

LABORATORIO DE
INGENIERIA QUIMICA I
IQ4801

Actividades de HOY:

- ▣ Introducción
- ▣ Presentación profesores
- ▣ Experiencias
- ▣ Preparación de informes
- ▣ Trabajo creativo
- ▣ Evaluación
- ▣ Formación de grupos
- ▣ Cronograma de experiencias
- ▣ Presentación individual de experiencias

Introducción

Objetivos del Curso

- ▣ Complementar los conocimientos con la teoría
- ▣ Familiarizarse con equipos industriales
- ▣ Obtener resultados experimentales
- ▣ Interpretar resultados
- ▣ Aprender a redactar informes técnicos
- ▣ Realizar trabajos en grupo

Presentación de Profesores

- ▣ Raúl Quijada
- ▣ Jorge Castillo
- ▣ Gabriela Sandoval
- ▣ Osvaldo Rodriguez
- ▣ Francisco Contreras
- ▣ Javier Carrillo
- ▣ Rodrigo Varela
- ▣ Diego Díaz

Experiencias

- ▣ Exp. 1 : Escurrimiento de Fluidos
- ▣ Exp. 2 : Motobomba
- ▣ Exp. 3 : Aparato visual de Escurrimiento de Fluidos
Medidores de flujo
- ▣ Exp. 4 : Reactor Agitado
- ▣ Exp. 5 : Transferencia de calor en Régimen Variable
- ▣ Exp. 6 : Velocidad de Sedimentación
Lecho Fluidizado
- ▣ Exp. 7 : Descarga de Estanques
- ▣ Exp. 8 : Estudio de Capa Límite y Energía Eólica
- ▣ Experiencia Demostrativa

Realización de la experiencia

- ▣ Trabajo en grupo (TODOS deben asistir y trabajar)
- ▣ Duración sesión de Laboratorio: 1.5 horas, aprox.
- ▣ Minicontrol de entrada (10 min)
- ▣ Entrega de hoja de datos (al final de exp.)
- ▣ INFORME-Plazo de entrega: 1 semana
- ▣ Publicación nota: semana siguiente de entrega de informe

Preparación del Informe

- ▣ Página de encabezamiento
- ▣ Resumen
- ▣ Introducción a la experiencia
- ▣ Resultados
- ▣ Discusión
- ▣ Conclusiones
- ▣ Apéndices

▣ Pagina de encabezamiento

- ✓ Título
- ✓ Fecha
- ✓ Grupo
- ✓ Nombres alumnos

▣ Resumen

- ✓ No más de 200 palabras
- ✓ Resumen de experiencia, resultados, conclusiones

▣ Introducción

- ✓ Antecedentes
- ✓ Objetivos y alcances
- ✓ Metodología
- ✓ Resultados esperados

▣ Resultados

- ✓ Tablas y/o gráficos
- ✓ Sistema Internacional de Unidades (SI)
- ✓ Ajuste de función, modelación

▣ Discusión

- ▣ MUY IMPORTANTE
- ▣ Análisis crítico del trabajo realizado
- ▣ Análisis de errores
- ▣ Comparación con teoría

▣ Conclusiones

- ▣ Basadas en los resultados
- ▣ De acuerdo a los objetivos
- ▣ Recomendaciones para experiencias futuras

▣ Apéndices

- ▣ Hoja de datos
- ▣ Ejemplo de cálculo
- ▣ Nomenclatura
- ▣ Bibliografía

Ejemplo:

**ESTUDIO DE LA POLIMERIZACION DE PROPENO
UTILIZANDO DIFERENTES CATALIZADORES
METALOCENOS**

Juan Luis Guevara^{1*}, Raúl Quijada¹, Pilar Saavedra¹,
Humberto Palza¹ y Griselda B. Galland².

RESUMEN

En este trabajo se reporta el estudio de la polimerización de propeno utilizando los catalizadores metallocenos: dicloruro de etilenbisindenil circonio IV racémico, $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (I); dicloruro de etilenbis(2-metil-indenil) circonio IV racémico, $\text{rac-Et(2-Me-Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (II); dicloruro de dimetilsililbisindenil circonio IV racémico, $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (III) y dicloruro de difenilmetilindeno ciclopentadienil 9-fluorenil circonio IV, $\text{Ph}_2\text{C(Flu)(Cp)ZrCl}_2$ (IV) en presencia de metilaluminoxano (MAO) como cocatalizador. Las polimerizaciones fueron realizadas a diferentes condiciones de temperatura, concentración de catalizador, razón molar cocatalizador/catalizador y concentración de monómero. Este estudio fue elaborado con la ayuda de un modelo estadístico de planeamiento experimental. Se observó que tanto el tipo de catalizador, como las condiciones de reacción estudiadas tienen una influencia en la actividad catalítica y en las propiedades de los polímeros obtenidos. Valores elevados de actividad fueron encontrados con los catalizadores I y III a una temperatura de polimerización de 70 °C. Con el catalizador III se obtuvieron los polipropilenos de mayor isotacticidad. El catalizador IV produjo polímeros sindiotácticos.

INTRODUCCION

Desde que Karl Ziegler en el Instituto Max Plank-Mülheim descubriera, en la década de los 50, que era posible polimerizar etileno en condiciones moderadas de temperatura y presión, utilizando tetracloruro de titanio activado con cloruro de alquilaluminio y que posteriormente Giulio Natta, del Instituto Politécnico de Milán, empleando este sistema lograra polimerizar propeno obteniendo un producto semicristalino, el cual era una mezcla de polipropileno atáctico e isotáctico, se ha impulsado una creciente y sostenida investigación tanto en el ámbito académico como industrial, en el campo de la polimerización de olefinas utilizando metales de transición. En reconocimiento a sus investigaciones y al aporte realizado en el área de las macromoléculas, Ziegler y Natta recibieron el Premio Nobel de Química en el año 1963.

El interés por desarrollar sistemas catalíticos capaces de polimerizar estereoregularmente olefinas proquirales, surge del hecho que la estructura y propiedades que posea el polímero (conformación y configuración de la cadena, estructura cristalina, propiedades mecánicas) depende de su tacticidad ^{1,2,3}). Dentro de las olefinas proquirales más estudiadas se encuentra el propeno. Se ha encontrado, que con los catalizadores metallocenos es posible alcanzar diferentes estructuras (isotácticas, sindiotácticas, hemiisotácticas, estereobloques) con una pureza que no puede ser obtenida con ningún otro catalizador.

Los metallocenos son conocidos desde mucho tiempo, siendo el ferroceno el más famoso. Los típicamente utilizados en la polimerización de olefinas, consisten en metales de transición del grupo IVB (Ti, Zr y Hf) unidos,

generalmente, a anillos aromáticos del tipo Ciclopentadienilos, Indenilos o Fluorenilos a través de enlaces π y a otros dos ligandos tales como cloruros o metilos mediante enlaces σ . La introducción de sustituyentes en ciertas posiciones de los anillos y/o puentes entre estos últimos modifica, las condiciones electrónicas, estéricas y de simetría en la molécula. Todos estos cambios tienen un efecto tanto en la reactividad como en la estereoselectividad del catalizador ^{4,5)}. En la Fig. 1, se muestran algunos ejemplos de los metallocenos más utilizados en polimerización de olefinas y su efecto en la estereoregularidad del polipropileno formado.

A pesar del conocimiento de estos compuestos, no fue hasta 1977 que ellos adquirieron una real importancia en la polimerización de olefinas, cuando Kaminsky y Sinn descubrieron que la hidrólisis controlada de trimetilaluminio produce un ácido de Lewis denominado Metilaluminoxano, el cual en presencia del metalloceno genera un sistema catalítico 10 a 100 veces más activo que los sistemas tradicionales Ziegler-Natta ⁶⁾. Es aceptado que la especie activa en la reacción es el catión del metalloceno. El MAO tiene la función de alquilar y posteriormente abstraer un átomo de cloro del metalloceno generando de esta forma el catión, el cual, es estabilizado por el anión del MAO ^{1,2,7)}. La inserción de α -olefinas en el sitio activo procede con una regioselectividad 1,2 aun cuando ocasionalmente pueden existir inserciones erróneas 2,1. Múltiples inserciones con la misma cara enantiotópica del monómero (*re* o *si*) produce una cadena de polímero con centros quirales de la misma configuración, es decir, un polímero isotáctico. Si las inserciones del monómero son de tal forma que las caras se

alternen, la cadena de polímero poseerá centros quirales alternados, polímero sindiotáctico. Por el contrario, si el monómero se inserta con cualquiera de sus caras, en forma aleatoria, el polímero no tendrá ninguna regularidad configuracional, produciéndose un polímero atáctico ⁵⁾.

El control estereoselectivo de metallocenos quirales, como por ejemplo los de simetría C_s o C_2 , es realizado por un mecanismo de control de sitio enantiomorfo. La naturaleza de este mecanismo fue clarificada por cálculos de mecánica molecular efectuados por Corradini, Guerra y coautores ^{8,9)}. Interacciones repulsivas fuerzan a la α -olefina a aproximarse al sitio activo con la cara enantiotópica con la cual su sustituyente quede *trans* al carbono β de la cadena de polímero en crecimiento. Esta a su vez está orientada de tal manera que el segmento C(α)-C(β) esté ubicada en el sector más abierto del esqueleto aromático del catalizador, como se muestra en Fig. 2.

Pese al gran número de investigaciones que existen en la literatura utilizando metallocenos, es difícil establecer comparaciones entre un estudio y otro debido a las variadas condiciones experimentales en las que cada uno de ellos ha sido realizado y a que estos sistemas presentan una gran complejidad por la numerosa cantidad de variables que afectan su desempeño. Nuestro grupo, ha desarrollado un extenso trabajo en el estudio de Homo y Copolimerización de etileno con α -olefinas, mostrando que el catalizador utilizado juega un papel importante tanto en la actividad como en la incorporación de comonómero en el copolímero formado ^{7, 10, 11)}. Continuando con estos estudios, el presente trabajo tiene como objetivo, mostrar los resultados de polimerizaciones de propeno

utilizando los precatalizadores (activados con MAO) $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (I), $\text{rac-Et(2-Me-Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (II), $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (III), y $\text{Ph}_2\text{C(Flu)(Cp)ZrCl}_2$ (IV), mostrados en la Fig. 3. Se estudió la influencia del tipo de catalizador y de las variables experimentales (concentración metaloceno, concentración de monómero, temperatura, razón cocatalizador/catalizador) en el comportamiento catalítico y en las propiedades del polímero obtenido (peso molecular, tacticidad y punto de fusión).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales: El solvente utilizado (tolueno comercial), fue purificado por reflujo sobre sodio metálico con benzofenona como indicador. El propileno de grado de polimerización (cedido por Petroquim S.A.) fue desoxigenado en una columna que contiene catalizador BASF R3-11 y posteriormente secado a través de una columna de tamices moleculares de 4A. El Metilaluminoxano (MAO) (procedencia Witco) y los catalizadores (cedidos por Boulder Scientific Company) fueron utilizados sin un tratamiento previo. Todas las operaciones fueron realizadas en atmósfera de N₂ de alta pureza (99,95%), usando cámara seca y la técnica de Schlenk en la manipulación de los metalocenos.

Análisis estadístico: El diseño de los experimentos y el análisis de resultados, se realizó utilizando un diseño estadístico fraccionario multivariado, el cual está incluido en el software Statgraphics para DOS. Se eligió utilizar el método estadístico fraccionario, por ser una vía eficiente para lograr la optimización del proceso, empleando el menor número de experimentos y con la mayor precisión e independencia en el cálculo de los coeficientes del modelo.

Polimerizaciones: Las polimerizaciones se realizaron en un reactor autoclave Parr de 1 litro equipado con un sistema de control de temperatura, presión interna y de agitación. El reactor esta acoplado a un medidor de flujo de propeno marca, Brook modelo 5860E,conectado a un software de toma de datos para monitorear el consumo de monómero durante el transcurso de la reacción.

El solvente fue introducido al reactor por sobre presión de nitrógeno. El catalizador fue disuelto en un volumen determinado de tolueno. Los volúmenes requeridos de MAO y catalizador fueron incorporadas utilizando jeringas. Luego de

la evacuación del nitrógeno del reactor, la reacción fue iniciada introduciendo el propileno hasta la presión deseada. El tiempo de reacción fue de 30 minutos. El volumen de solvente fue ajustado de tal manera que el volumen total dentro del reactor fuera de 300 mL.

La reacción fue detenida por adición de una solución de metanol acidificado con HCl (2%). El polímero fue recuperado por filtración y lavado con metanol. Finalmente el producto fue secado al vacío a 60 °C.

Caracterización:

Análisis Calorimétricos: Se utilizó un Calorímetro Perkin-Elmer DSC7 conectado a un sistema de enfriamiento y calibrado con diferentes estándares. Los pesos de las muestras oscilan entre 7 y 10 mg. Las curvas de fusión de la calorimetría diferencial de barrido fueron registradas a una velocidad de 10 °C/min. La cristalización de la muestra se realizó con la misma velocidad. Se analizaron las curvas de fusión obtenidas del segundo calentamiento.

Viscosimetría: El peso molecular de los polipropilenos fue calculado a partir de medidas de viscosidad de un punto realizadas en un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde. Se utilizó como solvente decahidronaftaleno (decalina) a 135 °C. El cálculo se realizó mediante la ecuación Mark-Kuhn-Houwink, las constantes utilizadas fueron $K = 1.1 \times 10^{-4}$ y $\alpha = 0.8$.

Tacticidad: Los espectros ^{13}C -RMN fueron obtenidos a 120 °C. El equipo utilizado fue un Varian Inova 300 operado a 75 MHz. Las muestras se prepararon disolviendo el polímero en o-diclorobenceno y benceno- d_6 (20% v/v) en un tubo porta muestra de 5 mm.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las Tablas I y II presentan, respectivamente, los rangos de valores escogidos en los cuales se estudiaron las variables experimentales y los detalles de las condiciones en las cuales se realizaron las reacciones de polimerización. Los experimentos consisten en once pruebas que incluyen tres reacciones correspondientes al centro del diseño, las que son mostradas en las reacciones 9, 10 y 11 de la Tabla II. De estos centros se obtiene el error de las medidas experimentales, para el caso de este trabajo el error fue menor al 10 %.

En la Tabla III son mostrados los resultados experimentales obtenidos en las condiciones indicadas en la Tabla II. Con estos resultados se analizó, utilizando el software estadístico Statgraphics, que variables experimentales (temperatura de reacción, concentración de catalizador, presión de monómero, razón Al/Zr) son las que más influyen estadísticamente en el rendimiento de la reacción, actividad catalítica y peso molecular del polímero formado. Posteriormente, se derivaron ecuaciones para cada uno de los metallocenos utilizados, que describen estas dependencias. Para una mejor visualización de los efectos encontrados, fue considerado que era mejor presentar los gráficos obtenidos de las ecuaciones, los cuales son mostrados en las Fig. 4 y 5.

Es importante mencionar que las tendencias sólo son válidas dentro de los rangos experimentales utilizados.

ACTIVIDAD CATALITICA. Efecto del tipo de catalizador y de las variables experimentales

Como ya fue comentado, en Fig. 4 son presentados los resultados del efecto de las distintas variables experimentales sobre la actividad para cada uno de los catalizadores utilizados en este estudio.

Se puede ver que los catalizadores I y III son los más activos. La menor actividad del catalizador II respecto a I y III, está asociada a efectos estéricos producido por los grupos metilos en el proceso de coordinación de la olefina al centro activo ¹³⁾. El catalizador IV fue el menos activo del grupo en todos los casos, probablemente debido a los efectos difusionales del monómero en el medio de reacción ocasionados por la alta viscosidad del sistema, además, de la mayor interacción entre el par iónico $Zr^+—MAO-Cl^-$ que presenta este catalizador (*vide infra*).

La concentración de catalizador no tiene un efecto significativo en la actividad. Con respecto a la concentración de monómero, las curvas de la Fig. 4 indican que el aumento de esta produce una disminución de la actividad.

La temperatura fue la variable que más afecta la actividad catalítica de todos los sistemas. Lo que es esperable ya que al incrementarse la temperatura de reacción, la constante cinética de propagación aumenta.

Con relación al efecto del cocatalizador, los catalizadores I, II y III aumentaron su actividad al incrementar la concentración de éste en el medio de

reacción. Probablemente, más centros metálicos son activados al existir una mayor concentración de aluminio. El catalizador IV presentó la actividad máxima a bajas razones Al/Zr. Fink y colaboradores ^{14,15}), para un sistema catalítico análogo $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2]$, asocian la disminución de la actividad cuando se aumenta la razón Al/Zr a la existencia de una mayor interacción del par iónico $\text{Zr}^+ \text{---} \text{MAO-Cl}^-$, lo que deja menos espacio disponible para que la olefina pueda coordinarse en el centro metálico. La fuerte interacción entre el átomo metálico y el anión es posible por el mayor ángulo entre los planos de los anillos aromáticos que presenta el catalizador IV. Para el caso de los catalizadores I, II y III, estos presentan ángulos menores que el IV, de tal manera, que la interacción con el MAO es menor. De esta forma, no se observa una pérdida de eficiencia por efecto del contraión al aumentar la concentración de MAO en el medio de reacción.

CONCLUSIONES

PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS. Efecto del tipo de catalizador y de las variables experimentales

Peso molecular (Mv)

Como se observa en Fig. 5, los catalizadores presentan el siguiente orden en cuanto al peso molecular viscosimétrico de los polímeros que ellos producen: Cat IV>Cat II>Cat III>Cat I. Se ha reportado que el peso molecular tiene una dependencia con la estructura del catalizador. Distintas modificaciones en los ligandos aromáticos o puentes interanulares, impiden o al menos disminuyen considerablemente, por razones estéricas, algún mecanismo de terminación de cadena. Para el caso del catalizador IV, Alt y colaboradores ^{4,16)} al estudiar sistemas similares, asocian el alto peso molecular obtenido con este catalizador, a la resistencia que opondrían a las reacciones de terminación de cadena mediante el mecanismo de transferencia de hidrógeno β al monómero, tanto el voluminoso grupo fluorenilo del catalizador IV como la estrecha interacción entre el catión del catalizador y el anión del MAO,. Razavi sugiere que para este tipo de catalizadores, diferentes tipos de hapticidad entre el resto aromático y el metal influyen en el peso molecular ¹⁷⁾. Así también, efectos estéricos han sido adjudicados al gran aumento en el peso molecular que existe cuando el anillo indenilo es sustituido por un grupo metilo en la posición 2 (catalizadores I y II) ¹⁸⁾. Fig. 6. El cambio del puente interanular (Catalizador I y III) también ha mostrado ser una vía para modificar el peso molecular ¹⁹⁾.

Dentro de las variables experimentales estudiadas tuvo especial efecto la temperatura de polimerización en el peso molecular, a temperaturas elevadas las reacciones de transferencias de cadena se favorecen con respecto a las de propagación. El efecto del aumento de la concentración de catalizador y la disminución del peso molecular es ocasionado, posiblemente, por el incremento de transferencias de cadena a través de mecanismos bimetálicos ²⁰⁾. La mayor concentración de monómero tiende a aumentar el peso molecular, aunque este efecto no es muy marcado.

Microestructura y punto de fusión

La tacticidad y el punto de fusión de los polipropilenos obtenidos en las reacciones 1, 8 y 9 son mostrados en la Tabla IV. En las Fig. 7 y 8 se presentan espectros de ¹³C-RMN de algunos de los polipropilenos obtenidos. De acuerdo a los porcentajes de la pentadas m, el catalizador III mostró ser el más isoselectivo. El puente monoatómico permite tener un sistema más rígido evitando desviaciones de la simetría C₂, mejorando de esa forma su estereoselectividad. A diferencia del caso anterior, se ha reportado la existencia de dos conformeros para el catalizador I ²⁰⁾, separados por una baja barrera de energía conformacional, lo cual hace al catalizador I un sistema muy flexible. Este hecho explicaría el bajo grado de estereoselectividad que presenta este catalizador.

Como era de esperar, el catalizador IV se comporto sindioselectivamente, de acuerdo a lo reportado en la literatura ⁵⁾.

En todos los casos, las mejores estereoselectividades se obtienen a bajas temperaturas.

Los puntos de fusión muestran una dependencia con la temperatura de reacción y concentración de propeno en el sistema. A la temperatura de reacción de 70 °C y a la presión de 1 atm se observa el menor punto de fusión. Esto se debe a la mayor cantidad de estereoerrores que existen en la cadena de polímero, que se producen por el aumento de inserciones 2,1 del monómero o a través de mecanismos de epimerización ³⁾. Los estereoerrores afectan la cristalinidad del polímero formado y por consecuencia al punto de fusión.

Para el caso de los polipropilenos sindiotácticos, la presencia de dos picos de fusión podría estar asociado a la existencia de dos regiones cristalinas diferentes, que serían producidas por alteraciones en el mecanismo de regulación sindiotáctica, como por ejemplo el mecanismo "back skip", el cual genera regiones con diferente microestructura dentro de la cadena de polímero ^{3, 4)}

APENDICES

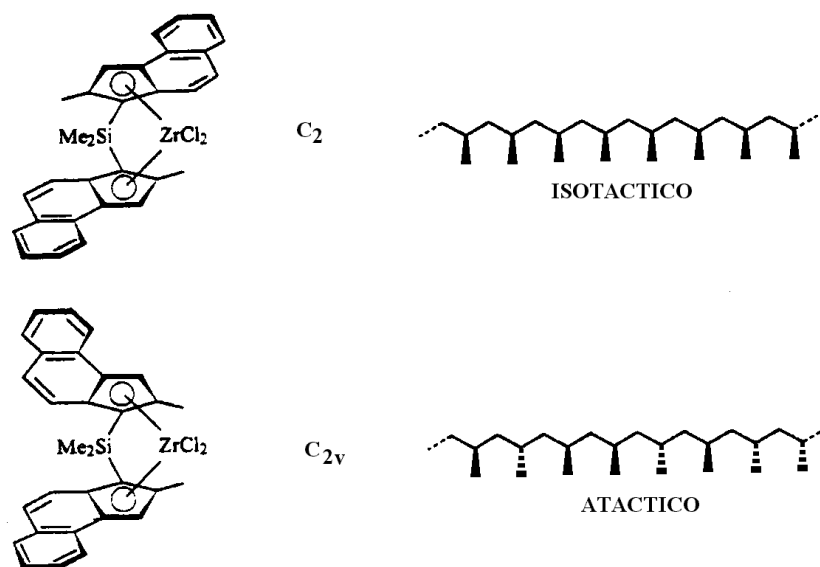


FIG. 1. Tipos de Metalocenos y la microestructura del polímero formado

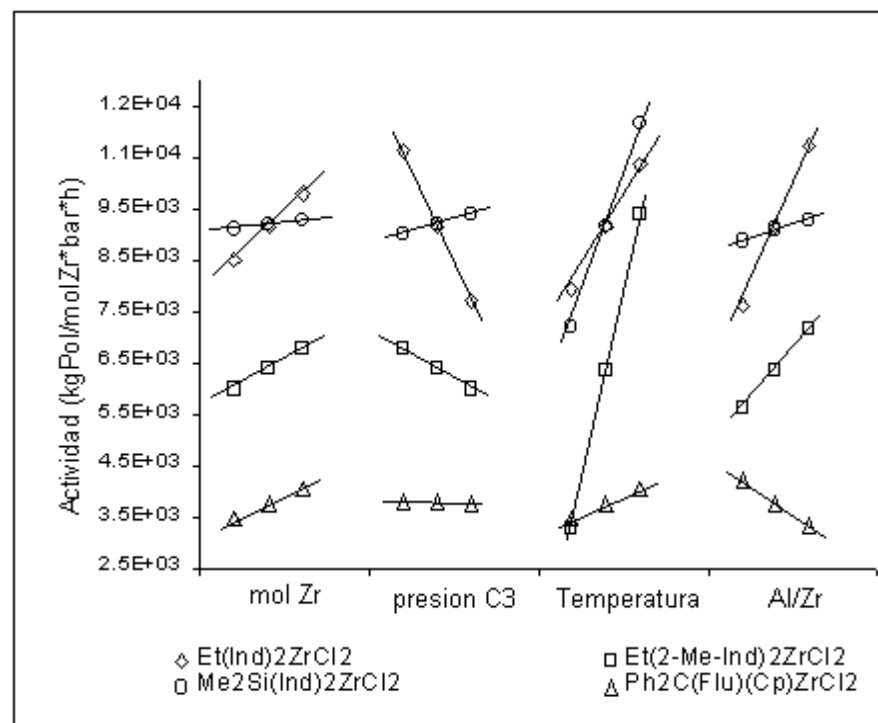


FIG 4. Resultados obtenidos utilizando el análisis estadístico de los efectos de las distintas variables experimentales sobre la actividad para los catalizadores I, II, III y IV.

BIBLIOGRAFIA

1. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger and R. Waymouth. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1143 (1995).
2. W. Kaminsky. *Catalysis Today* 62, 23 (2000)
3. V. Busico, R. Cipullo. *Prog. Polym. Sci.* 26, 443 (2001)
4. H. Alt, A. Köppl. *Chem. Rev.* 100, 1205 (2000)
5. L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi. *Chem. Rev.* 100, 1253 (2000)
6. H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 390 (1980)
7. J.L.Guevara, R. Rojas, A. Narvaez, R. Quijada, *Bol. Soc. Chil. Quim.* 44, 497 (1999)
8. L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, P. Corradini. *Macromolecules* 24, 1784 (1991)
9. G. Guerra, P. Longo, L. Cavallo, P. Corradini, L. Resconi. *J. Am. Chem Soc.* 119, 4394 (1997)

Trabajo creativo

- ▣ Diseño, planificación e implementación de experimento NUEVO
- ▣ Áreas de Ingeniería de Procesos:
 - ✓ Fluidodinámica
 - ✓ Termodinámica
 - ✓ Transferencia de masa y calor
- ▣ El trabajo creativo del grupo está a cargo de uno de los profesores del curso

Procedimiento

- ▣ Presentar temario tentativo y Carta Gantt
Aprobación por los profesores
- ▣ Presentación oral de primer informe de avance
- ▣ Presentación oral final e informe escrito

Evaluación considera:

- ▣ Originalidad
- ▣ Calidad del informe
- ▣ Desarrollo e implementación del trabajo
- ▣ Calidad de la presentación oral e Informe

Contenidos informe

- ▣ Introducción
- ▣ Base teórica
- ▣ Desarrollo experimental
- ▣ Material y metodología
- ▣ Resultados reales y esperados
- ▣ Discusión
- ▣ Conclusiones

Evaluación

- ▣ Asistencia obligatoria a TODAS las experiencias, y a la sesión especial
- ▣ PUNTUALIDAD
- ▣ Entrega de informe
 - Plazo: 1 semana
 - Promedio informes ≥ 4.0
 - No reprobar más de 2 informes

NOTA FINAL (NF)

$$NF = 0,5 IF + 0,30 PC + 0,20 NE$$

donde:

IF : promedio notas laboratorio

PC : nota proyecto creativo

NE : nota examen

PROMEDIO NOTAS LABORATORIO (IF)

$$IF = 0,30 NT + 0,70 NI$$

NT= Promedio Notas Minitest

NI = Promedio Notas de Informe

NOTA PROYECTO CREATIVO (PC)

$$PC = 0,80 \text{ NPC} + 0,20 \text{ NP}$$

donde:

NPC : nota proyecto

NP : nota participación

Examen

- ▣ Aprobación $\Rightarrow$ nota examen ≥ 4.0
- ▣ Eventual Eximición del examen
 $\Rightarrow$ nota ≥ 4.0 en todas las actividades
en forma independiente