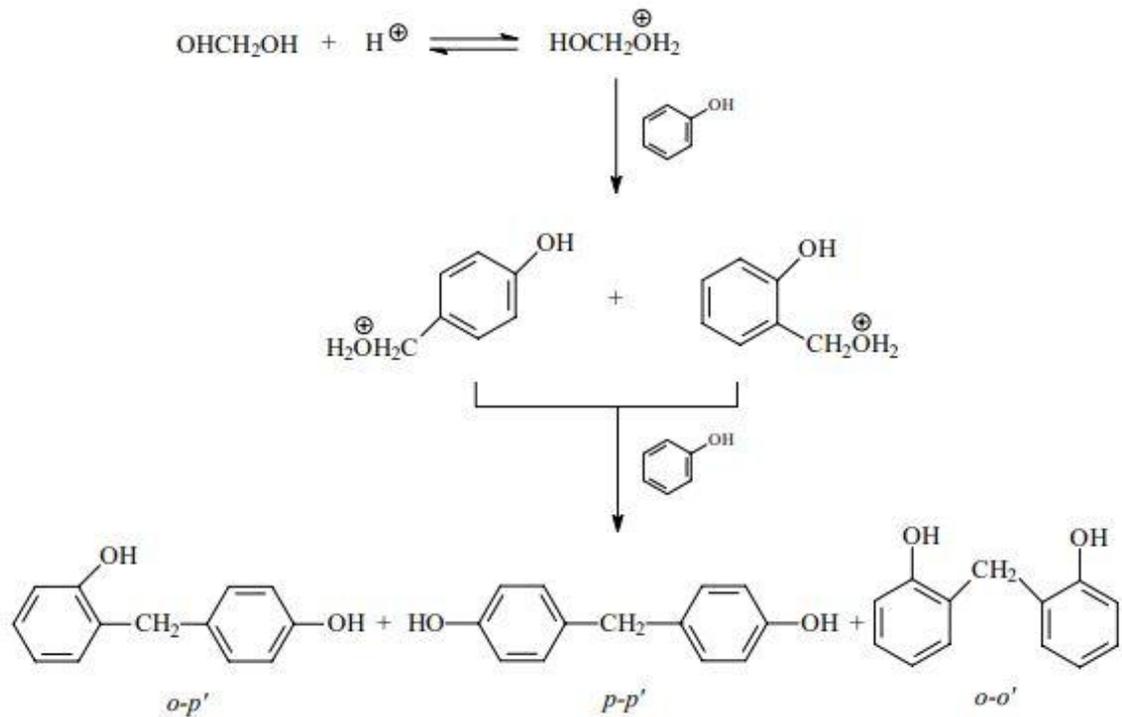


Figura 12. Mecanismo de formación del prepolímero de una resina novolaca.
Fuente: *Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo resol* (1)

En la segunda etapa, se añade HMTA como agente de curado, para que el prepolímero policondense y forme una resina termoestable.

De forma general, las resinas novolacas son sintetizadas en medio ácido y presentan una relación molar fenol-formaldehído que varía entre 0.75-1 y 0.85-1.

Los catalizadores más habituales para desarrollar este tipo de resinas son:

- Ácido oxálico
- Ácido sulfúrico
- Ácido p-tolueno sulfónico

Algo que es delimitante en las resina novolaca es la cantidad final de agua que presentan, ya que afecta directamente a la plasticidad de la resina.

Novolacas particulares

Hay un tipo de resinas novolaca que están formuladas con una alta proporción de enlaces o-o', en el intervalo de pH entre 4 y 7.

Estas resinas están caracterizadas principalmente por tener una alta velocidad de curado con HMTA. Con ello, es interesante su uso en la fundición y en los materiales de moldeo.

Otro tipo de resinas son las denominadas híbridas, cuya obtención se formula en dos etapas:

- En la primera etapa se trabaja con un pH bajo (5-6), y se añade el fenol y el formaldehído en presencia de un catalizador constituido por una sal de magnesio, manganeso, cadmio ó cobalto.
- En la segunda etapa, se eliminan los compuestos volátiles (agua y fenol) y se obtiene una resina híbrida, que está intermedia entre una novolaca convencional y otra con alta proporción de enlaces orto.

2.2. ESPUMAS FENÓLICAS

Las espumas fenólicas son reconocidas como espumas de composición versátil, que puede ser empleada en gran variedad de áreas de mercado.

Los usos de estas espumas están directamente relacionados con la forma en la que éstas presentan sus celdas: si se pretende aislamiento térmico, las celdas deben ser cerradas, y si se quieren mantener flores frescas, las celdas deben estar abiertas.

En el caso particular de este trabajo, en el que se estudiarán las espumas florales, interesa que esas celdas estén abiertas.

Los componentes habituales en una espuma fenólica son:

- Resina líquida resol

- Surfactante
- Agente espumante
- Catalizador ácido

Aun así, dependiendo del uso final de la espuma, los surfactantes pueden ser o no similares en las formulaciones.

2.2.1. RESINA RESOL

Las resinas empleadas para la fabricación de estas espumas son primordialmente resinas líquidas.

Estas resinas son consistentes de la mezcla fenol-formaldehído en ratios molares de 1-1.5/2.5, que presenta unas cantidades muy bajas de formaldehído residual y fenol. Ese bajo contenido de monómero residual favorece la manipulación y hace menor las emisiones de monómeros durante el proceso de formación de la espuma.

Como catalizadores, se presentan el hidróxido de sodio y los hidróxidos de alcalinos terrestres.

Tal como se planteó anteriormente, se conduce a la condensación dentro de un rango de temperaturas entre 60 y 90°C, y el contenido de sólidos en la resina y la viscosidad deseados se ajustan por destilación.

Interesan unas propiedades específicas para la producción de las espumas. Es adecuado que los resoles empleados presenten un 80% sólido, con componentes volátiles, siendo agua, formaldehído y fenol. Una viscosidad moderada de entre 3000-8000 mPa*s es deseable para un contenido de agua residual del 5-10%. La reactividad de la resina disminuye con el tiempo que permanezca almacenada.

Con el tiempo de almacenamiento también aumenta la viscosidad de la resina, ya que con el tiempo ésta se va secando. Lo adecuado es que la resina nunca tenga una viscosidad mayor a 10000 mPa*s.

Dentro de las espumas fenólicas existe un campo interesante en el que se encuadra este trabajo: las espumas florales.

Este tipo de espumas presentan la misma formulación de componentes que una espuma fenólica al uso (surfactantes, agente espumante... etc.), con el añadido de los componentes humectantes, que favorecen la absorción de agua (punto clave en estas espumas).

Este tipo de espumas son empleadas para arreglos florales y preservar flores vivas el mayor tiempo posible. Entre sus requerimientos cabe destacar:

- Buena absorción de agua por capilaridad (es decir, tiempo de absorción corto y gran absorción).
- Retención de agua
- Resistencia mecánica moderada para permitir clavar flores frescas sin dañarlas, pero suficientes para mantenerlas en su posición de forma permanente.
- Densidad moderada, ya que está ligada directamente al coste.

2.2.2. RESTO DE COMPONENTES

CATALIZADORES

Unos ácidos efectivos en la catalización de la resina en una espuma son los ácidos sulfónicos, que son ácidos orgánicos moderadamente fuertes.

Ácidos sulfónicos típicos como los ácidos del p-tolueno, fenol, xileno y cumeno proporcionan unos índices óptimos de curado y espuma.

Se recomienda evitar ácidos orgánicos como el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico, debido a que pueden generar problemas de corrosión. Pese a todo, este tipo de ácidos en menor medida también favorecen la resistencia mecánica. Una excepción es el uso de cantidades muy pequeñas de ácido fosfórico, que no es corrosivo y mejora la resistencia frente a las llamas de las espumas.

Los ácidos comunes de grado menor consisten en ácidos sulfónicos oligoméricos y novolacas sulfonadas. Estos ácidos menores exhiben menos corrosión en la espuma, por su incorporación en la estructura de las espumas por correacción.

Los sistemas libres de ácido se pueden obtener usando resorcinol novolaca.

También se han presentado otros sistemas basados en resorcinol, dietilenglicol y mezclas entre ácido sulfónico y xileno y tolueno.

AGENTES ESPUMANTES

La función que cumple el agente espumante es la de reducir el calor latente de reacción exotérmico que aparece durante la catálisis ácida de la resina resol. El calor latente de vaporización del agente espumante volátil modera esa reacción exotérmica y da lugar a una expansión uniforme de la red de la resina fenólica en crecimiento.

Como agentes espumantes, son deseables aquellos que son líquidos, con un punto de ebullición y calor latente de vaporización bajos, e incluso mejor si a mayores no son solubles en la resina. Los agentes espumantes ligeramente solubles dan como resultado una estructura de celdas gruesa y frágil.

Los fluorocarbonos medioambientalmente aceptables presentan una formación de espuma pobre en comparación con los que están prohibidos. De forma similar ocurre con los perfluoroalcanos, que empleados solos dan un resultado también pobre.

El agente espumante líquido debe volatilizarse tan pronto como la viscosidad o la red fenólica empiece a crecer: debe hacer el efecto justo y luego “desaparecer” para evitar afectar más de lo necesario en la reacción, una vez la espuma está creciendo.

La expansión de la espuma ocurre mientras la reacción de reticulación exotérmica continúa con el agente espumante atrapado dentro de la estructura de celdas, estando la celda cerrada, o la celda se rompe, dando como resultado una celda parcialmente abierta o una espuma de celda completamente abierta.

Como pequeño listado, agentes espumantes adecuados pueden ser:

- Hidrocarburos

- Isopentano
- N-pentano
- Ciclopentano
- Isohexano
- N- hexano
- Éteres: diisopropiléter
- Fluorocarbonos: HCFC 141b, HCFC 142b, HCFC 22

Es necesario tener precaución con los agentes espumantes no halógenos, debido a que son bastante inflamables y requieren de precauciones de seguridad. Un ejemplo de este tipo de compuestos es el pentano.

SURFACTANTES

Los surfactantes son los encargados de actuar como agente activo superficial, reduciendo la tensión superficial de la formulación de la resina, generando una interfaz entre la resina fenólica (que es altamente polar) y el agente espumante (que no es polar).

Estos compuestos previenen que la espuma colapse durante el espumado, o que se rompa. Una selección ó diseño adecuados del surfactante generalmente produce una espuma fenólica con una estructura de celdas fina y uniforme.

Deben ser miscibles y dispersables en la resina, no hidrolizables y resistentes al catalizador ácido. Los más empleados suelen ser aquellos no iónicos y con siliconas.

La cantidad de surfactante a añadir a la mezcla de la espuma puede variar entre el 1 y el 5% del total. En función de la cantidad empleada, se obtendrán diferentes efectos:

- Si la cantidad de surfactante es muy pequeña, éste no conseguirá estabilizar lo suficiente a la espuma, lo que hará que tenga una estructura de celdas demasiado gruesa, o que la espuma colapse.

- Si la cantidad de surfactante es demasiada, la espuma también puede colapsar, o quedar demasiado plástica. Éste es un aspecto que en el caso particular de este trabajo, no es nada interesante debido a que desfavorece la absorción de agua.

Estos son los componentes básicos en una espuma fenólica al uso, empleada para aislamiento, por ejemplo. En las espumas florales, es necesario añadir un componente a mayores:

HUMECTANTES

Los humectantes sólo son necesarios en la producción de espumas fenólicas florales (3). Estos compuestos favorecen la absorción de agua por parte de la espuma, aspecto que en las espumas florales es vital, debido a que se emplean con flores frescas que necesitan una fuente de agua para mantenerse.

Los humectantes se emplean a mayores de todos los componentes anteriores, pero es necesario aplicarlos a la mezcla antes del catalizador ácido.

Los humectantes más adecuados son aquellos con una composición estilo detergente. Ejemplos de este compuesto son las sales alquilétersulfonato, las sales alquilbenzenosulfonato y las sales éter sulfonato de alcohol graso.

Pese a todo, ciertos surfactantes también pueden funcionar como humectantes, de forma que es importante que haya un compuesto con esta función en la formulación de la espuma, pero no tienen que ser estrictamente un compuesto humectante en sí.

Pese a que existen algunas formulaciones en el mercado de este tipo de espumas, lo que se pretende conseguir es una formulación que la iguale o supere en propiedades, pero propia de la comunidad de Galicia, ya que todas las espumas existentes en el mercado son de patentes extranjeras.

3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

3.1. DATOS DE PARTIDA DEL DISEÑO

Después de hacer una revisión bibliográfica y de realizar algunos ensayos preliminares con composiciones variadas para estas espumas, se llega a una composición que da resultados aceptables, que se toma como referencia para evaluar la posible optimización de la formulación. Será la que emplearemos como dato de partida para el diseño de experimentos.

En este trabajo no se parte de cero sino que se parte de una investigación previa realizada en el laboratorio. En esta investigación se ha probado con diferentes combinaciones hasta dar con una fórmula que es la que se tomará como dato de partida. La composición de partida se muestra en la tabla 1 y en la tabla 2 se detalla la composición de la mezcla de ácidos.

Tabla 1. Composición de partida de los experimentos

COMPUESTO	CANTIDADES (g)
Resina fenólica	100
Pentano	10
Polisorbato 60	2
Polisorbato 80	2
Humectante Sumitomo	5
Polietilenglicol 200	7
Mezcla de ácidos	9,35

Tabla 2. Composición de la mezcla de ácidos

ELEMENTO	CANTIDADES (g)
Agua	1,6
Propilenglicol	3
Ácido fosfórico (85%)	1,2
Ácido fenol sulfónico (67%)	0,8
Ácido sulfúrico (96%)	2,75

3.2. MODIFICACIONES DE LA COMPOSICIÓN

En la composición de partida se han hecho dos modificaciones antes de plantear el diseño de experimentos. A continuación se explican las modificaciones:

- En primer lugar, se considera que el pentano puede favorecer la apertura de celdas, por tanto se añade una cantidad de 11 g en lugar de 10 de la composición original.
- En segundo lugar, reducimos a 3 g de propilenglicol en la mezcla de ácidos, ya que será uno de los compuestos que se tomarán como factores, variando su cantidad fuera de la propia mezcla de ácidos (donde esa cantidad de 3 g se mantendrá fija).

3.3. METODOLOGÍA DEL DISEÑO

La metodología del diseño de experimentos se encarga de estudiar cómo variar las condiciones normales en las que se lleva a cabo un proceso empírico para aumentar la probabilidad de observar cambios significativos en la respuesta ó resultado final (9). Para ello es necesario que el diseño esté bien planteado. En este trabajo, el porqué de un diseño de experimentos es el encontrar las condiciones experimentales con las que se consiga un valor extremo en la variable de interés o respuesta, ya que se probarán diferentes combinaciones de cantidades de los compuestos a evaluar para comprobar con cuál de ellas se podrían conseguir los máximos valores posibles de resistencia y absorción, comprometidos con una densidad moderada.

El diseño de experimentos se ha realizado mediante el software R (10), empleando el paquete DoE (Design of Experiments), específicamente un diseño Box-Behnken (11), considerado el más adecuado para plantear las diferentes pruebas, ya que permite la evaluación de superficies de respuesta. El software R permite entre otras muchas aplicaciones de estudio estadístico plantear diseño de experimentos de una manera eficiente y sencilla; como consecuencia de esto se ha escogido este software puesto que es el que mejor se adaptaba a este proyecto.

Me gustaría destacar que es un software del que no tenía conocimientos previos, que me ha permitido acercarme a él y aprender a trabajar en un entorno nuevo para mí.

Este trabajo consiste primordialmente en el estudio del efecto de la aplicación de diferentes surfactantes en la formulación de una espuma fenólica. No obstante, al ser espumas florales y contener humectante en su composición también se estudiará cómo afecta su presencia en la calidad de la espuma.

En base a todo lo expuesto, se efectúa el siguiente planteamiento:

- La mezcla de ácidos será fija para todos los ensayos. Además, también se fija la cantidad de resina y de pentano. Esta mezcla de ácidos se dejó preparada previamente a la realización de todos los ensayos, para garantizar que todos los experimentos tuviesen la misma cantidad de los componentes que se han mezclado. La cantidad de la mezcla de ácidos que se va a utilizar en cada ensayo es de 9.35 g.
- Se fijan otros componentes a los que se denominará factores fijos. Estos factores fijos, en función de la cantidad aplicada, son los elementos de los que se evaluará como influyen en el comportamiento de la espuma. Estos compuestos son: **los polisorbato 60 (PS60) y 80 (PS80), el humectante de la casa Sumitomo (Hum), el polietilenglicol (PEG200) y el propilenglicol (PG)**. Para cada factor fijo se plantean unas cantidades máxima y mínima, de manera que la cantidad original para cada uno de esos factores se corresponda con la media entre los valores máximo y mínimo. Esto puede observarse en la tabla 3.

Tabla 3. Valores máximo, medio y mínimo de los factores fijos

Propilenglicol añadido	Polietilenglicol 200	Humectante Sumitomo	Polisorbato 60	Polisorbato 80
0	5	3	1	1
2	7	5	2	2
4	9	7	3	3

Por otra parte, el diseño de experimentos en R se ha realizado siguiendo los siguientes pasos:

1. Se carga en R Commander el plugin correspondiente al diseño de experimentos, el paquete *RcmdrPlugin.DoE*, como se ve en la figura 13.

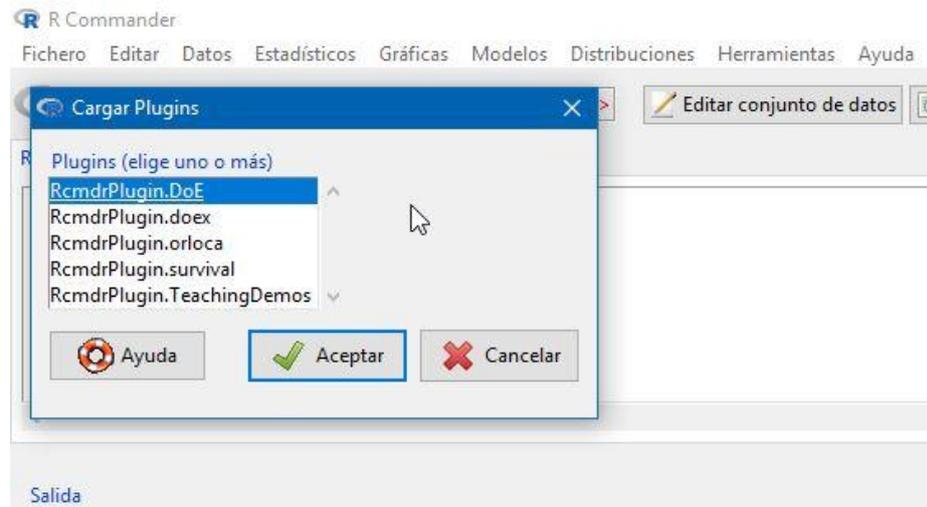


Figura 13. Carga del plugin *RcmdrPlugin.DoE*

- Una vez cargado, en la interfaz aparece una nueva opción llamada *Design*. En esta opción existen varias posibilidades, en función del diseño deseado. En este caso se quiere crear un diseño de experimentos aplicando el método *Box-Behnken*. Por tanto se selecciona tal y como se indica en la figura 14.

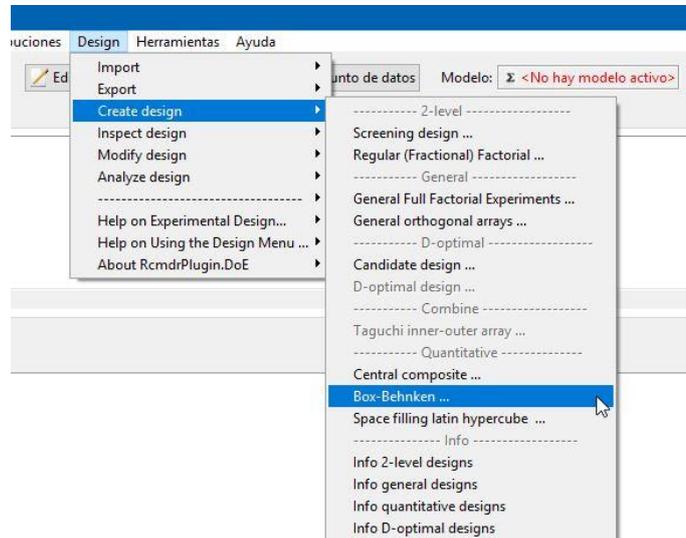


Figura 14. Creación del diseño

- Picando en el comando *Box-Behnken* aparece una ventana con tres pestañas de opciones para definir el diseño. En la primera pestaña, *Base settings*, se encuentran las configuraciones básicas. En esta pestaña es donde se da nombre

al diseño, se especifica el número de factores y también se especifica el número de puntos medios. Este diseño tiene cinco factores (correspondientes a los componentes PS60 y PS80, PEG200, Humec y PG) y cuatro puntos medios. Para el resto de especificaciones se dejan los valores por defecto. Vemos en la figura 15 cómo sería en este caso.

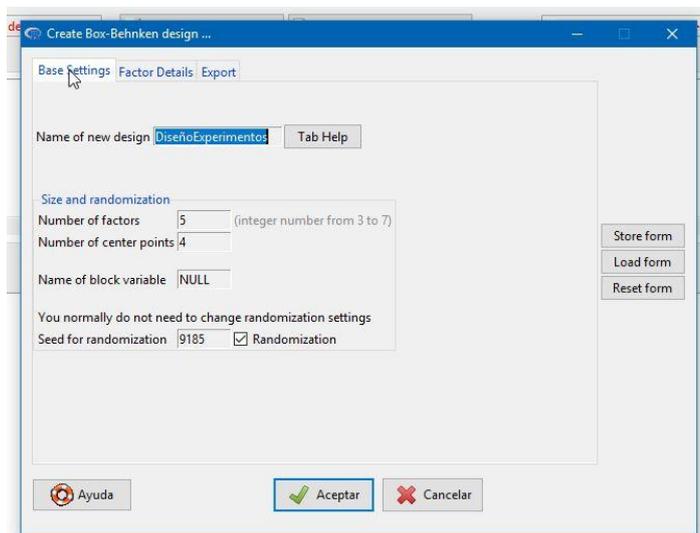


Figura 15. Base settings

En la segunda pestaña *Factor Details* se tienen los detalles de los factores, ver figura 16. Aquí se nombran cada uno de los factores definiendo sus niveles máximo y mínimo como se planteó anteriormente en la tabla 3.

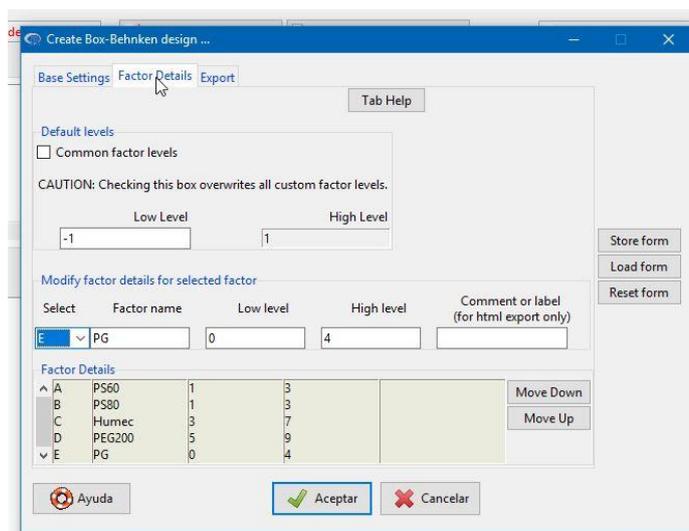


Figura 16. Factor Details

En la tercera y última pestaña *Export* se presentan las opciones de exportación del archivo donde se guarda el diseño, ver figura 17. En este caso se ha guardado en todos los tipos de archivo, *all file types*, y como separador decimal se deja el que trae por defecto (siendo éste punto). Se le da el nombre al archivo ó archivos que recogerán el diseño (que puede coincidir o no con el nombre del propio diseño) y el directorio de almacenamiento.

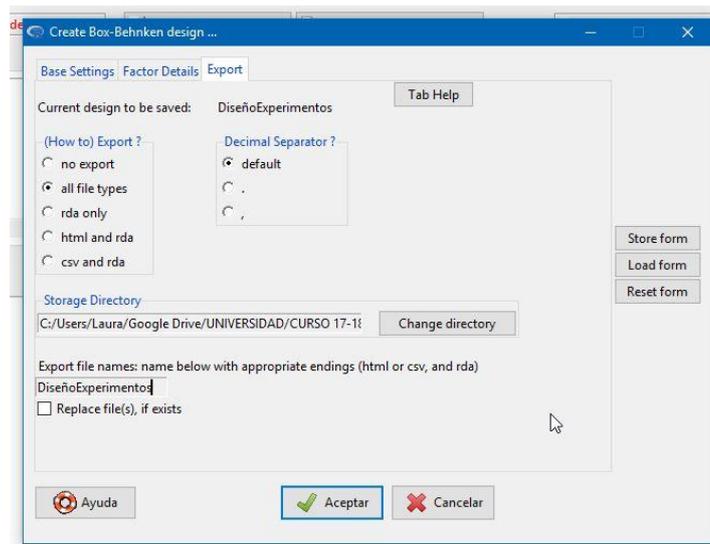


Figura 17. Export

- Una vez que se han seleccionado los factores fijos el software R realiza el diseño. Los resultados se presentan en R Commander como un nuevo conjunto de datos, como se ve en la figura 18.

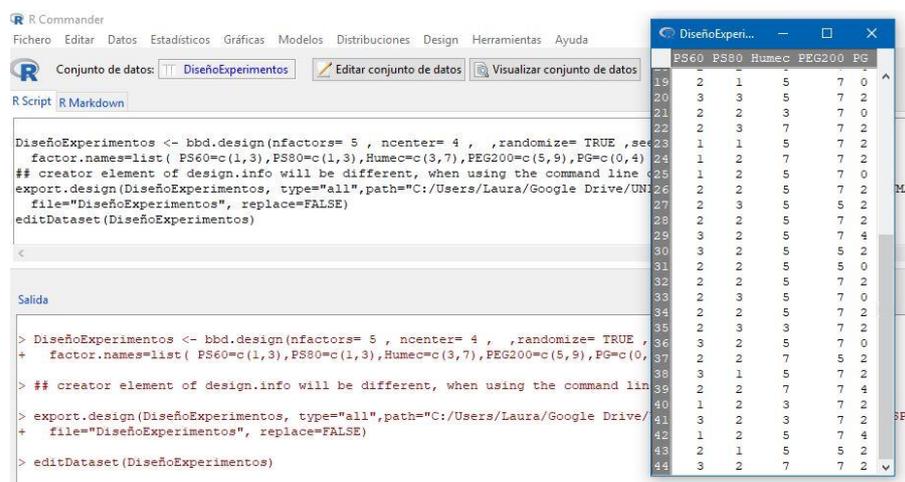


Figura 18. Diseño final

Con todas las condiciones establecidas anteriormente se obtiene un diseño con 44 ensayos, como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Composición del diseño de experimentos

(cantidades en gramos)	Mezcla de ácidos	Propilenglicol añadido	Polietilenglicol 200	Humectante Sumitomo	PS60	PS80	Resina	Pentano
1	9,35	0	5	5	2	2	100	11
2	9,35	0	7	3	2	2	100	11
3	9,35	0	7	5	1	2	100	11
4	9,35	0	7	5	2	1	100	11
5	9,35	0	7	5	2	3	100	11
6	9,35	0	7	5	3	2	100	11
7	9,35	0	7	7	2	2	100	11
8	9,35	0	9	5	2	2	100	11
9	9,35	2	5	3	2	2	100	11
10	9,35	2	5	5	1	2	100	11
11	9,35	2	5	5	2	1	100	11
12	9,35	2	5	5	2	3	100	11
13	9,35	2	5	5	3	2	100	11
14	9,35	2	5	7	2	2	100	11
15	9,35	2	7	3	1	2	100	11
16	9,35	2	7	3	2	1	100	11
17	9,35	2	7	3	2	3	100	11
18	9,35	2	7	3	3	2	100	11
19	9,35	2	7	5	1	1	100	11
20	9,35	2	7	5	1	3	100	11
21	9,35	2	7	5	2	2	100	11
22	9,35	2	7	5	2	2	100	11
23	9,35	2	7	5	2	2	100	11
24	9,35	2	7	5	2	2	100	11
25	9,35	2	7	5	3	1	100	11
26	9,35	2	7	5	3	3	100	11
27	9,35	2	7	7	1	2	100	11
28	9,35	2	7	7	2	1	100	11
29	9,35	2	7	7	2	3	100	11
30	9,35	2	7	7	3	2	100	11
31	9,35	2	9	3	2	2	100	11
32	9,35	2	9	5	1	2	100	11
33	9,35	2	9	5	2	1	100	11
34	9,35	2	9	5	2	3	100	11

35	9,35	2	9	5	3	2	100	11
36	9,35	2	9	7	2	2	100	11
37	9,35	4	5	5	2	2	100	11
38	9,35	4	7	3	2	2	100	11
39	9,35	4	7	5	1	2	100	11
40	9,35	4	7	5	2	1	100	11
41	9,35	4	7	5	2	3	100	11
42	9,35	4	7	5	3	2	100	11
43	9,35	4	7	7	2	2	100	11
44	9,35	4	9	5	2	2	100	11

4. ESTUDIO EXPERIMENTAL

4.1. PROCESO DE OBTENCION DE LAS ESPUMAS

Una vez definido el diseño de experimentos se procede a realizar una serie de pasos de preparación. Estos pasos se van a definir como un protocolo de actuación previo a cada ensayo. Por tanto el protocolo consta de las siguientes etapas:

1. Se introduce el molde en una estufa de laboratorio que previamente se ha calentado hasta alcanzar una temperatura de 70°C, como se puede ver en la figura 20.



Figura 19. Molde en la estufa a 70°C

2. Se enfría la mezcla de ácidos en una nevera hasta alcanzar una temperatura entre 18 y 20°C; que la mezcla de ácidos este fría favorece que el producto final no empiece a curarse antes de llegar a la estufa.

3. Se mezclan la resina, los factores fijos y el pentano utilizando un agitador. Este resultado se enfría en la nevera hasta conseguir una temperatura entre 18 y 20°C.



Figura 20. Componentes de la mezcla.

De izda. a dcha.: Humectante Sumitomo, Propilenglicol, Polietilenglicol 200, Polisorbato 80 y Polisorbato 60

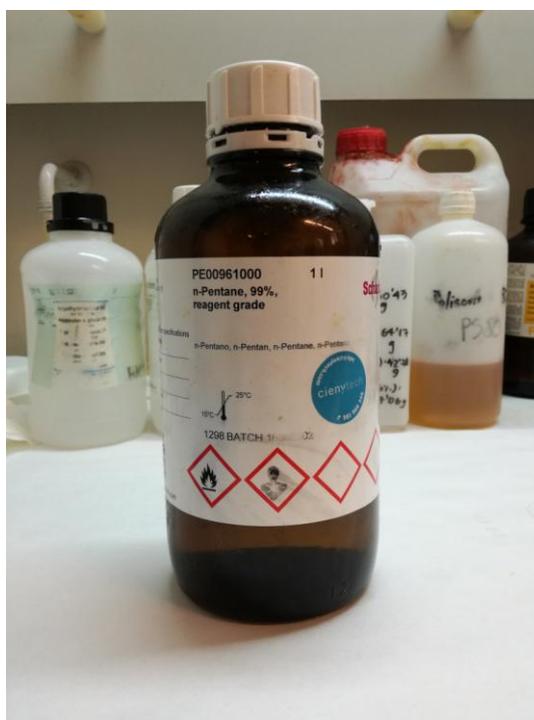


Figura 21. Pentano

4. Una vez que tenemos ambas mezclas a la temperatura dada se vierte el ácido en la mixtura de resina, factores fijos y pentano y se agita durante 30 segundos a alta velocidad.
5. Se vuelca la composición final en el molde, y se introduce en la estufa, a 70°C durante una hora.



Figura 22. Ejemplo de una espuma recién salida de la estufa.

El proceso de obtención de las 44 espumas resultantes del estudio experimental es largo. Para cada ensayo se invierte una media de 2 horas, por lo que han sido alrededor de 88 horas de trabajo en laboratorio. En la figura se muestran las 44 espumas.



Figura 23. Espumas. Visión general de las espumas tras salir de la estufa (después de haber sido cortadas para sacar las muestras para los ensayos)

4.2. ENSAYOS

Una vez realizados todos los ensayos se obtiene 44 espumas. Se va a evaluar la calidad y propiedades de cada una de ellas. Esto se hará teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- **Densidad:** Ya que si este estudio se aplicase en un ámbito industrial e interesaría hallar una densidad adecuada para no desperdiciar material, y habiendo observado las características de la competencia en el mercado, se estima como valor óptimo de densidad el que esté entre los 19 y los 24 kg/cm^3 . (12–14). El cálculo de la densidad consistirá en medir el volumen y el peso de los diferentes cortes cúbicos que se han hecho a cada espuma. Estos cortes también se emplearán para el ensayo de absorción de agua.

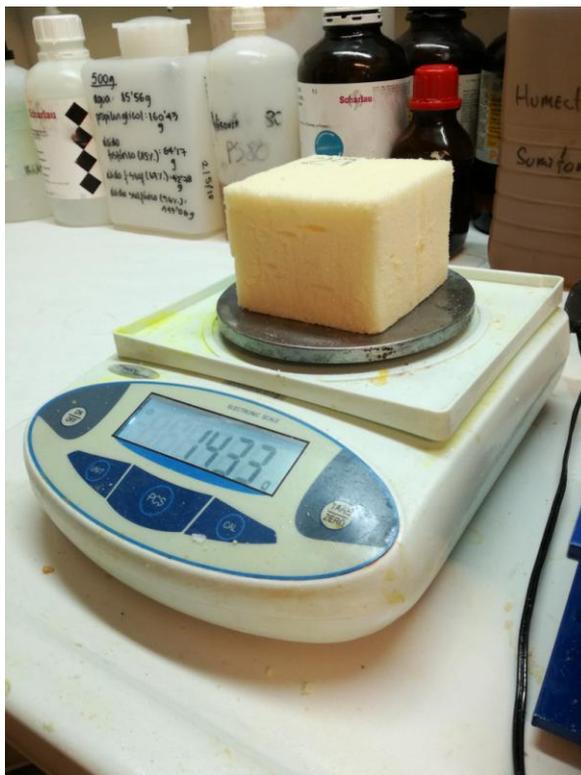


Figura 24. Medición del peso de las muestras, para el cálculo de densidad

- **Absorción de agua:** La absorción de agua es un factor de evaluación importante en este tipo de espumas. En las espumas fenólicas de tipo floral es vital la absorción rápida de agua y la retención en la misma, para mantener la flor en buen estado. La absorción ha sido medida con los mismos cortes de las espumas empleados para el cálculo de densidad, tomando de cada uno su peso en seco y su peso en mojado tras colocarlas en agua durante cuatro minutos. Se ha estimado el tiempo en 4 minutos tras observar el tiempo de absorción que presentan las marcas comerciales más relevantes. Antes de comprobar el peso en mojado, los cortes se escurren un poco sobre papel de filtro, para eliminar el exceso de agua de la superficie del corte que puede falsear la medición. En la figura 25 se puede ver una imagen de este ensayo.



Figura 25. Ensayo de absorción de agua

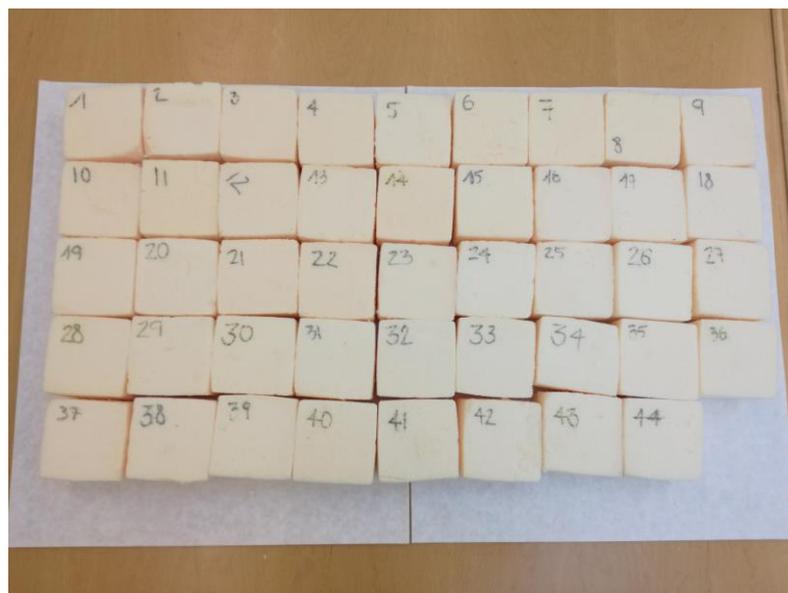


Figura 26. Muestras recortadas para las pruebas de absorción y densidad

- **Resistencia a compresión:** Las espumas florales deben aguantar sin deshacerse tanto la incrustación de las flores vivas como el peso de las mismas. La resistencia se evaluará empleando el DMA (Dynamic Mechanical Analysis). Se realizan 4 ensayos para cada una de las espumas, de forma que se favorezca la variabilidad y la estabilidad de la espuma. Cada uno de esos ensayos se realiza con una muestra extraída de la espuma con un sacabocados,

obteniendo un cilindro de 12 mm de diámetro y 10 mm de longitud. Cada una de esas muestras es sometida a un ensayo de compresión donde se parte de 1 N/min hasta llegar a 18 N. En la figura 27 se ilustra uno de los ensayos.

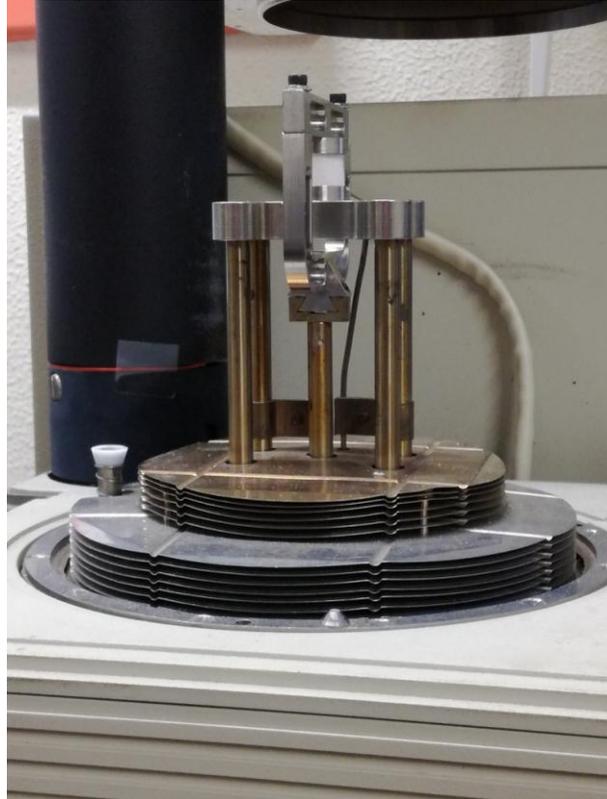


Figura 27. Ensayo en DMA

- **Módulo específico:** También se buscará mejorar el módulo específico (resistencia / densidad). Este módulo para cada espuma se corresponde a la media de los valores de la pendiente de las gráficas de cada uno de los ensayos realizados en DMA, planteando esas gráficas como presión (MPa) versus tensión (m/m)..

5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

5.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

Siguiendo los criterios descritos en el epígrafe anterior, los valores obtenidos en los ensayos se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de los ensayos de los parámetros elegidos como Respuestas en el diseño de experimentos

Nº de ensayo	Densidad (kg/cm ³)	Resistencia media (DMA, en Mpa)	Absorción de agua (diferencia en peso, gramos)	Módulo medio (DMA, en MPA)	Módulo (DMA) / densidad
1	20,15	0,03765	93,52%	0,4475	0,0223
2	19,13	0,04256	28,61%	0,607	0,0318
3	19,98	0,04374	77,26%	0,6147	0,0308
4	21,11	0,04496	83,35%	0,7261	0,0344
5	18,37	0,03915	50,82%	0,5535	0,0302
6	19,95	0,0418	41,26%	0,6136	0,0308
7	19,55	0,03385	1227,73%	0,4394	0,0225
8	20,71	0,04318	40,85%	0,6444	0,0312
9	18,4	0,04572	26,33%	0,7333	0,0399
10	18,1	0,03754	114,84%	0,5186	0,0287
11	17,52	0,03737	1008,60%	0,5592	0,032
12	19,28	0,0422	78,65%	0,6374	0,0331
13	19,73	0,03914	635,62%	0,4819	0,0245
14	19,78	0,03869	1239,47%	0,58	0,0294
15	19,75	0,04207	21,73%	0,6375	0,0323
16	17,14	0,0345	40,12%	0,49	0,0286
17	20,86	0,04496	33,21%	0,4907	0,0236
18	21,38	0,0434	26,88%	0,4606	0,0216
19	19,13	0,03804	993,83%	0,4631	0,0243
20	19,05	0,03538	231,36%	0,4784	0,0252
21	18,52	0,04475	24,53%	0,6359	0,0344
22	20,56	0,04588	144,44%	0,5643	0,0275
23	19,53	0,03473	599,74%	0,4234	0,0217
24	19,98	0,03662	742,09%	0,4991	0,025
25	18,67	0,0354	705,65%	0,4734	0,0254
26	22,56	0,04385	155,51%	0,6155	0,0273
27	19,48	0,03448	927,96%	0,4717	0,0243

28	21,43	0,0393	642,86%	0,5394	0,0252
29	18,82	0,03412	637,20%	0,4273	0,0228
30	20,56	0,03908	965,57%	0,4918	0,024
31	19,07	0,03855	29,87%	0,5232	0,0275
32	19,45	0,03392	751,35%	0,4025	0,0207
33	20,63	0,03866	763,02%	0,5141	0,025
34	19,05	0,04061	387,88%	0,6306	0,0332
35	20,91	0,04202	71,43%	0,5596	0,0268
36	19,5	0,03343	698,33%	0,4013	0,0206
37	18,57	0,03569	779,59%	0,3165	0,0171
38	19,7	0,03986	34,52%	0,5104	0,026
39	20,73	0,03795	712,47%	0,52	0,0251
40	20,38	0,03466	626,85%	0,3969	0,0195
41	22,14	0,03683	689,23%	0,438	0,0198
42	19,6	0,03773	936,75%	0,4531	0,0232
43	20,56	0,03664	939,07%	0,376	0,0183
44	22,01	0,03562	514,37%	0,4674	0,0213

De la simple observación de estos datos se puede extraer alguna conclusión muy general.

- En referente a la **densidad**, ninguna de las espumas llegó al límite máximo - 24 kg/cm^3 - establecido en los criterios. La espuma más densa es la correspondiente al ensayo número 22, cuya composición coincide con la de referencia; obteniendo el valor de $22,56 \text{ kg/cm}^3$. Por otra parte, el límite mínimo de 19 kg/cm^3 sí fue superado en 9 ensayos, concretamente en los ensayos 5, 9, 10, 11, 16, 21, 25, 29 y 37, teniendo la menor densidad el ensayo 16, con un valor de $17,14 \text{ kg/cm}^3$.
- Respecto a la **resistencia**, las espumas se han mantenido en el rango de entre 0,03 y 0,04 MPa, siendo la espuma obtenida en el ensayo número 22 la que mayor resistencia presentó, con un valor de 0,04588 MPa. El menor valor de resistencia le corresponde al ensayo número 36, con un valor de 0,03343 MPa.
- En general, la **absorción de agua** se mantiene estable. Los resultados son prometedores, pero no óptimos. Se ha conseguido que absorban agua, pero en

general los resultados son bastante bajos para lo que correspondería a una espuma de estas características. Pese a todo existen excepciones, tales como las espumas correspondientes a los ensayos 7, 11 y 14, cuyos resultados de absorción son destacables en comparación al resto. Concretamente, el ensayo número 14 es el de mayor valor, con un porcentaje de 1239,47% de diferencia en peso seco-mojado.

- Por otra parte, los resultados del **módulo específico** también son bastante bajos, pero se mantienen estables de forma general en todos los ensayos. El mayor módulo específico lo presenta el ensayo número 9 (0,0399) y el menor el ensayo número 37 (0,0171).

5.2. GRÁFICAS DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

Una vez recogidos todas las respuestas a los diferentes ensayos, se han introducido de nuevo en el software R.

El análisis de resultados mediante el paquete *DoE* dio como resultado un ajuste matemático, del que se pueden obtener las superficies de respuesta para cada uno de los parámetros “Respuesta” del diseño frente a cada par de factores (o variables independientes) dejando los demás factores en un valor fijo, que normalmente se elige que sea el valor medio del grado de variación.

Cada grupo de resultados generará una serie de gráficas en 3D y 2D. Estas gráficas son de superficie de respuesta, y servirán para poder evaluar la influencia de los diferentes surfactantes aplicados y sus cantidades en cada ensayo. Estas superficies de respuesta son generadas para cada uno de los cuatro grupos de datos de respuesta.

Las gráficas en 3D consistirán en un eje y vertical, que corresponde a cada uno de los grupos de datos de respuesta, y dos ejes x y z horizontales, que corresponden a parejas de comparación de los compuestos empleados. En cada gráfica se comparan dos entre sí respecto a los resultados de respuesta, de forma que entre todas las gráficas acaben comparados entre sí todos los productos.

Por otra parte, las gráficas en 3D también tienen una representación en 2D, en la que intervienen los mismos conjuntos de datos, pero en forma de superficie de contorno, de forma que quedan más definidas como mapas de líneas de nivel.

Ya que las gráficas obtenidas para todos los resultados han sido planteadas emparejando los componentes aplicados, la evaluación de las mismas se realizará para cada pareja. Respecto a las gráficas de absorción, los resultados han sido los esperados para cada una de las combinaciones, ya que los mejores resultados de absorción se consiguen para las cantidades medias de los compuestos.

Las conclusiones del análisis de las gráficas son las siguientes:

Hum y PEG200

Respecto a la densidad, el mejor resultado se obtiene para una cantidad de polietilenglicol mínima, y el Sumitomo aplicado al máximo. La resistencia tampoco se ve favorecida a menos que se apliquen ambos compuestos a la vez y en su máxima cantidad; en proporciones diferentes no favorecen los resultados. Tratando la gráfica del módulo específico, se ve que no se afectan en exceso independientemente de la cantidad aplicada, ya que la superficie es prácticamente plana.

Hum y PG

Para la densidad, se puede observar que aplicando los compuestos en proporciones opuestas (baja cantidad de Sumitomo y alta cantidad de propilenglicol, y viceversa) no hay una excesiva variabilidad en la densidad de las espumas y ésta se mantiene más o menos constante (cerca a 20 kg/cm^3). Si ambos se aplican en la mayor cantidad posible a la vez, la densidad aumenta muy notablemente respecto al caso anterior. Respecto a la gráfica de resistencia, parece que no son compuestos muy compatibles, ya que los mejores valores de resistencia de la gráfica se obtienen para la cantidad máxima de un compuesto y la mínima del otro, y viceversa. El módulo específico sigue el mismo patrón que la gráfica de resistencia, pero con una curvatura menos pronunciada.

Hum y PS60

La gráfica de densidad para esta pareja presenta una forma tipo silla de montar. Tanto para las cantidades máximas como para las cantidades mínimas, los valores de densidad

obtenidos son bajos. Si mantenemos la cantidad de Sumitomo mínima y constante, la curva que describen las proporciones del polisorbato es una parábola; para el caso opuesto (mínimo y constante el polisorbato), la densidad asciende a medida que se aumenta la cantidad de Sumitomo. Observando la gráfica de resistencia, los mejores resultados se dan para la mínima cantidad de polisorbato, y mucha o muy poca cantidad de Sumitomo; parece que en el punto medio, el Sumitomo pierde su efecto. El exceso de polisorbato desfavorece la resistencia. Según la gráfica del módulo específico, parece que los compuestos no se afectan en exceso, según las cantidades aplicadas, y la gráfica es casi plana.

Hum y PS80

Respecto a la gráfica de densidad, los mejores resultados se obtienen para la máxima cantidad de Sumitomo y la mínima de polisorbato. Los peores se corresponden con la situación contraria: máxima cantidad de polisorbato y mínima de Sumitomo. En la resistencia, se obtienen altos valores para cantidades máximas y mínimas (ambos compuestos aplicados al mínimo ó aplicados al máximo). También da buen resultado (aunque peor) para la máxima cantidad de Sumitomo y mínima de polisorbato. El exceso de polisorbato para una cantidad mínima de Sumitomo no favorece la resistencia. Los valores más pequeños se corresponden con las cantidades medias (punto medio). La gráfica para el módulo específico se corresponde en forma con la gráfica de resistencia, obedeciendo a las mismas conclusiones.

PEG200 y PG

Viendo la gráfica de densidad, manteniendo la cantidad de propilenglicol mínima, no se produce mucha variación de la misma a medida que aumentamos la cantidad de polietilenglicol. En esta condición parece que no se complementan mucho entre ellos. Independientemente de la cantidad de polietilenglicol, vemos que la densidad más alta se consigue en la gráfica para la máxima cantidad de propilenglicol. Observando la gráfica de resistencia, se ve que si se aplican ambos compuestos en la misma cantidad, generan unos valores de resistencia bajos. Tienen que aplicarse en proporción opuesta para que puedan obtenerse valores de resistencia destacables. El mejor resultado se obtiene para la cantidad mínima de Sumitomo y la máxima de propilenglicol. Mirando la gráfica del módulo específico, presenta una forma muy similar a la del caso anterior (Sumitomo y PS80), obteniendo los mejores módulos para cantidades mínimas y

máximas de los dos compuestos aplicados a la vez. Para las cantidades medias (punto medio) se obtienen los módulos más bajos.

PEG200 y PS60

Tanto para cantidades mínimas como para cantidades máximas, la densidad se ve perjudicada. En cambio, para uno en su cantidad mínima y el otro en su cantidad máxima, sí se obtienen buenos resultados de densidad. En este aspecto no parecen muy complementarios. Los mejores resultados de resistencia se consiguen cuando el polisorbato se aplica en su mínima cantidad, y el polietilenglicol en su máxima cantidad. Pese a todo no se generan unos valores muy elevados de resistencia. Respecto al módulo específico, parece que se reafirma que estos dos compuestos no se afectan en exceso aplicándose a la vez, la gráfica es casi una superficie plana.

PEG200 y PS80

La gráfica de la densidad parece más o menos constante (entre 20 y 21 kg/cm³), salvo en la situación en la que aplicamos ambos compuestos en las cantidades máximas, la densidad disminuye notablemente. En este aspecto no son muy compatibles: salvo que se apliquen en sus máximas cantidades tampoco se perjudican, pero no da resultados relevantes. Respecto a la resistencia, la gráfica presenta forma de cúpula invertida: los valores más bajos de resistencia se obtienen para el punto medio de las cantidades de ambos compuestos. El mejor resultado se obtiene cuando ambos compuestos se aplican en sus cantidades mínimas, pero son bastante parecidos en todos los extremos de la gráfica. En el caso de la gráfica del módulo específico, ésta es muy similar en forma a la de resistencia.

PG y PS60

Respecto a la densidad, los mejores resultados se obtienen para la cantidad media de polisorbato, y sin añadir propilenglicol a mayores (aproximadamente se corresponde con el punto medio de las cantidades). Para la cantidad mínima de polisorbato, independientemente de la cantidad de propilenglicol añadido, la densidad se mantiene aproximadamente constante. Lo mismo ocurre si aplicamos la máxima cantidad de polisorbato. Según la gráfica de resistencia, la mejor combinación de ambos compuestos (con mucha diferencia respecto al resto de la gráfica) ocurre cuando se aplica la cantidad mínima de polisorbato y la máxima de propilenglicol. Para la gráfica del módulo específico, los valores

son muy similares. En ausencia del propilenglicol para el polisorbato y viceversa, el módulo aumenta un poco, pero no demasiado.

PG y PS80

Para la densidad, los valores se mantienen aproximadamente constantes para el triángulo de la gráfica formado por las combinaciones PG máximo – PS80 máximo, PG máximo – PS80 mínimo, y PG mínimo – PS80 mínimo. Hay un descenso de la densidad para una cantidad de propilenglicol mínima, y aumentando la cantidad de polisorbato. Respecto a la resistencia, en el punto medio de las cantidades obtenemos los peores resultados. Los mejores salen para cantidades de polisorbato mínimas, y variando la cantidad de propilenglicol. La gráfica para el módulo específico presenta una forma muy similar a la obtenida para la resistencia: en el punto medio de las cantidades, los valores del módulo son los más pequeños. Los mejores resultados se corresponden para exceso de propilenglicol y casi ausencia de polisorbato.

PS60 y PS80

Según la gráfica de la densidad, combinando ambos compuestos a la vez en sus cantidades mínimas ó máximas, se obtienen valores demasiado pequeños. Para conseguir unos valores relevantes, deen combinarse uno a su máxima cantidad y otro a su mínima, por lo que se podría decir que respecto a la densidad, estos dos compuestos no son muy compatibles. Respecto a la resistencia, aplicando la cantidad media de PS80 se perjudica la resistencia, haciendo que disminuya. Por otro lado, manteniendo la cantidad de PS80 mínima y constante, independientemente de la cantidad de PS60, se obtienen los mismos resultados (en torno a 0.04 MPa), los cuales no son malos, pero podrían ser mejores. La gráfica del módulo tiene una forma similar a una cúpula invertida. Para las cantidades medias, los valores del módulo son mínimos. El mejor módulo se consigue para las cantidades mínimas ó máximas de ambos compuestos aplicadas a la vez. Para las cantidades opuestas entre sí de los compuestos (máxima – mínima, mínima – máxima) los resultados son peores, aunque tampoco mucho menores.

5.3. CONCLUSIONES

Como resultado de este trabajo se han obtenido dos tipos de conclusiones: unas por observación directa, y otras como resultado de las gráficas de superficie.

Observación directa

Las conclusiones por observación directa son las extraídas de las tablas de resultados para cada espuma de los ensayos de densidad, resistencia y absorción. De estas tablas se puede concluir que la densidad ha conseguido unos resultados buenos, manteniéndose de forma general en torno a los 20 kg/cm^3 , una cifra adecuada si se tiene en cuenta una futura aplicación industrial. Los valores de resistencia obtenidos son aceptables, ya que no presentan mala resistencia, pero bastante mejorables. Por último, la absorción ha sido el ensayo que peores resultados ha generado, quedando sus resultados en aspecto general - menos las excepciones nombradas anteriormente - un poco por debajo de lo deseable.

Gráficas de superficie

Los resultados obtenidos en las gráficas de superficie de respuesta muestran que:

- **Los efectos sobre la resistencia mecánica y la densidad son contrapuestos.** Pese a que haya alguna coincidencia para alguna de las gráficas, se puede observar que ciertos pares de productos favorecen la densidad y desfavorecen la resistencia mecánica, y viceversa. No se pueden mejorar ambos ensayos simultáneamente.
- **Las gráficas de absorción difieren en su mayoría en forma con relación a las de densidad y resistencia.** Las gráficas de absorción, pese a ser el ensayo que peores resultados presentó de forma general, son las que toman la forma que se esperaba también para las demás. Casi todas cumplen el perfil de cúpula obteniendo el máximo valor para el punto medio de la gráfica. Esto quiere decir que la absorción aumenta cuando disminuyen las propiedades mecánicas. Por lo cual, desde el punto de vista de la absorción para los ensayos realizados, los valores más altos se obtienen para las cantidades medias de los componentes.

- **Pueden obtenerse mejoras moderadas en la resistencia mecánica empleando valores de los factores PS80, el humectante Sumitomo y el PG que estén dentro del intervalo experimental, pero alejados del punto medio.** Es decir, podrían obtenerse mejores resultados aumentando o disminuyendo las cantidades de PG, PS80 y Sumitomo, dentro del rango de valores, pero en los extremos. Con estas formulaciones se seguirían obteniendo valores de absorción de agua y densidad admisibles.
- **Este estudio se centra en el rango experimental considerado.** Es posible que fuera del rango de acción presente en este trabajo existan otras formulaciones con buenos resultados.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alonso Rubio MV. Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo ‘resol’ con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados: memoria para optar al grado de doctor. [Madrid]: [Universidad Complutense], Servicio de Publicaciones; 2005.
2. Seubold FH, Vaughan WE. Acid-catalyzed Decomposition of Cumene Hydroperoxide. *J Am Chem Soc.* 1953 Aug;75:3790–2.
3. Gardziella A, Pilato LA, Knop A. Phenolic Resins [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2000 [cited 2018 Jun 5]. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-04101-7>
4. matias. Obtención de Metanol [Internet]. 2005 [cited 2018 Jun 5]. Available from: <https://www.textoscientificos.com/quimica/metanol/obtencion>
5. La OMS considera cancerígeno el formaldehído [Internet]. [cited 2018 Jun 5]. Available from: <http://www.patologia.es/volumen38/vol38-num1/38-1n18.htm>
6. RASCHIG SUPER-RING A NEW FOURTH GENERATION PACKING OFFERS NEW ADVANTAGES. :20.
7. Pérez Rodríguez JM, Rodríguez Somolinos F, Alonso Rubio MV. Estudio del curado de resinas lignonovolacas: propiedades termo-dinámicas de los productos curados [Internet]. Madrid: Universidad Complutense de Madrid; 2005 [cited 2018 Jun 6]. Available from: <http://site.ebrary.com/id/10232413>
8. Reazione di Lederer-Manasse. In: Wikipedia [Internet]. 2014 [cited 2018 Jun 5]. Available from: https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Reazione_di_Lederer-Manasse&oldid=65186371
9. Diseño de Experimentos [Internet]. [cited 2018 Jun 27]. Available from: <http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/mcasas/esp/disenio/disenio.html>
10. R: The R Project for Statistical Computing [Internet]. [cited 2018 Jun 18]. Available from: <https://www.r-project.org/>
11. metodología de superficies de respuesta capítulo 2 - Buscar con Google [Internet]. [cited 2018 Jun 8]. Available from: <https://www.google.es/search?q=metodolog%C3%ADa+de+superficies+de+respuesta+capitulo+2&oq=metodolog%C3%ADa+de+superficies+de+respuesta+capitulo+2&aqs=chrome..69i57j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8>
12. Smithers Foams - Ficha técnica espumas Smithers [Internet]. [cited 2018 Jun 8]. Available from: <http://www.soeproducts.com/wp-content/uploads/2017/01/DATA-SHEET-ES-1.pdf>
13. Ficha técnica espuma floral Fenocol [Internet]. [cited 2018 Jun 8]. Available from: http://catalogo.procolombia.co/sites/default/files/companies/800251496/sheet/ft-id-24_ficha_tecnica_espuma_floral.pdf

14. Flor A. Aqua Flor Espuma Floral: ESPUMA FLORAL AQUA FLOR [Internet]. Aqua Flor Espuma Floral. 2008 [cited 2018 Jun 8]. Available from: <http://aquaflor-espumafloral.blogspot.com/2008/12/aqua-flor-espuma-floral.html>

7. ANEXOS

A continuación se presentan las gráficas de superficie de respuesta y las de contorno obtenidas mediante software R con los resultados del estudio.

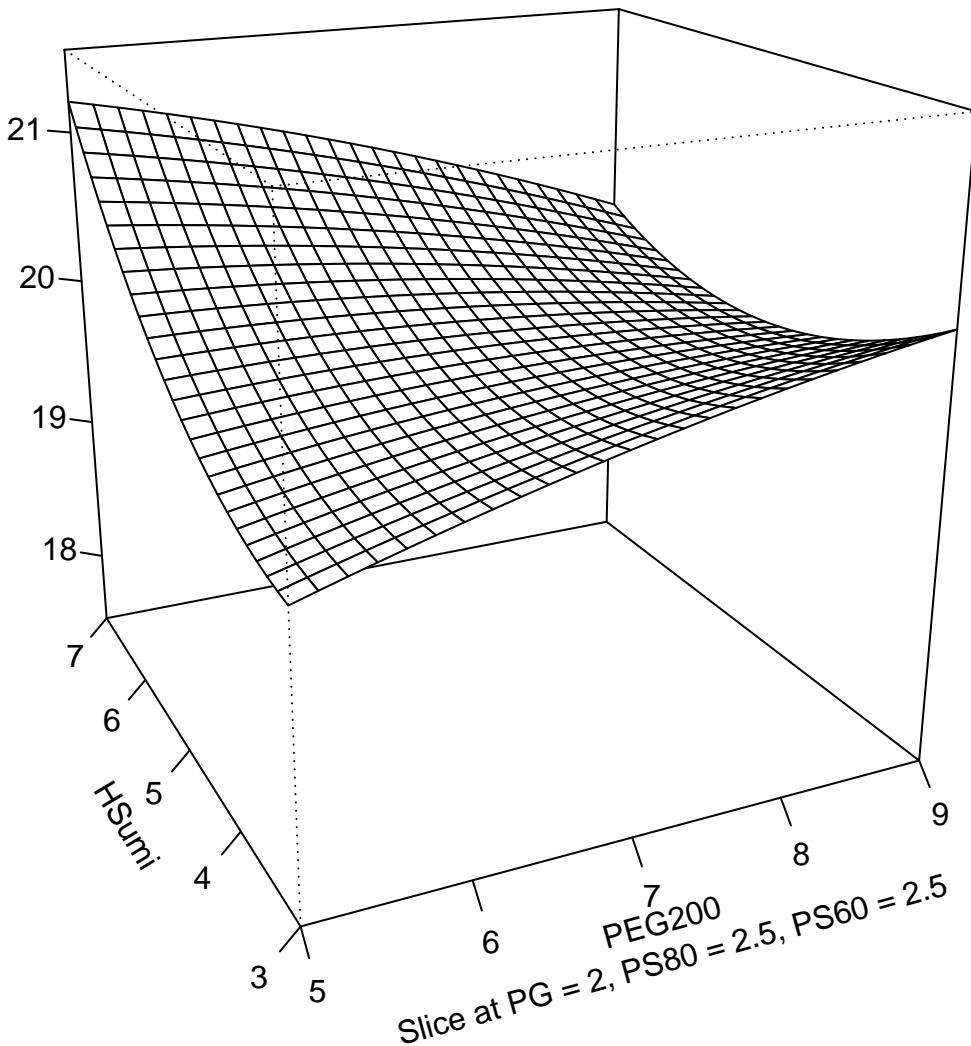
Gráficas de superficie de respuesta

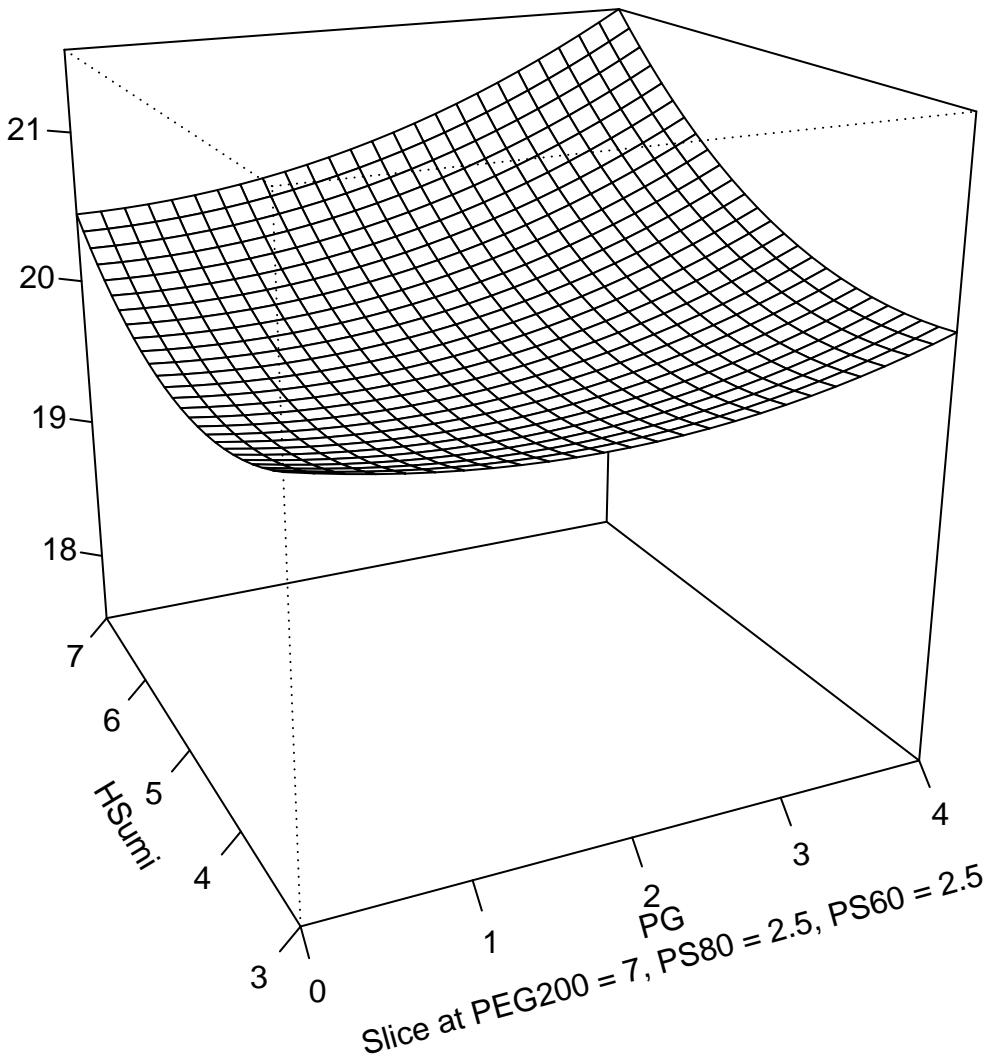
Densidad

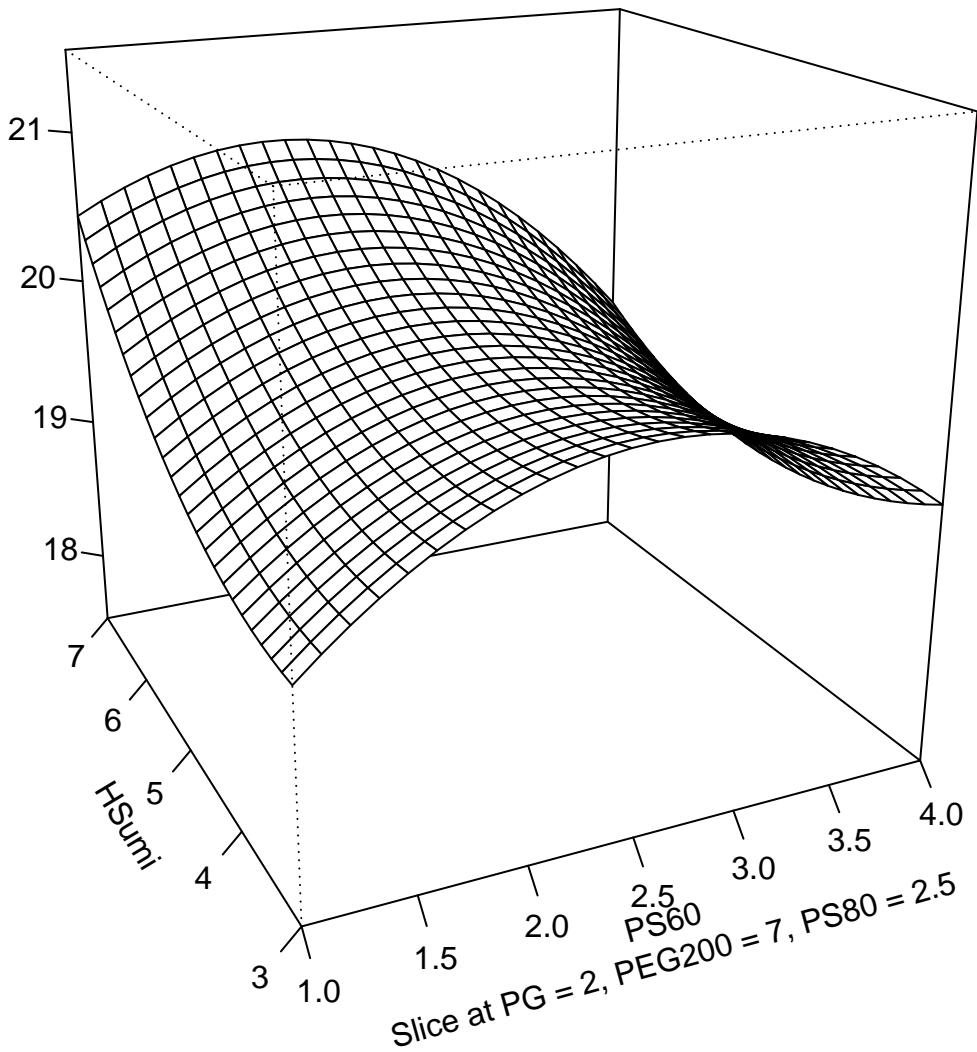
Resistencia mecánica

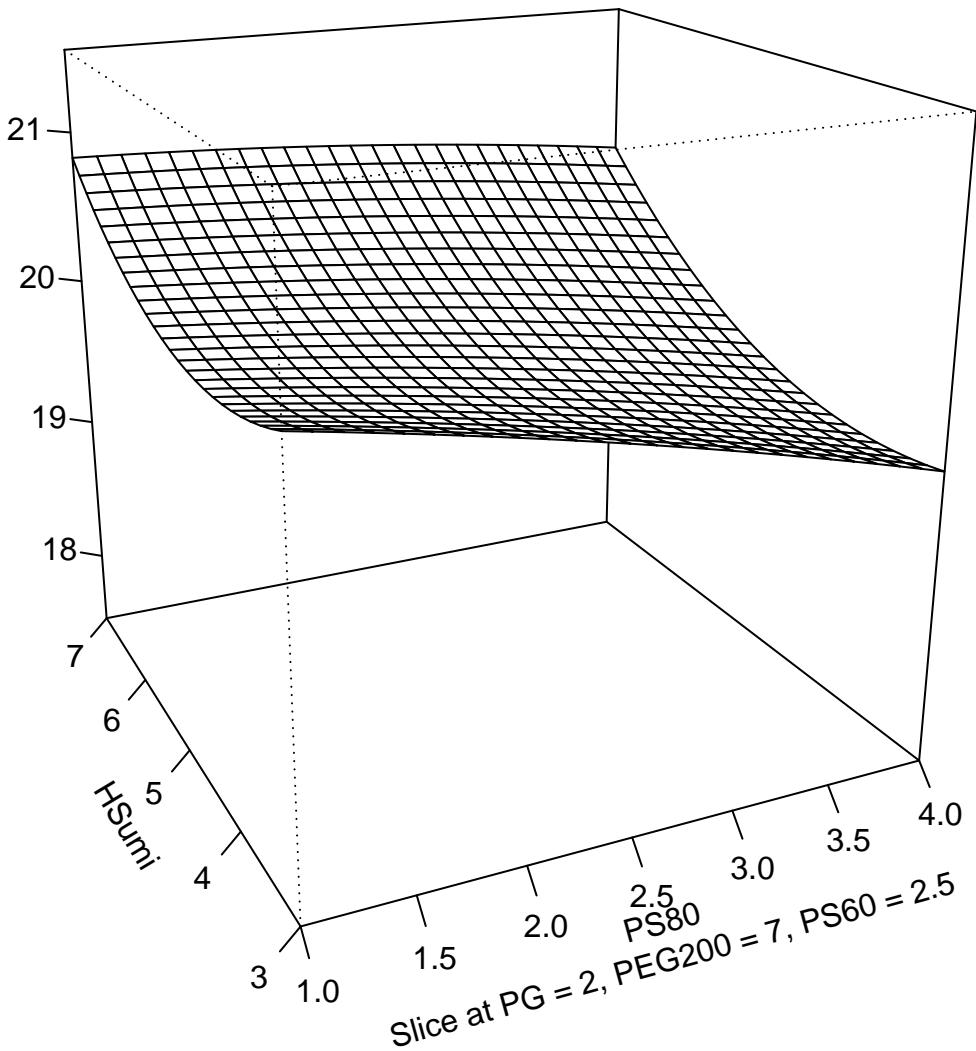
Absorción de agua

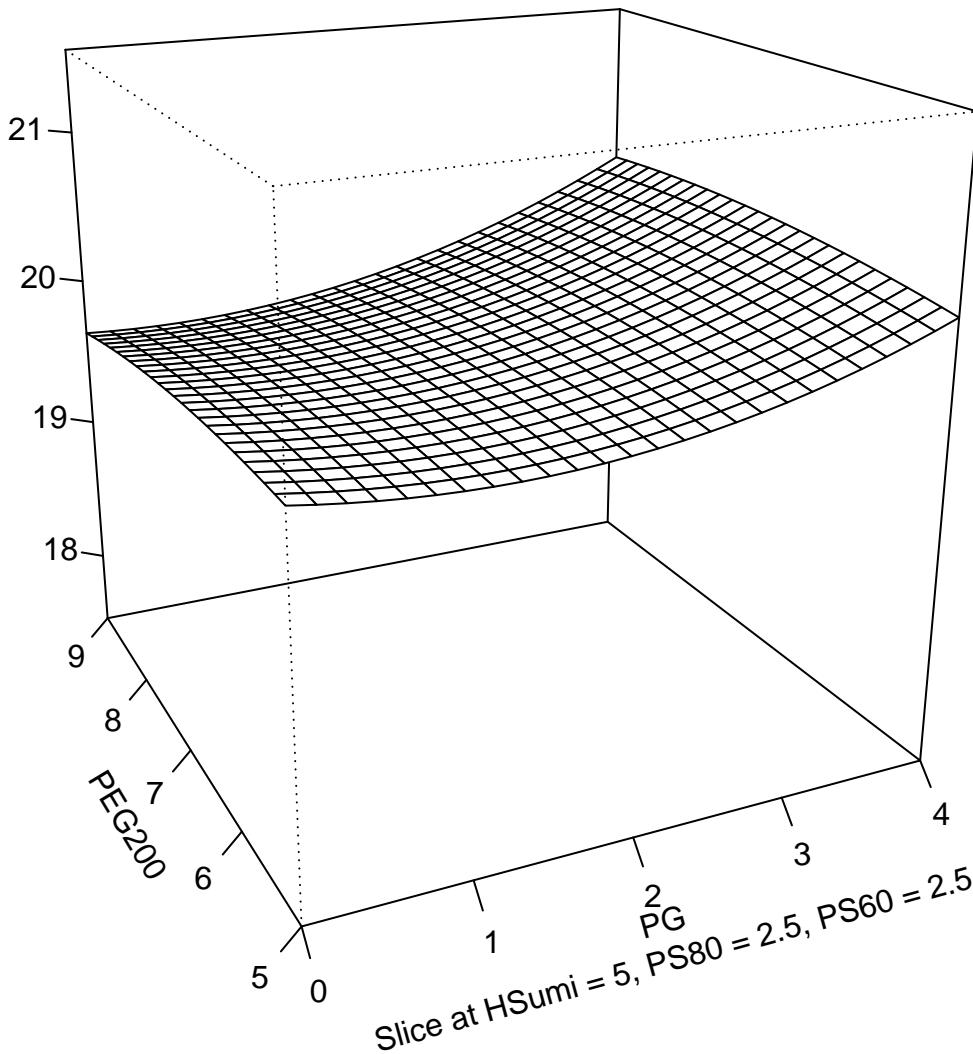
Módulo específico

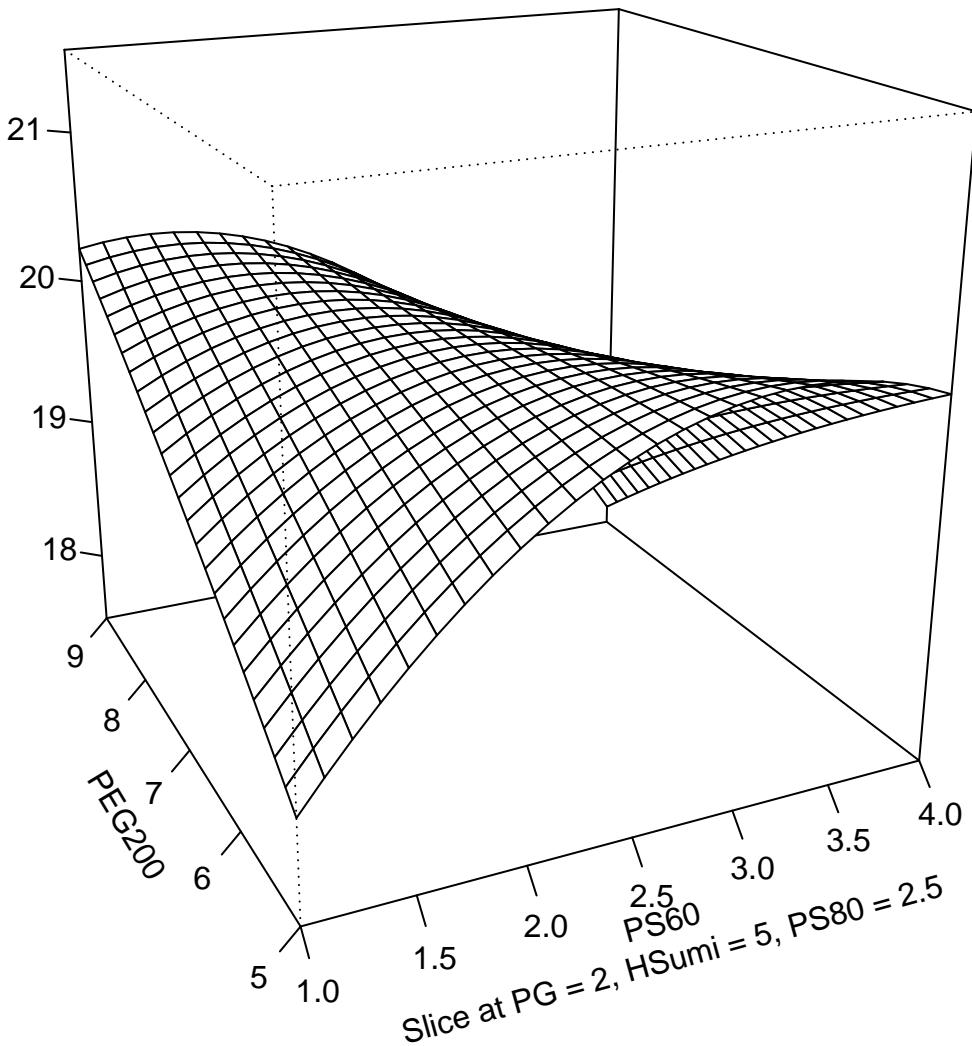


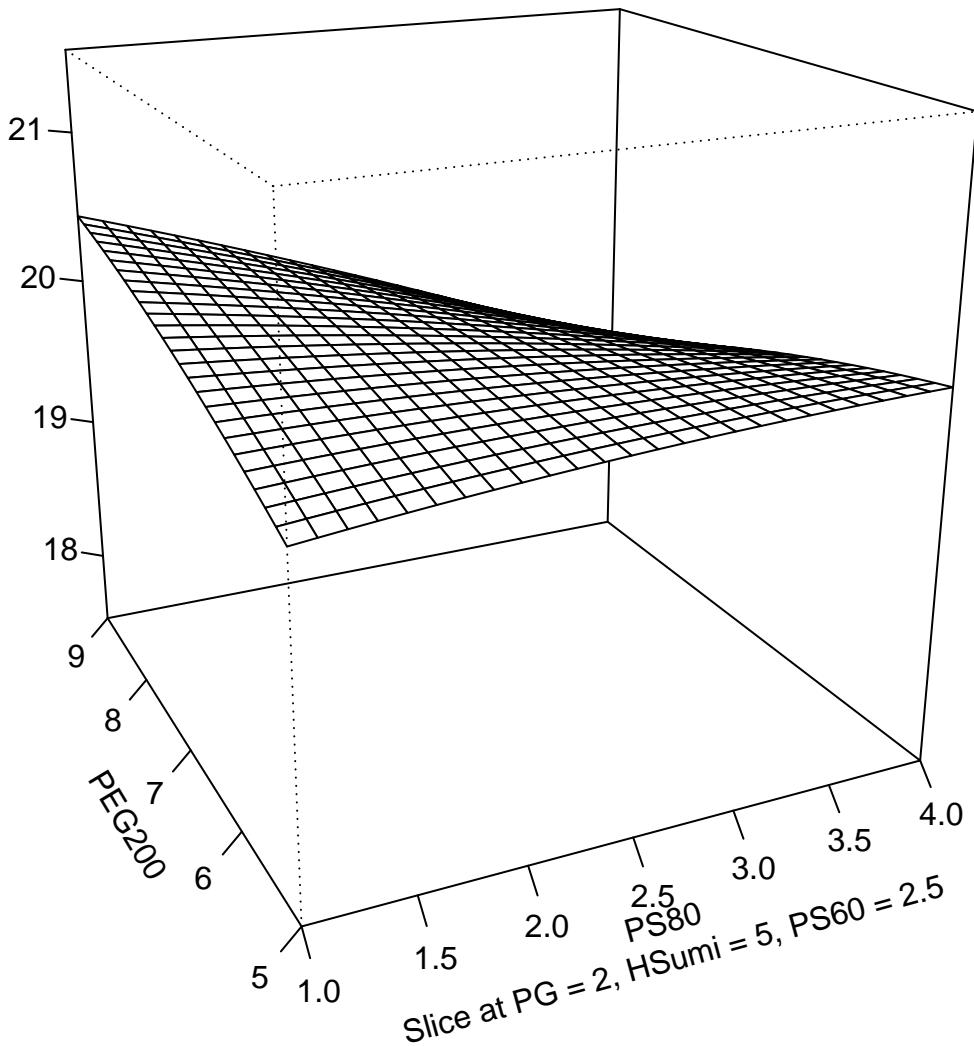


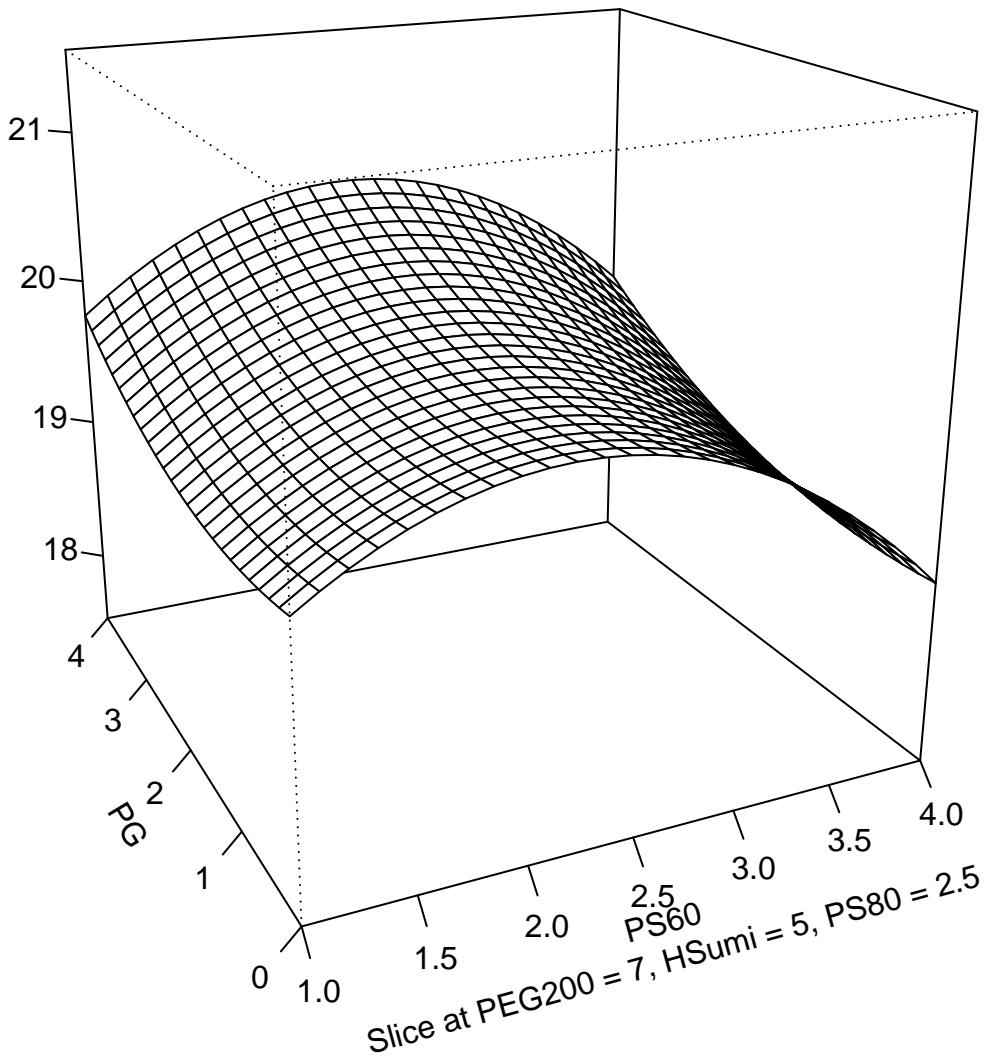


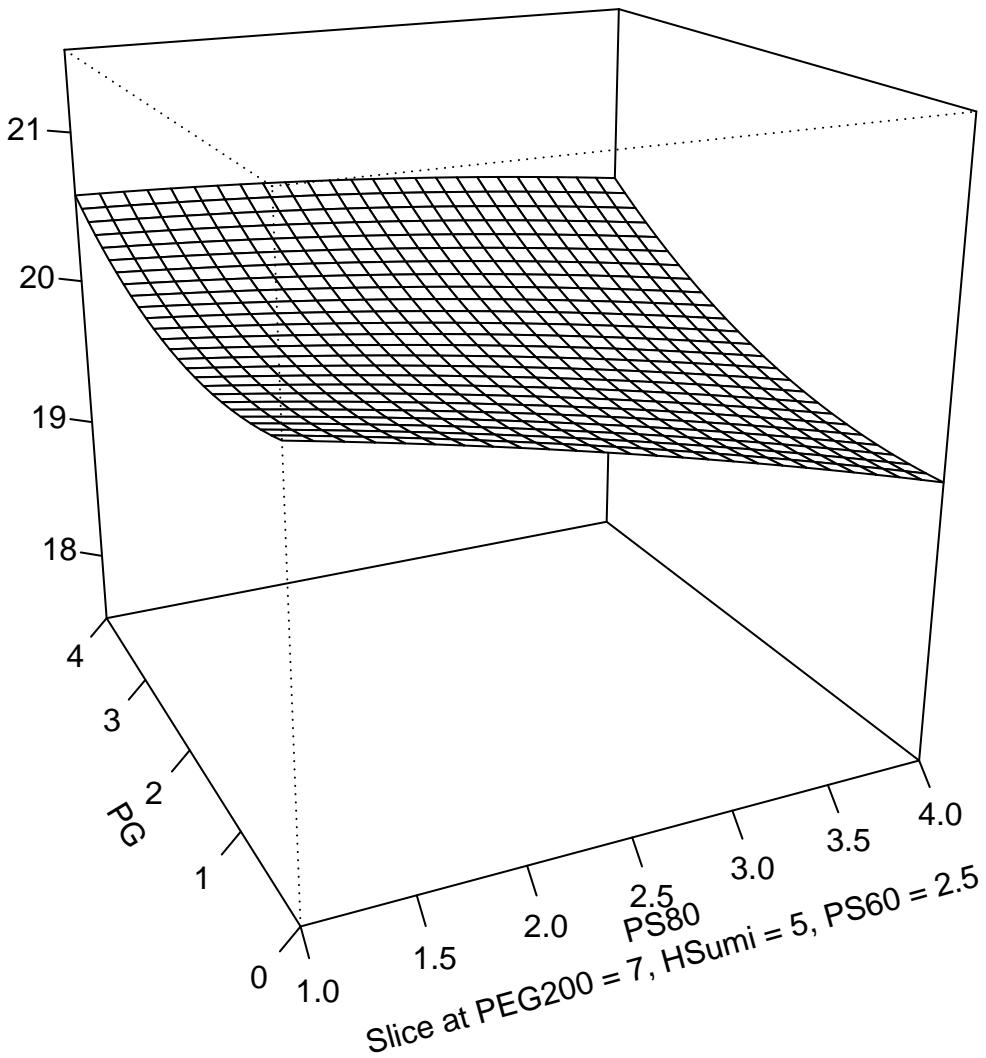


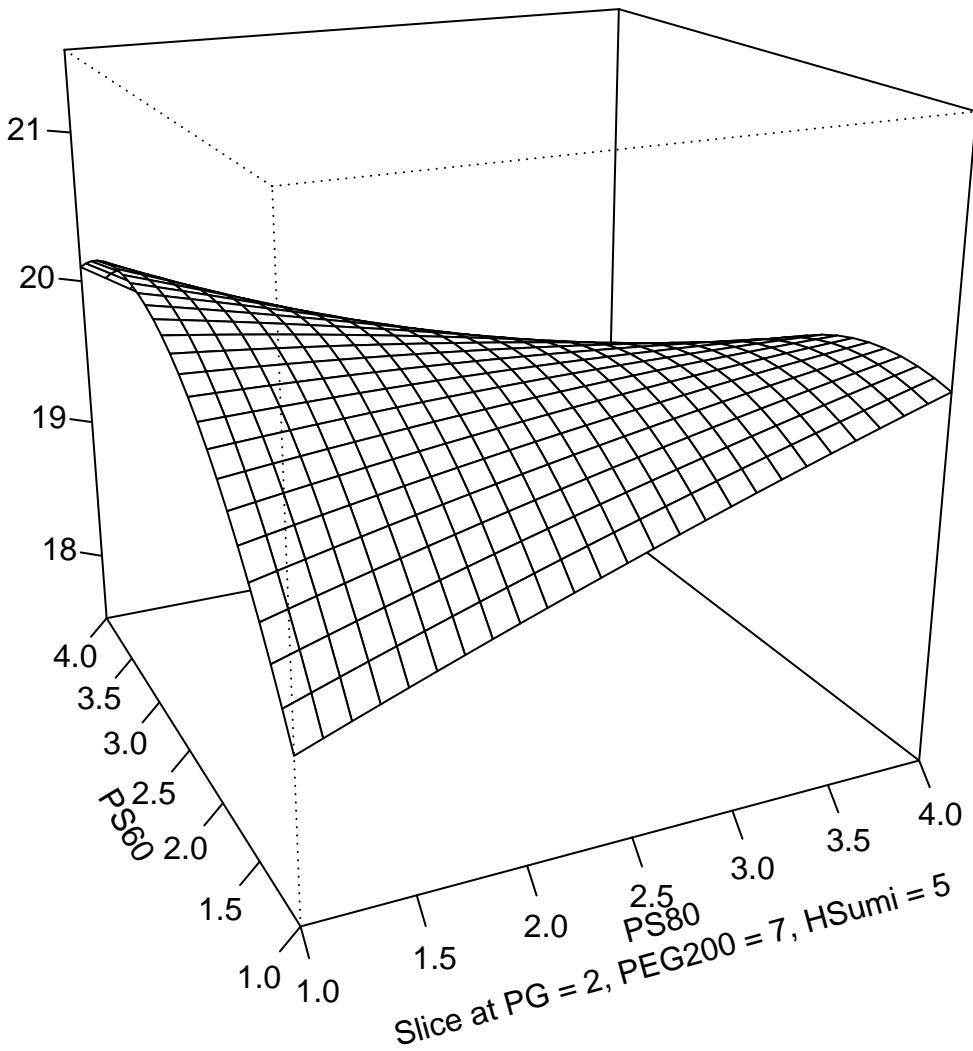


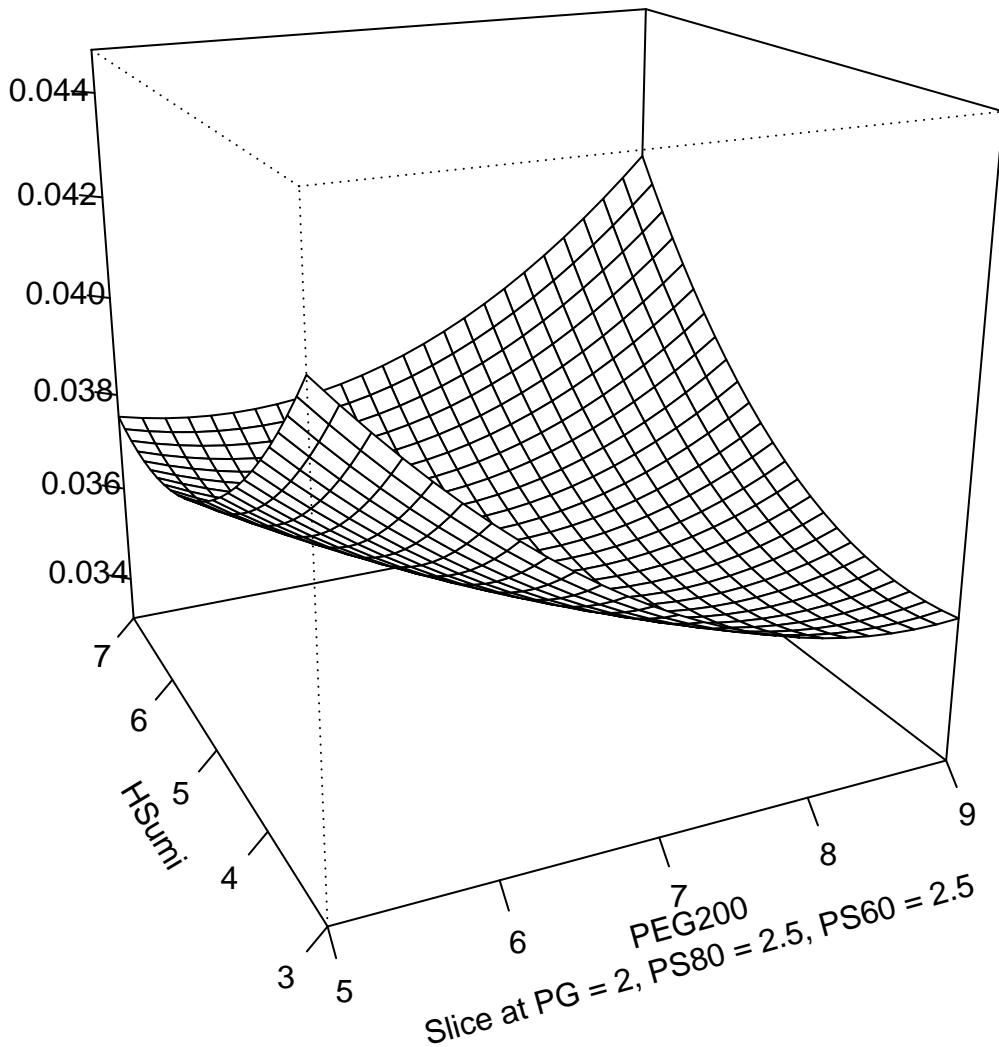


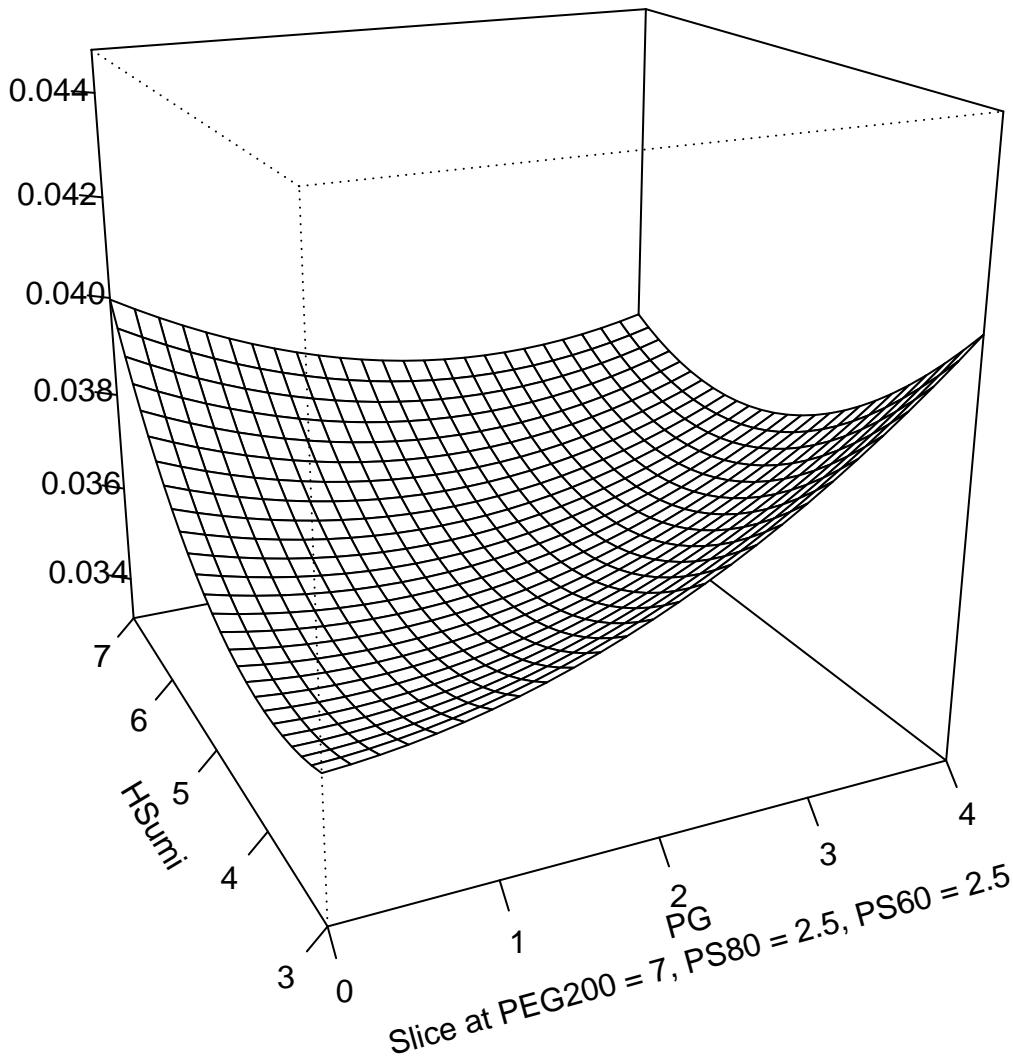


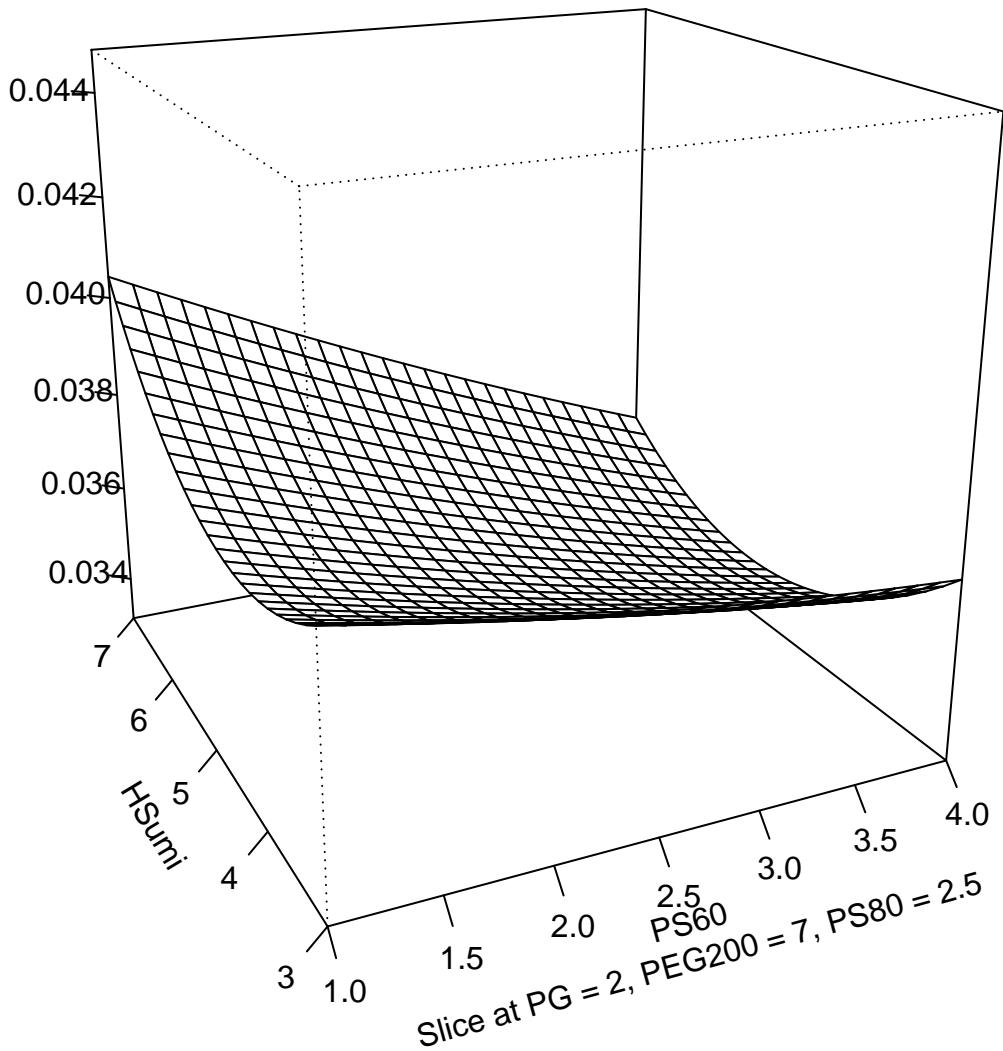


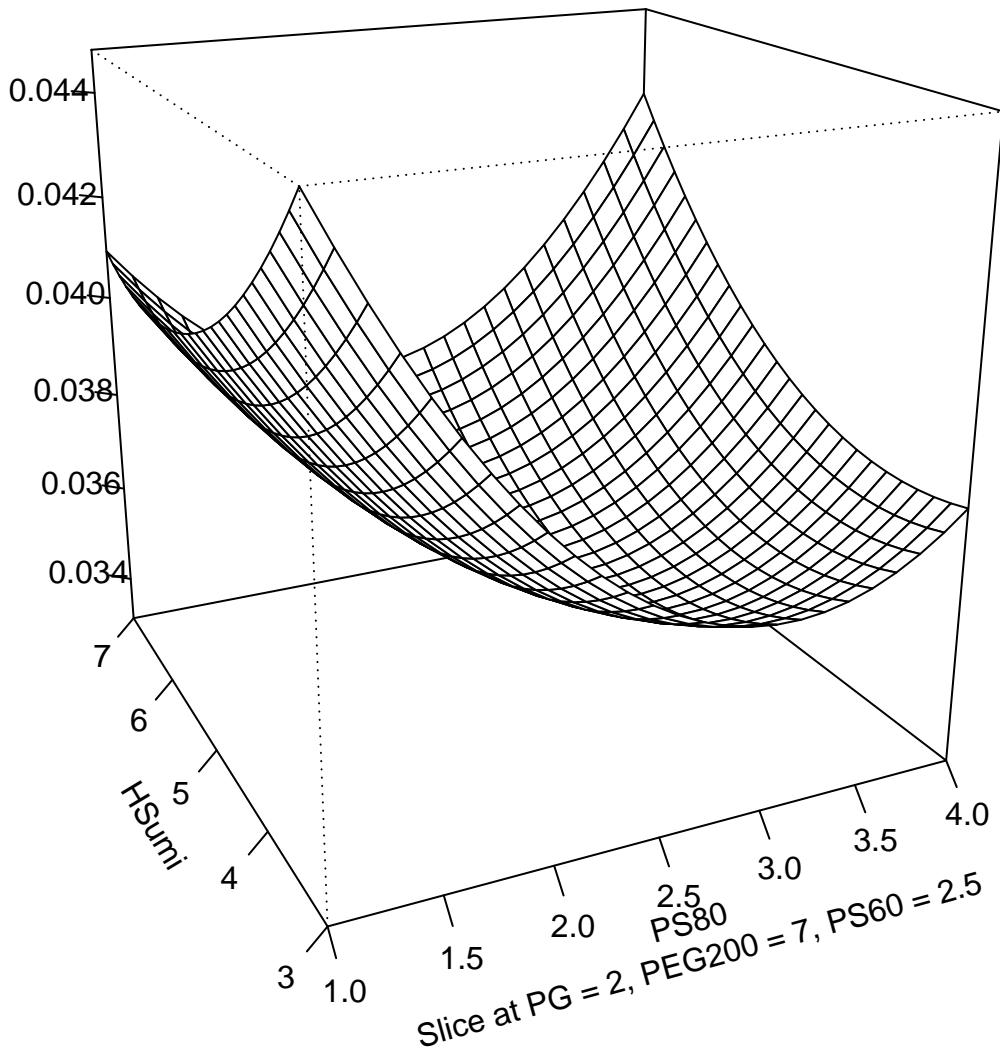


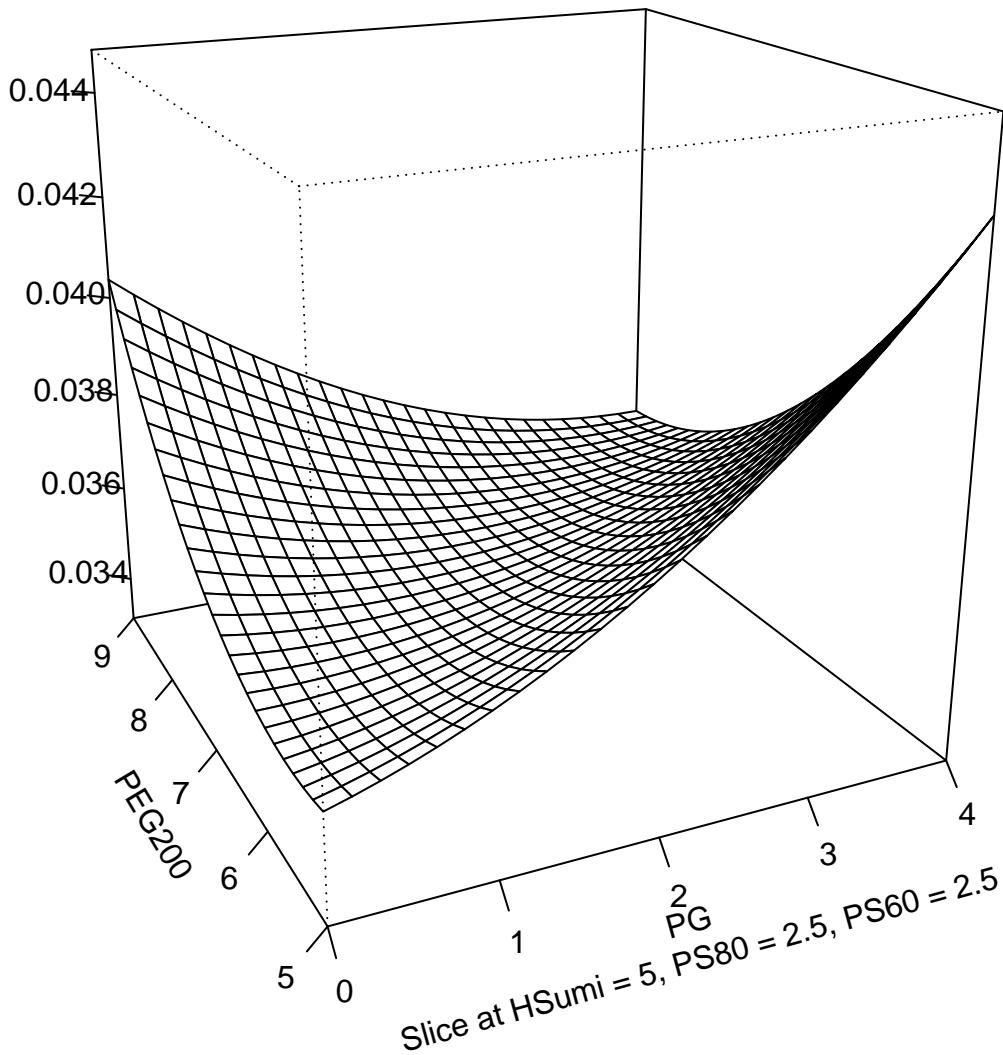


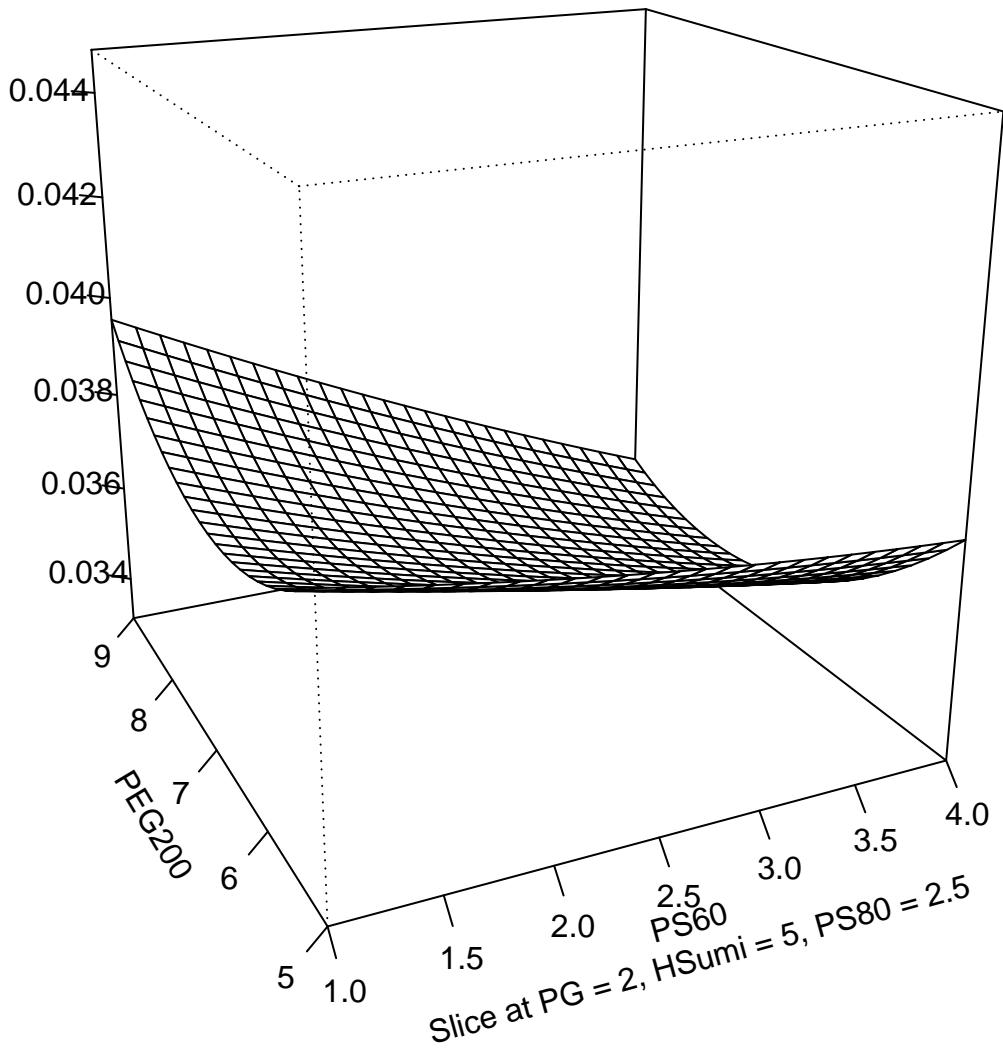


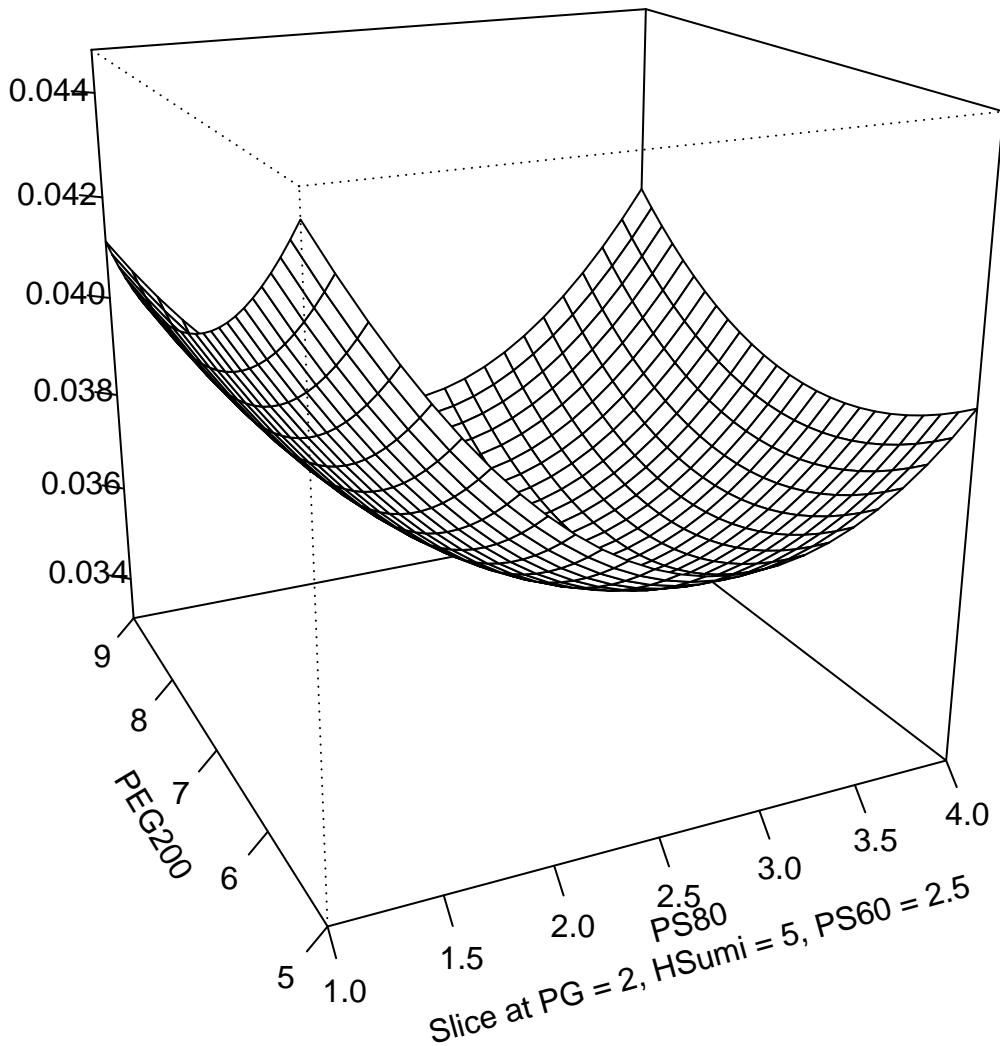


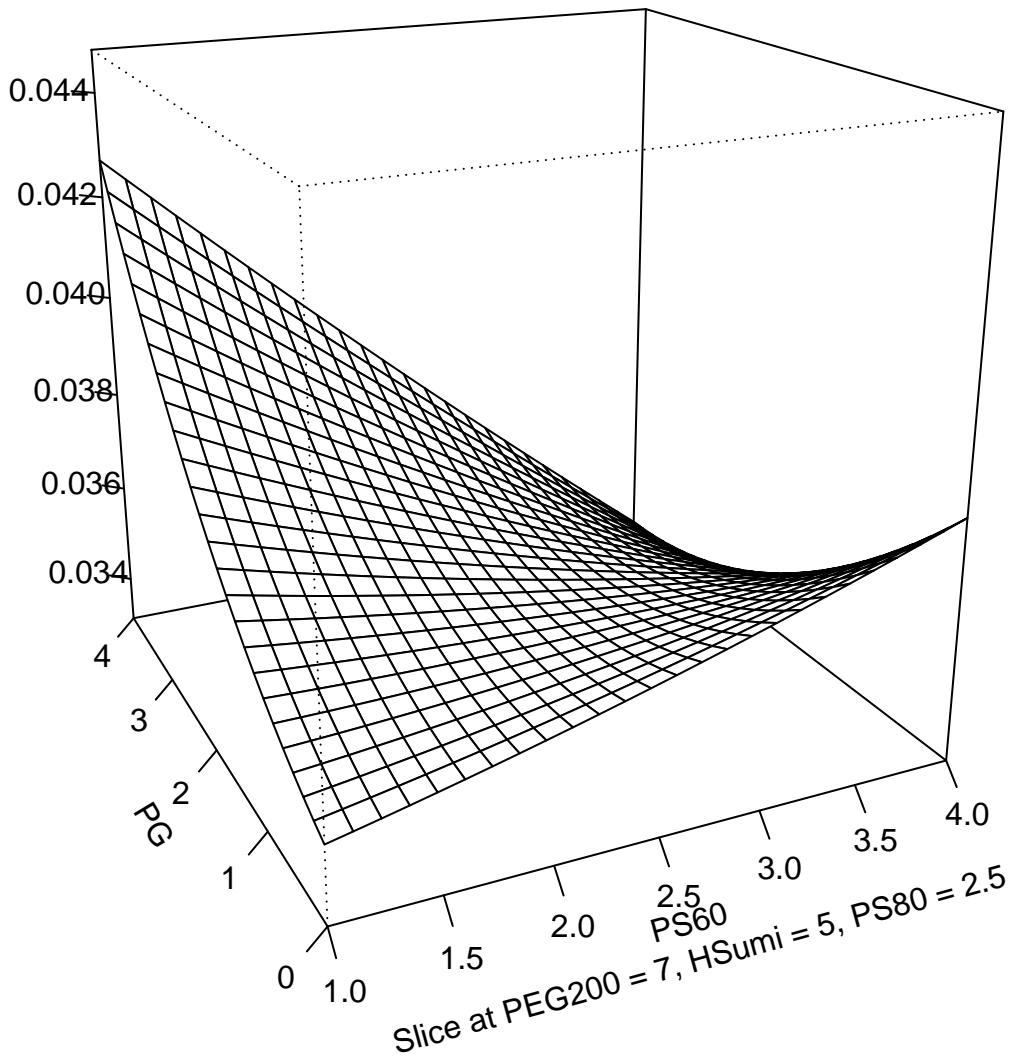


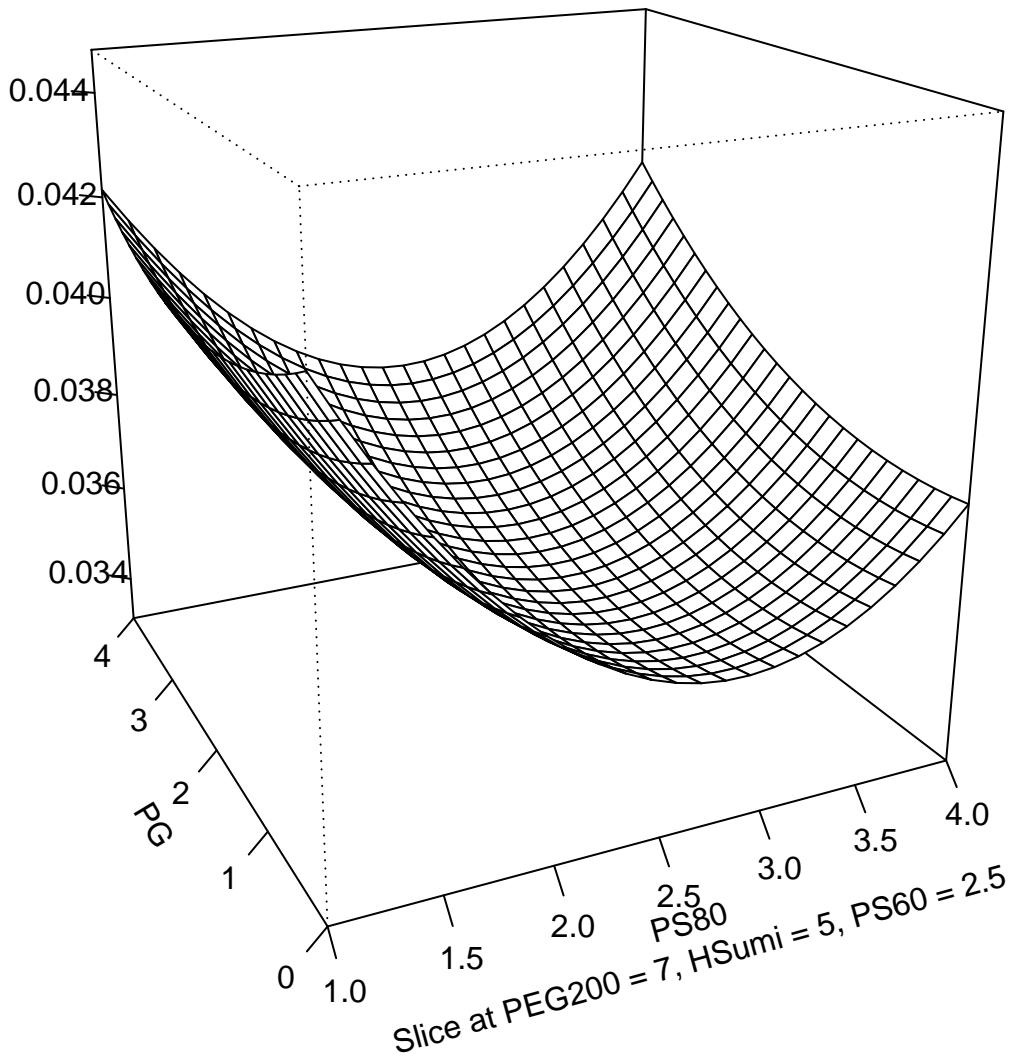


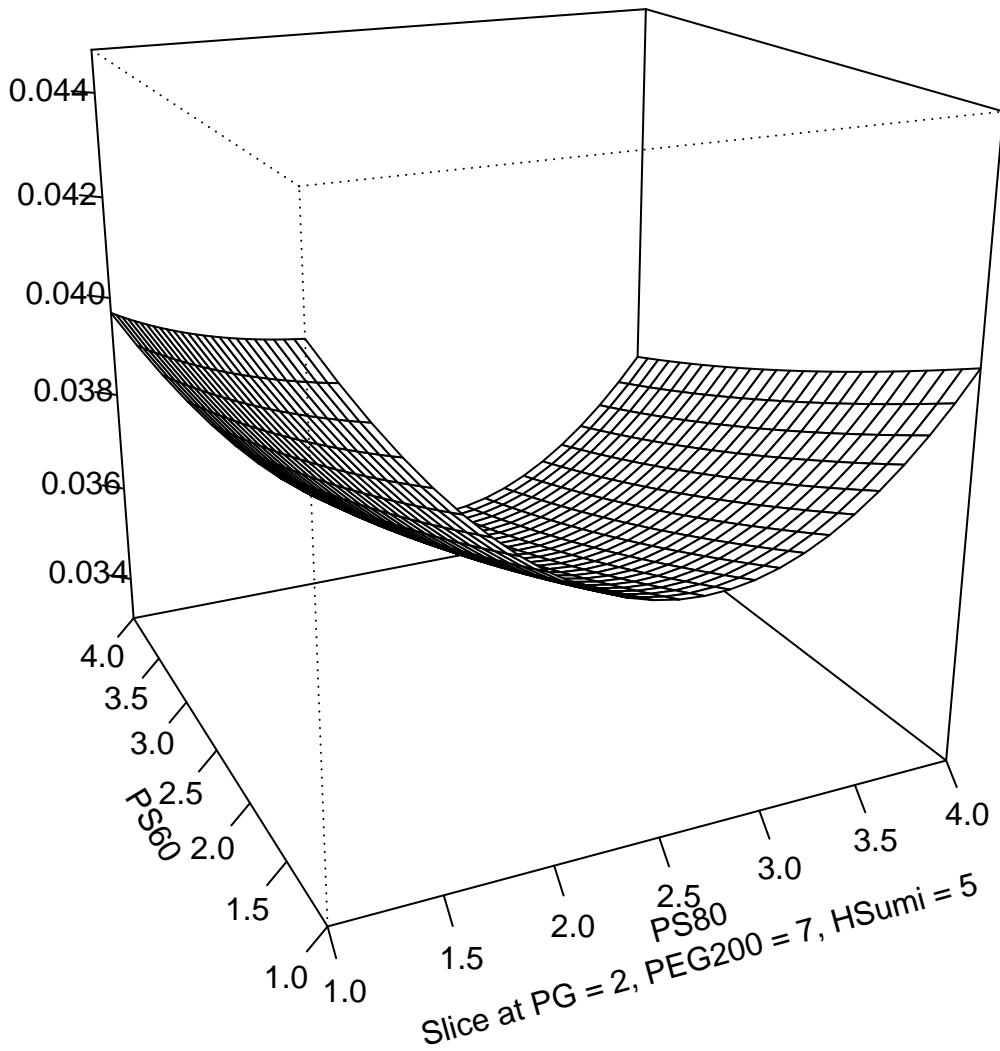


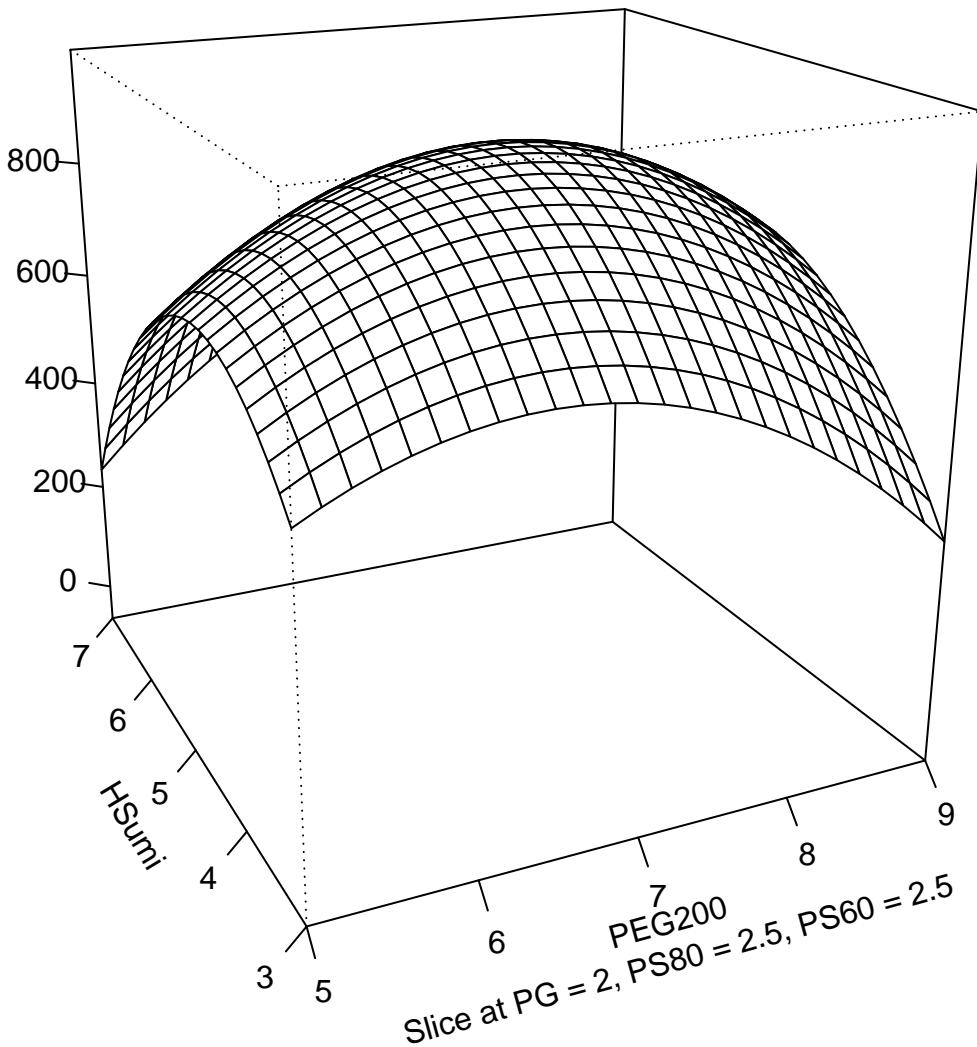


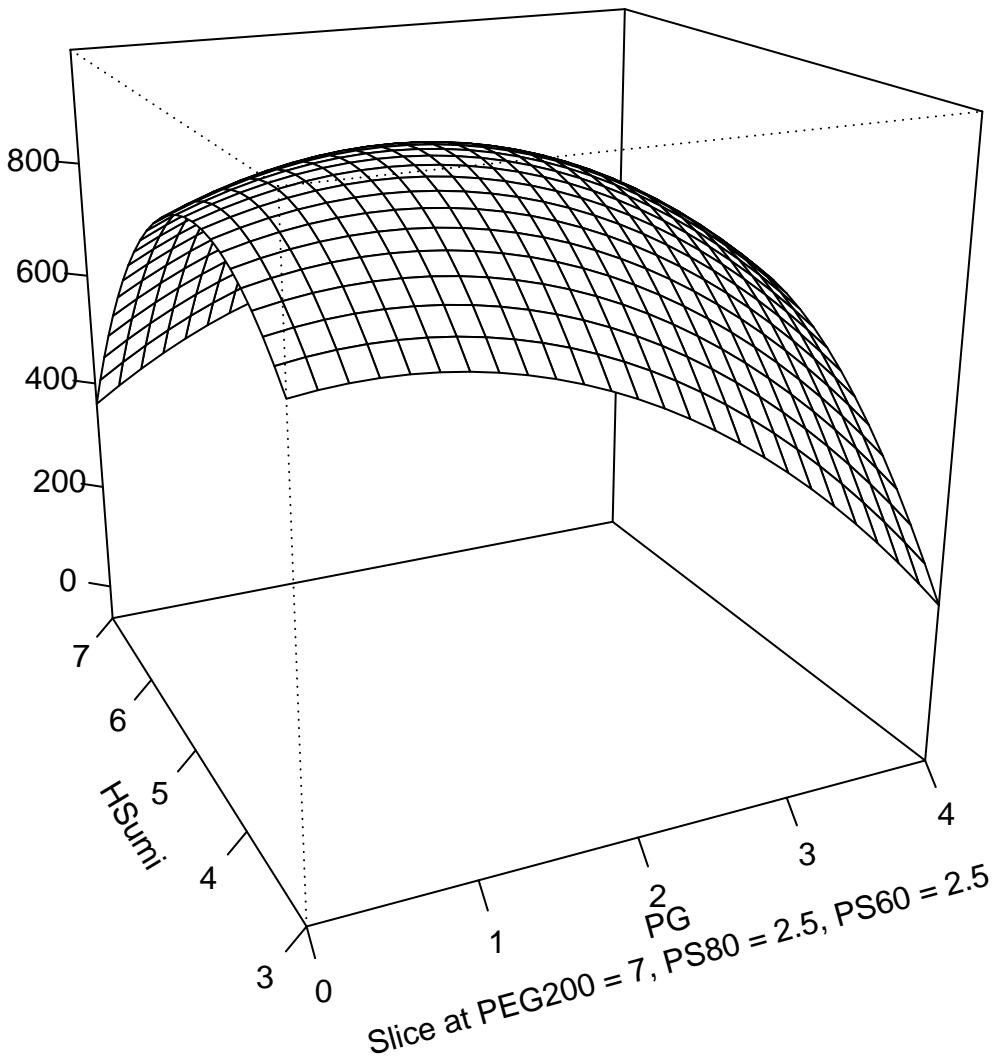


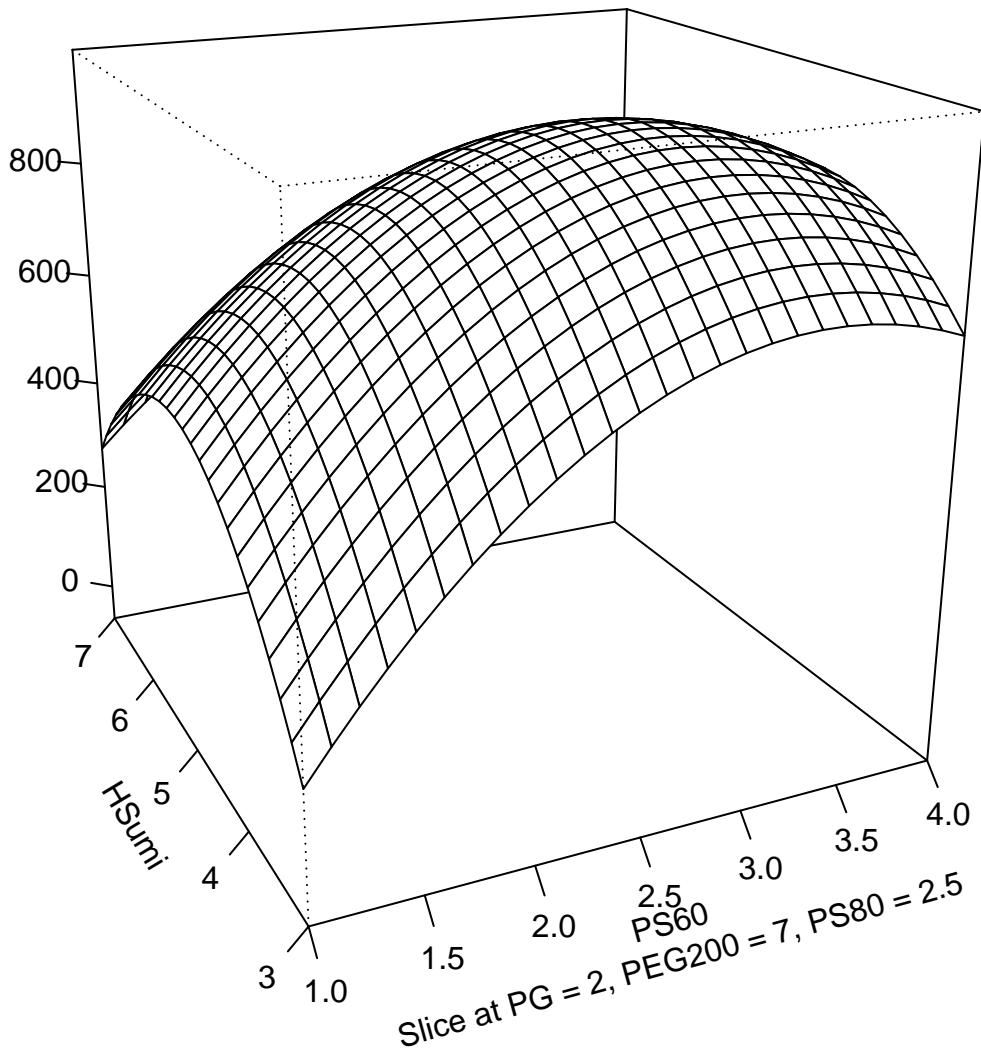


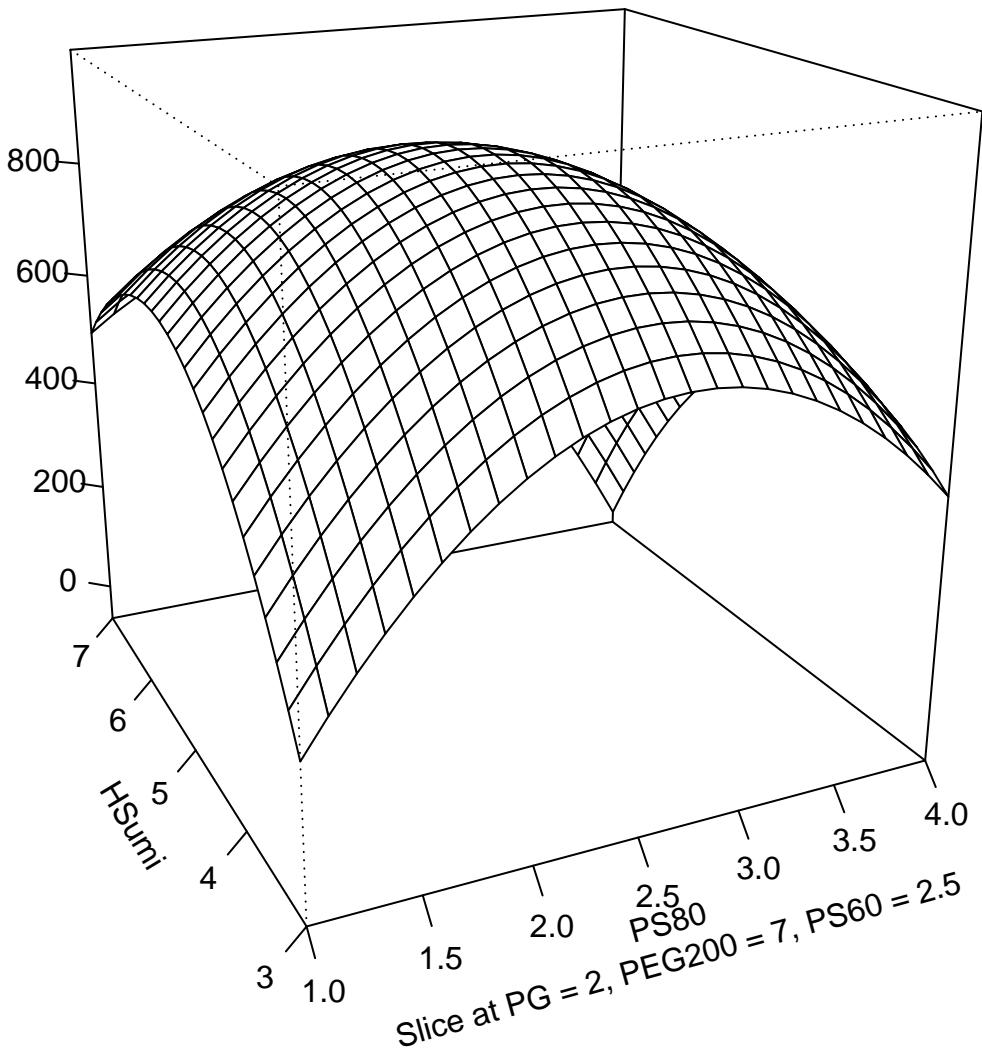


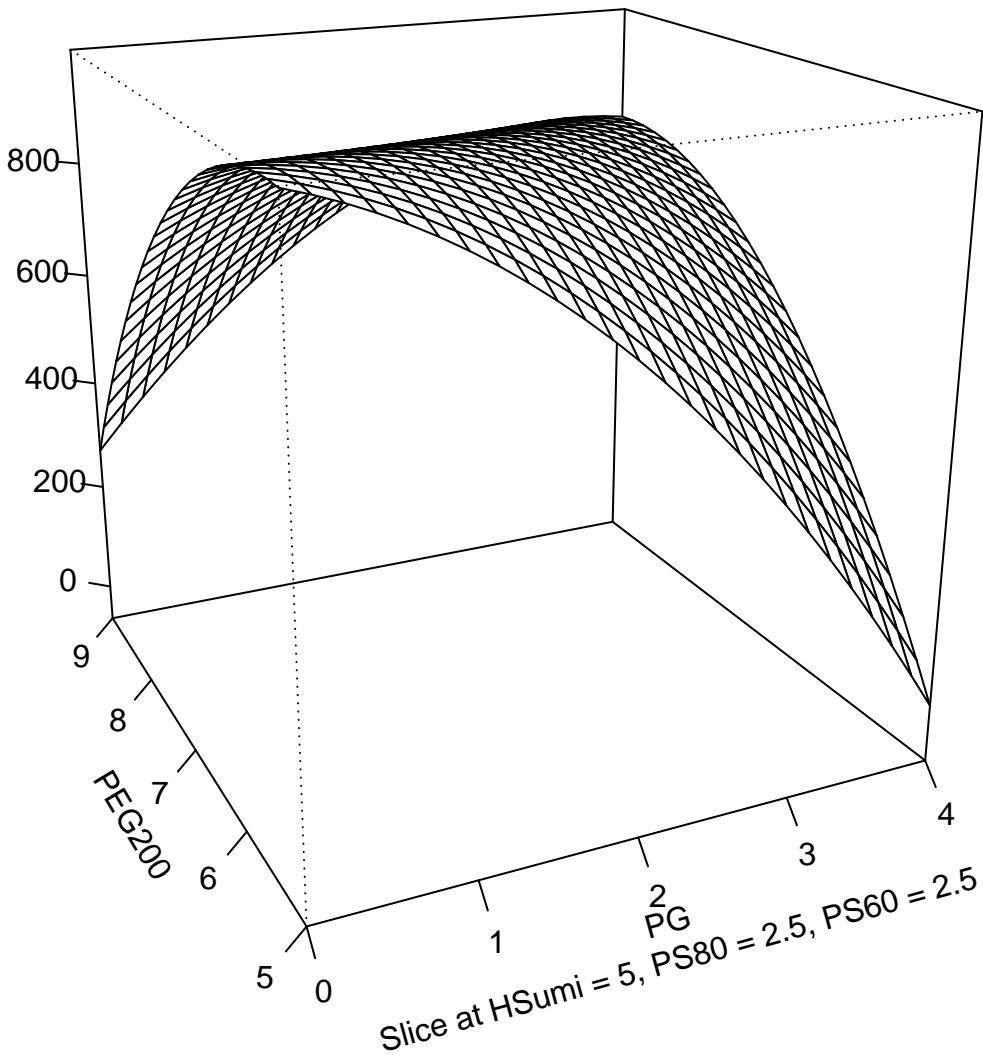


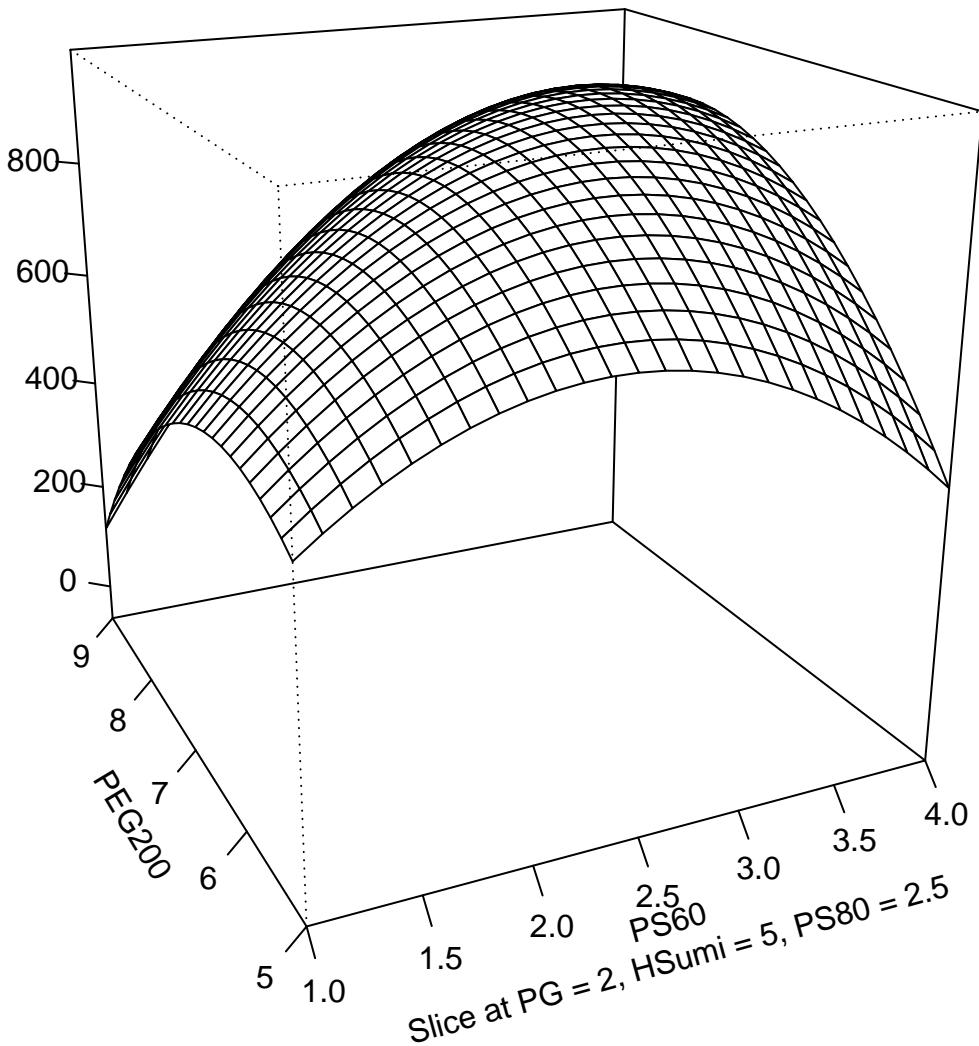


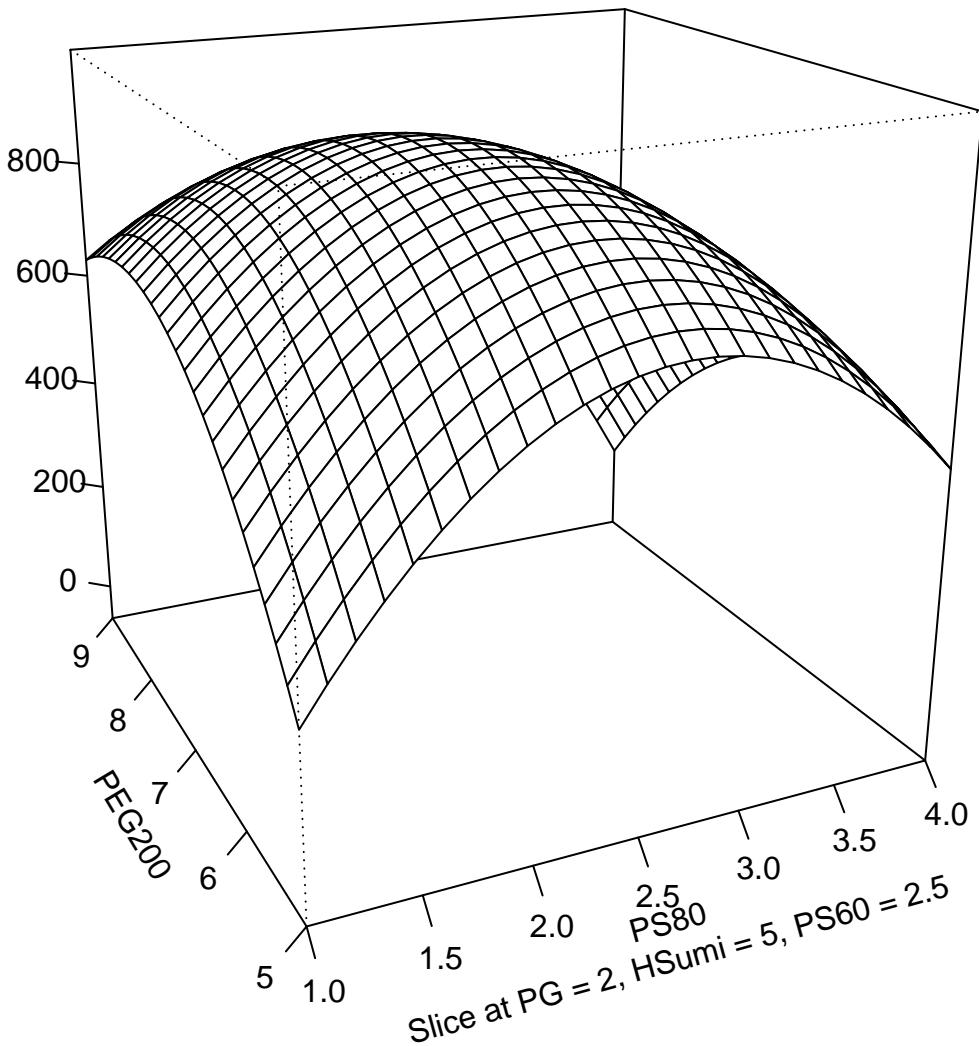


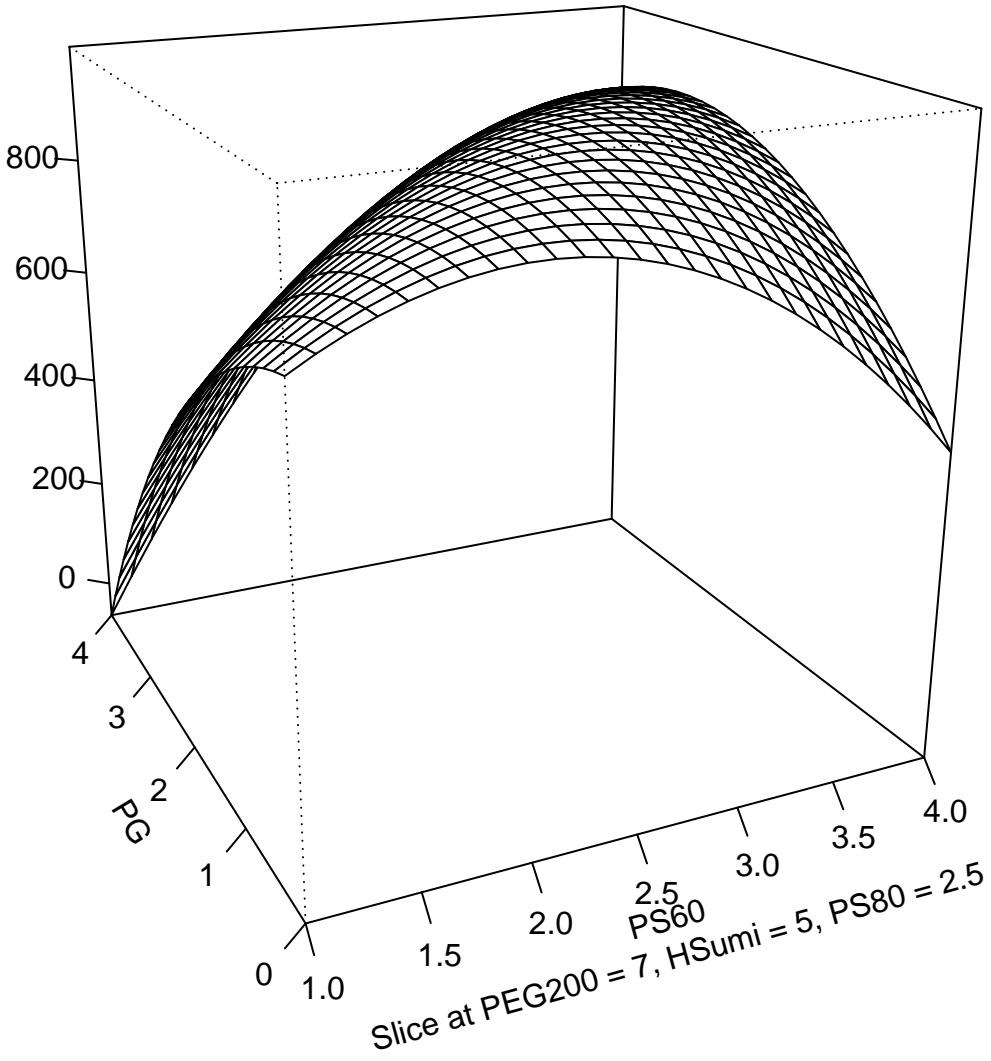


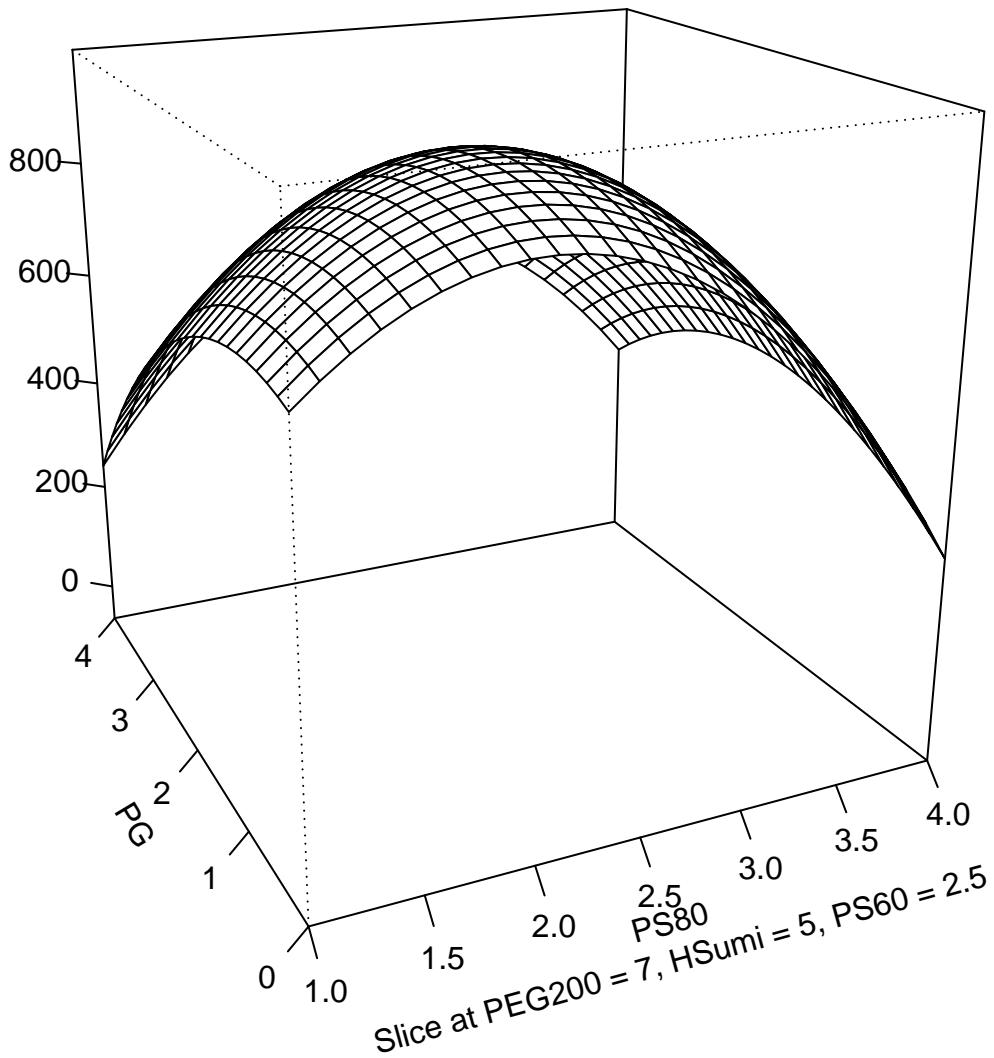


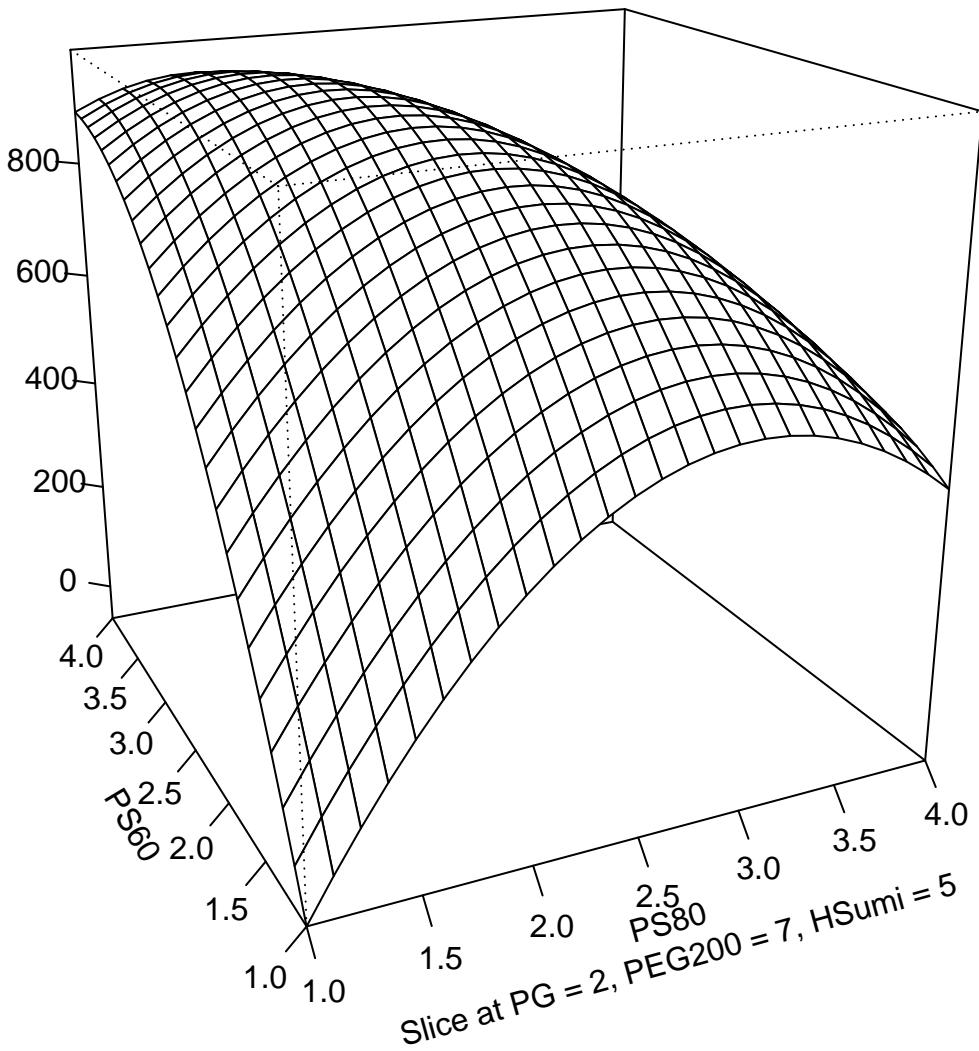


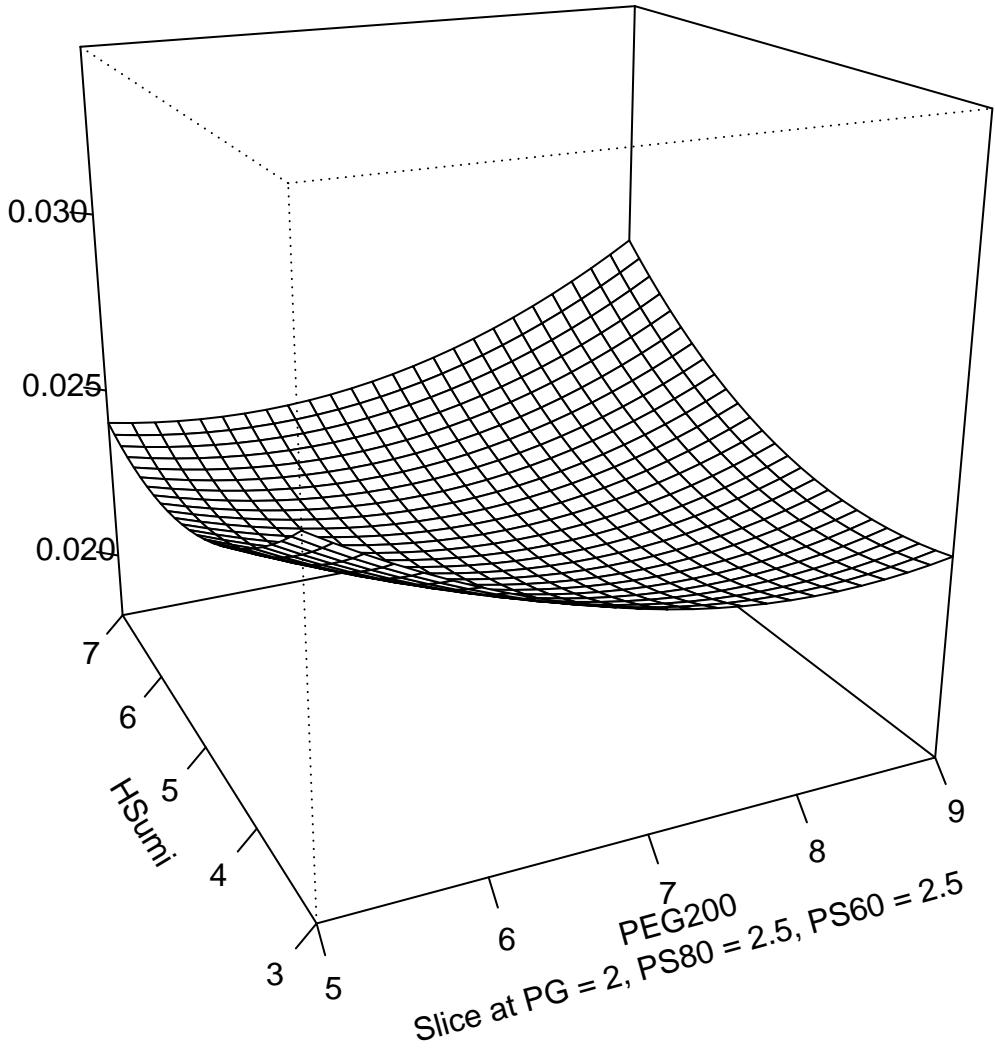


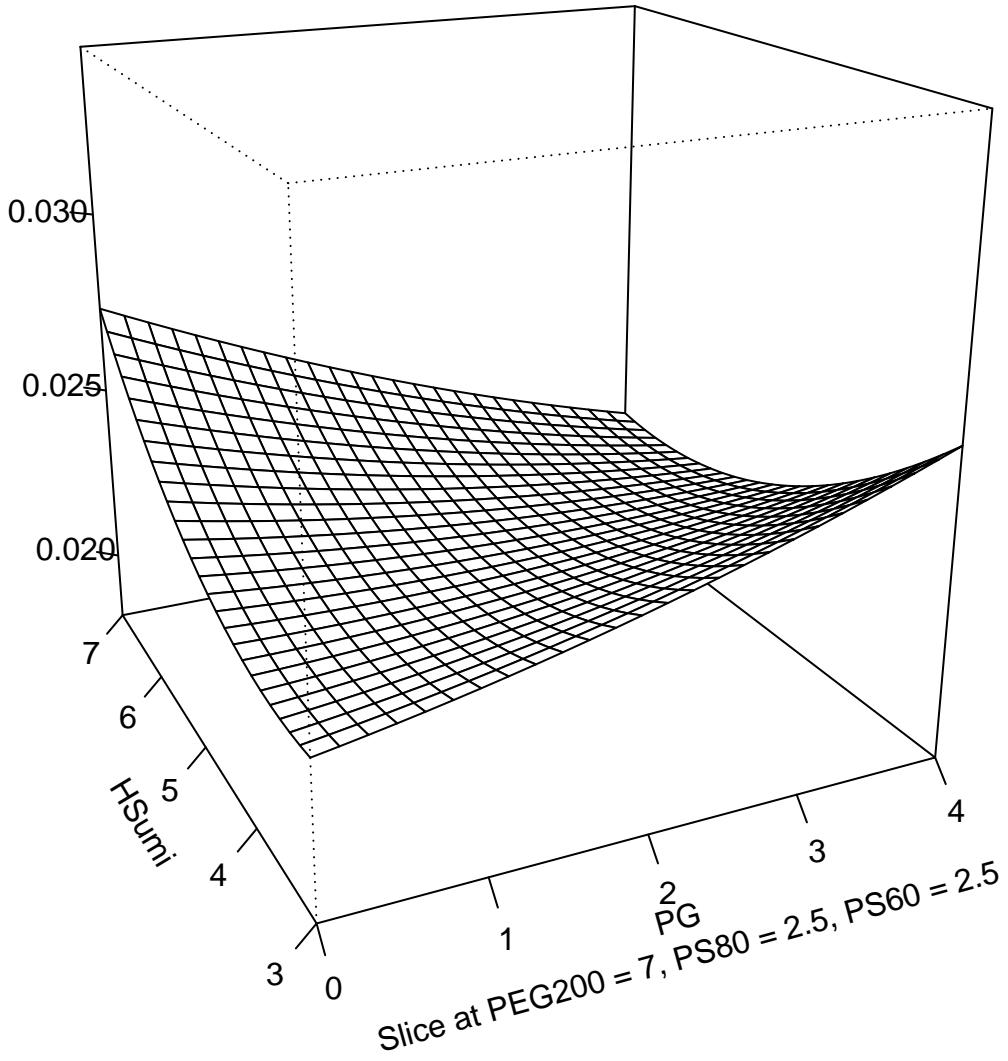


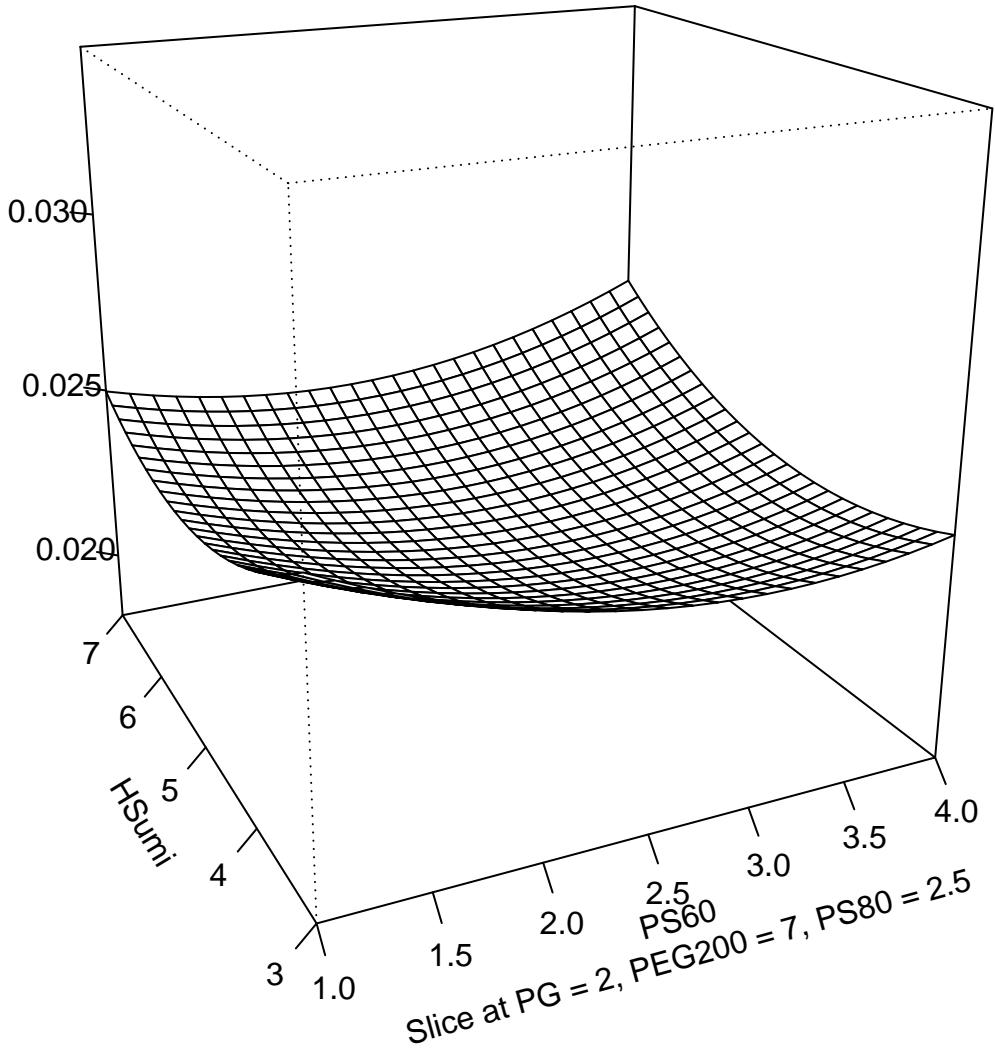


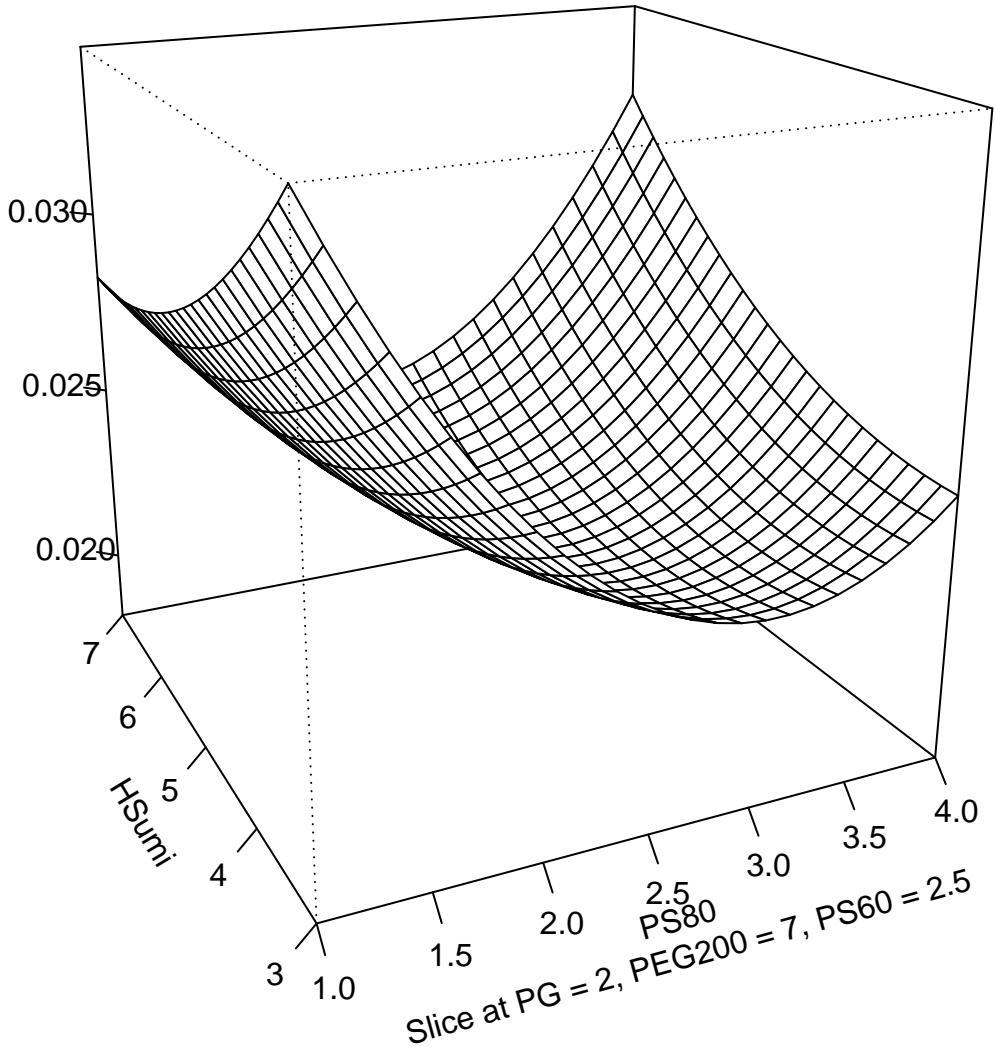


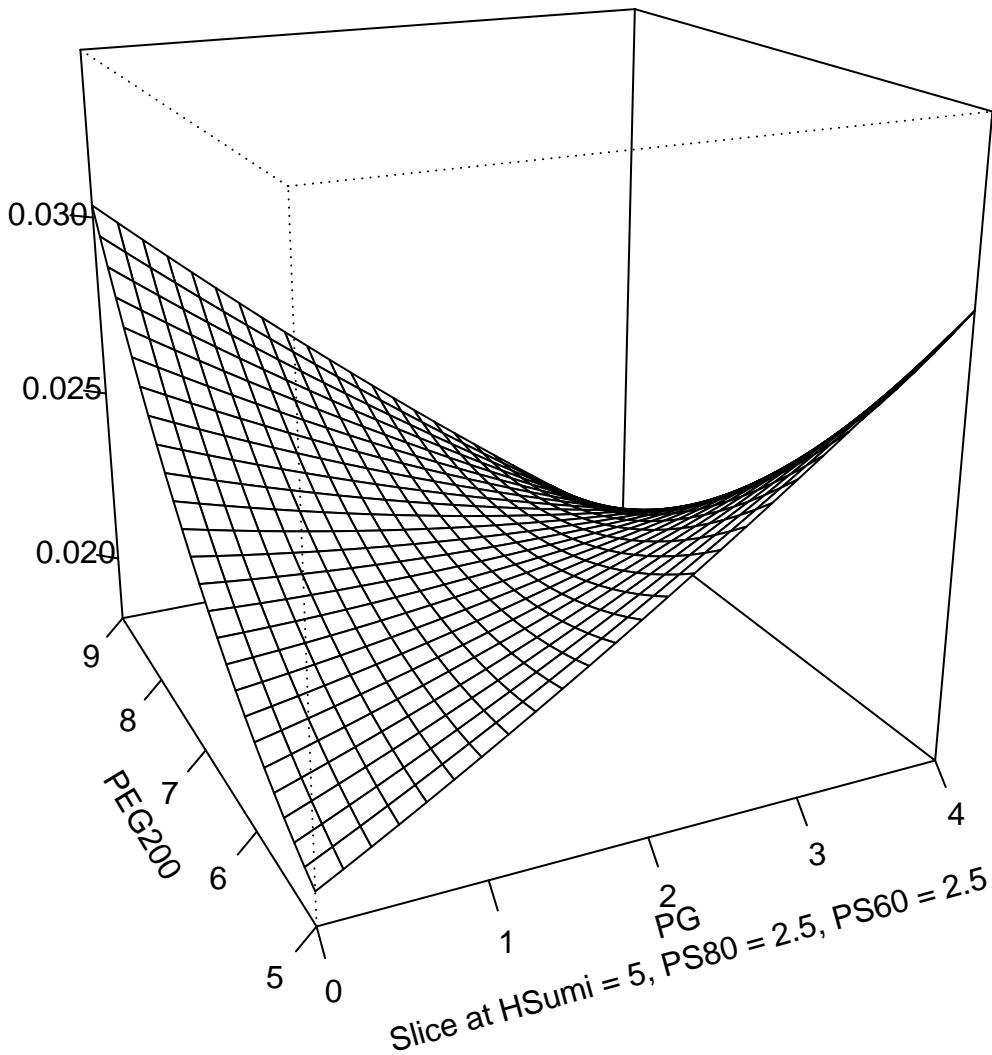


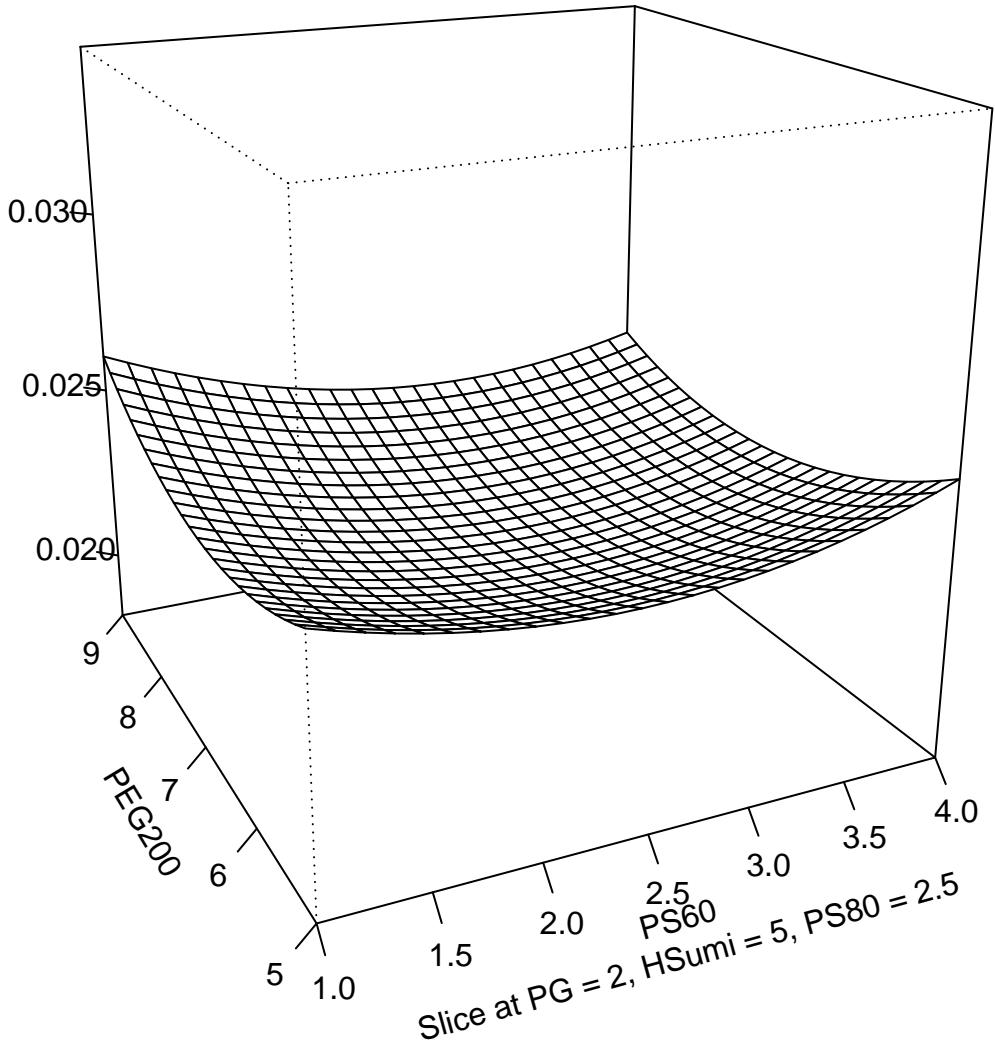


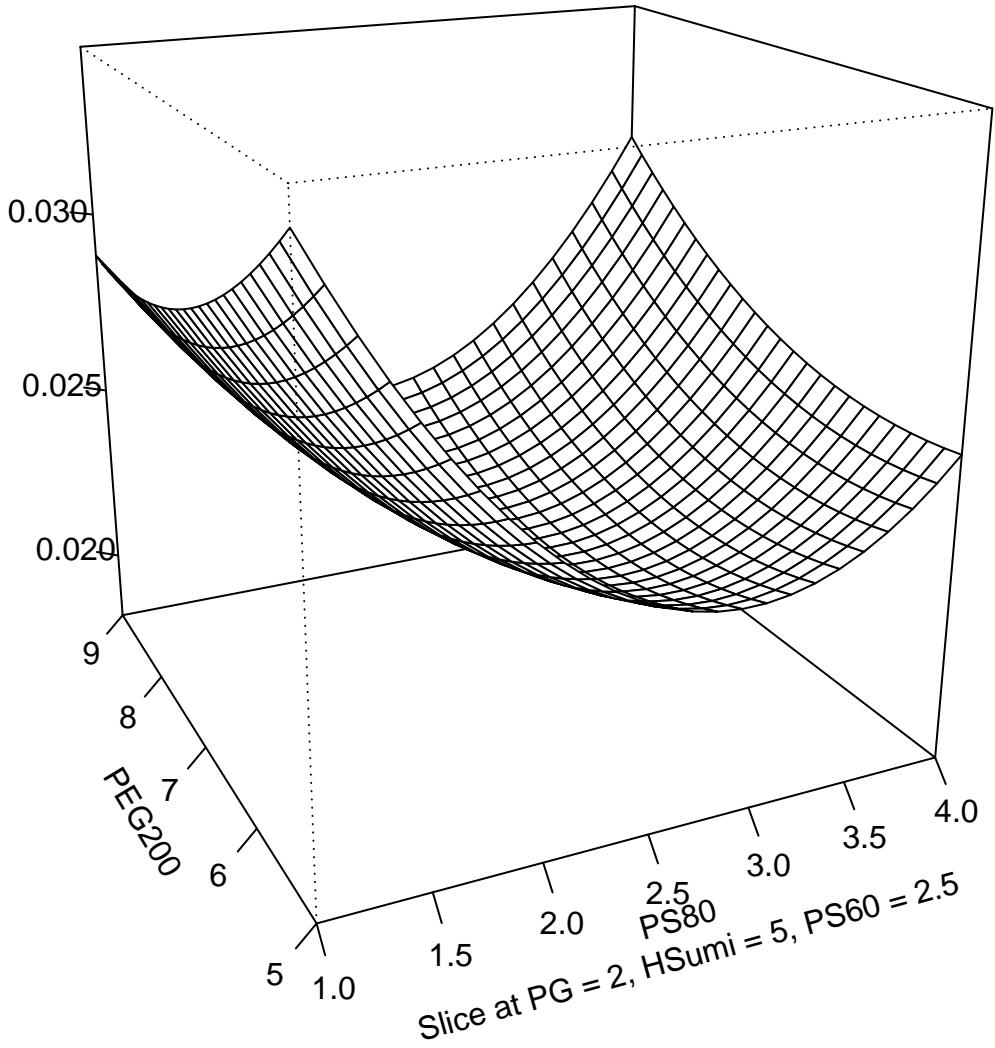


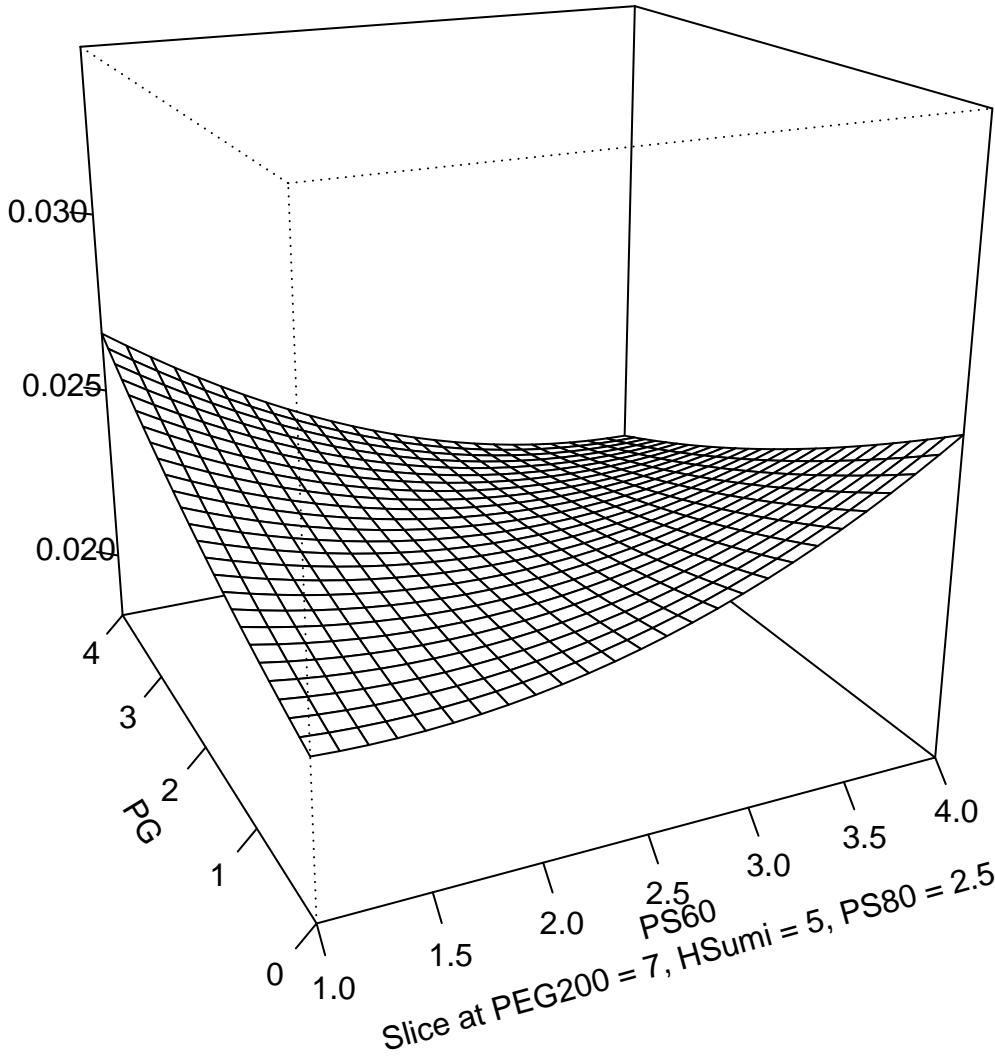


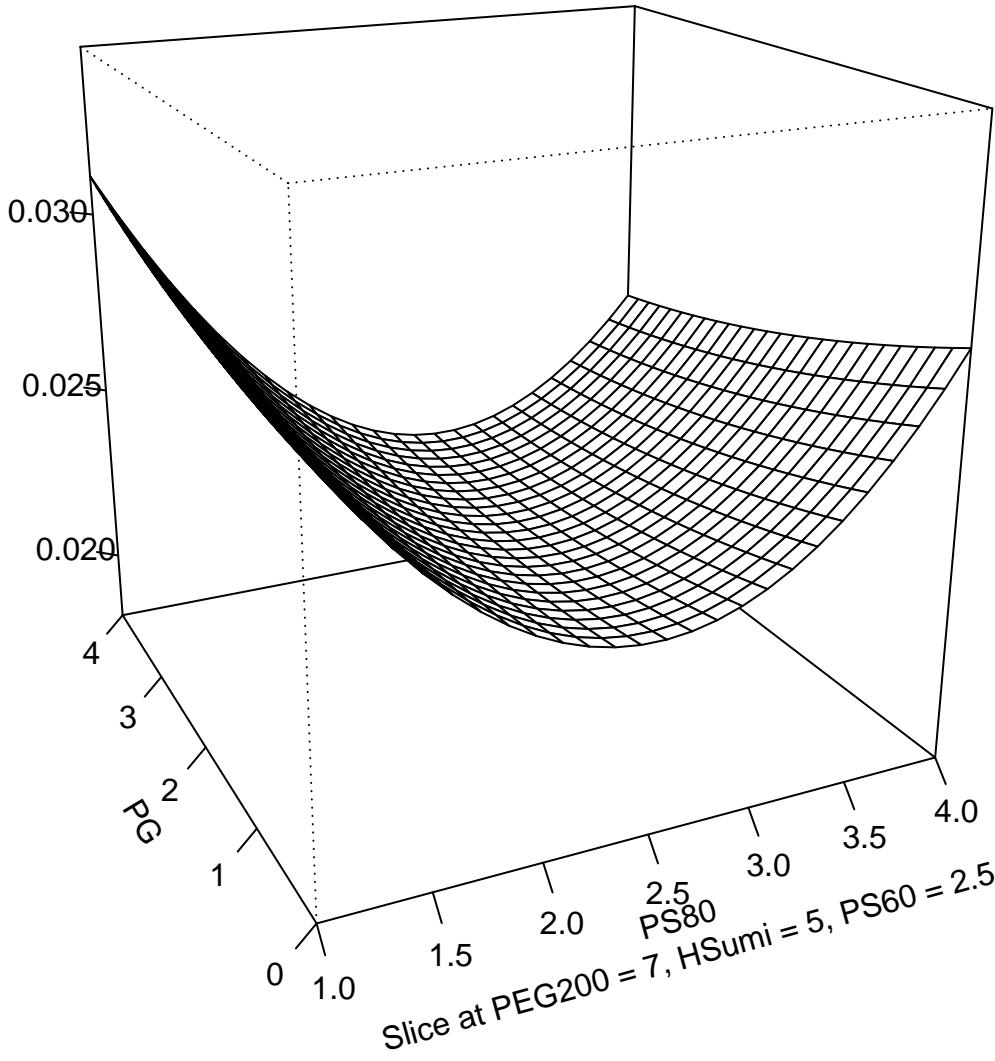


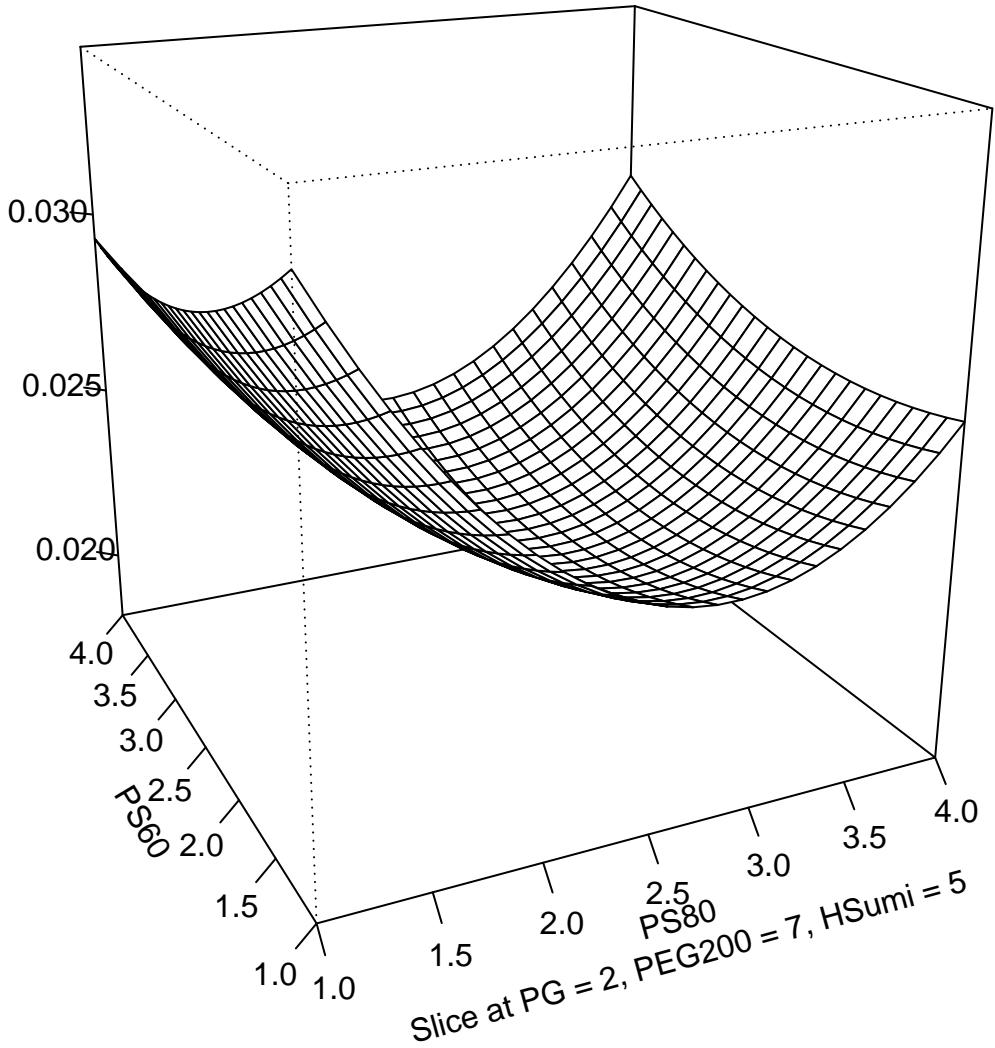












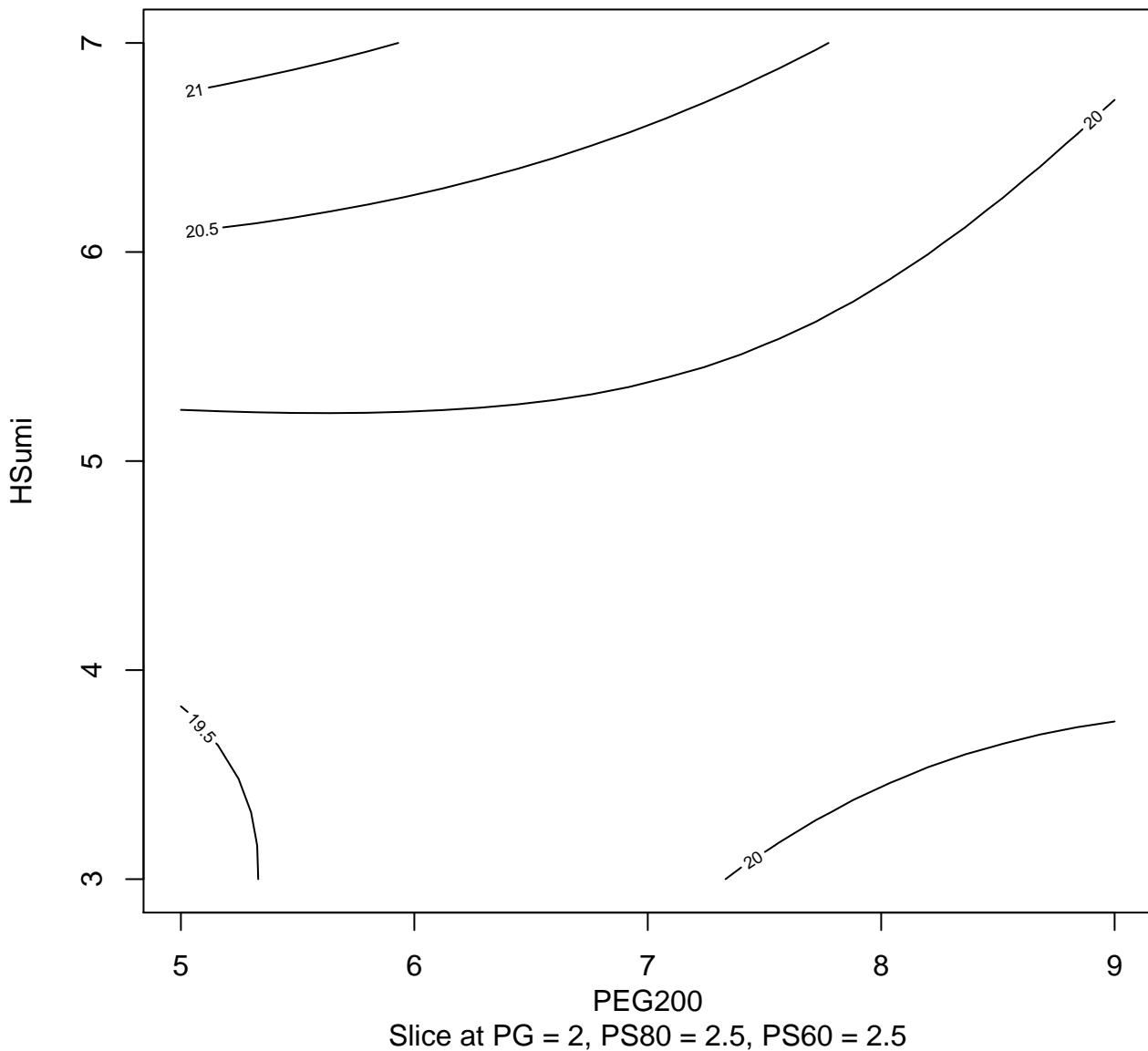
Gráficas de contorno

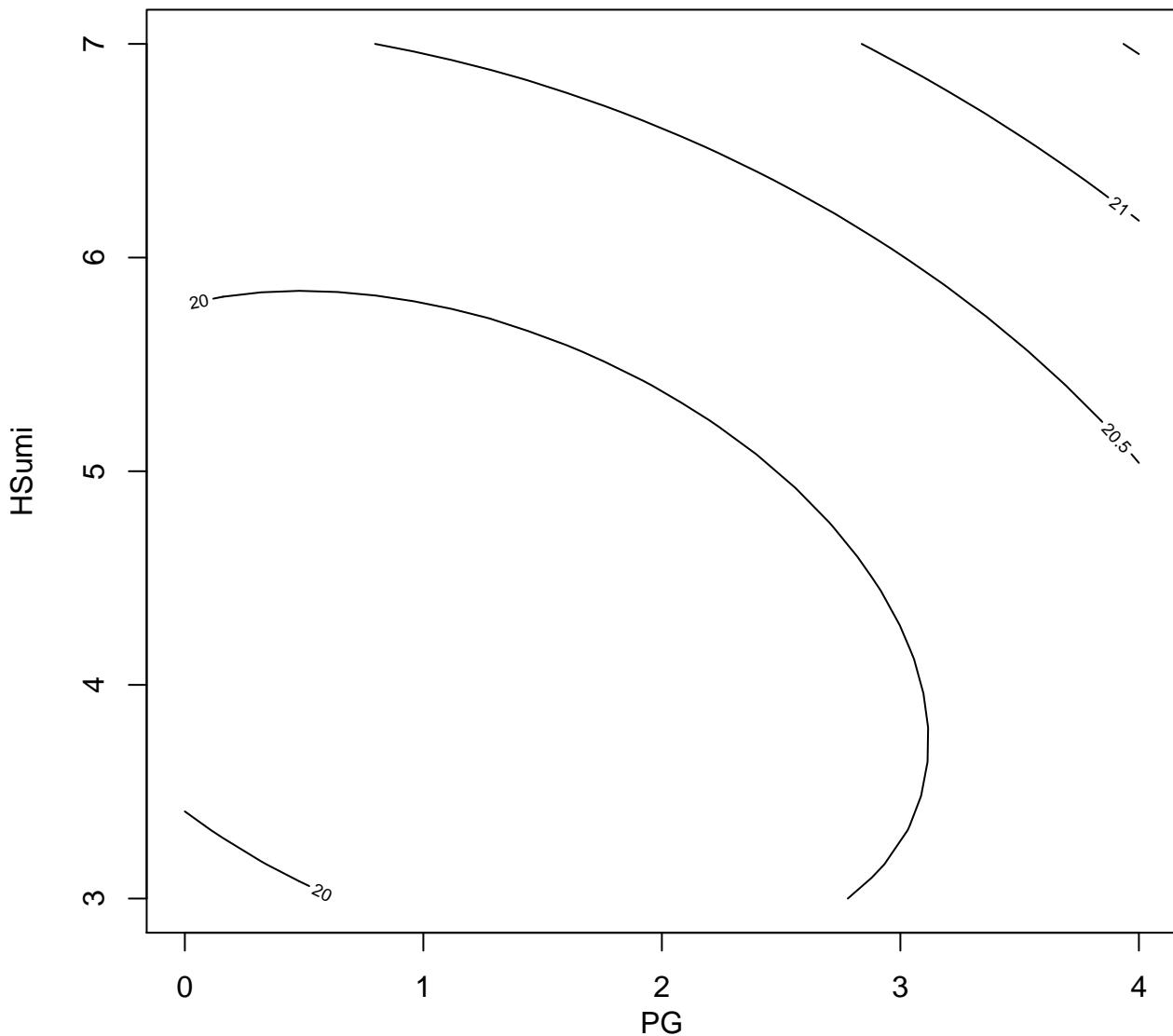
Densidad

Resistencia mecánica

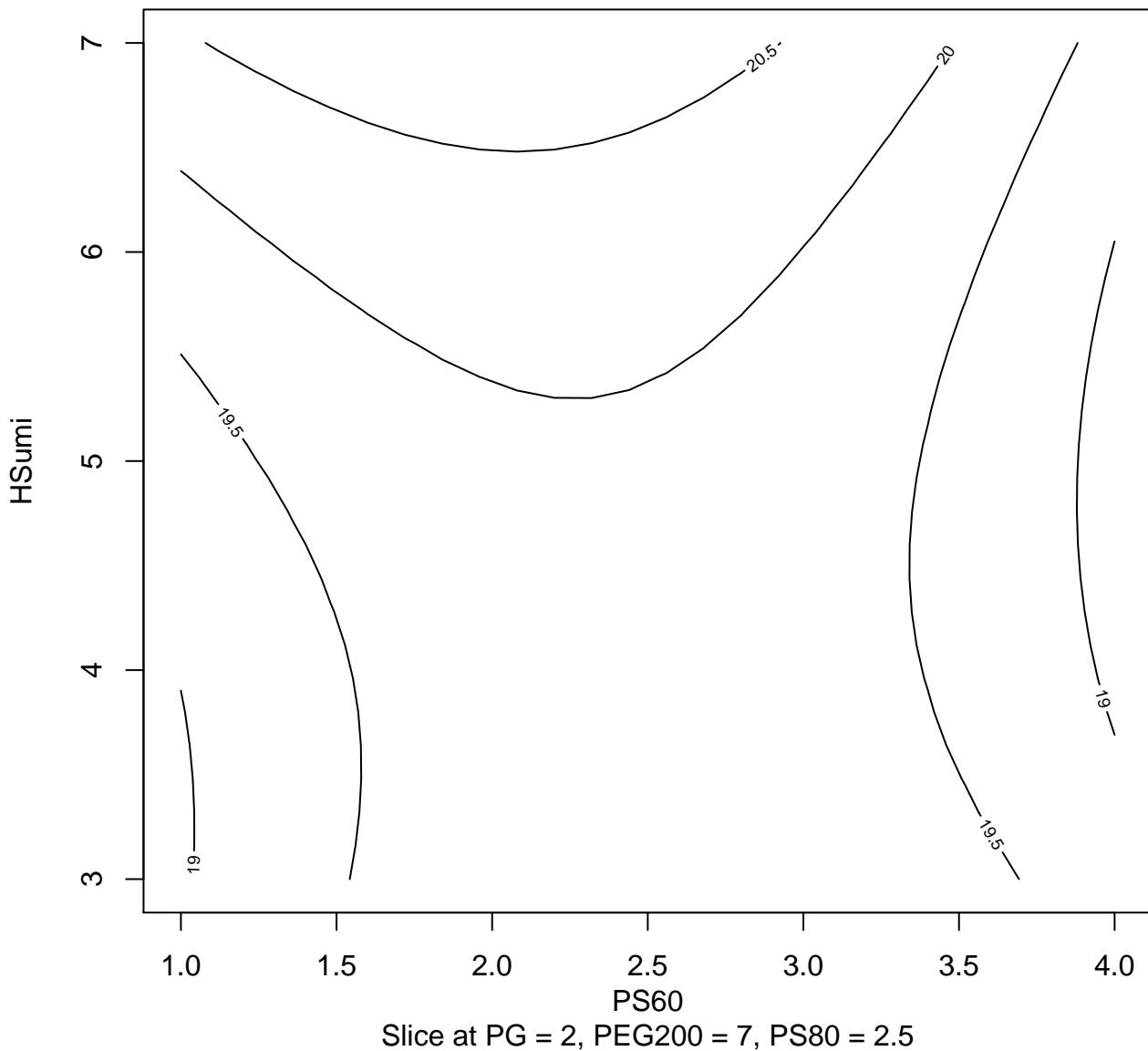
Absorción de agua

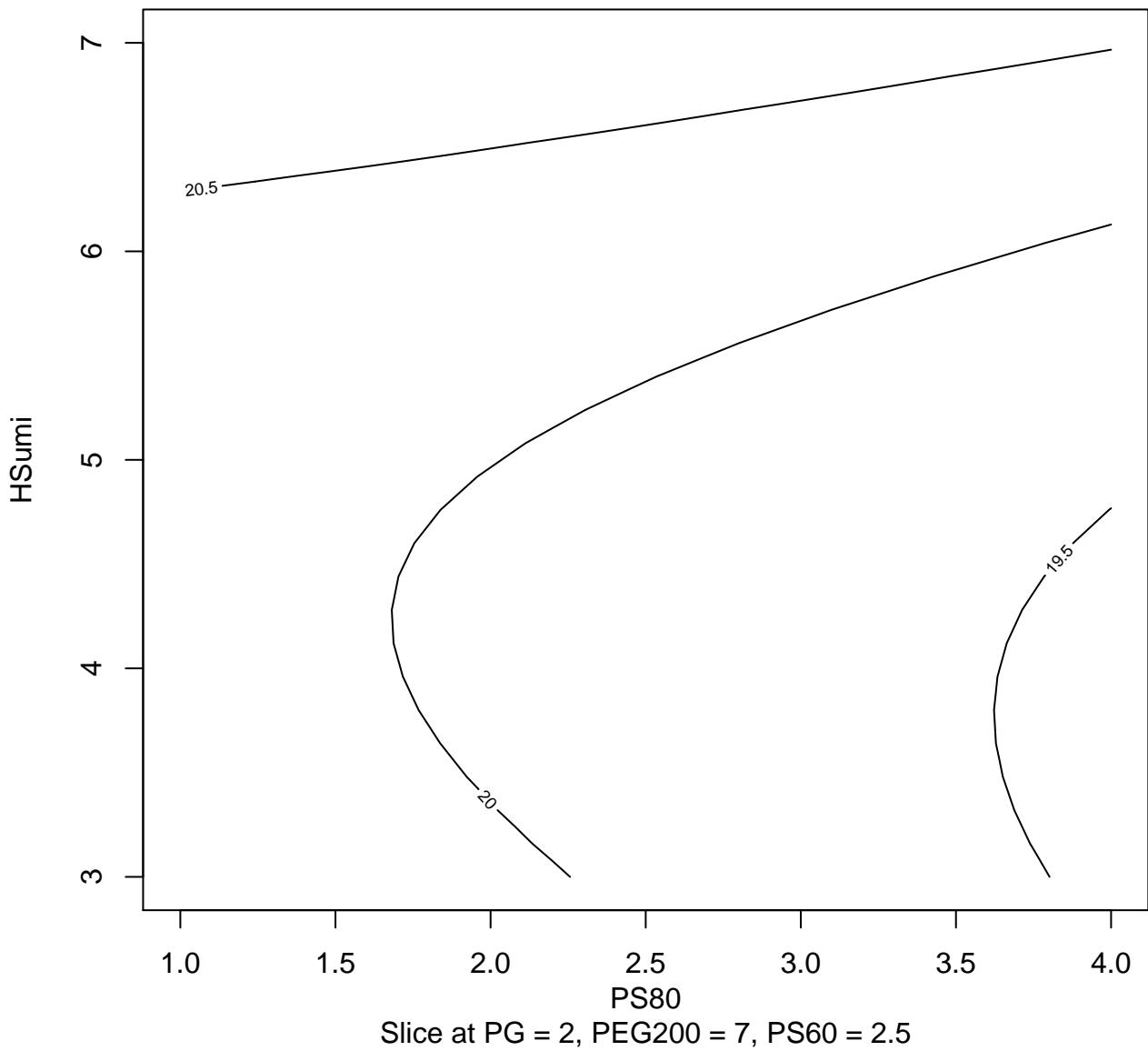
Módulo específico

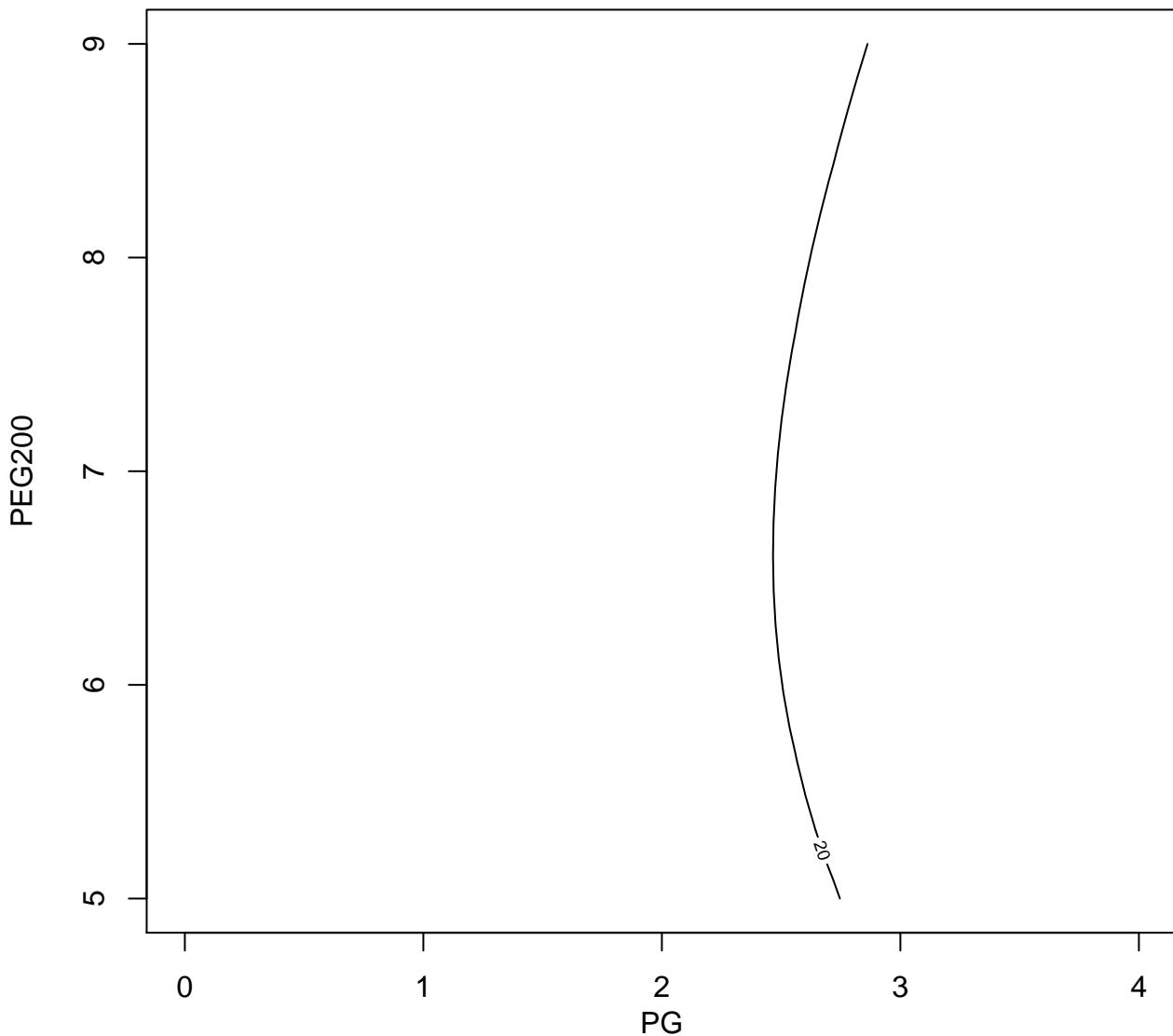




Slice at PEG200 = 7, PS80 = 2.5, PS60 = 2.5

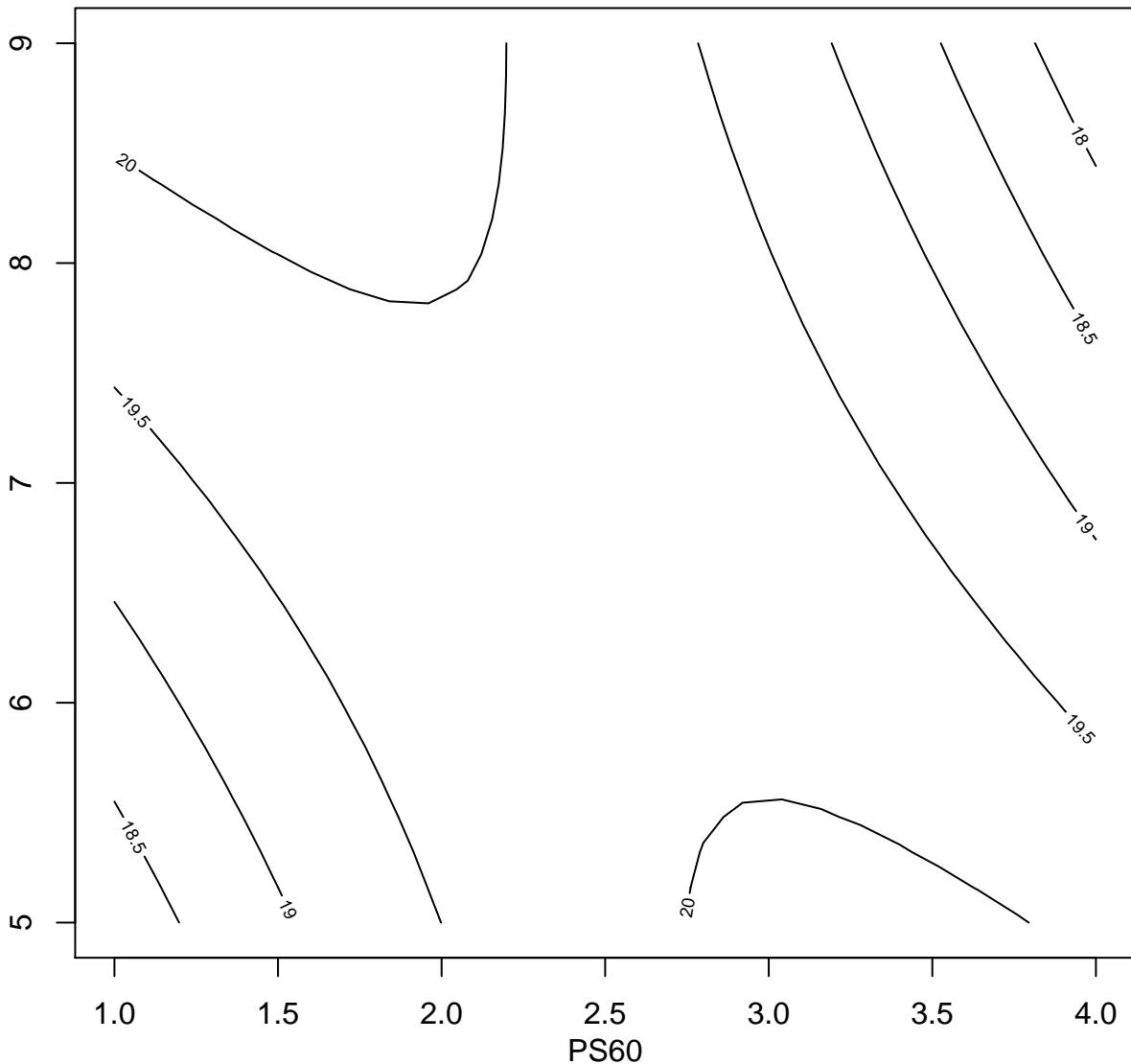






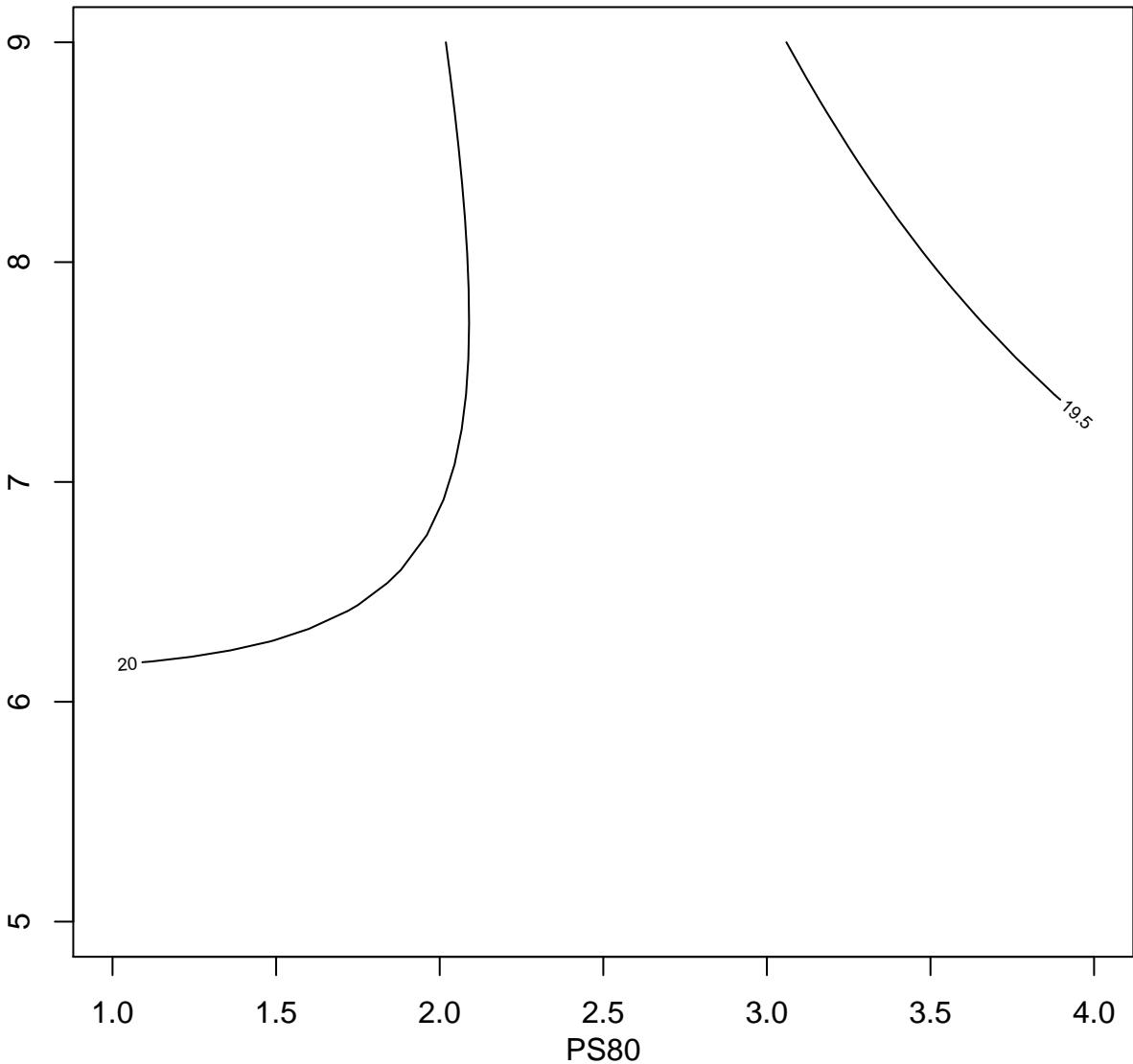
Slice at HSumi = 5, PS80 = 2.5, PS60 = 2.5

PEG200

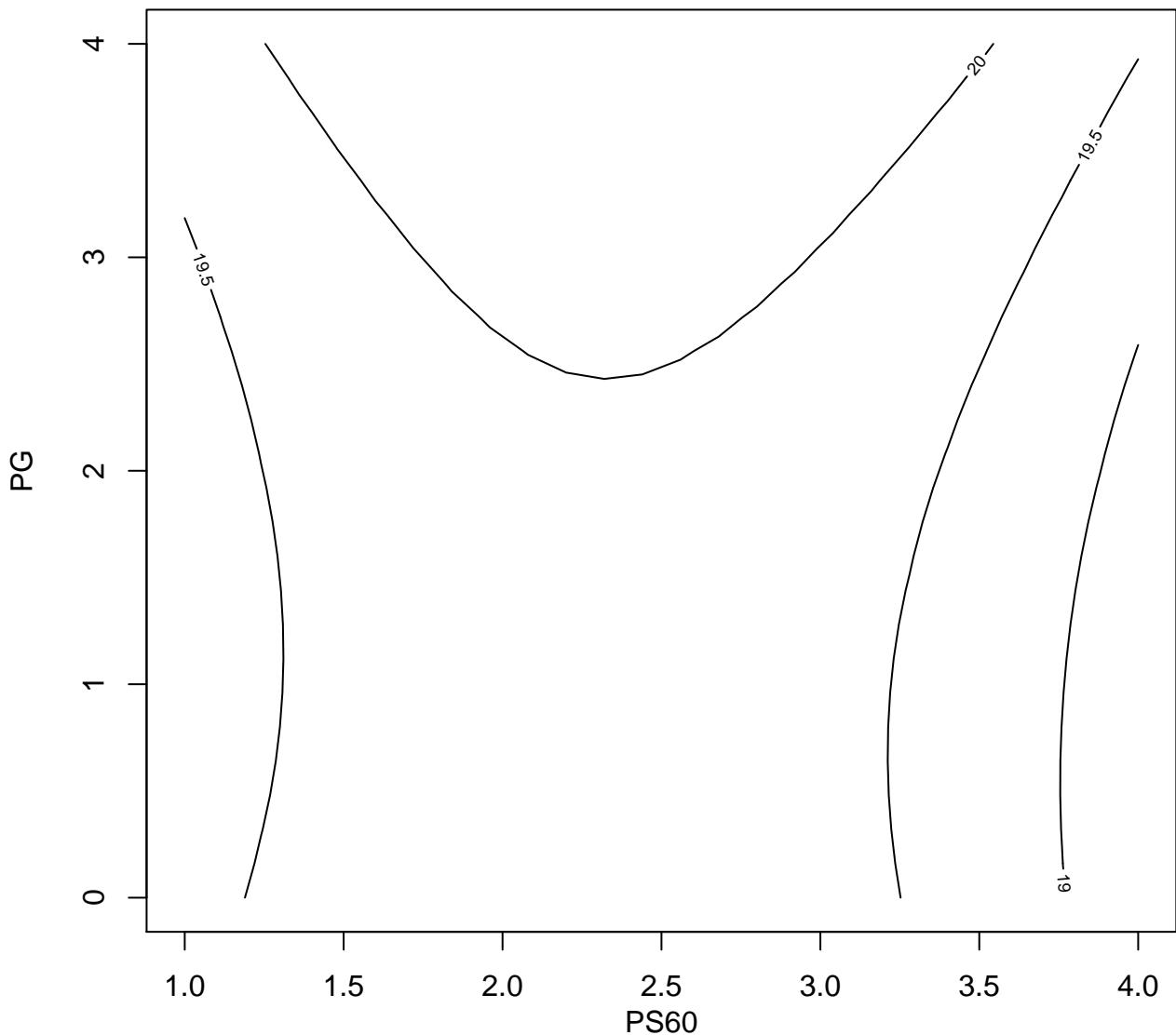


Slice at PG = 2, HSumi = 5, PS80 = 2.5

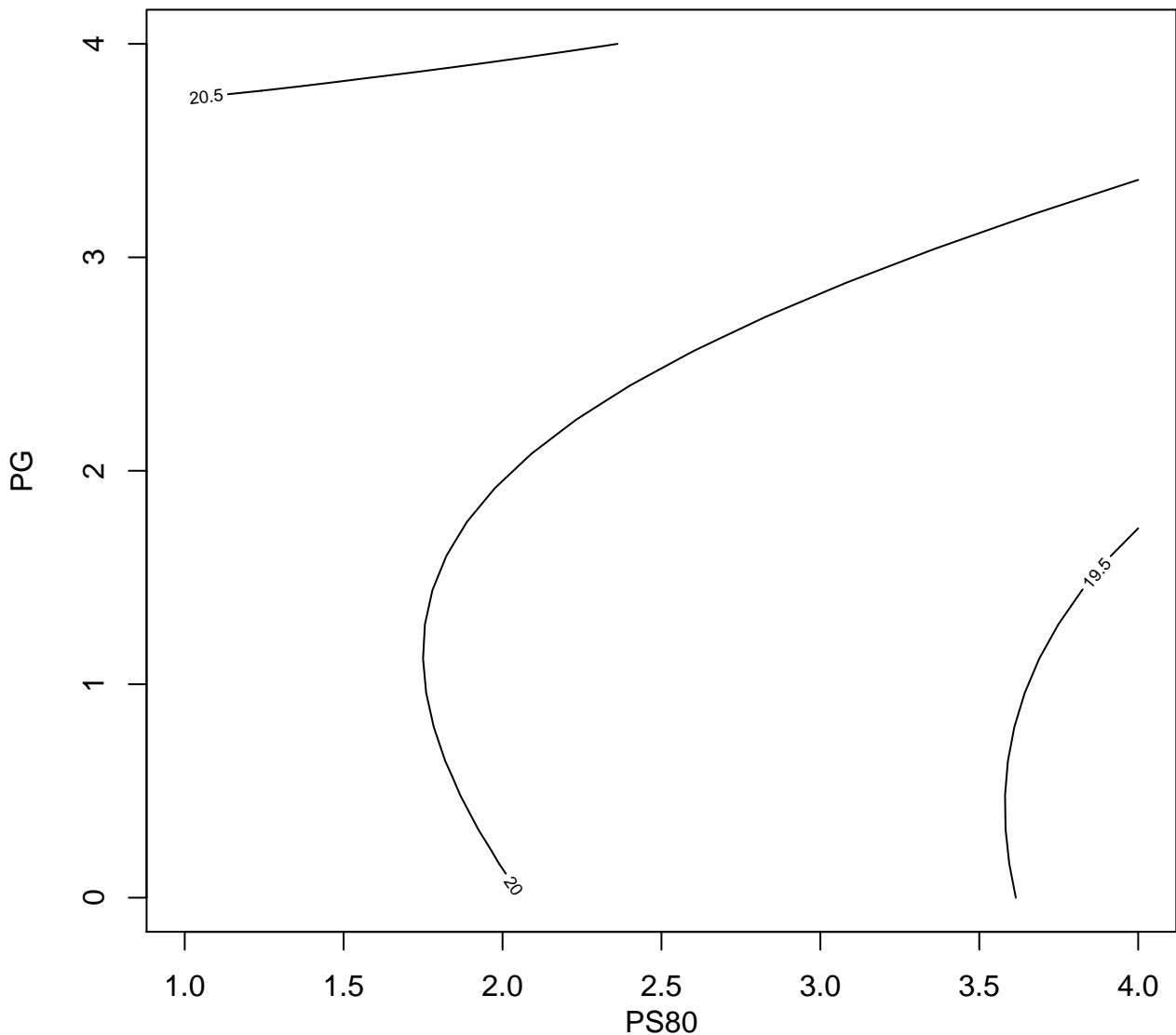
PEG200



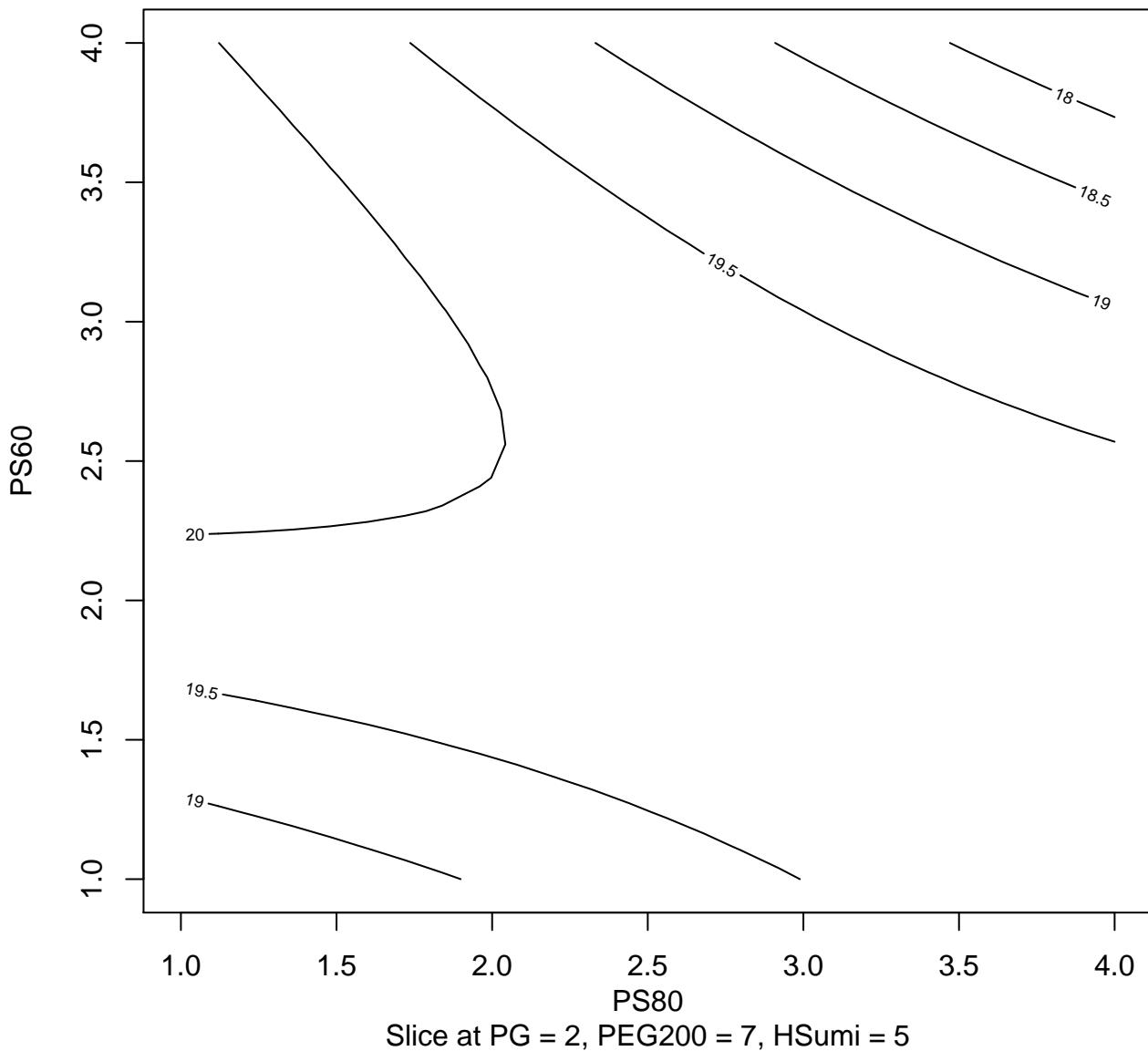
Slice at PG = 2, HSumi = 5, PS60 = 2.5

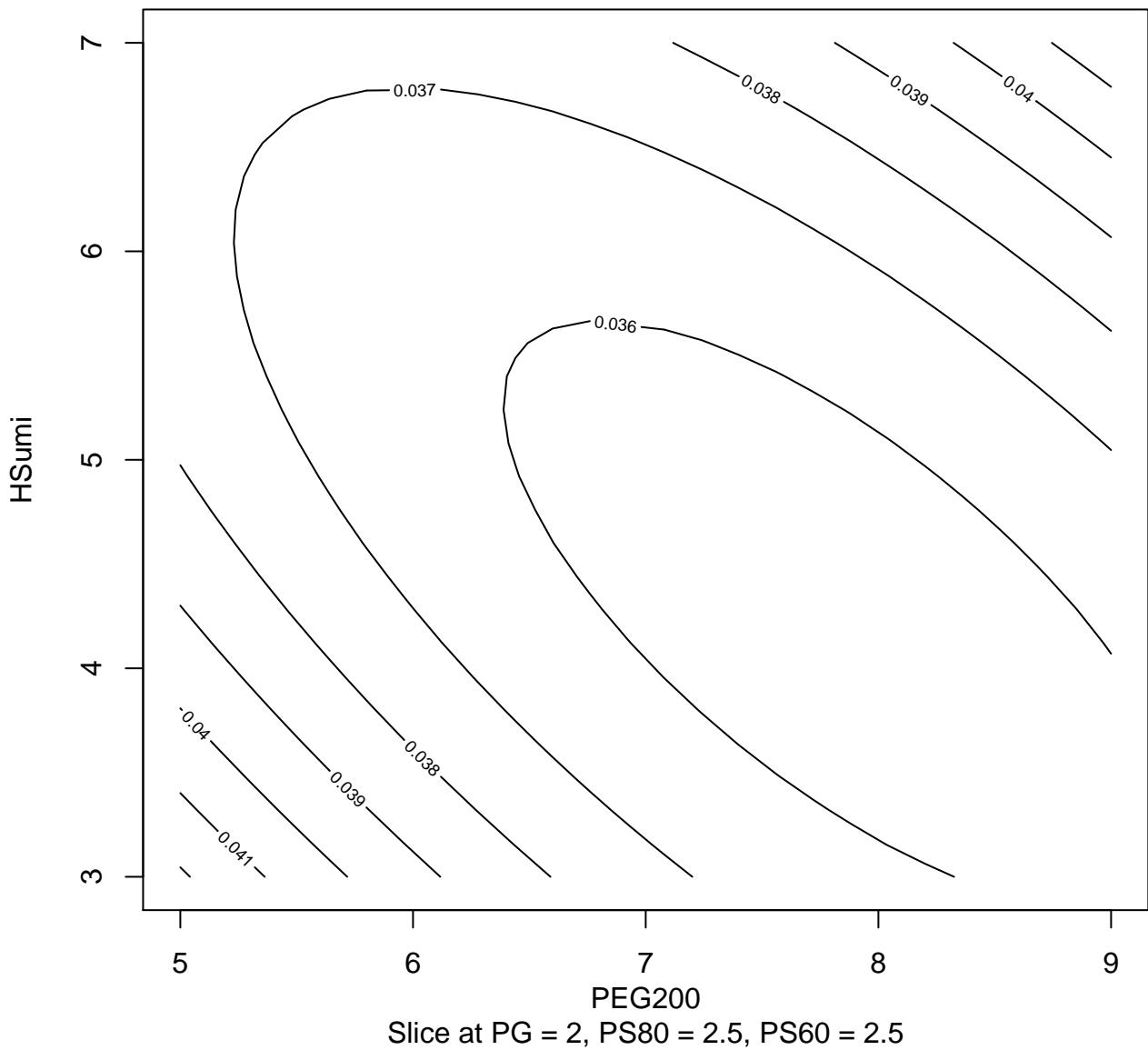


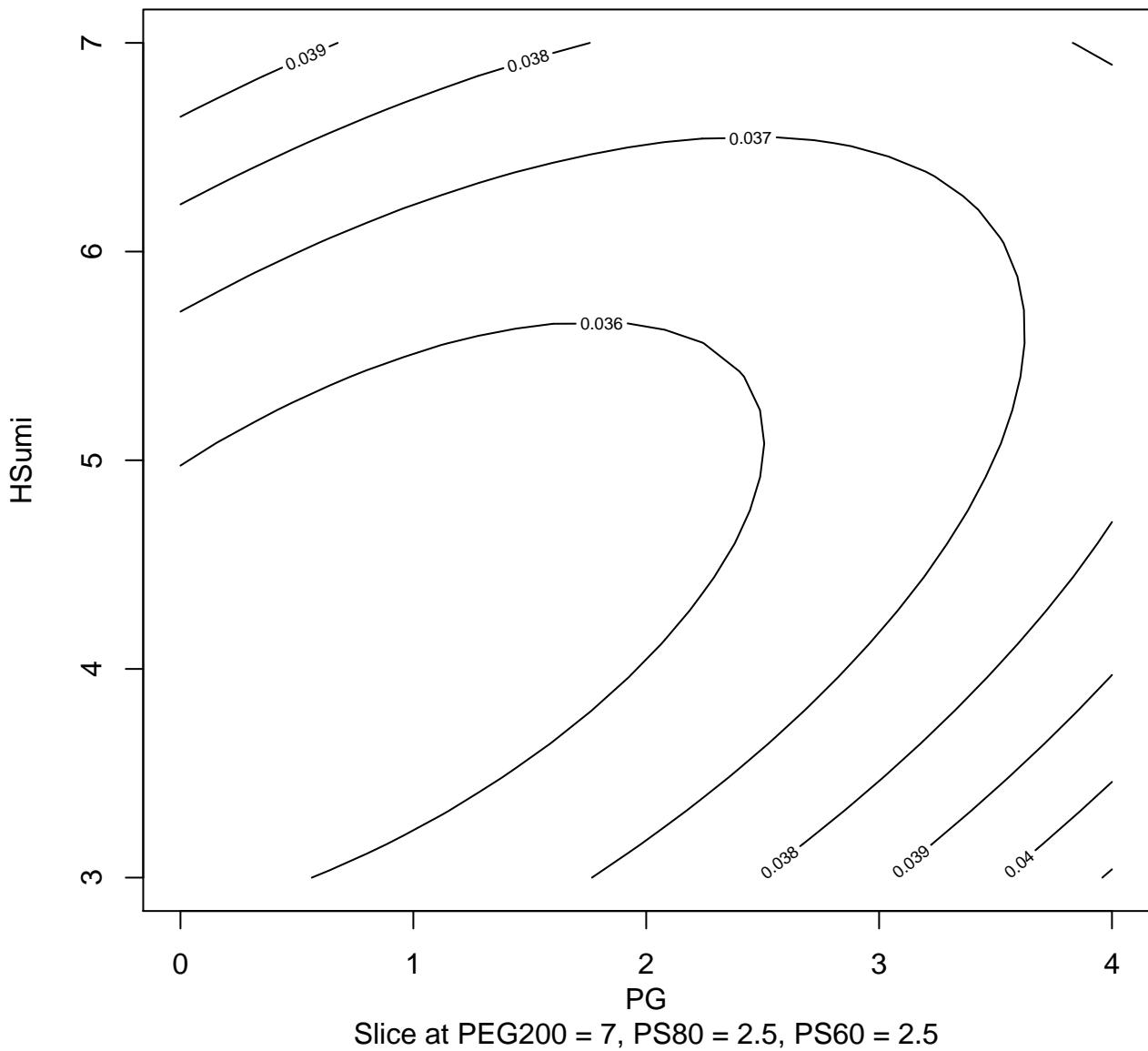
Slice at PEG200 = 7, HSumi = 5, PS80 = 2.5

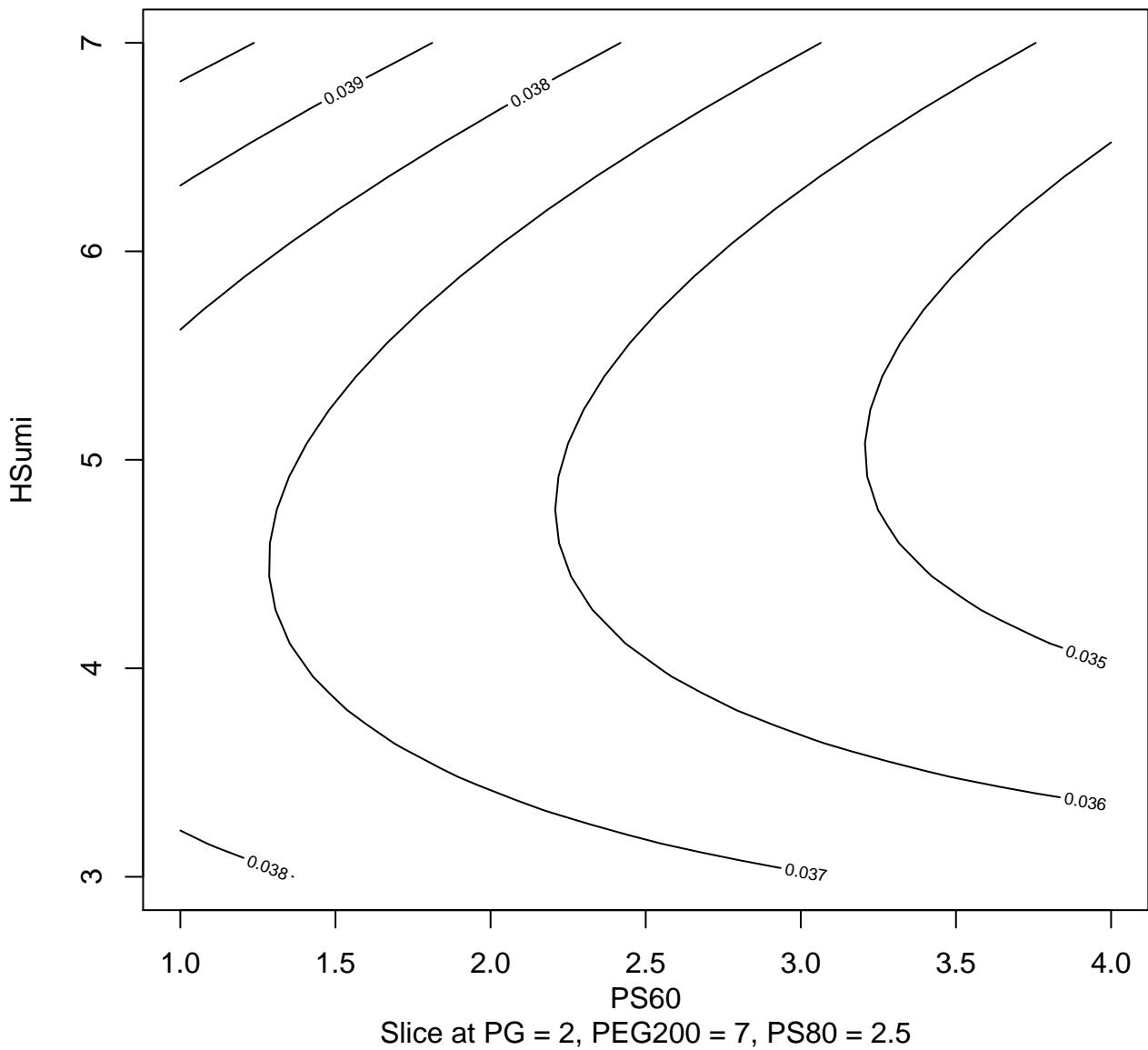


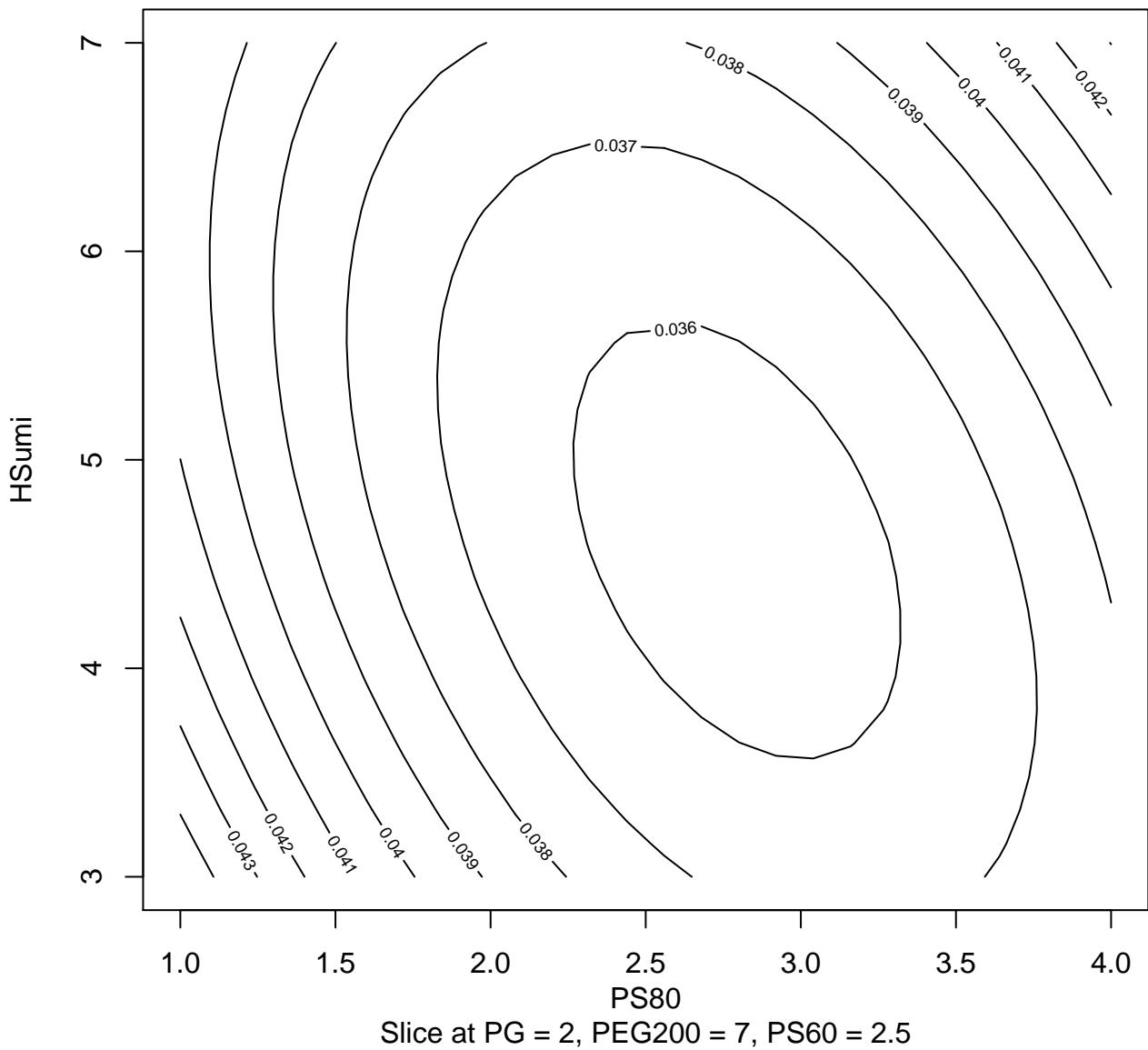
Slice at PEG200 = 7, HSumi = 5, PS60 = 2.5



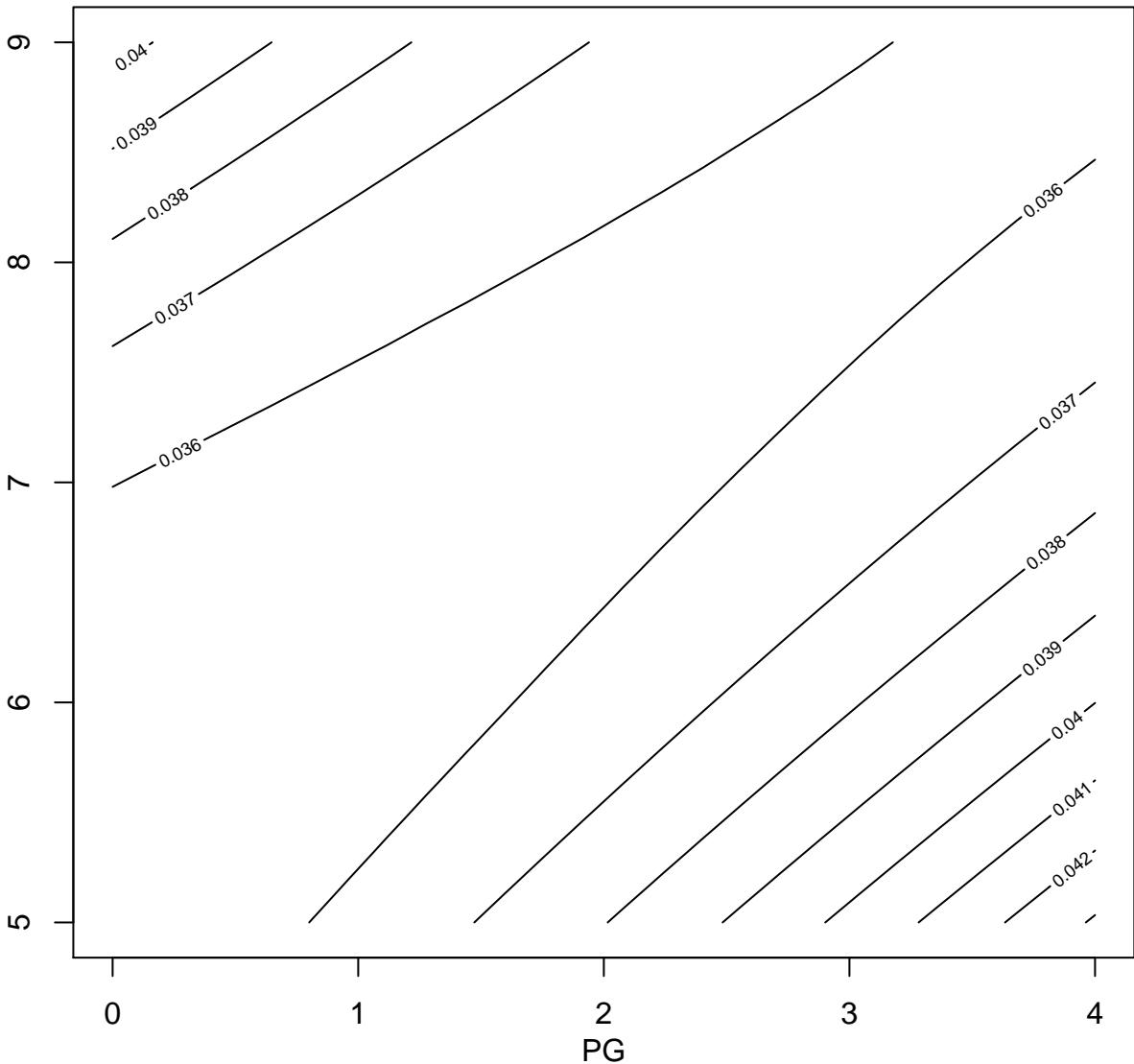




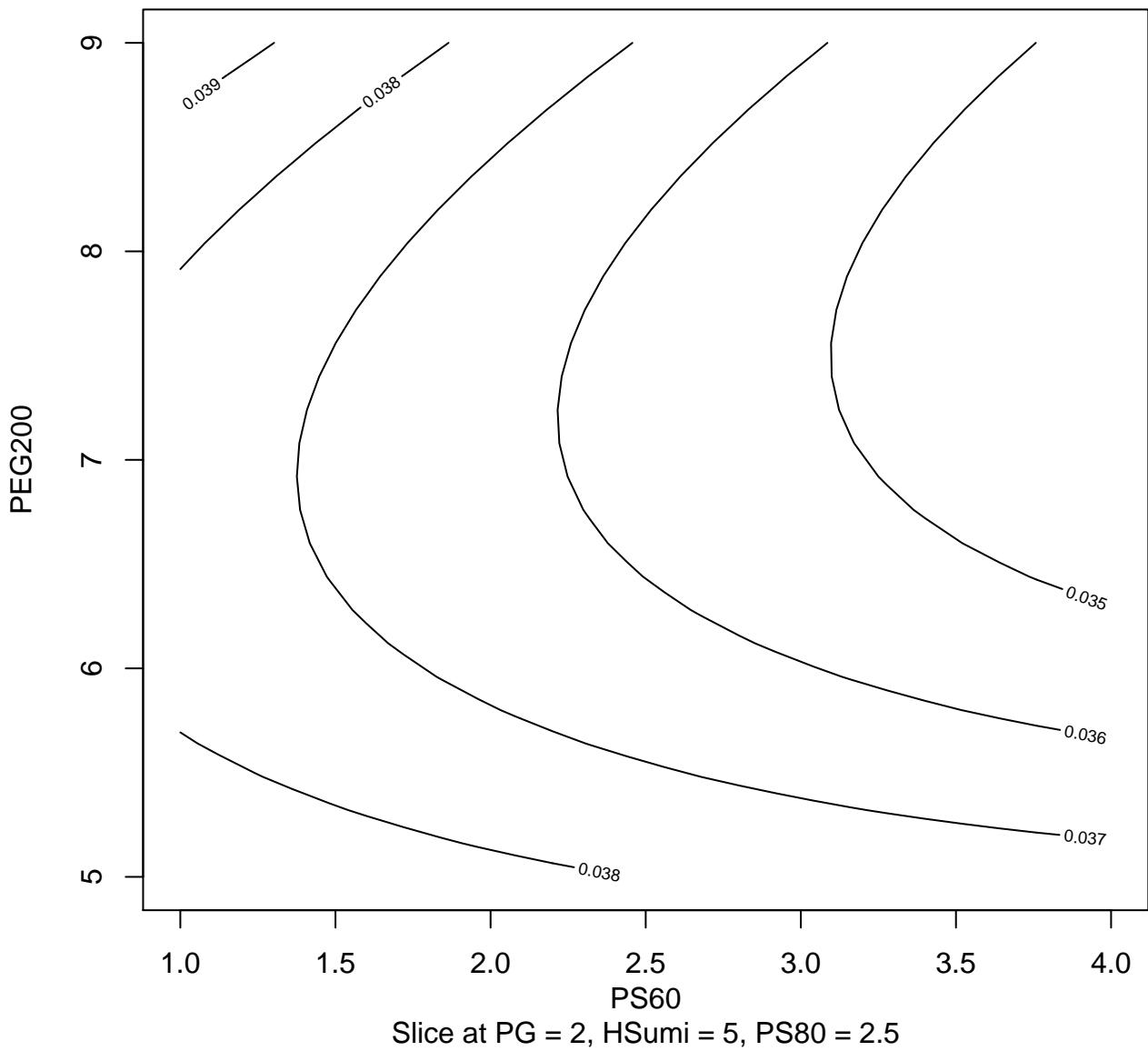




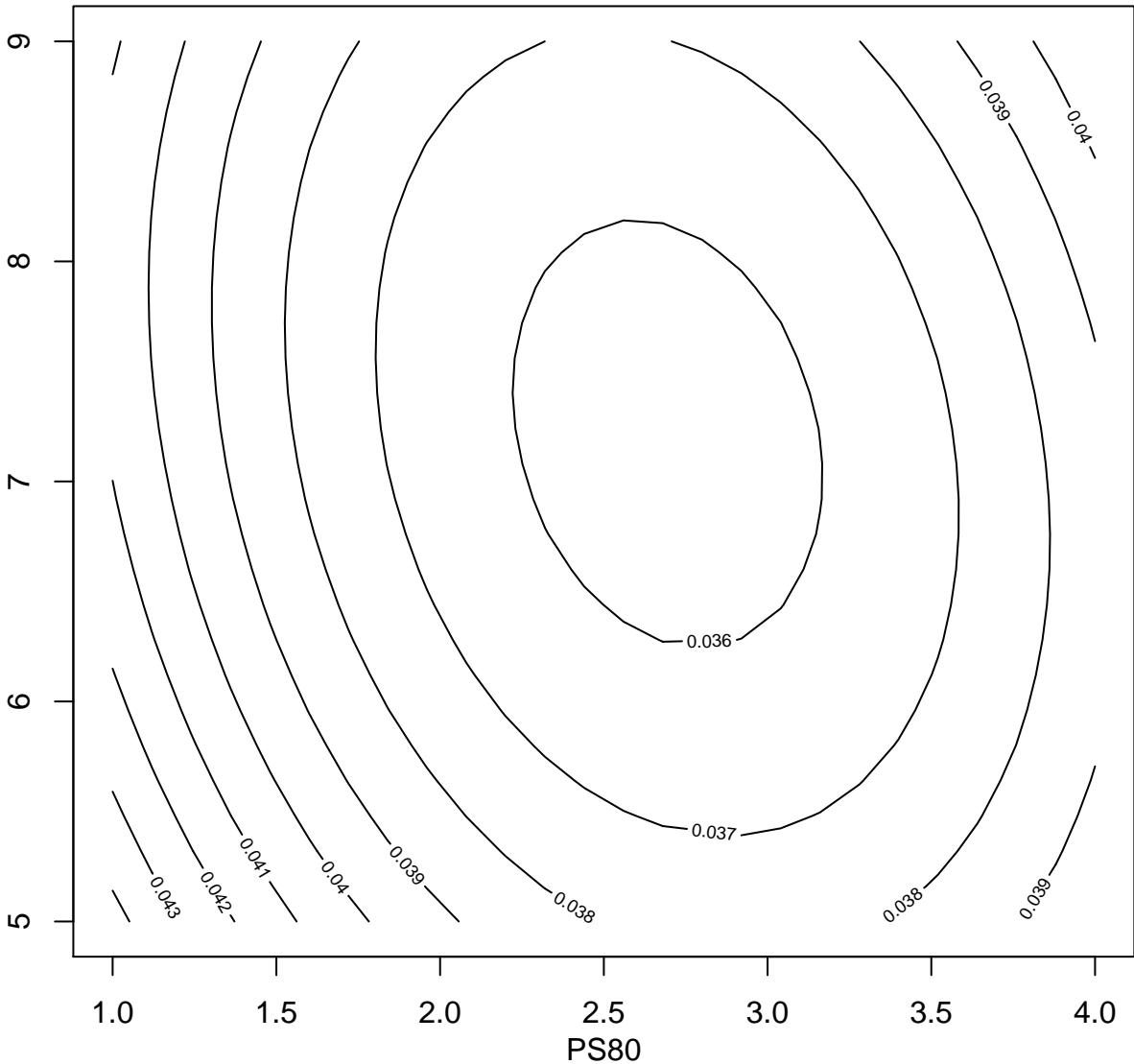
PEG200



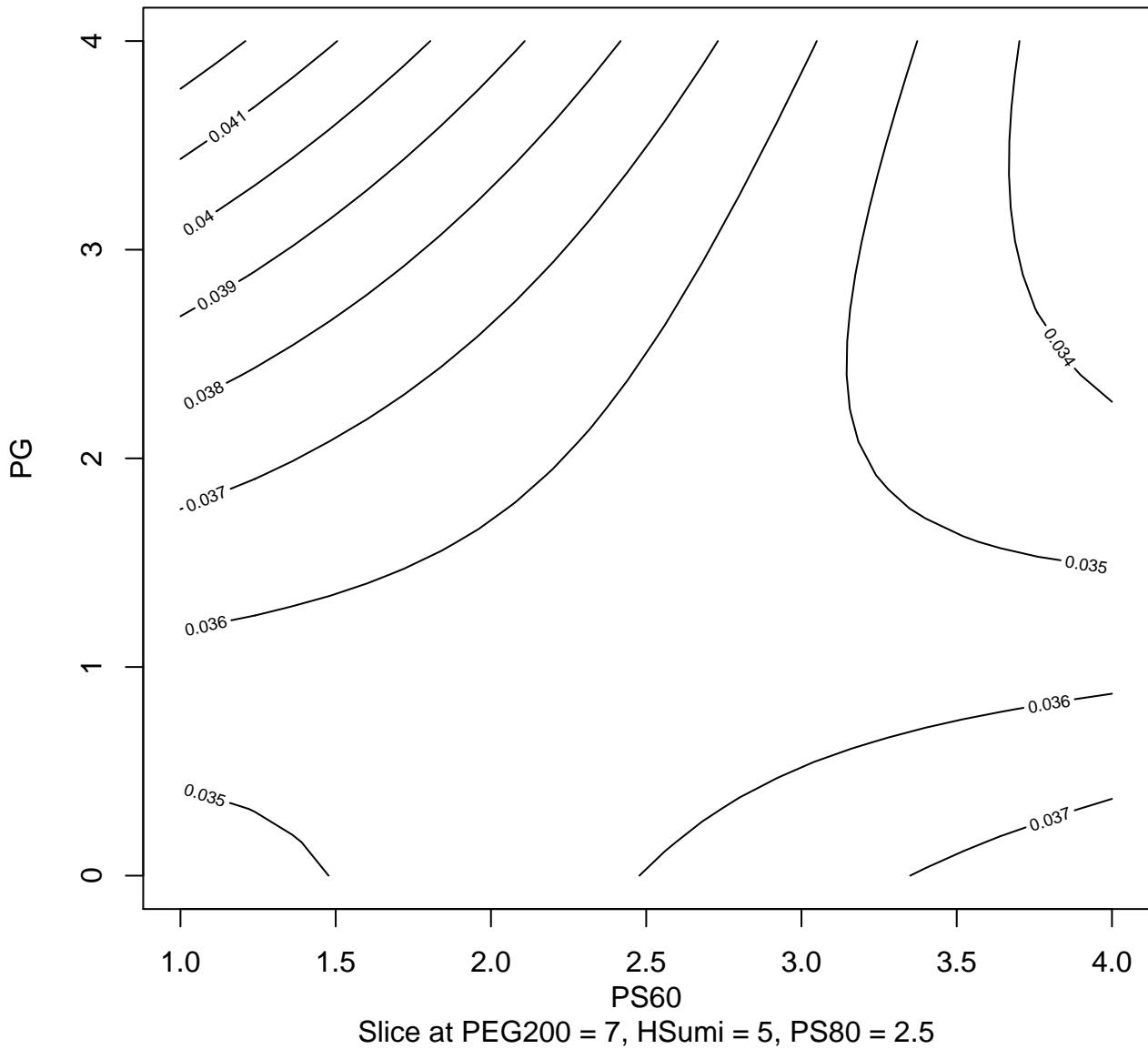
Slice at HSumi = 5, PS80 = 2.5, PS60 = 2.5

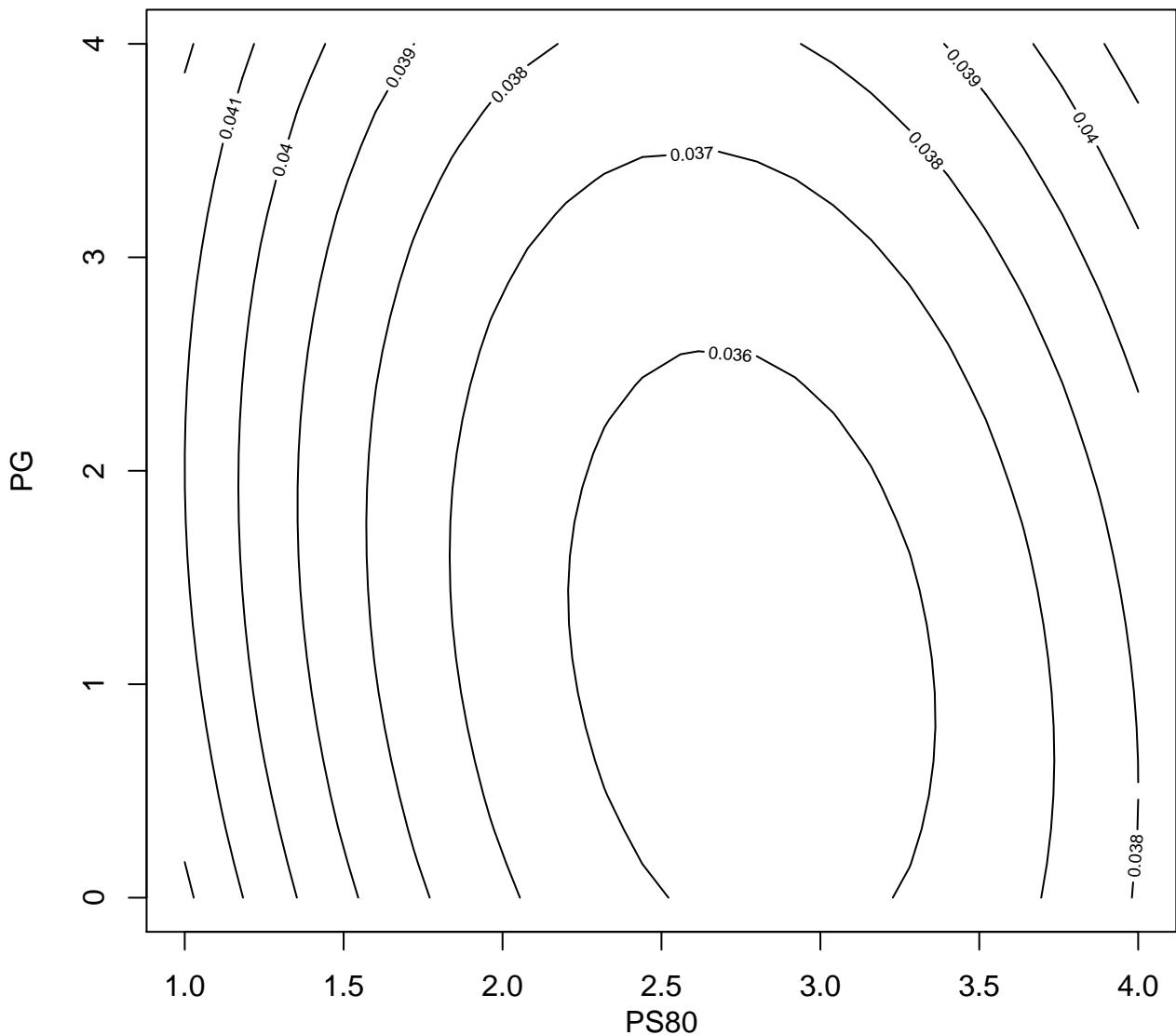


PEG200

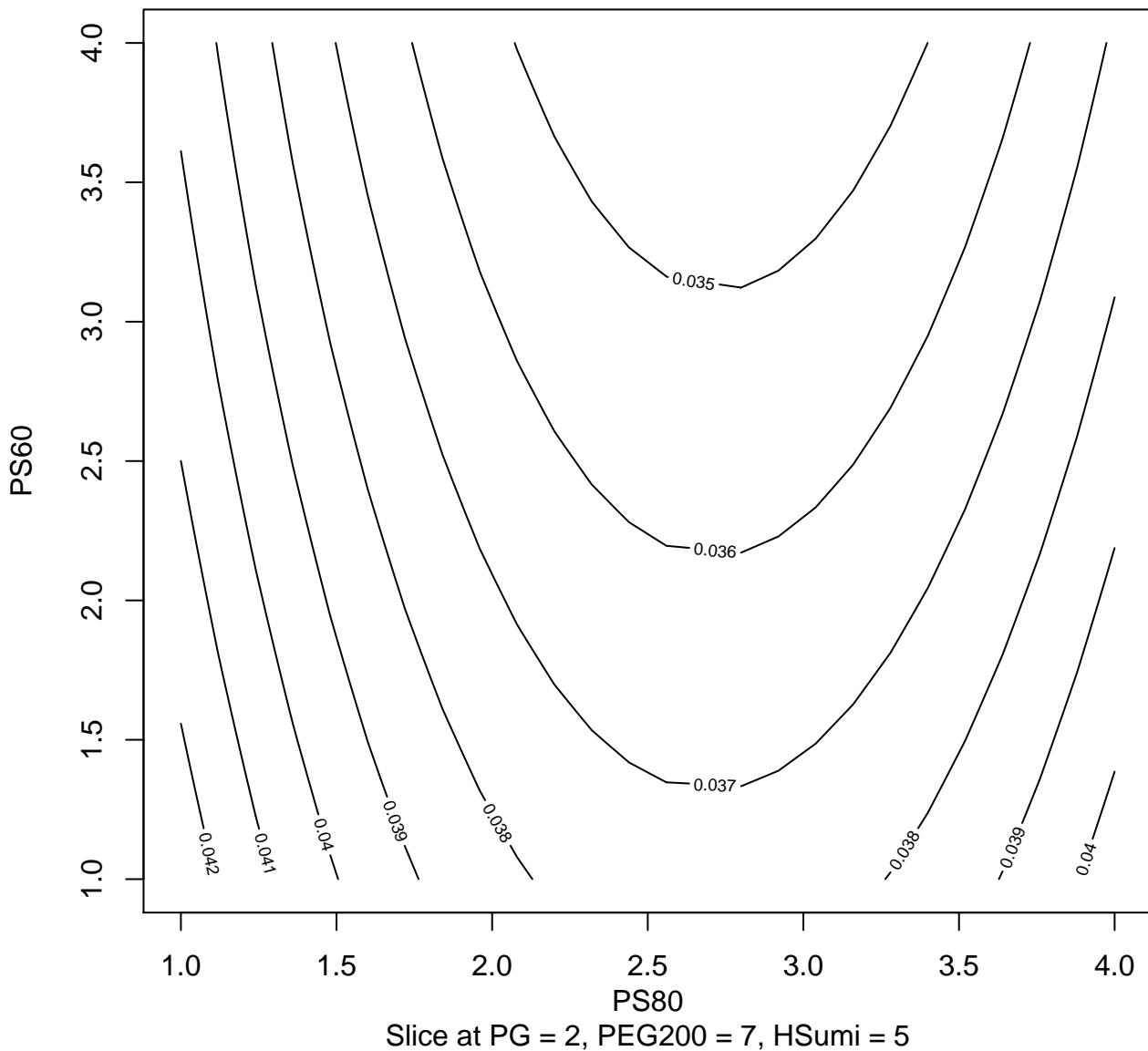


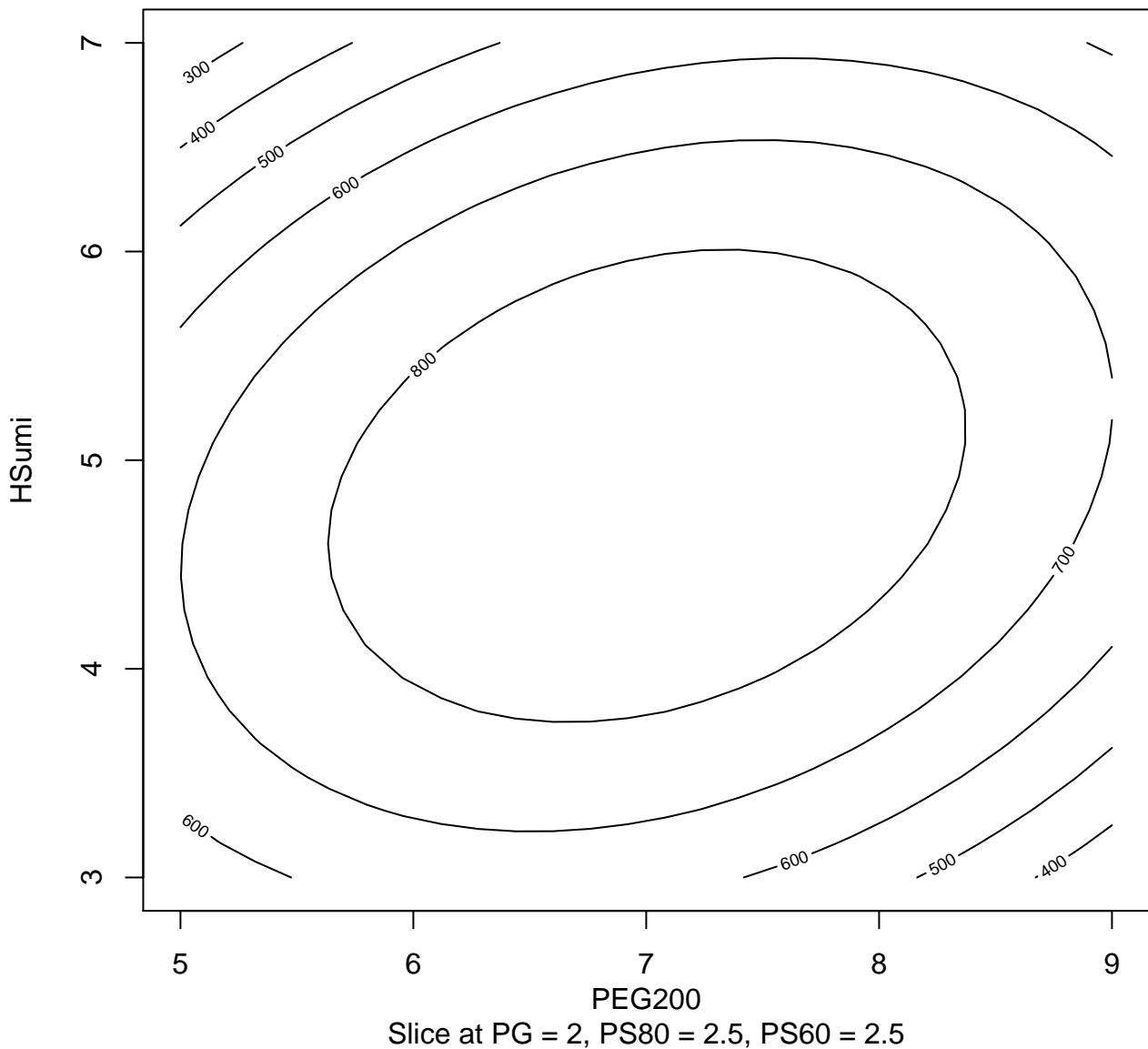
Slice at PG = 2, HSumi = 5, PS60 = 2.5

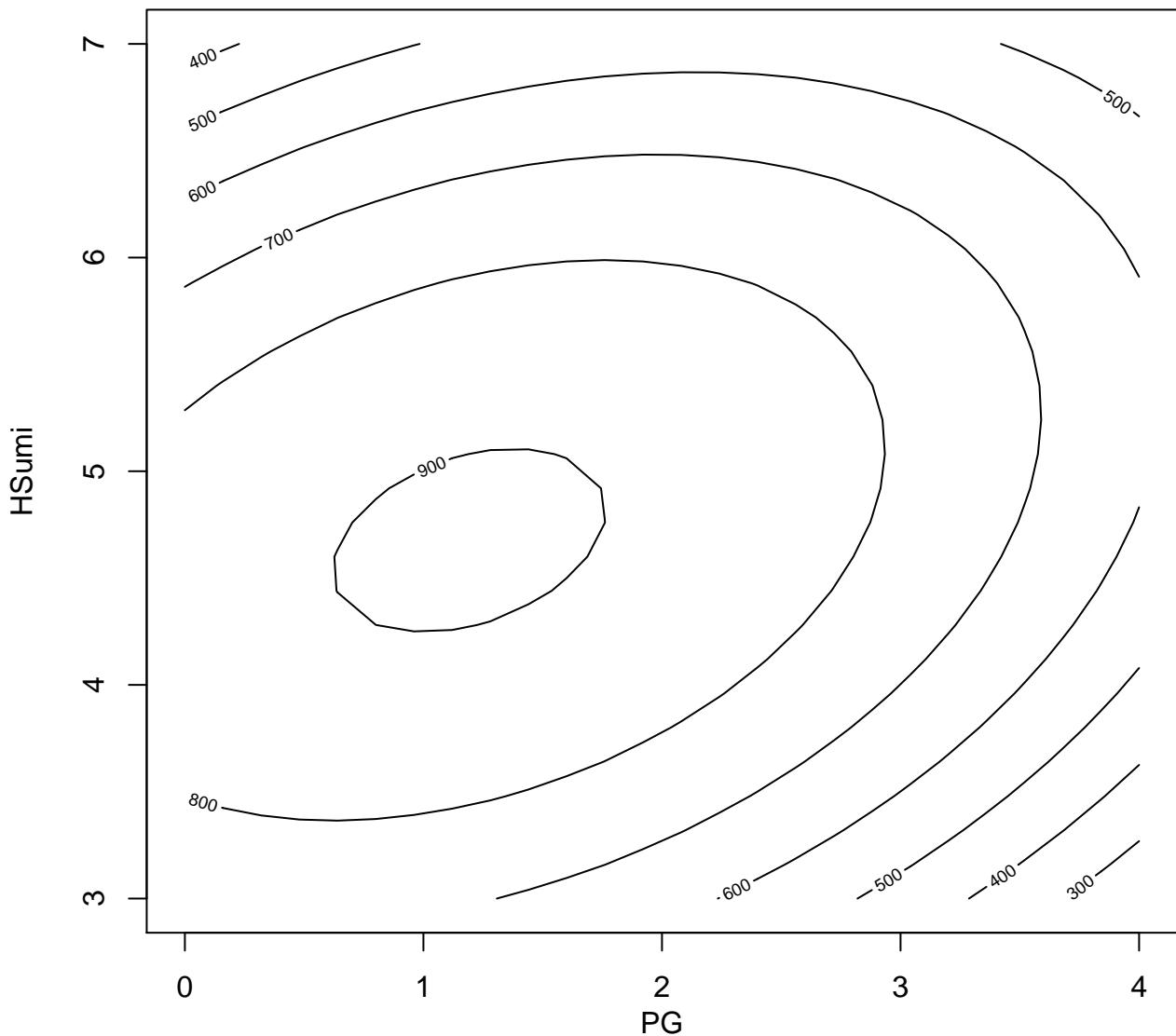




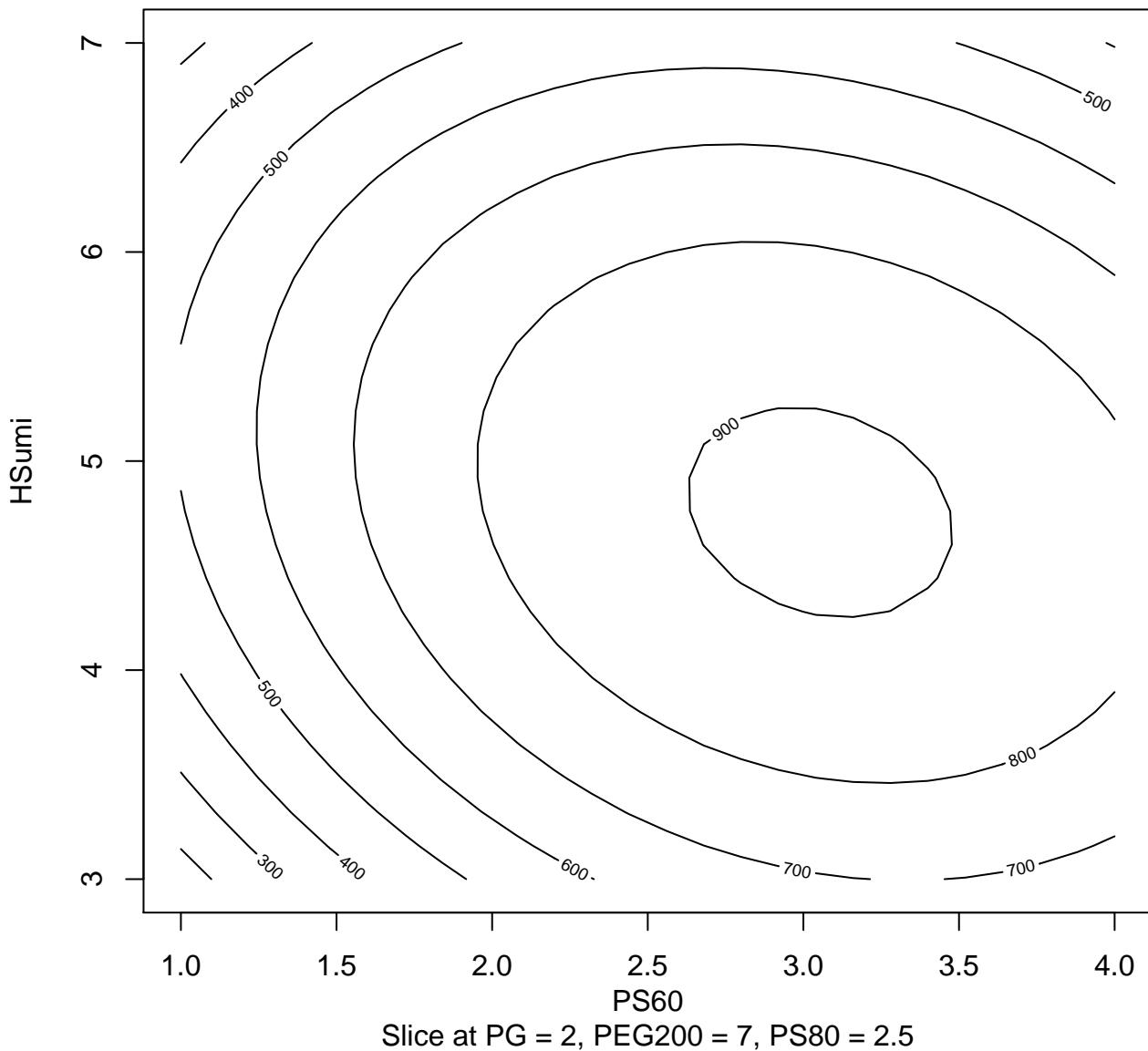
Slice at PEG200 = 7, HSumi = 5, PS60 = 2.5

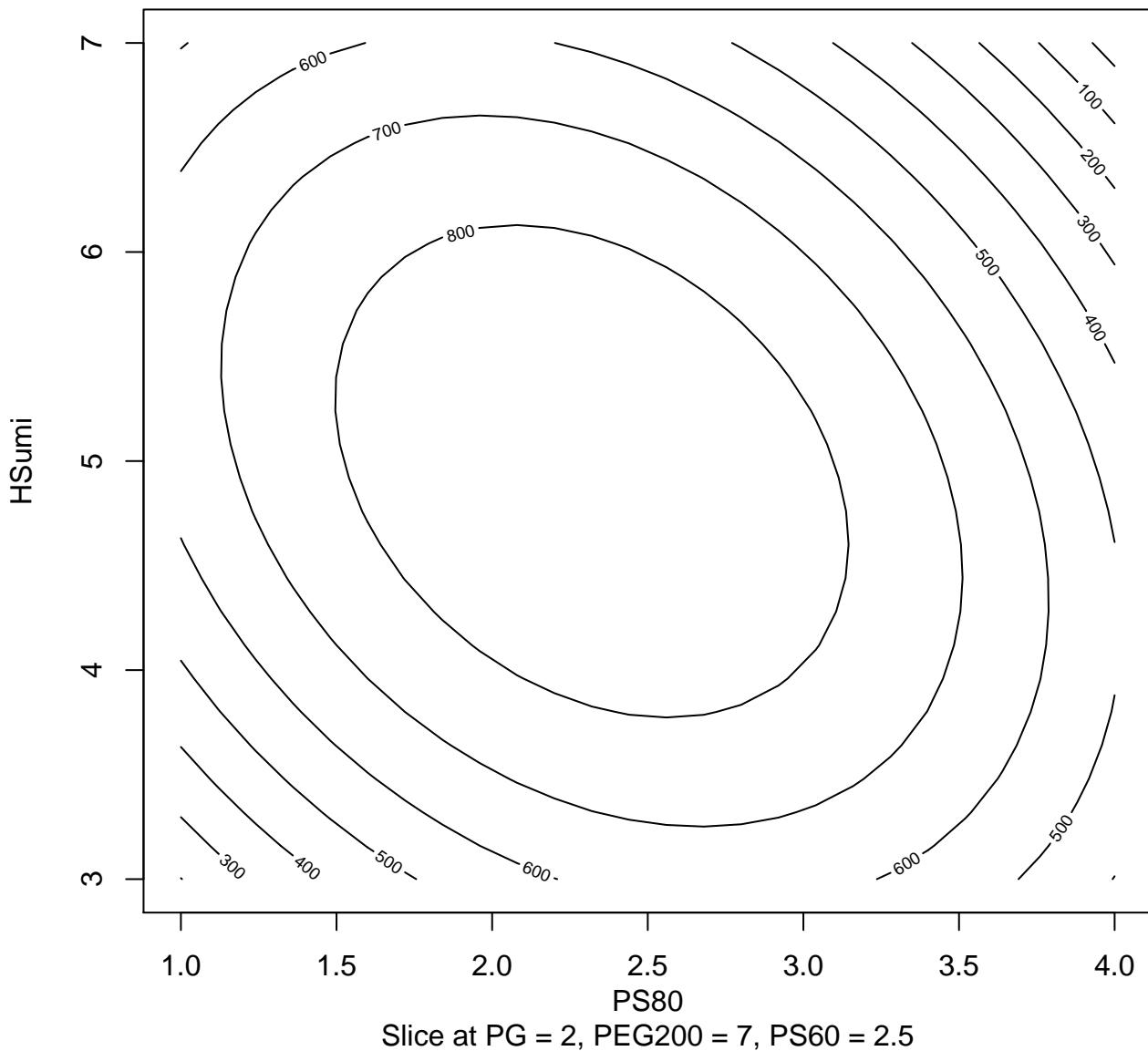


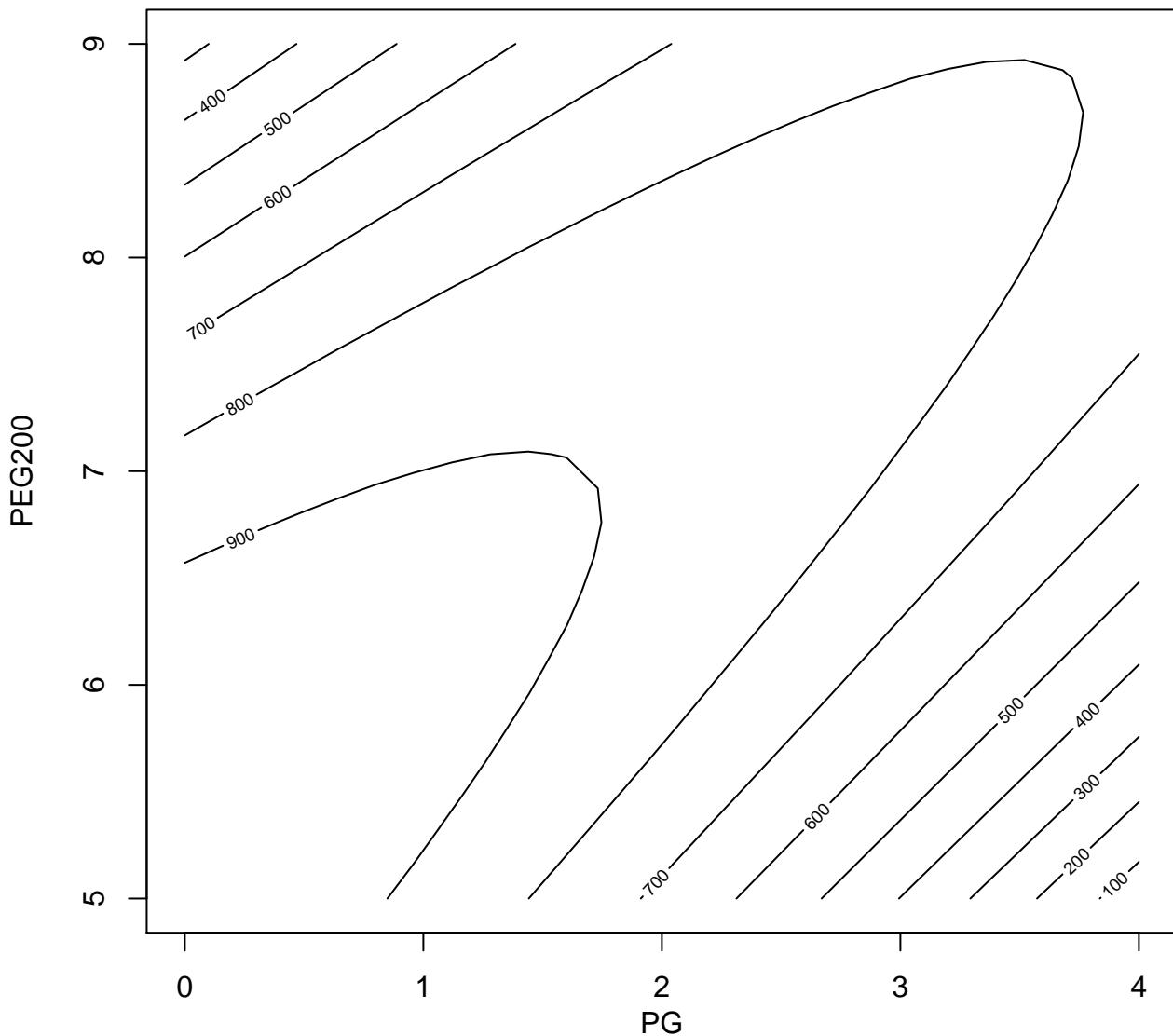




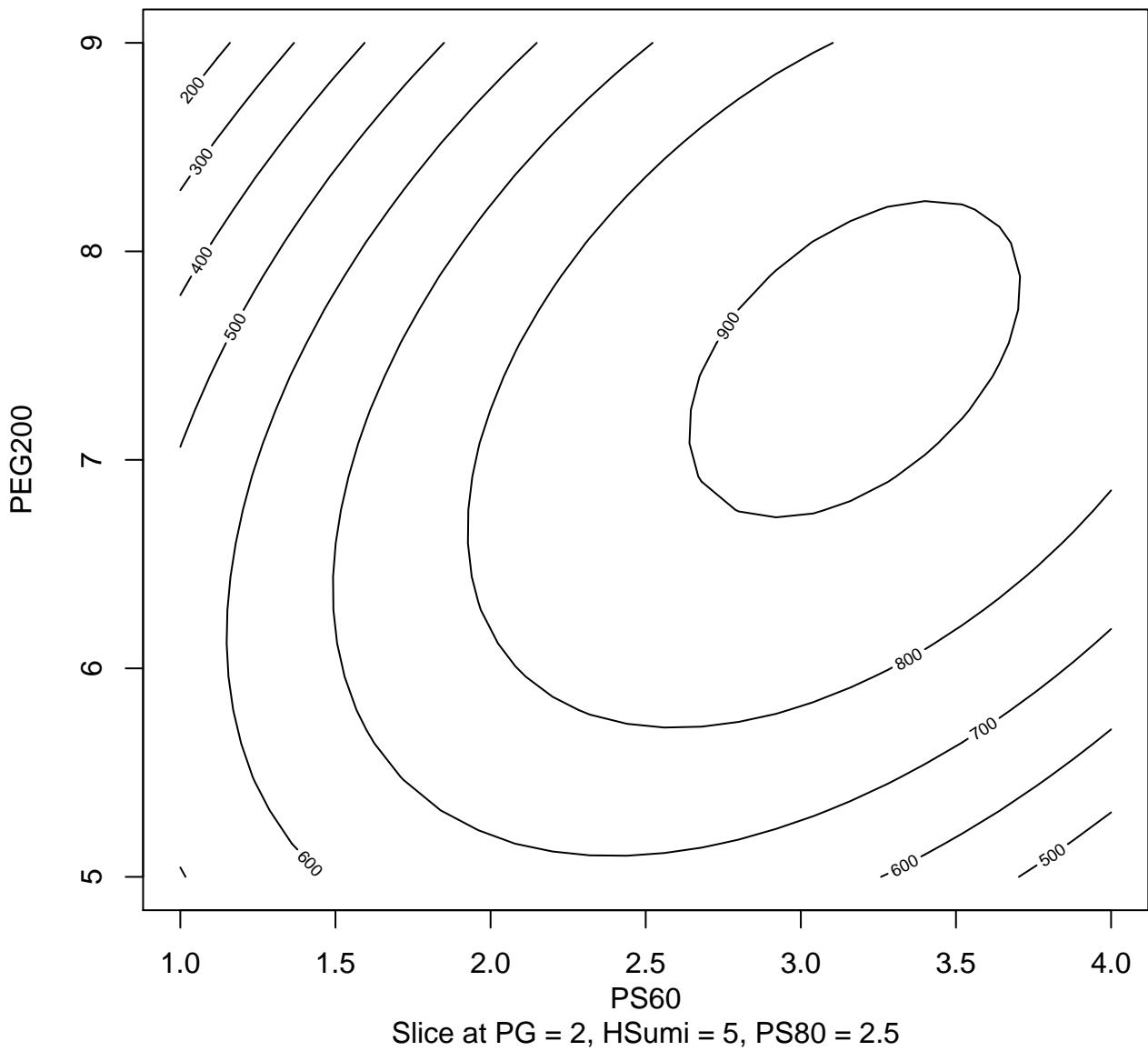
Slice at PEG200 = 7, PS80 = 2.5, PS60 = 2.5



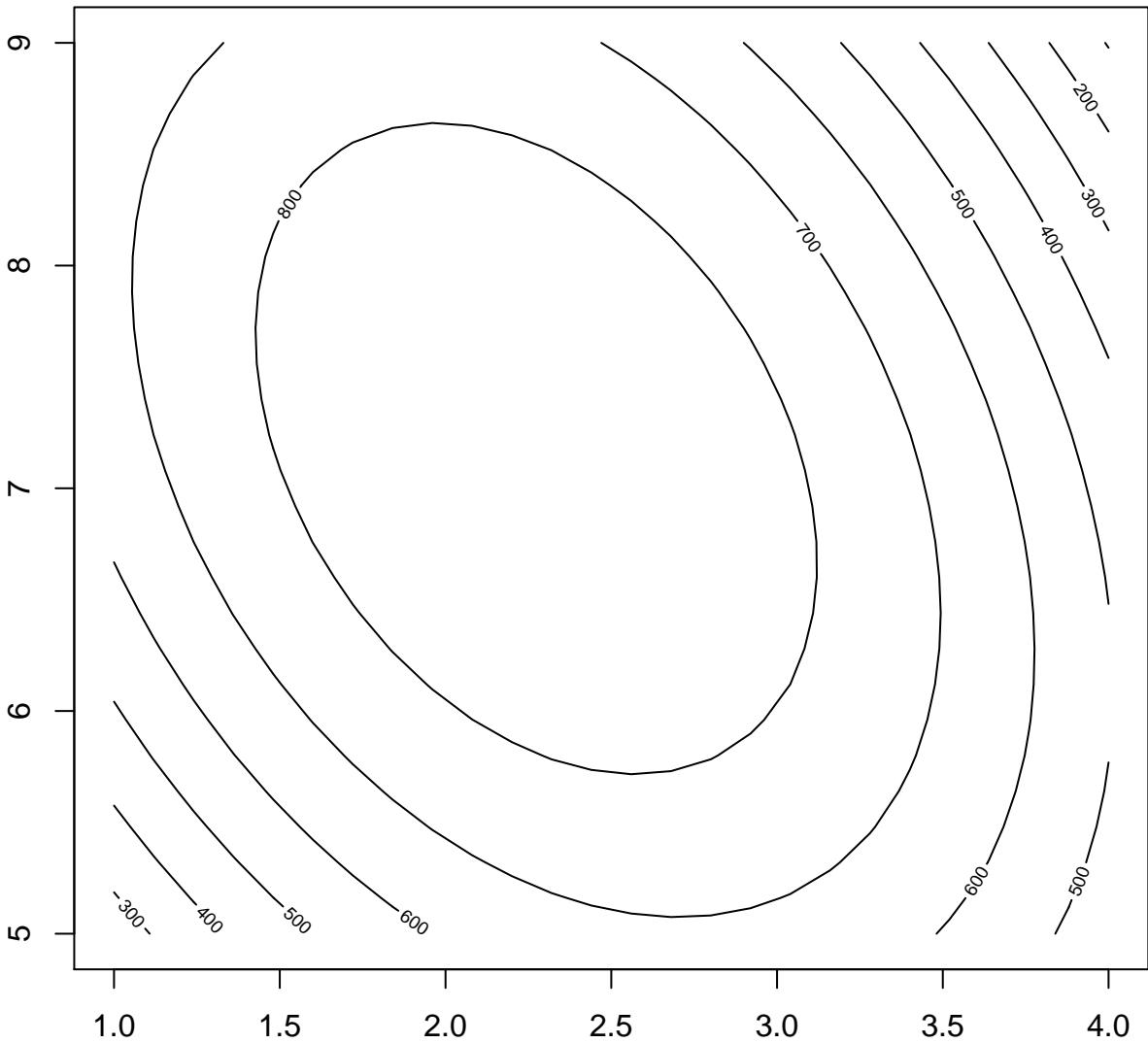




Slice at HSumi = 5, PS80 = 2.5, PS60 = 2.5

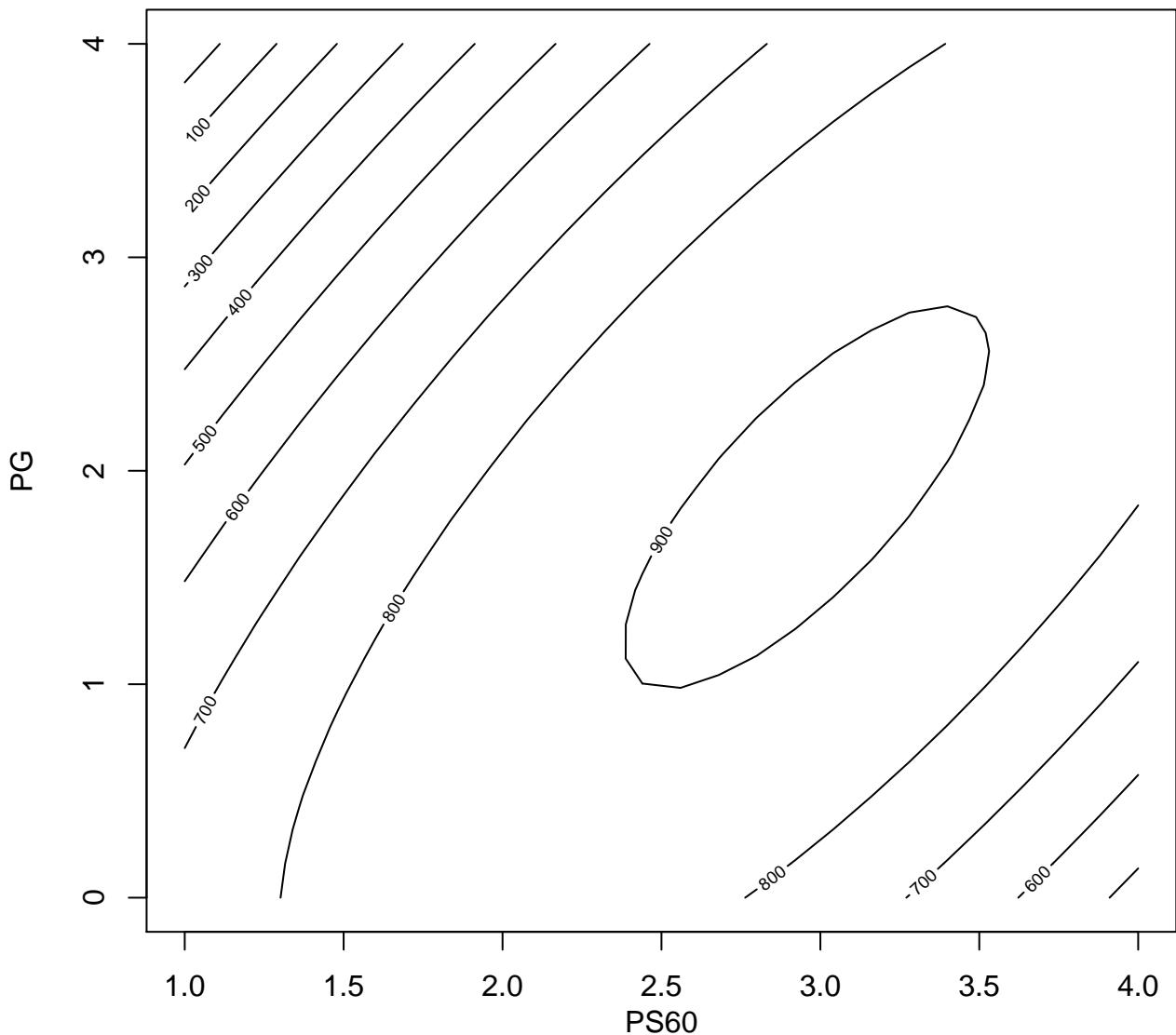


PEG200

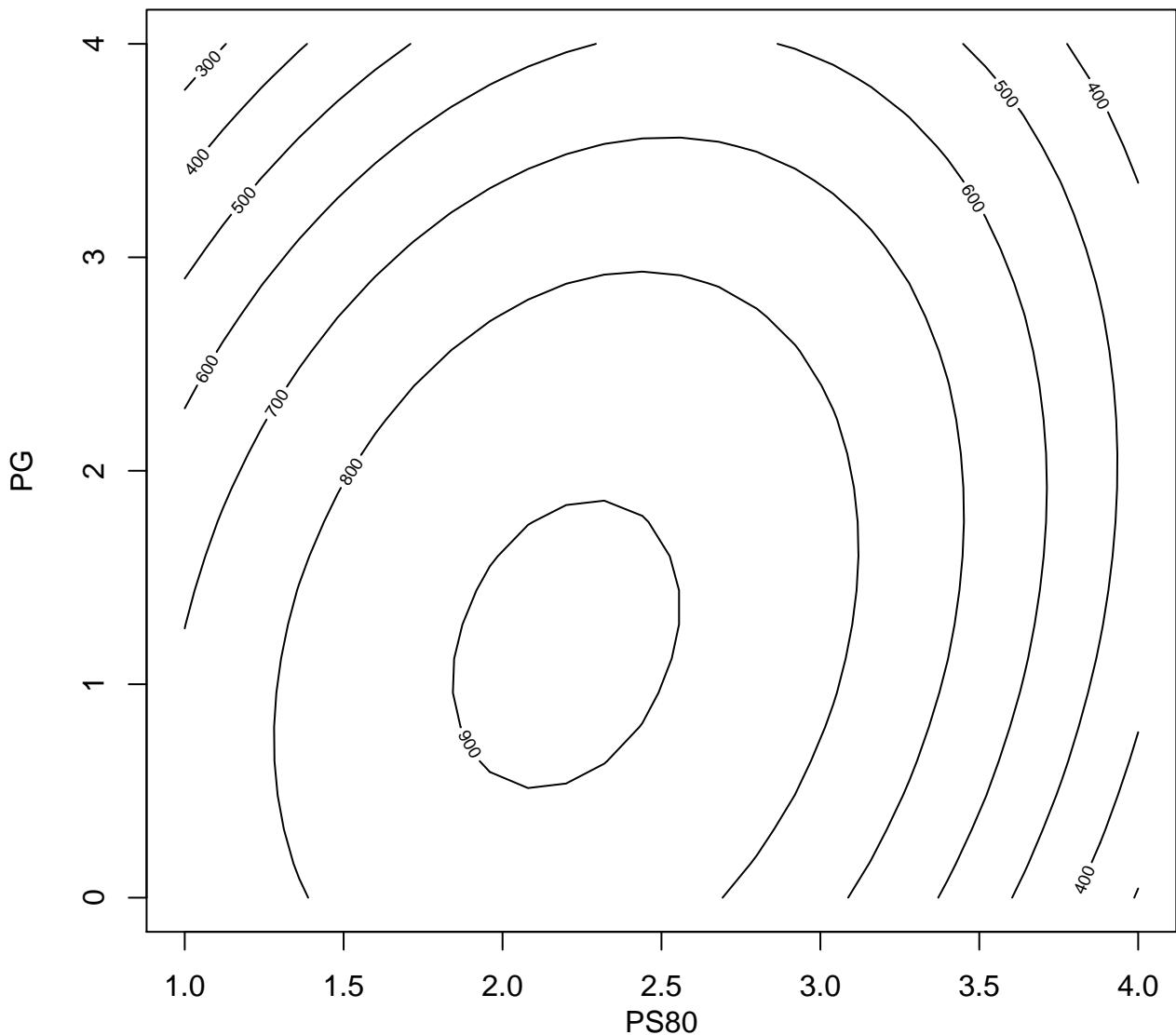


PS80

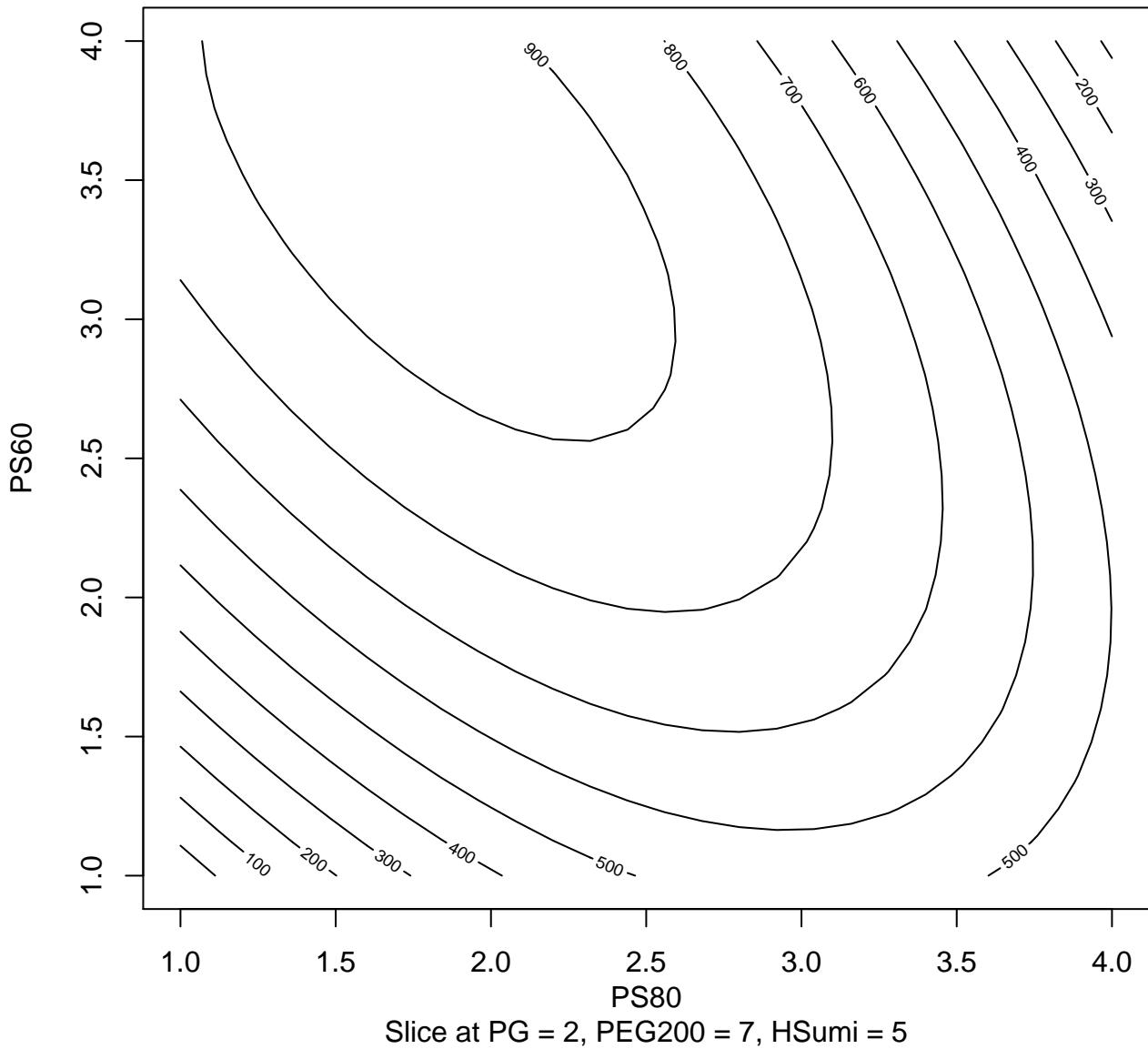
Slice at PG = 2, HSumi = 5, PS60 = 2.5

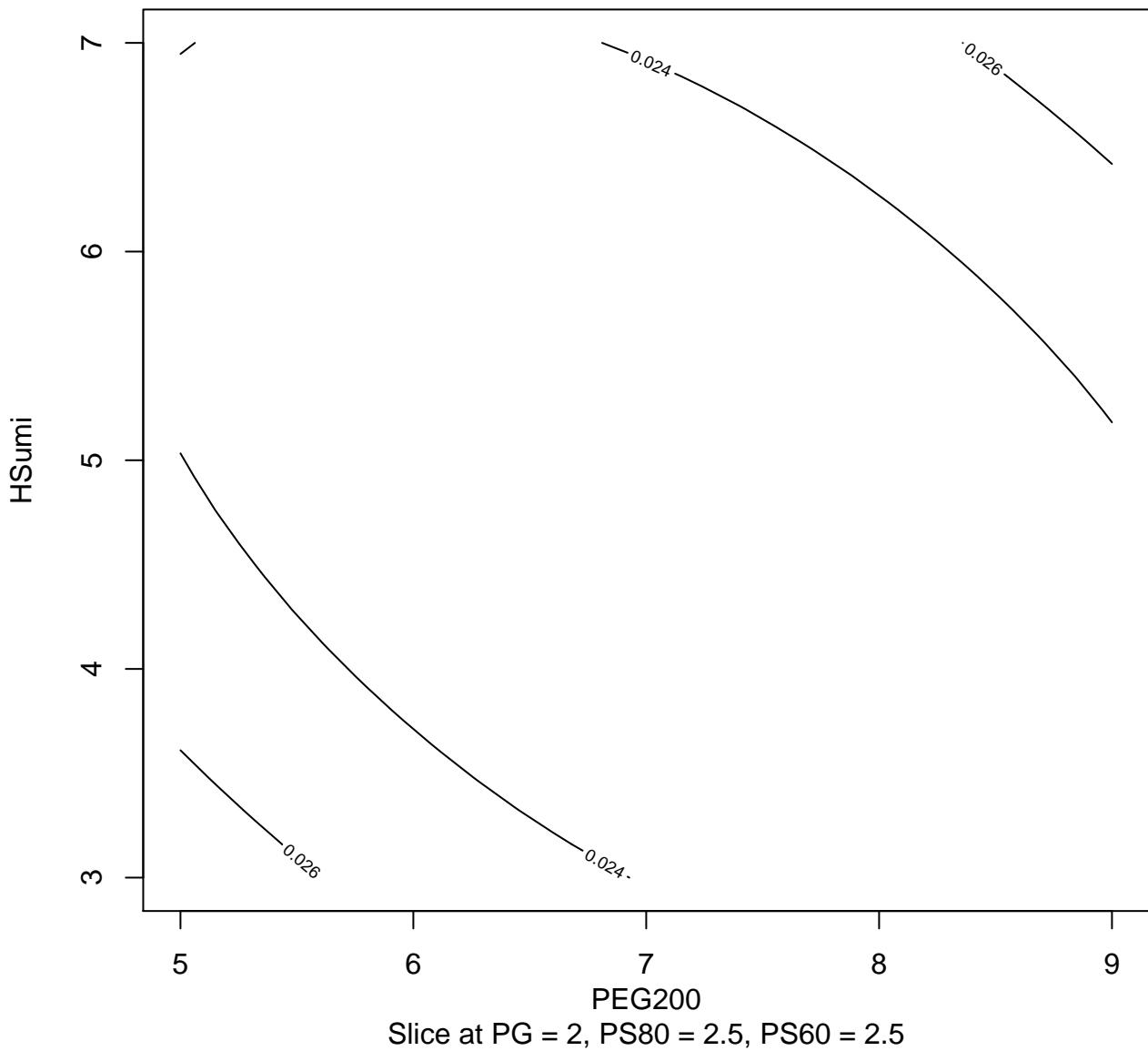


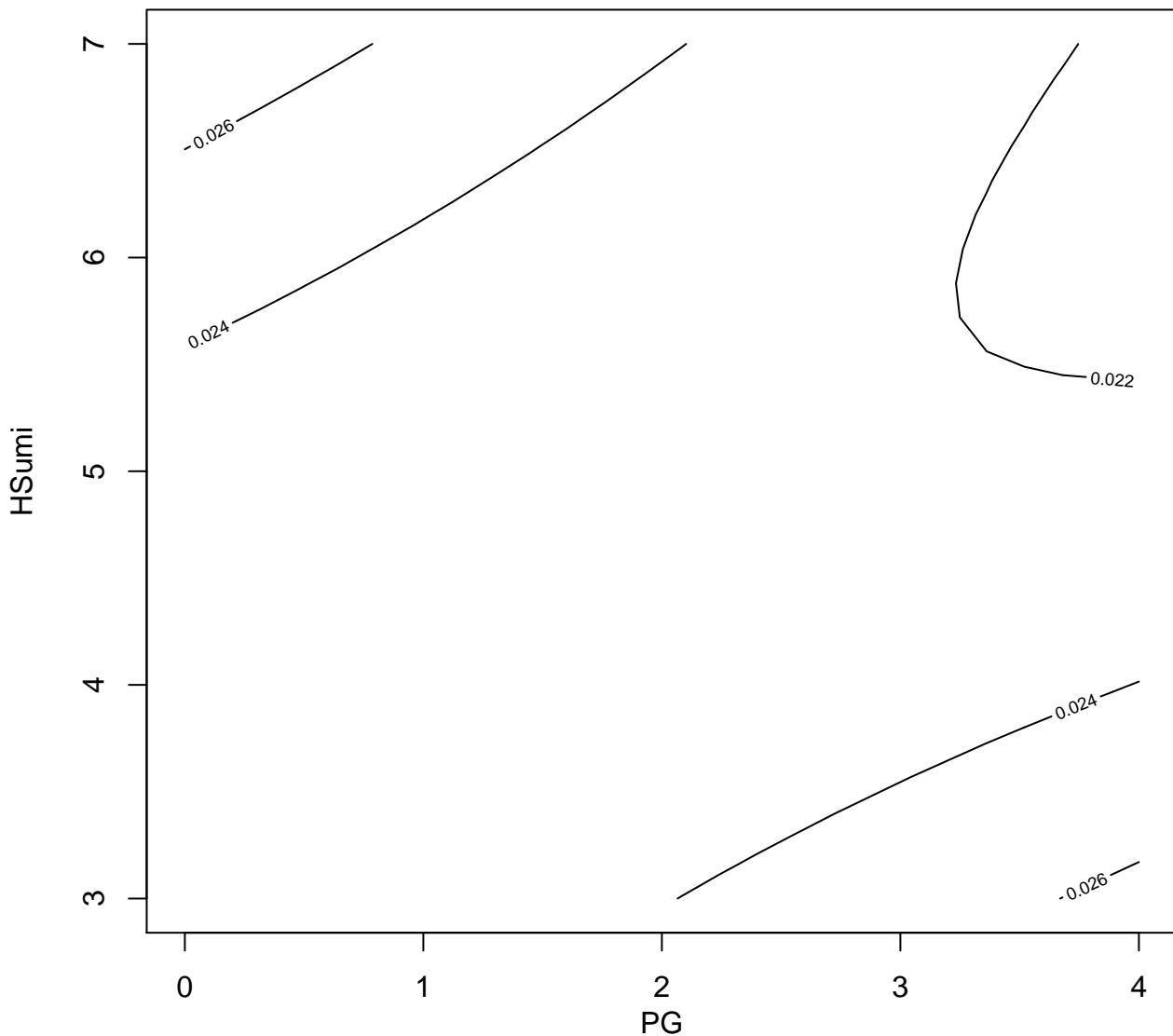
Slice at PEG200 = 7, HSumi = 5, PS80 = 2.5



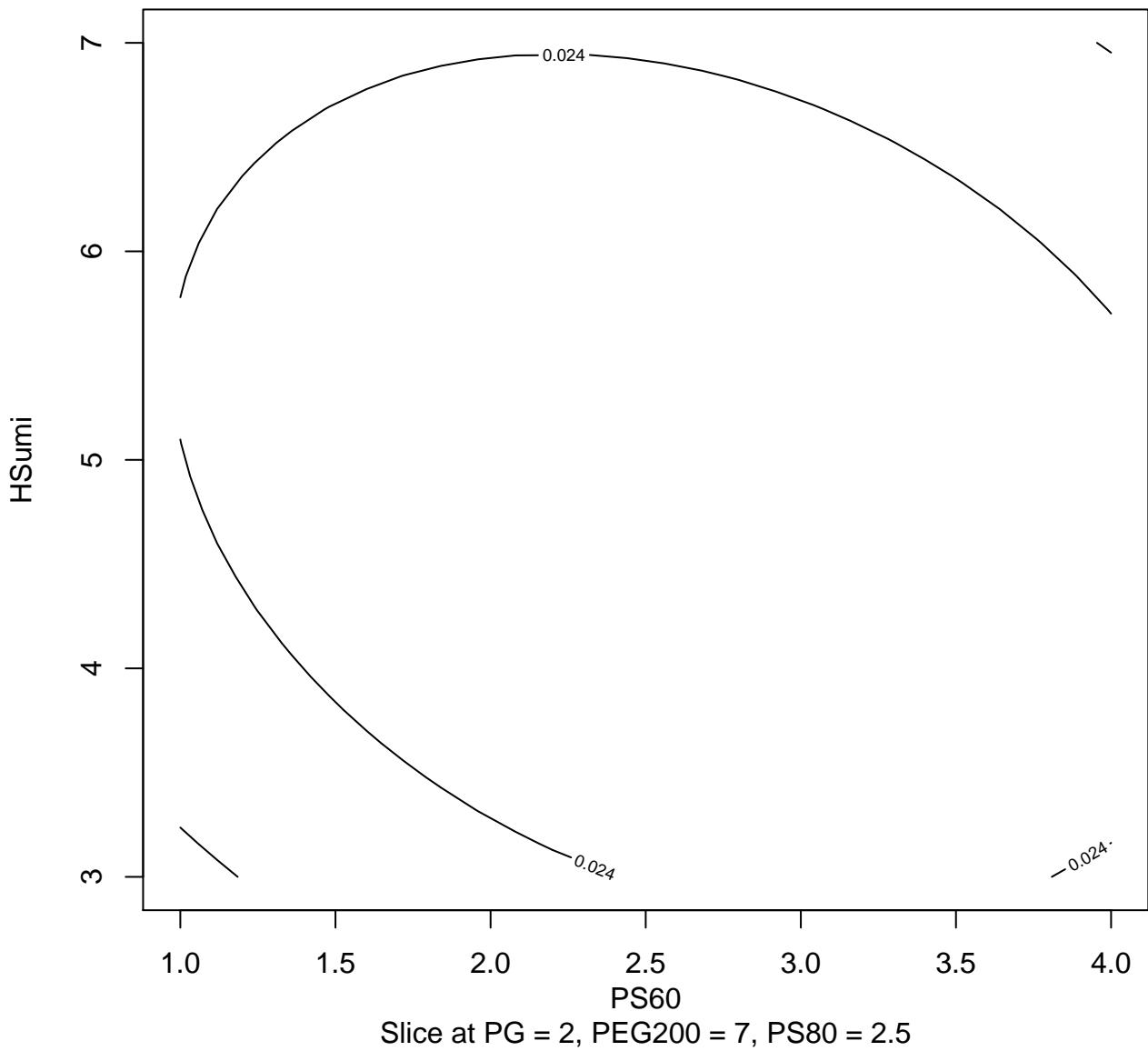
Slice at PEG200 = 7, HSumi = 5, PS60 = 2.5

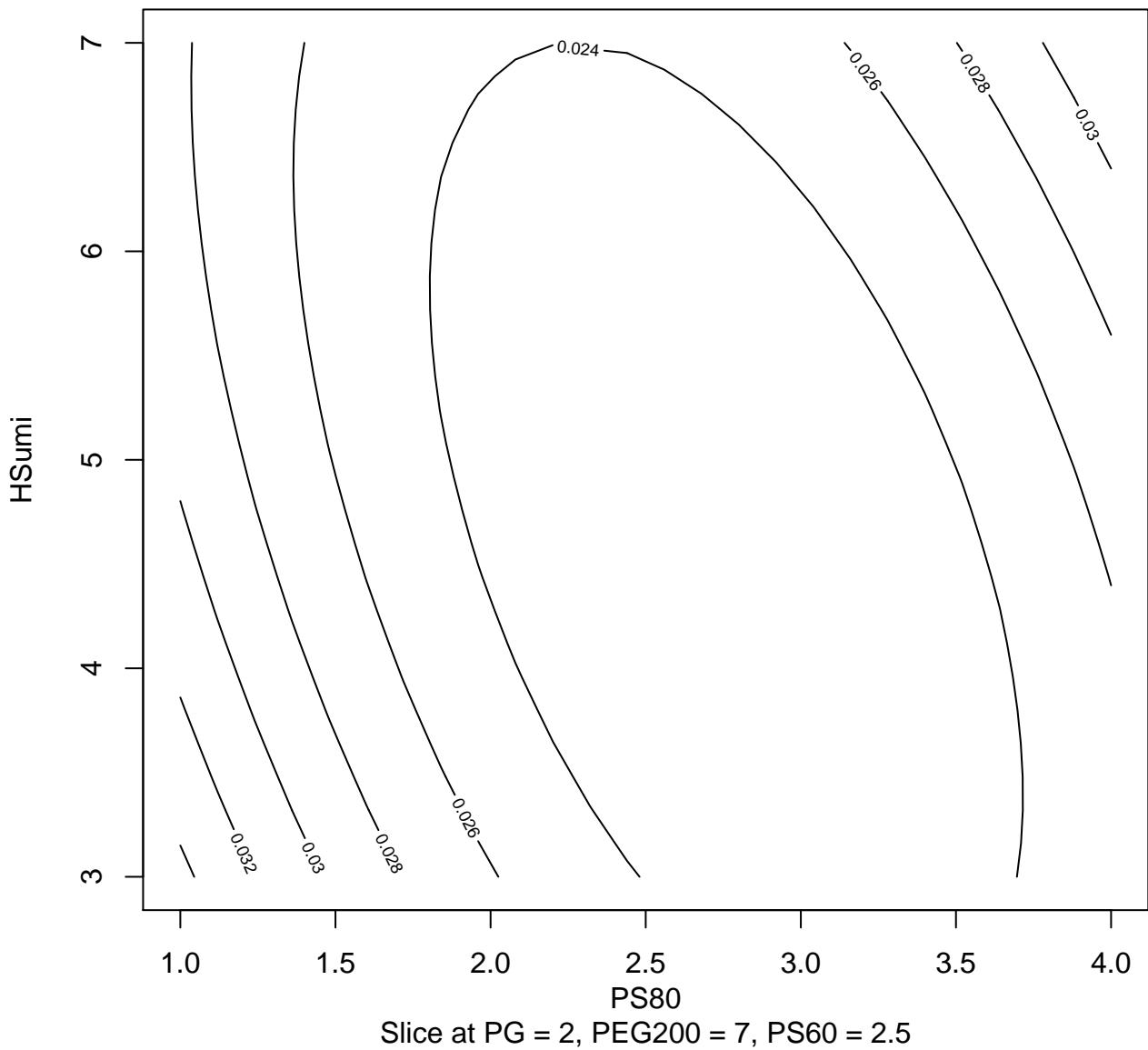


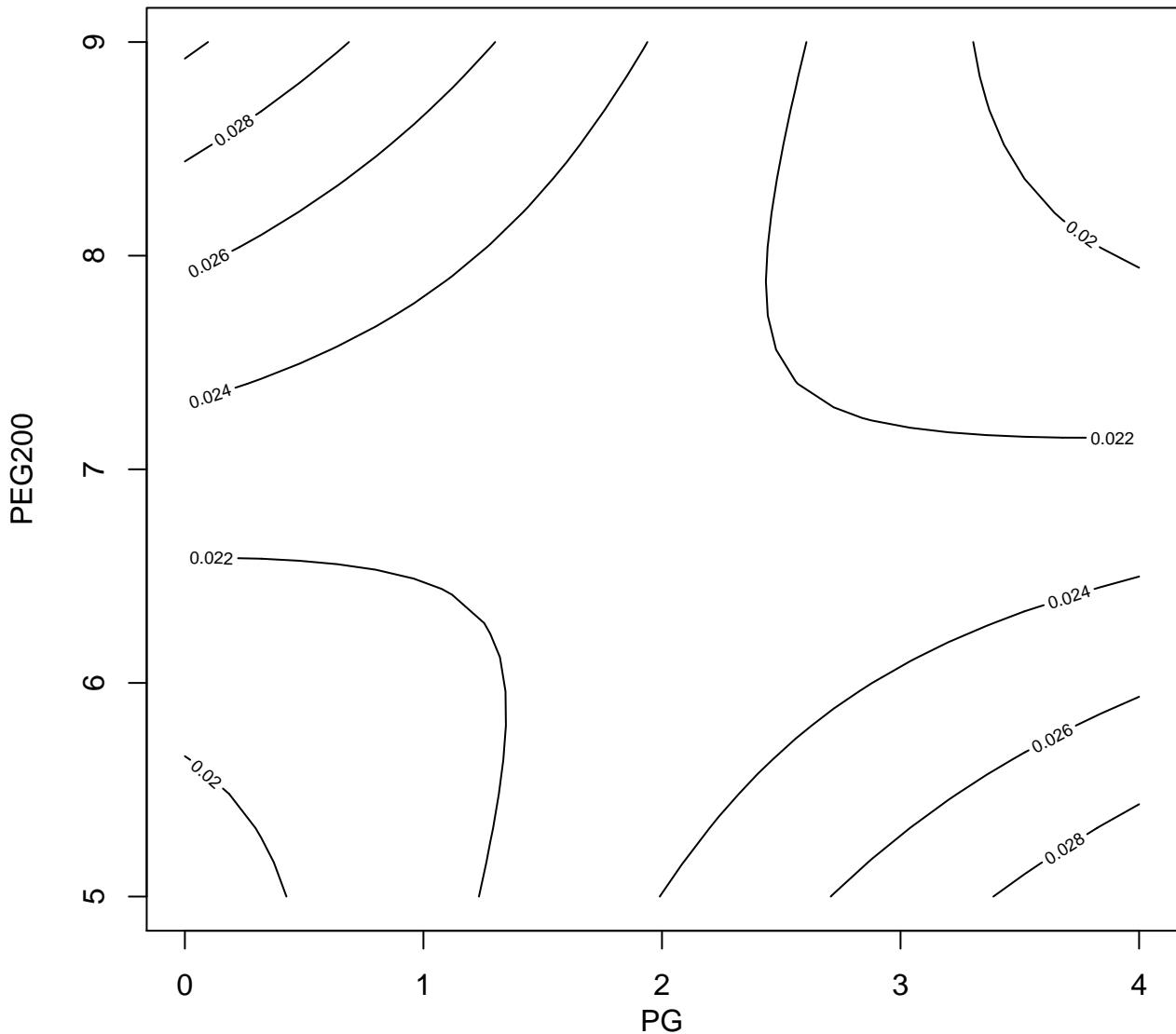




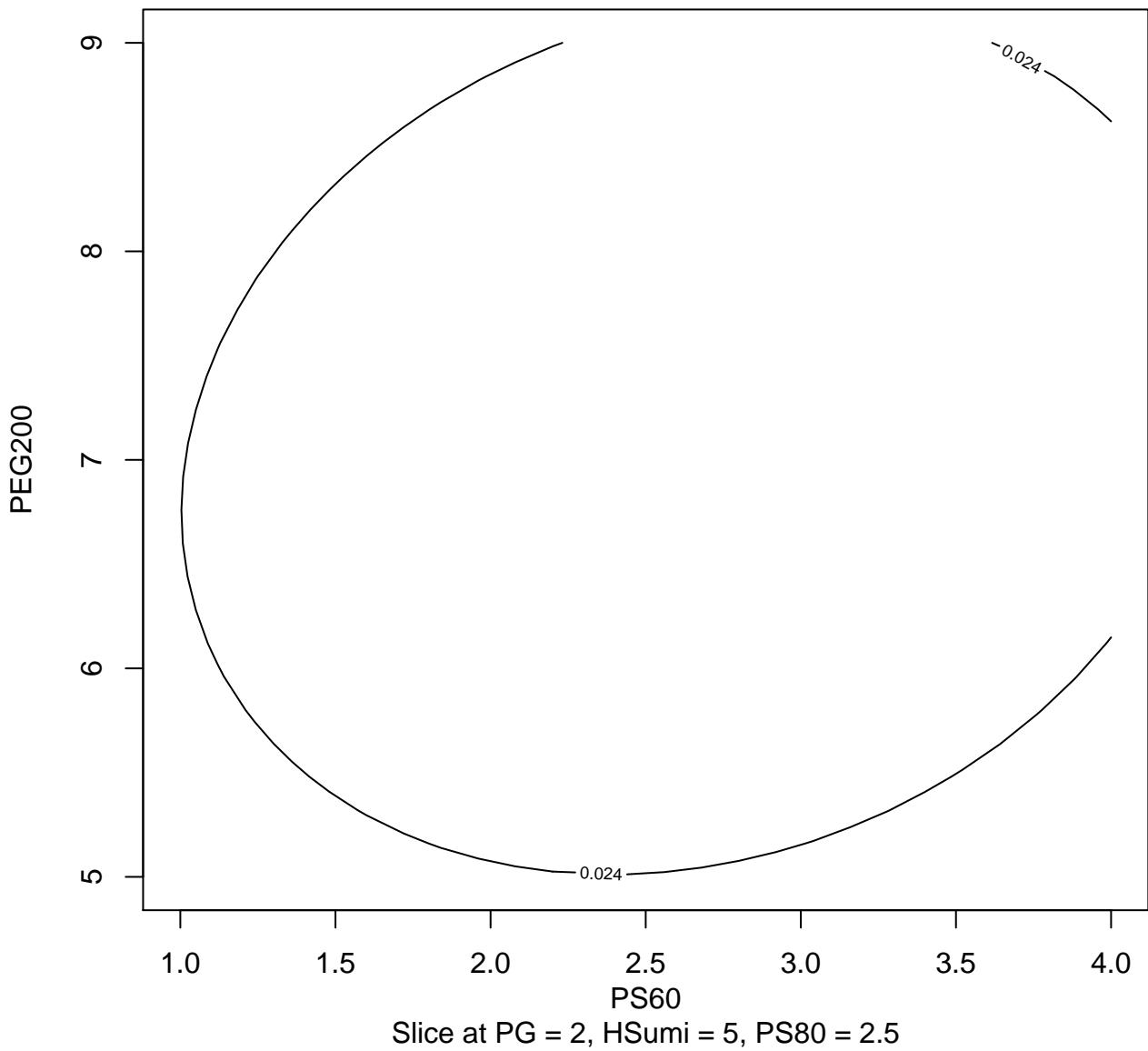
Slice at PEG200 = 7, PS80 = 2.5, PS60 = 2.5



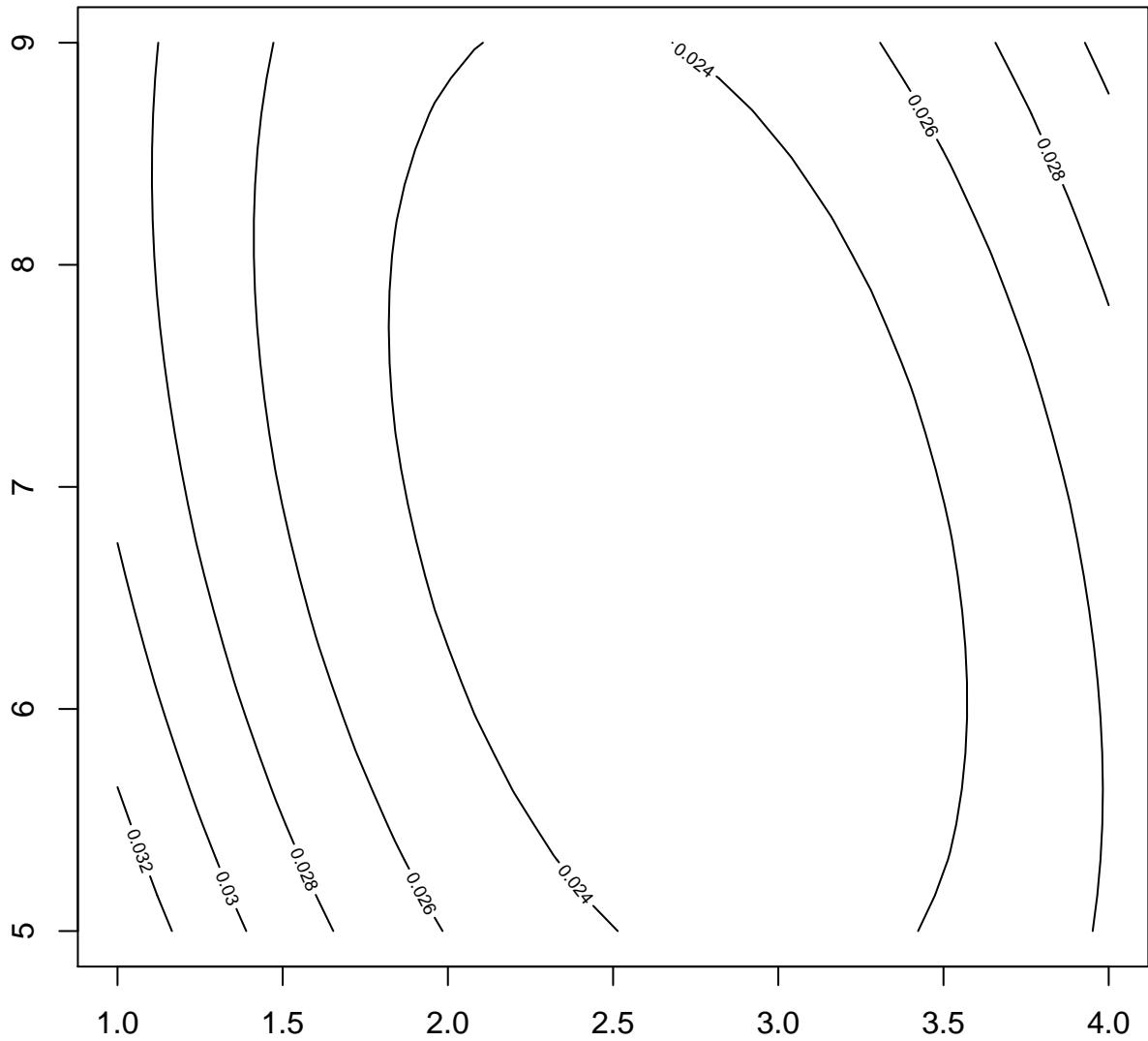




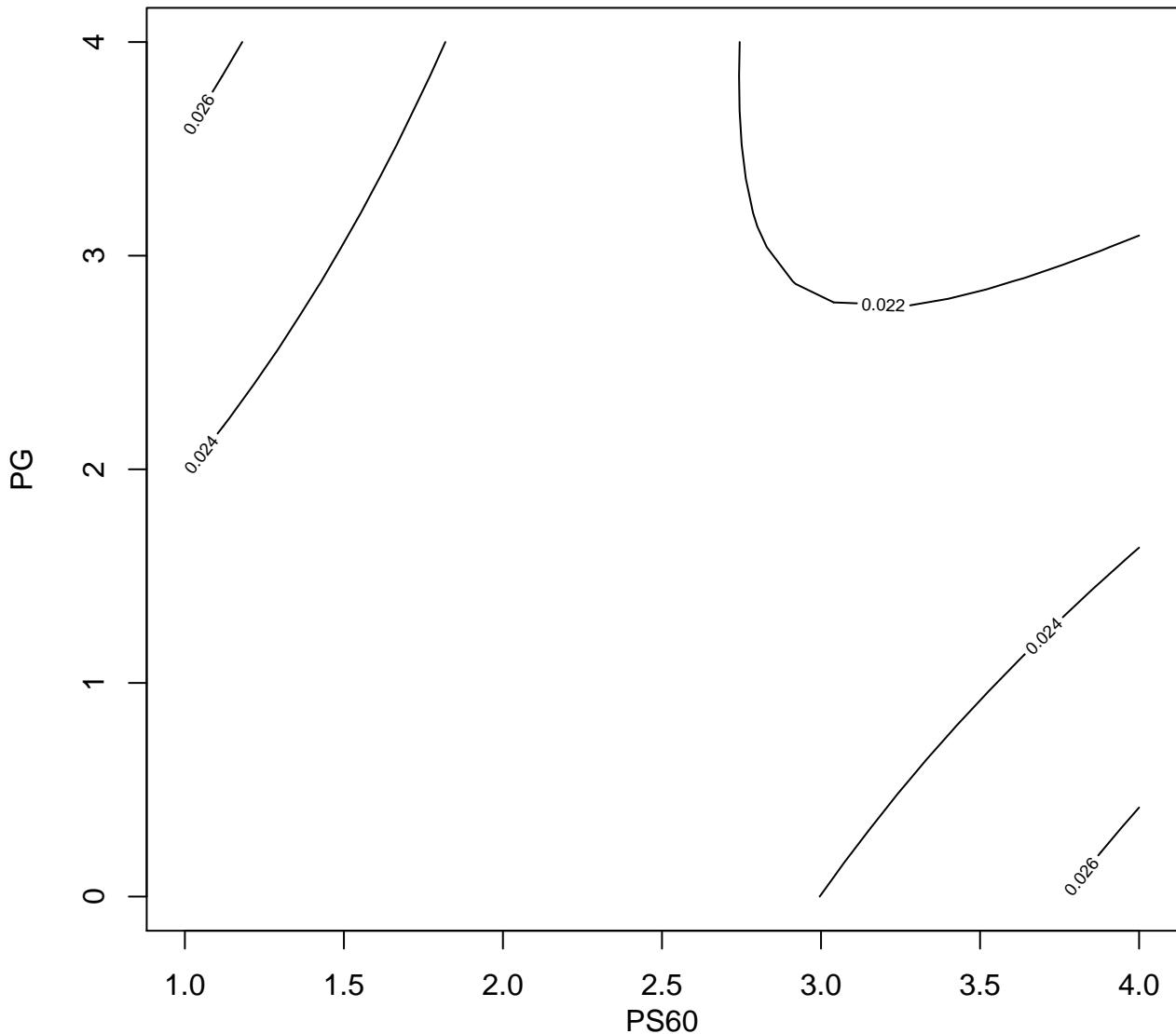
Slice at HSumi = 5, PS80 = 2.5, PS60 = 2.5



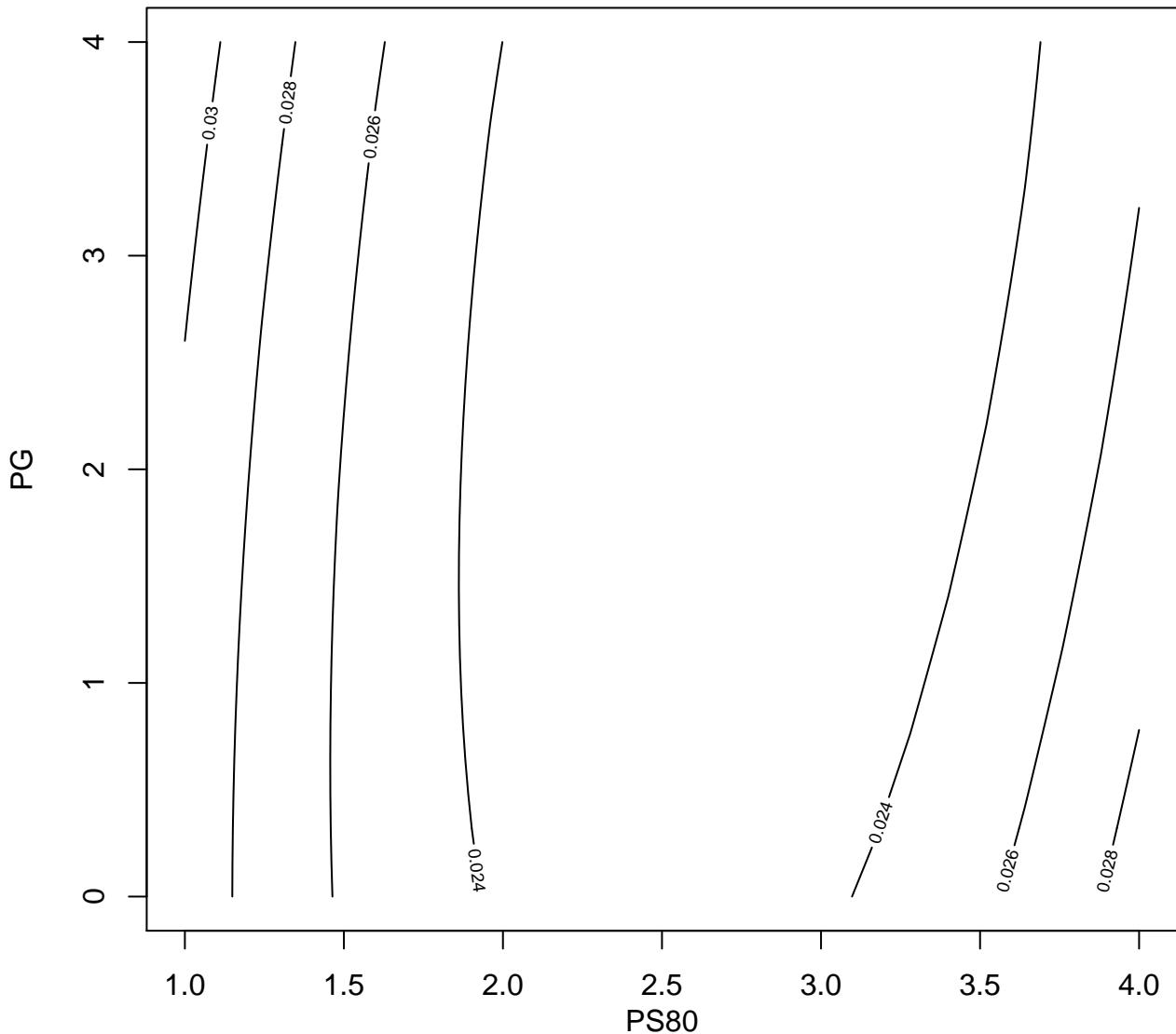
PEG200



Slice at PG = 2, HSumi = 5, PS60 = 2.5



Slice at PEG200 = 7, HSumi = 5, PS80 = 2.5



Slice at PEG200 = 7, HSumi = 5, PS60 = 2.5

