

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TERMO-OXIDACION DE HULES NATURALES
POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

T E S I S

Que para obtener el título de
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)
p r e s e n t a

MARCO ANTONIO PONCE VELEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



QUIMICA
D. E. PG.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:

DR. JAIME KELLER T.

1er. VOCAL:

DR. HELIO FLORES.

2do. VOCAL:

DR. ENRIQUE CAMPOS L.

SUPLENTE :

DR. MIGUEL SALOMA.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

CENTRO DE INVESTIGACION EN
QUIMICA APLICADA
SALTILLO COAH.

SUSTENTANTE :

MARCO ANTONIO PONCE VELEZ



ASESOR :

ENRIQUE CAMPOS LOPEZ



C O N T E N I D O

I.- INTRODUCCION.

II.- GENERALIDADES.

1.- Técnicas calorimétricas.

a) Análisis térmico diferencial.

b) Calorimetría diferencial de barrido.

c) Ventajas.

2.- Degradación de hules naturales.

3.- Cálculo de parámetros cinéticos.

a) Método de evolución de calor.

b) Método de velocidad máxima de conversión.

III.- PARTE EXPERIMENTAL.

1.- Preparación de muestras.

2.- Analizador térmico.

IV.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

1.- Aspectos generales.

2.- Cálculo de entalpías.

3.- Cálculos cinéticos.

4.- Conclusiones.

V.- BIBLIOGRAFIA.

I.- INTRODUCCION.

Para la elaboración de un artículo terminado a partir de hule natural, la materia prima es expuesta a dos etapas en las cuales suelen ocurrir degradaciones oxidativas, que repercuten en un abatimiento de sus propiedades fisicomecánicas. Estas etapas son primordialmente: almacenaje y procesado. En la primera de ellas, la muestra se encuentra en contacto con el oxígeno ambiental. En la segunda generalmente la materia prima es sometida a temperaturas entre 70-150°C en contacto con el aire.

Por otro lado se han desarrollado sistemas químicos que inhiban o en el mejor de los casos retarden la degradación oxidativa, llamados antioxidantes. Para la evaluación de la eficiencia de un antioxidante se han desarrollado métodos basados en la medición de alguna propiedad característica de la reacción, como suelen ser: medición de la cantidad de oxígeno absorbido por la muestra, decremento en las propiedades físicas, aparición de bandas de absorción en el infrarrojo debido a los compuestos oxidados, etc. Todas estas técnicas presentan dos características fundamentales: consumen demasiado tiempo y la información obtenida respecto al conocimiento de los parámetros cinéticos, es precaria.

El propósito del presente trabajo es la adopción de técnicas modernas enfocadas a la resolución de las desventajas enunciadas anteriormente. Primeramente

adoptando estas técnicas al conocimiento de la reacción de termo-oxidación para muestras puras y posteriormente ampliar este conocimiento al del efecto que ejercen los antioxidantes en los parámetros cinéticos de la reacción.

Tomando en cuenta las desventajas a cubrir, fueron seleccionadas en un principio dos técnicas: la termogravimetría y la calorimetría diferencial de barrido. A la fecha el desarrollo de estas técnicas ha logrado un alto grado de sensibilidad y rapidez de operación. Ahora bien, la información proporcionada vía termogravimetría es de pérdida en peso respecto del tiempo o de la temperatura, esto implica que seguiremos el curso de la reacción en sus últimas etapas que son, la volatilización de compuestos altamente oxidados y de bajo peso molecular. Pero el abatimiento de las propiedades físicas ocurre mucho antes a este grado de oxidación por lo que esta técnica queda descartada.

Por otro lado toda reacción de oxidación implica una generación de calor por el sistema aún en las primeras etapas de la reacción, esto aunado a la simplicidad operatoria, rapidez y alto grado de sensibilidad, nos permitirán el conocimiento de la primera etapa de oxidación, donde no ocurre volatilización de la muestra, la cual esta ligada al deterioro inicial de las propiedades físicas de la muestra. Estas son las razones por lo que se seleccionó la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

II.- GENERALIDADES.

A partir de los primeros trabajos realizados por Le Chatelier¹ hasta la década de los 50, numerosos investigadores han efectuado contribuciones significativas al desarrollo del campo de la calorimetría, sin embargo, no fue sino hasta 1952 cuando Stones² diseñó el primer analizador térmico diferencial (DTA). A partir de entonces y con el avance de la electrónica, se inició la fabricación de los modelos calorimétricos con ma yores grados de sofisticación, lo cual se derivó en un -- incremento en los niveles de sensibilidad y simplicidad en las técnicas operatorias.

En el campo de los polímeros, la calorimetría se ha convertido en uno de los métodos instrumentales mas empleados en la investigación, debido fundamentalmente a la extensa variedad de fenómenos que acompañan al comportamiento térmico de estos materiales de peso mo lecular elevado. En 1963 aparece el primer calorímetro -- diferencial de barrido (DSC), desarrollado con especial -- orientación a la aplicación en materiales poliméricos. A partir de entonces el investigador en este campo, ha tenido acceso a técnicas calorimétricas mas sofisticadas, que le han permitido abordar el estudio de numerosos problemas de comportamiento térmico y su relación con las características estructurales de los polímeros.

En los últimos 15 años ambas técnicas --

(DTA y DSC) han sido profusamente empleadas, existiendo a la fecha excelentes recopilaciones bibliográficas³⁻⁷ de los trabajos de investigación que han aparecido en la literatura científica especializada.

Los fenómenos asociados respecto a la variación (incremento o decremento) de la temperatura en un polímero, pueden ser de naturaleza física o bien generados por transformaciones químicas, como ejemplo tenemos: polimerizaciones, reacciones de curado, termo-oxidaciones, descomposiciones térmicas, etc. (tabla 1). En todos estos casos la calorimetría diferencial puede jugar un papel importante en su estudio, al permitir, la medición del calor generado o absorbido de una manera continua y cuantitativa. Con el conocimiento de lo anterior se puede profundizar en el estudio del fenómeno tanto en lo referente a su termodinámica como a las características cinéticas de dicha transformación.

En lo particular, las modificaciones químicas han sido poco estudiadas, sobre todo tratándose de elastómeros tanto naturales como sintéticos. En el estudio que aquí se presenta, se ha aplicado la calorimetría diferencial de barrido a la reacción de termo-oxidación de diferentes hules naturales, los resultados obtenidos se han calculado conforme a diferentes modelos matemáticos.

T A B L A 1

ORIGEN FISICOQUIMICO DE DTA Y DSC

CAMBIO ENTALPICO

FENOMENO ENDOTERMICO EXOTERMICO

	Transición cristalina	X	
	Fusión	X	
	Adsorción		X
FISICOS	Desorción	X	
	Absorción	X	
	Transición vítrea	Cambio en la línea base	
	Transición de cristales líquidos	X	
	Absorción química		X
	Descomposición térmica	X	
	Degradación oxidativa		X
	Oxidación en atmósfera gaseosa		X
QUIMICOS	Reacciones al estado sólido	X	X
	Combustión		X
	Polimerizaciones		X
	Reacciones de curado		X
	Reacciones catalíticas		X

Dada la naturaleza de este trabajo es conveniente mencionar los aspectos mas importantes tanto de las técnicas calorimétricas, como de los mecanismos de termo-oxidación presentes en los hules naturales. La discusión en los siguientes párrafos se ha organizado incluyendo los diferentes modelos matemáticos que se han desarrollado para el análisis de las curvas características, y la evaluación de los parámetros cinéticos tales como: constantes de velocidad (k), energías de activación (E) y órdenes de reacción (n).

II.1.- TECNICAS CALORIMETRICAS.

Las técnicas mas comunmente empleadas en la actualidad, para el estudio del comportamiento térmico de materiales poliméricos, son las conocidas como análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). El funcionamiento de ambas técnicas en términos generales se explica en los párrafos siguientes.

II.1.a.- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL.

Esta técnica consiste en la introducción de una cantidad constante de calor (q) y en la medición en los cambios que ocurren en la temperatura de la muestra (T_m), comparada con la temperatura de un material usado como referencia (T_r), el cual es inerte desde el punto de vista térmico dentro del intervalo de trabajo.

La experimentación se puede llevar a cabo de dos maneras:

Método isotérmico.- Consiste en suministrar al sistema una cantidad de calor necesaria para mantener las condiciones isotérmicas, obteniéndose resultados de la variación de la temperatura respecto al tiempo.

Método dinámico.- ,Consiste en suministrar al sistema una cantidad de calor necesaria para mantener un incremento de temperatura constante, obteniéndose resultados del comportamiento de la variación de la temperatura entre la muestra y la referencia respecto de la temperatura total del sistema.

Ambos métodos presentan ventajas y desventajas dependiendo del sistema a estudiar: el método dinámico tiene la desventaja de que como es un incremento constante de temperatura, generalmente existe una variación de las temperaturas de la muestra y referencia respecto a la del sistema total. Esto es debido principalmente a diferencias en las capacidades caloríficas, no permitiendo el establecimiento de un equilibrio térmico absoluto, este fenómeno no se manifiesta en el método isotérmico. Por otro lado el método dinámico tiene la ventaja sobre el método isotérmico de que en el primero se barren todas las temperaturas a las cuales el fenómeno se realiza, de una manera continua, mientras que en el segundo método se necesitaría efectuar un número muy grande de

experimentos para lograr lo anterior. Por esto, siempre - existen zonas de temperatura donde el fenómeno no es conocido.

Esquemáticamente en la figura 1, se presentan los elementos mas importantes de un analizador térmico diferencial (DTA). La referencia y la muestra se encuentran en el interior de un horno térmicamente aislado, donde (T_r) y (T_m) representan sus temperaturas respectivas; el calor es suministrado por medio de resistencias, siendo el voltaje que las alimenta regulable y la medición - de la temperatura se lleva a cabo de manera diferencial por medio de un sistema de termopares, existiendo además un tercer termopar para la medición de la temperatura -- del sistema en su totalidad.

II.1.b.- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

A diferencia del analizador térmico diferencial, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) mantiene la misma temperatura tanto en la referencia como - en la muestra proporcionando a cualquiera de estos sistemas, la cantidad necesaria de calor para mantener las condiciones isotérmicas entre ellos. Los resultados representan la cantidad de calor suministrada, ya sea a la referencia (proceso exotérmico) o a la muestra (proceso endotérmico), respecto del tiempo si se trata del método isotérmico o de la temperatura si se emplea el método dinámico.

En la figura 2 se muestran los elementos del calorímetro diferencial de barrido: los compartimientos de la referencia y de la muestra se encuentran dentro de un horno térmicamente aislado, los termopares registran de inmediato la diferencia de temperatura y por medio de un amplificador de potencia se proporciona el voltaje a las resistencias individuales con el objeto de mantener la temperatura de la muestra igual a la temperatura de la referencia o sea $T_r = T_m$.

II.1.c.- VENTAJAS.

La calorimetría diferencial de barrido presenta indudables ventajas sobre el análisis térmico diferencial principalmente por su mayor grado de sensibilidad y por proporcionar de una manera mas directa el valor de la entalpía característica de una transformación.

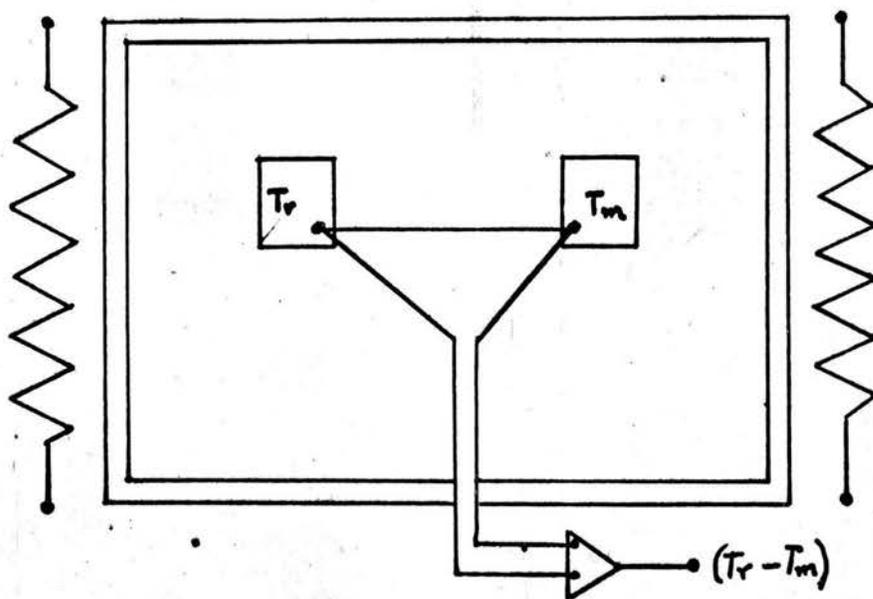


FIGURA 1

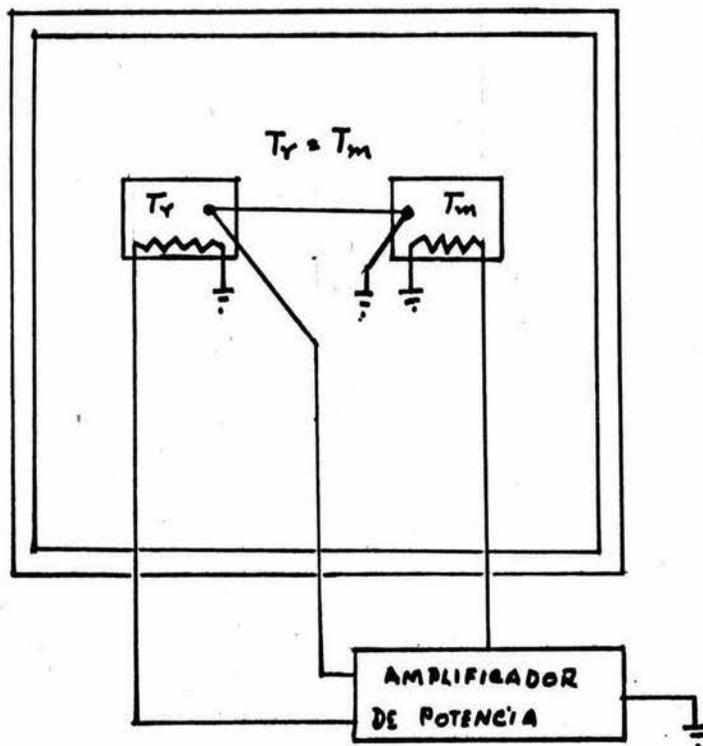


Figura 2

En el caso concreto de elastómeros (sintéticos o naturales) existen diferentes fenómenos tanto físicos como químicos susceptibles de estudiarse por calorimetría diferencial de barrido, Maurer⁴ los resume en:

T A B L A 2

FENOMENO	CAMBIO ENTALPICO	
	ENDOTERMICO	EXOTERMICO
FISICOS	Fusión	X
	Cristalización	X
	Volatilización de componentes de bajo peso molecular	X
	Determinación de la temperatura de transición vítrea	Cambio en la línea base
	Reacciones de curado	X
QUIMICOS	Reacciones de degradación oxidativa	X
	Degradación térmica	X

Esquemáticamente estos fenómenos pueden -
apreciarse en la figura 3, donde las zonas A,B,C,D,E, se
refieren a: Transición vítrea, cristalización, fusión, -
oxidación y descomposición respectivamente, que son los 5
fenómenos principales de toda la familia de elastómeros.

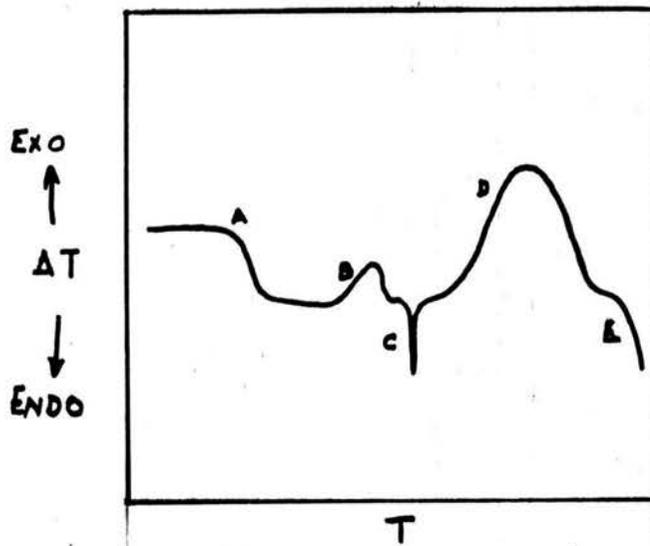


Figura 3

Los casos de degradación térmica y oxidativa de un polímero, pueden apreciarse en la figura 4, en la cual se presenta el caso⁷ de un elastómero sintético del tipo estireno-butadieno (S-1006) el cual fue sometido a calentamientos en atmósferas de oxígeno y nitrógeno.

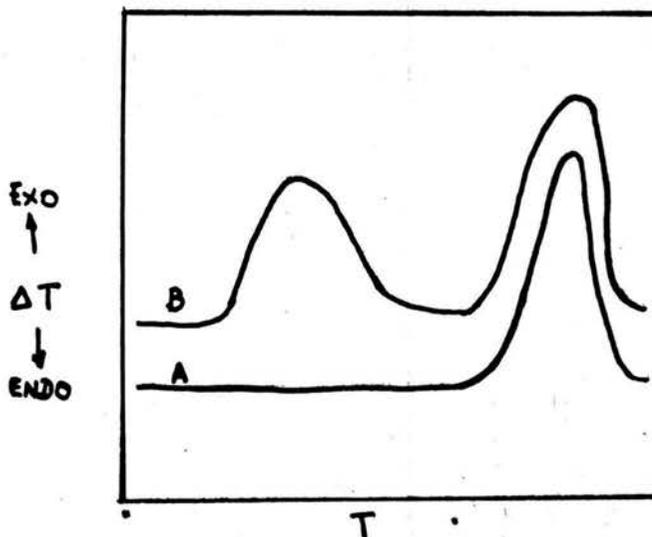


Figura 4

(A) nitrógeno

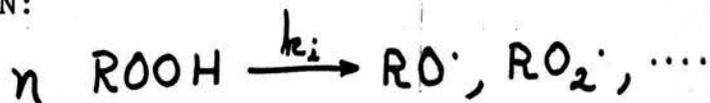
(B) oxígeno

II.2.- DEGRADACION DE HULES NATURALES.

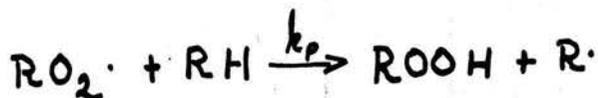
La degradación térmica (atmósfera de N_2) del hule natural proveniente del Hevea Brasiliensis ha sido estudiado por diversos autores⁸⁻⁹, los cuales han encontrado que en el intervalo de 287-400°C se produce 3.9% de isopreno, además 13.2% de dipenteno y pequeñas cantidades de p-menteno¹⁰. En el intervalo de 400-800°C el producto principal es el di-penteno¹¹ alcanzando su máxima velocidad de producción a 450°C. Además, entre 675-800°C se obtienen grandes cantidades de isopreno (56% a 17 mm de Hg).

Respecto a la degradación termo-oxidativa (atmósfera de O_2) de elastómeros, denominada comúnmente como envejecimiento acelerado, varios investigadores¹²⁻¹⁵ han estudiado la auto-oxidación en moléculas pequeñas del tipo olefínico, postulando las siguientes etapas:

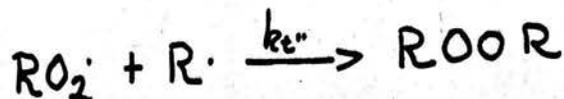
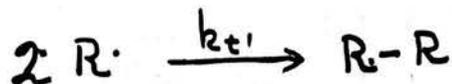
INICIACION:



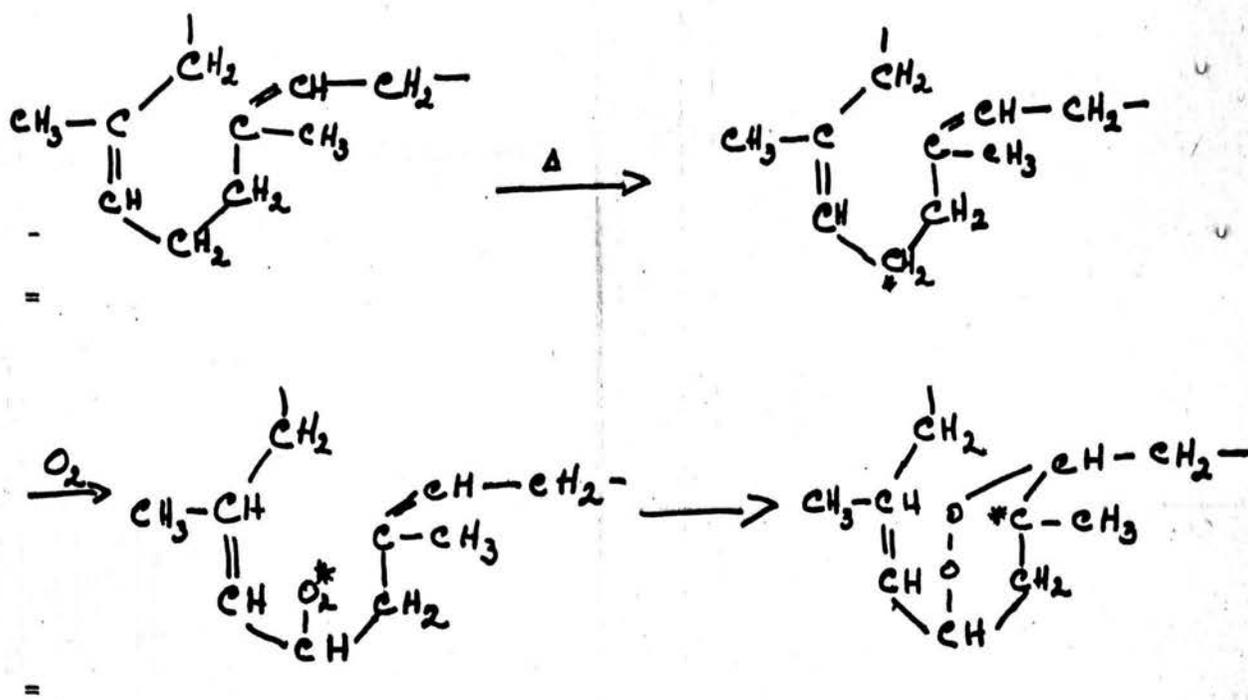
PROPAGACION:



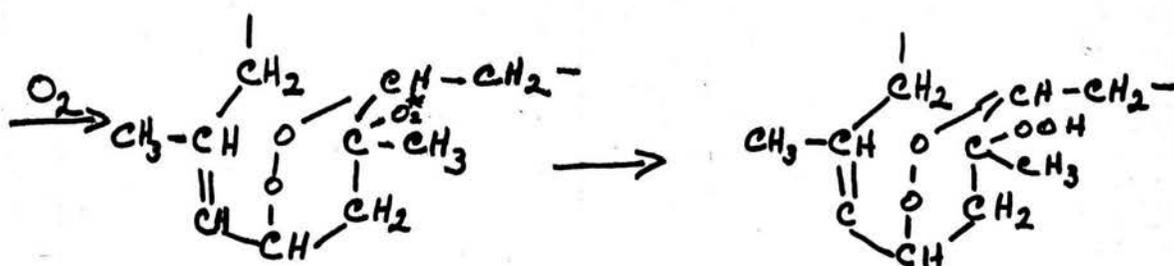
TERMINACION:



Por otra parte experimentos usando escualeno, la cual es una sustancia que consta de 6 moléculas de isopreno, Bolland y Hughes¹⁶ han postulado que la oxidación del cis-poliisopreno (hule natural) probablemente involucra la formación de dos tipos de peróxidos:

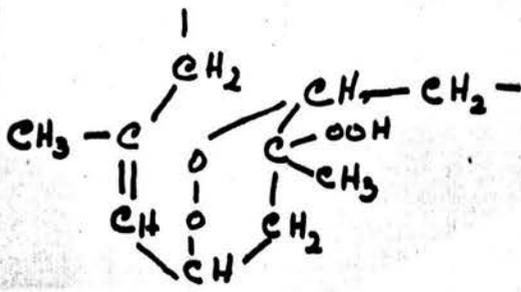


radical peróxido intramolecular

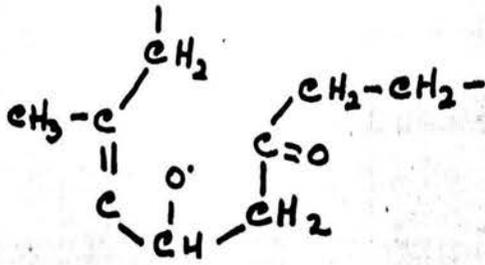
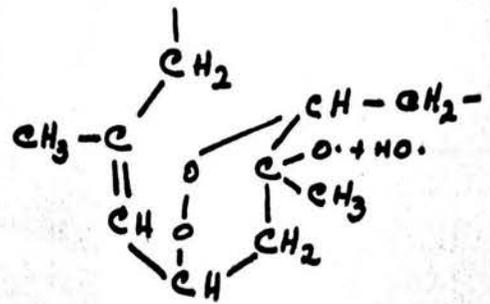


formación del diperoxido y un nuevo radical

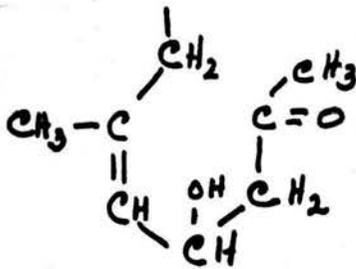
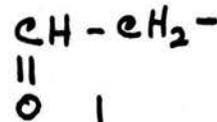
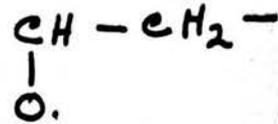
Por otra parte Bevilacqua¹⁷ partiendo del último compuesto, propone el siguiente mecanismo que justifica los productos de oxidación reportados¹⁸.



(a)

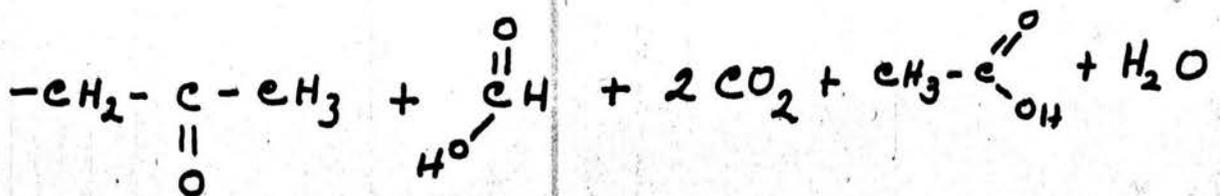


+



(b)

los siguientes pasos de oxidación del compuesto (b) son especulativos, pero los productos finales son:



El fenómeno de la termo-oxidación ha sido evaluado de diversas maneras dentro de las cuales, cuatro son las mas generalmente empleadas:

A.- Mediciones de la cantidad de oxígeno absorbido.

Baxter¹⁹ desarrolló un método mediante el cual pueden medirse simultáneamente la cantidad de oxígeno absorbido y las propiedades físicas. El método consiste en someter una película del hule al contacto con el oxígeno, la medición de la cantidad absorbida se obtiene, por decrementos en la presión del sistema, la cual al disminuir se restaura mediante un generador de gases, que a su vez desplaza una columna de mercurio de donde se calcula el volumen absorbido. Las propiedades físicas se miden una vez que la muestra ha absorbido una cierta cantidad de oxígeno. Se incrementa la presión de un lado de la membrana, generándose una concavidad de cuyo desplazamiento se pueden deducir valores de esfuerzo contra deformación a diferentes cantidades de oxígeno absorbido.

B.- Métodos espectroscópicos.

Field²⁰ desarrolló técnicas combinadas de absorción de oxígeno y la aparición de bandas características en el espectro de infrarrojo, llegando a la conclusión de que existe un porcentaje (5-7%) de absorción durante el cual no aparece ninguna señal en el espectro de infrarrojo. En base a estos datos, Kello²¹ inició estudios cuantitativos de la oxidación de hules naturales, optimi-

zando concentraciones de oxígeno, espesores de película - temperatura de degradación. Esto para obtener el mayor --- grado de reproducibilidad y de este modo poder obtener - los parámetros cinéticos de la termo-oxidación.

C.- Decremento en el peso molecular.

Esta propiedad puede obserbarse por tres técnicas diferentes como son: viscosimetría, osmometría y cromatografía por permeación en gel. En este tipo de técnicas las muestras se someten a diferentes períodos de - degradación y posteriormente se determinan los pesos moleculares. El inconveniente es que conforme avanza el gra do de oxidación se obtienen cada vez mayores cantidades de material insoluble por la formación de gel a través - de enlaces etéreos.

D.- Decremento en las propiedades físicas.

Generalmente se emplea el método ASTM-D865 -54T que consiste en un envejecimeinto en estufa mediante una corriente de aire u oxígeno sobre las muestras (pro betas) durante diferentes períodos de tiempo. A estas mu estras se determinan sus propiedades físicas como: tensión. elongación, dureza, etc. antes y despues de envejecidas y - se obserba el decremento de las propiedades originales.

II.3.- CALCULO DE PARAMETROS CINETICOS.

Un caso típico de curva obtenida por vía calorimétrica (DSC o DTA) es la presentada en la figura 5:

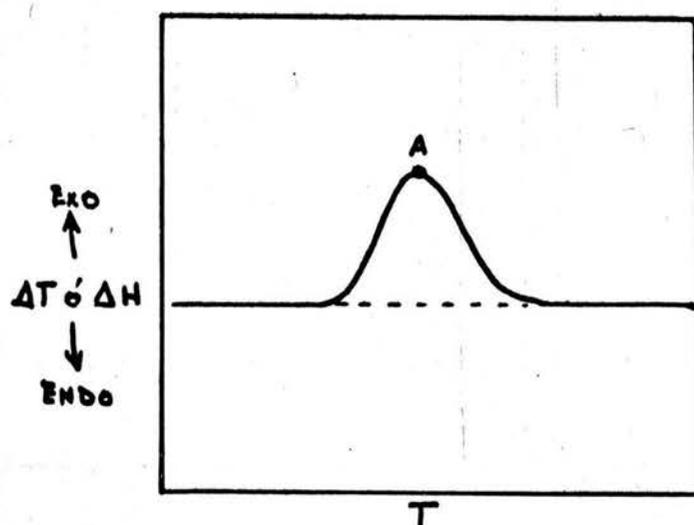


Figura 5

La ordenada puede ser T cuando se emplea DTA o $q = H$ cuando se emplea DSC. Partiendo de esta premisa, se han desarrollado dos diferentes métodos para el análisis de las curvas desde el punto de vista cinético:

1.-Evolución de calor.

Donde el grado de conversión de la muestra se integra a través del intervalo de temperatura estudiado, calculándose una constante de velocidad de reacción, la cual trazada contra el inverso de la temperatura ($1/T$) - permite determinar la energía de activación del cálculo de la pendiente y la extrapolación a las ordenadas nos dará el valor del factor de coalición.

2.- Máxima velocidad de conversión.

Consiste en la determinación de la temperatura a la cual se obtiene la máxima velocidad de conversión de la reacción (punto C en la figura 5) y su dependencia con la velocidad de calentamiento con que se efectúa el experimento.

Ambos métodos han sido revisados por varios investigadores y objetados en diferentes aspectos, los cuales se discutirán posteriormente.

II.3.a.- METODO DE EVOLUCION DE CALOR.

Fue derivado inicialmente por Borchardt y Daniels²² en 1957 para reacciones en estado líquido empleando DTA, posteriormente Uricheck²³ lo extrapoló para reacciones al estado sólido empleando DSC. Discutiremos aquí únicamente la derivación para DSC por ser la técnica empleada en este trabajo. De los termogramas obtenidos por DSC se pueden apreciar que utilizando una velocidad de calentamiento uniforme el desplazamiento en las ordenadas corresponde a la variación de la cantidad de calor respecto del tiempo (dH/dt), "A" es el área total bajo la curva y "a" es el área parcial para una temperatura dada inferior a la final.

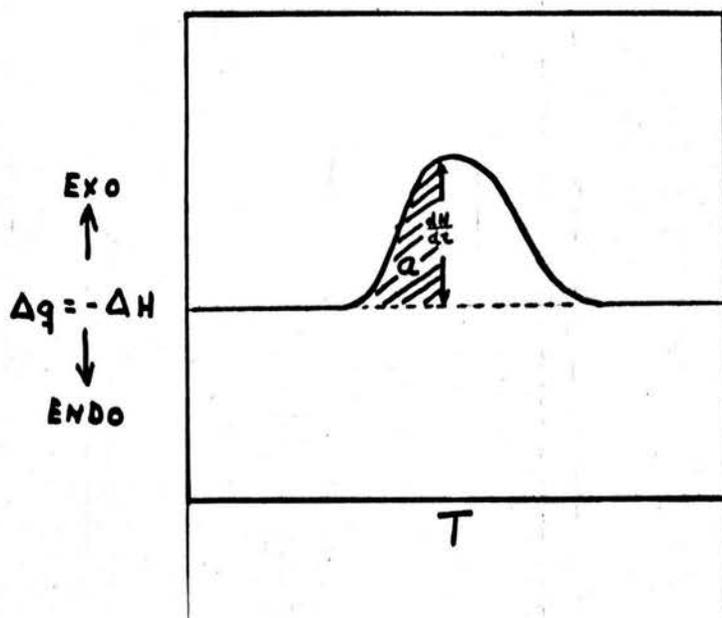


Figura 6

Partiendo de esto podemos deducir la ecuación general que regirá el fenómeno:

$$\Delta H_{\text{rot}} = K A \quad (1)$$

obtendremos:

$$\Delta H_{\text{rot}} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dH}{dt} \frac{dz}{dT} dT = A \quad (2)$$

tomando en cuenta que el área "A" es una función de la masa reaccionante inicial (M_0) tenemos:

$$\frac{\Delta H_{\text{rot}}}{M_0} = \frac{A}{M_0} \quad (3)$$

Ahora bien, la energía absorbida o desprendida es directamente proporcional a la masa reaccionante inicial, la ecuación (3) nos queda:

(4)

$$-\frac{dH}{dt} = \frac{A}{M_0} \frac{dm}{dt} \quad (4)$$

y la variación de la masa inicial respecto al tiempo es:

$$m = M_0 - \int_0^t \frac{dm}{dt} dt \quad (5)$$

sustituyendo (dm/dt) de (4) en (5) nos queda:

$$m = M_0 - \int_0^T \frac{M_0}{A} \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} dT \quad (6)$$

o

$$m = M_0 - \frac{M_0}{A} \int_0^t \frac{dH}{dt} dt$$

como M_0/A es una constante tenemos:

$$m = M_0 - \frac{M_0}{A} \int_0^T \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} dT \quad (7)$$

también de la ecuación (2) tenemos:

$$\int_0^T \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} dT = A \Rightarrow \int_0^T \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} dT = a$$

o sea si la integral de la variación del calor desde la temperatura inicial a la final es el área total "A" bajo la curva, la misma integral desde la temperatura inicial a cualquier temperatura inferior a la final será "a", por lo tanto la ecuación (7) nos queda:

$$m = M_0 - M_0 \left(\frac{a}{A} \right) = \frac{M_0(a-A)}{A} \quad (8)$$

ahora si tomamos la ecuación mas común, para la evaluación del comportamiento de una reacción química:

$$- \frac{dm}{dx} = k m^x \quad (9)$$

de la ecuación (4) nosotros obtenemos:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{M_0}{A} \frac{dH}{dt} \quad (10)$$

sustituyendo (10) y (8) en (9) la ecuación cinética nos queda:

$$\frac{M_0}{A} \frac{dH}{dt} = k \left[M_0 \left(1 - \frac{a}{A} \right) \right]^n \quad (11)$$

utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$k = Z e^{-\frac{E}{RT}} \quad (12)$$

sustituyendo (12) en (11) y tomando logaritmos:

$$\ln \left[\left(\frac{M_0}{A} \right) \frac{dH}{dt} \right] = -\frac{E}{RT} + n \ln \left[\frac{M_0}{A} (A-a) \right] \quad (13)$$

rearrreglando:

$$\frac{\ln \left[\left(\frac{M_0}{A} \right) \frac{dH}{dt} \right]}{\ln \left[\frac{M_0}{A} (A-a) \right]} = n - \frac{E}{R} \frac{\frac{1}{T}}{\ln \left[\frac{M_0}{A} (A-a) \right]} \quad (14)$$

y rearrreglando la ecuación (11):

$$\frac{M_0}{A} \frac{dH}{dt} = k \left[\frac{M_0}{A} (A-a) \right]^n = k \left(\frac{M_0}{A} \right)^n (A-a)^n$$

$$\therefore k_2 = \frac{\left(\frac{A}{M_0} \right) \frac{dH}{dt}}{(A-a)^n} \quad (15)$$

la ecuación (15) es la forma mas usual de emplear el método de Borchardt y Daniels.

Es posible calcular valores de la constante de velocidad (k) para diferentes temperaturas. Una vez hecho esto se utiliza la ecuación de Arrhenius obteniéndose:

$$\frac{\ln k}{\frac{1}{T}} = - \frac{E}{R} + \ln Z \quad (16)$$

para emplear la ecuación (15) debe suponerse un orden de reacción, con el se calculan los valores de (k) para intervalos de temperaturas, se traza entonces $\ln k$ vs $1/T$ y con el valor de "n" que se obtenga la mejor correlación a una línea recta, se calcula de su pendiente la energía de activación (E_a) correspondiente; la extrapolación a las ordenadas corresponde al valor del coeficiente de colisión efectiva (Z).

Ventajas y objeciones.

El método descrito fue derivado primordialmente para reacciones al estado líquido cuyas condiciones experimentales y teóricas son:

- a) Los coeficientes de capacidad calorífica del material de referencia y de la muestra deben ser iguales.
- b) No debe existir gradiente de temperatura dentro de la muestra, esto se presenta frecuentemente en reacciones al estado sólido.

c) En el intervalo de temperaturas de estudio la reacción que se estudie debe ser simple (única).

d) No debe existir volatilización de la muestra.

De no tomarse en consideración los aspectos anteriores se obtendrán valores incorrectos de la energía de activación como lo muestra la siguiente tabla²⁴:

Tabla 3

	Ea (kcal/mol)	
	<u>Evolución de calor</u>	<u>Otros métodos</u>
Nitrocelulosa	50-70	41
Peróxido de dicumilo	25	35
Torak (pesticida)	45	27

El método desarrollado por Borchardt y Daniels se cumple bastante bien en reacciones al estado líquido ya que estas reúnen los requisitos experimentales antes enumerados. Excepción hecha de la posibilidad de reacciones simultáneas. En el caso concreto de polímeros, este método funciona en la descomposición térmica en atmósfera inerte como lo ha reportado Kin Von Van²⁵.

Existen otras objeciones teóricas para este método: si partimos de la ecuación (9), esta presupone un orden de reacción, el cual empieza a perder significado en reacciones al estado sólido o en sistemas altamente

viscosos, y como lo resume Mackenzie⁷: "En una reacción al estado sólido, los conceptos de concentración y orden de una reacción no tienen significancia; ... una constante de velocidad no puede ser definida en la manera como se hace para gases y soluciones".

En la ecuación (9) o su equivalente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (17)$$

en donde α es la fracción que ha reaccionado en un tiempo dado, el orden de reacción (n) solo ha sido justificado - para cuatro casos a saber: $n = 0, 0.5, 0.67$ y 1 . Las ecuaciones integradas con los valores anteriores son:

$$n=0 \Rightarrow \alpha = kt \quad (18)$$

$$n=0.5 \Rightarrow 1 - (1-\alpha)^{1/2} = kt \quad (19)$$

$$n=0.67 \Rightarrow 1 - (1-\alpha)^{1/3} = kt \quad (20)$$

$$n=1.0 \Rightarrow -\ln(1-\alpha) = kt \quad (21)$$

su aplicación a calorimetría pueden obtenerse de la manera siguiente:

tomemos el caso de la ecuación (18):

$$\alpha = 0 \Rightarrow \alpha = kt$$

sabemos que:

$$\alpha = \frac{a}{A} = 1 - \frac{m}{M_0} = \frac{M_0 - m}{M_0} \quad (22)$$

sustituyendo (22) en (18) y tomando la derivada respecto del tiempo nos queda:

$$\frac{d(1 - \frac{m}{M_0})}{dt} = \frac{d(kt)}{dt} = -\frac{1}{M_0} \frac{dm}{dt} = k \quad (23)$$

sustituyendo la ecuación (10) en (23) tenemos:

$$-\frac{1}{M_0} \frac{dm}{dt} = k = \frac{M_0 \frac{dH}{dt}}{M_0 A} = \frac{\frac{dH}{dt}}{A} \quad (24)$$

efectuando un procedimiento similar las ecuaciones (19-21) nos quedan como:

$$\text{ec. (19)} \quad k = \frac{\frac{dH}{dt}}{2A \left(1 - \frac{a}{A}\right)^{1/2}} \quad (25)$$

$$\text{ec. (20)} \quad k = \frac{\frac{dH}{dt}}{3A \left(1 - \frac{a}{A}\right)^{1/3}} \quad (26)$$

$$\text{ec. (21)} \quad k = \frac{\frac{dH}{dt}}{A - a} \quad (27)$$

estas ecuaciones tienen cada una diferente aplicación: la ecuación (24) es útil en los fenómenos de fusión; las ecuaciones (25) y (26) en reacciones efectuadas en la interfase para dos y tres dimensiones respectivamente y la

ecuación (27) a los fenómenos de nucleación al azar.

Las ecuaciones descritas anteriormente, implican una constancia en el orden de reacción; este comportamiento puede ser descrito empleando la ecuación (14) y graficando:

$$\frac{\ln \left[\left(\frac{M_0}{A} \right) \frac{dH}{dt} \right]}{\ln \left[\frac{M_0}{A} (A-a) \right]} \neq \frac{\frac{1}{T}}{\ln \left[\frac{M_0}{A} (A-a) \right]}$$

lo cual debe darnos una línea recta cuya pendiente será $\frac{\Delta F}{R}$ y la extrapolación a las ordenadas el orden de reacción.

Reacciones al estado sólido (heterogéneas), algunas presentan la particularidad de que la variable que controla su cinética es la difusión. Esto puede ser detectado al utilizar la ecuación (14) en el análisis de los datos experimentales; la desviación de la linealidad y la variación de la pendiente desde cero hasta infinito, será un indicador de que la reacción esta siendo gobernada principalmente por difusión. Para estos casos se han desarrollado ecuaciones en la que se introduce la variable difusión como dominante, llevándose a cabo su integración y transformación para su aplicación en calorimetría:

$$\alpha^2 = kt \Rightarrow k = \frac{2A \frac{dH}{dt}}{A^2} \quad (28)$$

$$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt \Rightarrow k = \frac{\frac{dH}{dt} \left[-\ln\left(1-\frac{\alpha}{A}\right) \right]}{A} \quad (29)$$

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt \Rightarrow k = \frac{2 \frac{dH}{dt}}{3A} \left[\frac{1 - (1 - \frac{\alpha}{A})^{1/3}}{(1 - \frac{\alpha}{A})^{1/3}} \right] \quad (30)$$

$$\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \Rightarrow k = \frac{2 \frac{dH}{dt} \left[\frac{1}{(1 - \frac{\alpha}{A})} - 1 \right]}{3A} \quad (31)$$

$$\left[-\ln(1 - \alpha)\right]^{1/2} = kt \Rightarrow k = \frac{\frac{dH}{dt}}{2(A - \alpha) \left[-\ln\left(1 - \frac{\alpha}{A}\right)\right]^{1/2}} \quad (32)$$

$$\left[-\ln(1 - \alpha)\right]^{1/3} = kt \Rightarrow k = \frac{\frac{dH}{dt}}{3(A - \alpha) \left[-\ln\left(1 - \frac{\alpha}{A}\right)\right]^{1/3}} \quad (33)$$

La ecuación (28) es usada en procesos controlados por difusión en una sola dimensión, particularmente en la oxidación de metales; la ecuación (29) se desarrolló para un sistema donde la difusión se efectúa en dos dimensiones (simetría cilíndrica); Jander²⁶ derivó la ecuación (30) para difusión tridimensional (simetría esférica) aplicable a la deshidratación de algunas sales alcalinas y alcalinotérreas; la ecuación (31) desarrollada por Ginstling y Brounshtein²⁷ es también para reacciones donde controla la difusión en tres dimensiones (simetría esférica) y las ecuaciones (32-33) desarrolladas por Avrami son aplicables para nucleación al azar.

Todas las ecuaciones anteriores presuponen el conocimiento de los valores de la conversión res-

pecto del tiempo o de la temperatura, lo cual implica la ausencia de reacciones simultáneas, además de que dichas reacciones, provocan hombros posteriores o anteriores de la exoterma principal.

II.3.b.- METODO DE LA VELOCIDAD MAXIMA DE CONVERSION.

Este segundo método desarrollado por Kissinger²⁸ y posteriormente modificado por Ozawa²⁹, consiste en trabajar con la temperatura a la cual se desarrolla el máximo de la velocidad de conversión. Partiendo de la ecuación fundamental:

$$\frac{d\alpha}{dc} = f(\alpha, t) \quad ; \quad \alpha = f(c)$$

la ecuación anterior puede tomar la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1-\alpha)^n \quad (34)$$

haciendo el cambio de variable:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (35)$$

donde dT/dt es la variación de la temperatura respecto del tiempo. Si en la técnica empleada, se trabaja a una velocidad de calentamiento constante $dT/dt = \beta$, la ecuación (34) nos queda:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (36)$$

usando la ecuación (12) en (36):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} (1-\alpha)^n \quad (37)$$

la determinación del punto máximo o mínimo de una curva se puede obtener matemáticamente tomando la primera derivada de la función e igualando a cero. Para nuestro caso si tomamos $n=1$ o sea una reacción de primer orden la ecuación (37) toma la forma:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0 = \frac{d \left[\frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \right]}{dT} \quad (38)$$

efectuando operaciones:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0 = \frac{AE}{RT_{MAX}^2 \beta} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} \frac{d\alpha}{dT} - \frac{\alpha AE}{R(\beta T_{MAX}^2)} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} \quad (39)$$

sustituyendo (37) en (39):

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0 = \frac{AE}{R(\beta T_{MAX}^2)} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} (1-\alpha_{MAX}) - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} \left[\frac{A}{\beta} (1-\alpha) e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} \right] \quad (40)$$

rearrreglando y simplificando:

$$\frac{AE}{R(\beta T_{MAX}^2)} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} (1-\alpha_{MAX}) = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} \left[\frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} (1-\alpha_{MAX}) \right]$$

$$\frac{E\beta}{RT_{MAX}^2} = A e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} \quad (41)$$

tomando logaritmos y derivando respecto de $1/T$ tenemos:

$$\ln \frac{E}{R} + \ln \frac{\beta}{T_{MAX}^2} = \ln A - \frac{E}{RT_{MAX}}$$

$$\frac{d \left[\ln \frac{E}{R} + \ln \frac{\beta}{T_{MAX}^2} \right]}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{d \left[\ln A - \frac{E}{RT_{MAX}} \right]}{d \left(\frac{1}{T} \right)}$$

$$\frac{d \left[\ln \frac{\beta}{T_{MAX}^2} \right]}{d \left[\frac{1}{T_{MAX}} \right]} = - \frac{E}{R} \quad (42)$$

generalizando para cualquier orden "n" la ecuación (37) nos queda:

$$\frac{d^2 \alpha}{dT^2} = 0 = \frac{d \left[\frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \right]}{dT} \quad (43)$$

siguiendo un procedimiento similar para la obtención de la ecuación (41), la ecuación (43) nos queda:

$$\frac{E}{RT_{MAX}^2} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} n (1-\alpha_{MAX})^{n-1} \quad (44)$$

de (41)
$$\beta = \frac{A R T_{MAX}^2}{E} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}}$$

de (44)
$$\beta = \frac{A R T_{MAX}^2}{E} e^{-\frac{E}{RT_{MAX}}} n (1-\alpha_{MAX})^{n-1}$$

como la velocidad de calentamiento es independiente de la reacción se concluye que:

$$n(1-\alpha_{MAX})^{n-1} = 1 \quad (45)$$

y por lo tanto la ecuación (41) es independiente del orden de la reacción. De tal manera que, una gráfica de $\Delta\left(\frac{1}{T_{MAX}}\right) \neq \Delta\left[\ln\frac{\beta}{T_{MAX}^2}\right]$ debe dar una línea recta de --- cuya pendiente podemos conocer el valor de la energía de activación.

Reed³⁰ y Melling³¹ han hecho algunas objeciones a este método; el primero de estos autores al estudiar la descomposición del cloruro de bencendiazonio obtuvo una variación del 42% en el valor de la energía de activación. Sin embargo, autores como Akita y Kase³² concluyen que empleando las condiciones experimentales apropiadas el método funciona bastante bien.

El modelo desarrollado por Kissinger ha sido modificado y ampliado no solo a reacciones al estado sólido sino a cualquier fase. Flynn y Wall³⁴, Ozawa²⁹ han modificado y ampliado este modelo a reacciones a cualquier fase. Ozawa derivó un método bastante completo con ecuaciones sencillas en lo que respecta al manejo de los datos experimentales. Los resultados obtenidos empleando las relaciones de Ozawa, concuerdan bastante bien con los reportados en la literatura. El procedimiento es similar al de Kissinger solamente que Ozawa utiliza la aproximación de Doyle³³:

$$\int \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{AE}{\beta R} p\left[\frac{E}{RT}\right] \quad (46)$$

donde:

$$p(y) = \int \frac{e^{-y}}{y} dy \quad (47)$$

tomando la serie representativa de (47) y suponiendo $y > 15$ tenemos que:

$$\log p(y) = -2.315 - 0.4567 y$$

llegando a la ecuación:

$$\log \beta \approx 0.4567 \frac{E}{RT_{MAX}} \quad (48)$$

tal que al trazar $\log \beta$ vs $\frac{1}{T_{MAX}}$ se obtiene una recta de cuya pendiente se calcula ΔE_a .

III.- PARTE EXPERIMENTAL.

La experimentación en calorimetría tiene varios aspectos de consideración y sobre todo cuando el fenómeno a estudiar se efectúa al estado sólido.

a) En primer lugar la cantidad de masa empleada debe ser optimizada tanto en el aspecto de eliminar lo mas posible el establecimiento de gradientes de temperatura en la muestra y de la sensibilidad del aparato ya que, a sensibilidades muy elevadas el ruido del aparato puede dañar o deformar la señal resultante de la transformación.

b) La densidad de la muestra debe ser lo mas uniforme posible, de lo contrario, habrá diferencias en la transmisión de calor que originarán desequilibrio de temperaturas en la muestra y la reacción no será uniforme, provocando deformaciones en la constante general de velocidad de la reacción.

c) La atmósfera empleada generalmente requiere un cierto flujo, principalmente para evitar el depósito de impurezas sobre la celda calorimétrica y por otro lado, de esta manera se mantiene al sistema a presión constante. Este flujo de gas origina desequilibrios térmicos cuando se emplean bajas velocidades ya que existe un tiempo razonable para que exista calentamiento de gas; a flujos elevados el tiempo de residencia es bastante corto y no existe transferencia de calor apreciable del horno al gas.

La optimización de estos tres parámetros debe ser parte primordial de la experimentación juntamente

con la adopción de técnicas purificadoras de las muestras.

III.1.- Preparación de las muestras.

Materiales

Hule de guayule.- El guayule provino de la región de Atenco, municipio de Saltillo; el arbusto se defolió manualmente, se molió en molino de martillos con criba de 1/2" se desresinó exhaustivamente con agitación en acetona. Se extrajo con hexano, se centrifugó y coaguló en acetona. Los grumos de hule fueron secados en estufa de vacío a temperatura ambiente por espacio de 48 horas. Con el hule seco se preparó una solución al 1% en peso en tetrahidrofurano (grado reactivo), la solución se mantuvo a cero grados centígrados guardada para su posterior uso.

Hule de Hevea.- Se emplearon dos tipos comerciales de hule de Hevea: hoja ahumada y crepé pálido. Se disolvieron en benceno, de las soluciones obtenidas se coagularon en acetona. El procedimiento se repitió cinco veces con el objeto de eliminar los antioxidantes e impurezas presentes; la presencia de antioxidantes remanentes se observó efectuando un termograma después de cada reprecipitación y se determinaba la temperatura de iniciación de la exoterma, esta temperatura se mantuvo constante a partir de la cuarta reprecipitación. El precipitado de la quinta solución se secó en estufa de vacío a temperatura ambiente por espacio de 48 horas y posteriormente se prepararon soluciones al 1% en peso en THF, conservándose a cero grados centígrados para su posterior uso sin que sufriera de

gradación.

Especímenes.- El estudio calorimétrico de materiales sólidos esta sujeto a factores tales como: masa de la muestra, geometría, atmosfera, densidad, homogeneidad, etc. Durante el transcurso de estos experimentos se estudiaron diferentes alternativas en cuanto a la preparación de la muestra, encontrándose muchas veces variaciones inherentes a la falta de uniformidad en el espécimen, lo cual, invariablemente se reflejaba en una falta de reproducibilidad. Mencionaremos dos casos que en cierta medida son extremos y con los cuales se efectuó este trabajo.:

En el primer caso se emplearon masas del orden de 15 mg y la reproducibilidad solamente se pudo obtener con las siguientes condiciones: la masa de 15mg se obtuvo por evaporación de una determinada cantidad de las soluciones antes mencionadas, esta masa se prensaba entre dos láminas de acero hasta una presión de dos toneladas por centímetro cuadrado en una prensa Carver modelo C. El espécimen obtenido era un disco cuyo diámetro era de 5mm y espesor de 1mm, este disco se colocaba directamente sobre la cazuela de aluminio para su estudio calorimétrico, los especímenes obtenidos de esta manera presentaron un alto grado de reproducibilidad.

En el segundo caso se emplearon masas de 3.4mg sometieron sin ningún tratamiento a su estudio calorimétrico lográndose similarmente un mayor grado de reproducibilidad.

III.2.- Analizador térmico.

El instrumento usado consistió de una --- consola programador DuPont modelo 990 integrado con un - calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo 900600-902. Se utilizó una atmosfera dinámica de oxígeno de 110 ml/min regulados por una válvula micrométrica Nupro, el - volúmen se verificaba periódicamente pro medio de un medi- dor de flujo de burbuja de jabón de los utilizados en -- cromatografía de gases. En la determinación cuantitativa de las entalpías de reacción ΔH se emplearon como refe- rencias estandares de zinc, estaño y plomo, proporcionados por la compañía fabricante del equipo. La calibración se efectúo de la siguiente manera: se midió el área generada por una cantidad conocida de masa de los estandares con calor de fusión conocido, haciéndose la correspondencia entre el área y el calor mediante un factor de corrección el cual corresponde al coeficiente de calibración de la celda calorimétrica.

La ecuación para el cálculo de las ental- pías es la siguiente ;

$$\Delta H = \frac{A B E 60 \Delta q_s}{}$$

donde:

ΔH es la entalpía en milicalorías/miligramo ó cal/g

A es el área en pulgadas cuadradas.

B es la velocidad de barrido del graficador.

E es la constante de calibración del aparato (aimensional).

Δq , es la sensibilidad y esta dada en mcal/seg/pulg.

m es la masa dada en miligramos.

Método de trabajo.- Existen dos técnicas susceptibles de emplearse en la determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de un sistema reaccionante: El método isotérmico y el dinámico. De una experimentación exploratoria se seleccionó el método dinámico; el cual consiste en someter al sistema a un incremento constante de temperatura. Este método como se había dicho, permite el conocimiento total del curso de la reacción de una manera continua durante el intervalo de temperaturas en el cual se experimenta la reacción. Para la determinación calorimétrica de la reacción se usaron cazuelas de aluminio tanto para depositar la muestra como el material inerte de referencia. La velocidad de calentamiento donde se necesitaba conocer la función de la conversión fue de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ecuaciones 14-15, 24-33) y para las ecuaciones (41-48) de máxima velocidad de conversión, se emplearon velocidades de calentamiento de 2,5, 10, 20 y $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

IV.- RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Iv.1.- Aspectos generales.

En la reacción de termo-oxidación de hules naturales, pueden apreciarse dos diferentes etapas:

- a) La formación de compuestos oxidados de elevado peso molecular.
- b) La descomposición de estos compuestos y su subsecuente volatilización.

Estos aspectos se esquematizan en la figura 7 que consta de dos tipos de mediciones: en la parte inferior se aprecia la gráfica de calorimetría y en la parte superior la termogravimetría, o sea, las exotermas de oxidación y la pérdida en peso de la muestra. La primera exoterma se efectúa sin una pérdida aparente en peso (primera etapa de oxidación) y la segunda exoterma la de descomposición (segunda etapa de oxidación) con una pérdida total en peso. De esto se seleccionó el estudio de la exoterma que se efectúa a bajas temperaturas para la termo-oxidación de los hules naturales.

IV.2.- Calculo de entalpías.

Las exotermas para el hule del guayule (Hg), Hevea hoja ahumada (HHA) y Hevea crepé pálido (HCP) en el intervalo de temperaturas de la primera etapa de oxidación, se muestran en las figuras 8 y 9 para masas de 15 y 3.4mg respectivamente. En la figura 8 las exotermas

difieren tanto en su temperatura de iniciación (Ti) como en su área, la cual es equivalente al calor desprendido por la muestra en el transcurso de la reacción. Mientras, que en la figura 9 tanto las temperaturas de iniciación como las áreas, son equivalentes. Estos resultados comparativamente pueden observarse en la tabla 4, en la cual, se aprecian para las muestras "A" una variación en el calor desprendido de 119 cal/g y en las temperaturas de iniciación de 11°C, mientras que en las muestras "B" la variación es considerablemente reducida, siendo en la entalpía igual a 17.62 cal/g y en la temperatura de iniciación de solamente 6°C.

Tabla 4

	ΔH (cal/g)		Ti (°C)	
	masa "A"	masa "B"	masa "A"	masa "B"
HCP	101.46	156.55	159	149
HHA	72.73	174.17	170	154
HG	192.31	167.19	156	148

Las condiciones de experimentación con las cuales se obtuvieron estos termogramas fueron: una velocidad de calentamiento de 5°C/min, una sensibilidad en las ordenadas de 1 y 0.2 mcal/seg/pulg para las muestras

"A" y "B" respectivamente.

De las exotermas anteriores existen dos particularidades especialmente importantes para la evaluación de los parámetros cinéticos de la reacción:

- a) La aparición de una segunda exoterma (hombro) en la zona de elevada temperatura.
- b) Una disminución en el valor del coeficiente de capacidad calorífica (ΔC_p) que se refleja en un cambio en la línea base. Esto debido posiblemente a los distintos valores de C_p para reactivos y productos.

Para estos problemas se tomaron las siguientes medidas: en primer lugar se hizo una extrapolación de la exoterma principal, para la eliminación del hombro y de esta forma hasta donde es posible, su aislamiento. Segundo, se hizo que la variación del C_p fuera lineal, uniendo los puntos de inicio y terminación de la exoterma con una línea recta. En la figura 10 se muestran las modificaciones efectuadas, definiendo la zona de integración como el área sombreada.

IV.3.- Cálculos cinéticos.

Definida el área de integración se procedió a la evaluación de las ecuaciones 15, 24-33 encontrándose que solamente de las ecuaciones 15 y 30 se obtenían gráficas del $\ln k$ y $1/T$ con linealidad aceptable. Estas ecuaciones corresponden al método desarrollado por Borchartd asumiendo un primer orden y, a la ecuación de difusión en tres dimensiones derivada por Jander. Estas ecua-

ciones exigen un conocimiento de la variación de la conversión respecto a la temperatura. Si tomamos en cuenta las restricciones hechas para la determinación del área de integración, los resultados obtenidos por estas ecuaciones, serán tan válidos como las restricciones. Estos resultados se presentan en las tablas 5 y 6 y en las gráficas 11 y 12 para el método de Borchardt y en las figuras 13 y 14 para el derivado por Jander. Se aprecian de estos datos que la influencia de la cantidad de masa tiene dos aspectos:

- a) Cuando se emplean grandes cantidades de masa disminuye la correlación de los datos. Con excepción del hule del guayule.
- b) Se manifiesta una diferencia entre las energías de activación entre los diferentes hules.

Estos aspectos se ven considerablemente reducidos, pues a menores masas las gráficas obtenidas del $\ln k \text{ y } 1/T$ se convierten casi en paralelas para los dos métodos mencionados.

Por otro lado empleando la ecuación (48) derivada por Ozawa y usando cinco diferentes velocidades de calentamiento se obtuvieron las gráficas correspondientes a las figuras 15, 16 y 17 (muestras "A"). Los datos numéricos son presentados en la tabla 7 para las dos diferentes masas y la variación del $\ln k \text{ y } 1/T$ se aprecia en la figura 18.

Los calculos resultantes para las energías de activación (E_a) y el factor de coalición (Z) se encuen

tran en la tabla 8. De ella podemos observar que existen diferencias marcadas para un mismo método con excepción del de Ozawa, entre las energías de activación y factor de coalición entre los diferentes hules. Concluyendo, que debido a la mejor linealidad de las constantes de velocidad, los datos más aceptables son los obtenidos para masas pequeñas.

Ahora bien, los valores de (E_a) y (Z) calculados por la ecuación (48) (Ozawa) no sufren desviación significativa en cuanto a la variación de la masa (disminución de 1 kcal/mol para E_a) lo cual es otra ventaja encontrada para este método aparte de las ya mencionadas.

Los valores de 16 kcal/mol para Borchardt, 22 kcal/mol para Jander, 18.5 Kcal/mol para Ozawa y lo reportado por Kello de 21 kcal/mol establecen una disyuntiva entre los dos primeros métodos, ya que en ellos se presentan igualmente buena correlación de datos. Para esto se calculó la ecuación 14 observándose la existencia de una variación en el orden de reacción desde alrededor de 10 hasta 0.9 para las muestras "A" y hasta 0.66 para las muestras "B". Esta variación del orden a través de la reacción produce paralelamente un cambio, en el valor de E_a desde uno sumamente elevado hasta cero. Siendo este comportamiento debido a problemas de difusión. (figura 19).

Podemos decir que la ecuación desarrollada por Jander rige la ecuación de termo-oxidación de los hu

les naturales y que los valores obtenidos por esta, concuerdan cercanamente con lo reportado; además que, siendo el método de Ozawa insensible a la variación de la masa, reacciones simultáneas y cambios en la línea base; este puede ser un método adecuado para la rápida determinación de la energía de activación.

Resumiendo lo realizado en el presente trabajo podemos decir; Que se han encontrado las condiciones experimentales adecuadas, los dos mejores modelos matemáticos para el conocimiento y la evaluación de los parámetros cinéticos de la termo-oxidación de hules naturales. Esto cubre la primera parte de lo que se propuso inicialmente o sea, el conocimiento cinético de la oxidación de muestras puras, llevándose a cabo de una manera rápida.

Teniendo esto en cuenta, hace falta aplicar lo obtenido al conocimiento de la influencia que pueden ejercer los antioxidantes en la inhibición o retardación de la oxidación y, poder seleccionar con mayor criterio el mejor sistema protector y en cierta medida su mecanismo de acción.

V.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- H.Le Chatelier ---Bull.Soc.Franc.Mineral 10,203 (1887).
- 2.- R.L.Stones --- J.Am.Ceram.Soc. 35,76 (1952).
- 3.- J.Chiu --- Appl.Polym.Symposia 2,25 (1966).
- 4.- J.J.Maurer --- Rubb.Chem & Tech.(Rubb.Rev.) 42,111 (1969).
- 5.- B.Ke ---New methods of polym.charac;Inter.Sci.N.Y. (1964).
- 6.- M.Stammler --- Explositoff 7,154 (1968).
- 7.- C.Smith y L.Stephens --- 105th meeting Rubb.Div.A.C.S.(1974).
- 8.- S.Stauss y S.L.Madorsky --- J.Res.NBS. 50,165 (1953).
- 9.- S.L.Madorsky y S.Strauss --- J.Res.NBS. 42,499 (1949).
- 10.- S.Strauss y S.L.Madorsky --- I & Eng.Chem. 41,161 (1956).
- 11.- S.Boonstra y Van Amerogen --- I & Eng.Chem. 34,161 (1949).
- 12.- J.L.Bolland --- Quart,Rev. (london) 3,1 (1949).
- 13.- L.Bateman --- Quart.Rev. (london) 8,147 (1954).
- 14.- D.Barnard y L.Bateman --- Chem.and Phys.of rubb.like sustan
ces (Maclaren,London) 593 (1963).
- 15.- J.I.Cunneen --- Rubb.Chem & Tech.(Rubb.Rev.) 41,182 (1968).
- 16.- J.L.Bolland y I.Hughes --- J.Chem.Soc. 492 (1949).
- 17.- E.M.Bebilacqua --- J.Am.Chem.Soc. 77,5396 (1955).
- 18.- P.Naylor --- Trans.Inst.Rubb.Ind. 19,45 (1944).
- 19.- S.Baxter y G.Morgam --- I & Eng.Chem. 43,#2,446 (1951).
- 20.- J.E. Field y E.Woodford' --- J.Polym.Sci. 15,#79,51 (1955).
- 21.- J.Kello y A.Thac --- Rubb.Chem & Tech. 29,1245 (1956).
- 22.- L.Borchardt y F.Daniels --- J.Am.Chem.Soc. 79,41 (1957).

- 23.- M.Uricheck --- Perkin Elmer Inst.News 17,#2 (1966).
- 24.- A.A.Duswalt --- Thermo.Acta. 8,57 (1974).
- 25.- Kin Von Van --- J.Appl.Polym.Sci. 18,2671 (1974).
- 26.- G.Jander y C.Bloom --- Z.Anorg.Chem. 258,205 (1949).
- 27.- M.Gimstling y I.Brounshtein --- Zh.Prikl.Khim.Leningr.
23,1249 (1950).
- 28.- H.E.Kissinger --- J.of NBS 57,217 (1956).
- 29.- T.Ozawa --- J.Thermal.Anal. 2,301 (1970).
- 30.- L.Reed y L.Weber --- I & Eng.Chem.(fundamentals) 4,38 (1965).
- 31.- R.Melling y W.Wilburn --- Anal.Chem. 41,1275 (1969).
- 32.- K.Akita y M.Kase --- J.Phys.Chem. 72,906 (1968).
- 33.- C.D.Doyle --- J.Appl.Polym.Sci. 5,68 (1964).
- 34.- J.H.Flynn --- J.Res.NBS (phys.chem.) 70A,478 (1963).
- 35.- H.Horowitz y L.Metzger --- Anal.Chem. 35,1464 (1963).

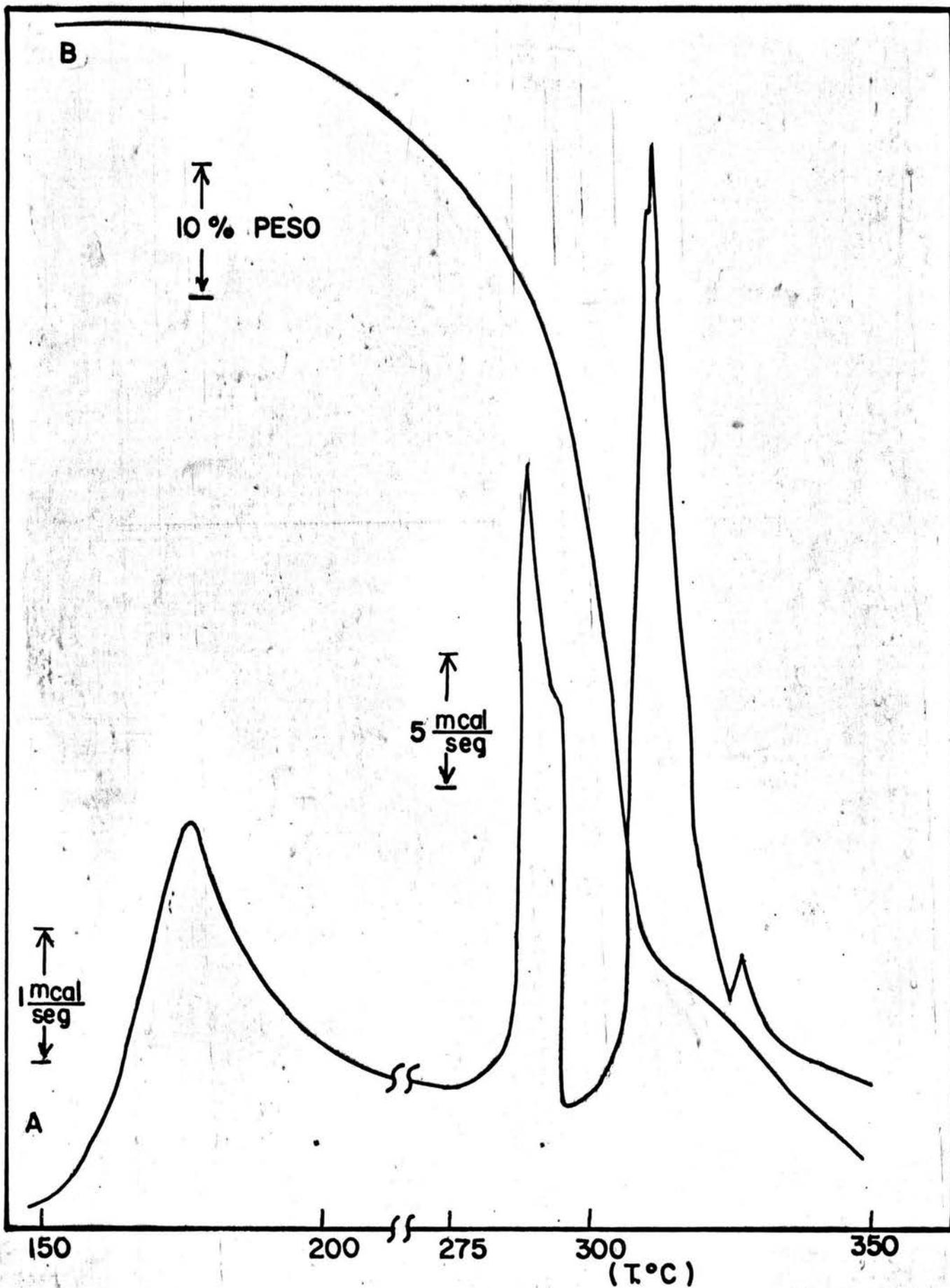


FIGURA 7

A CALORIMETRIA

B TERMOGRAVIMETRIA

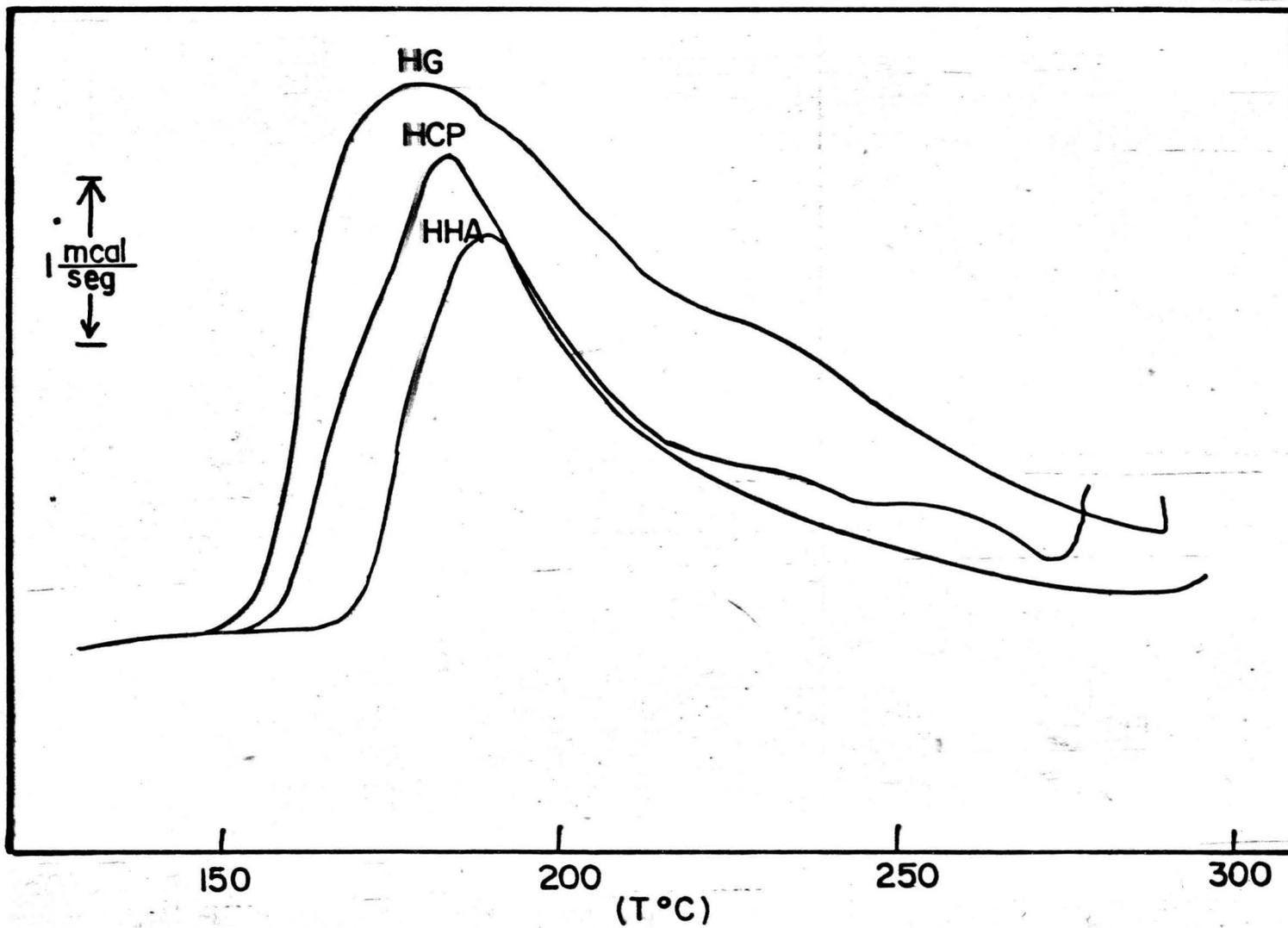


FIGURA 8
TERMOGRAMAS MUESTRAS "A"

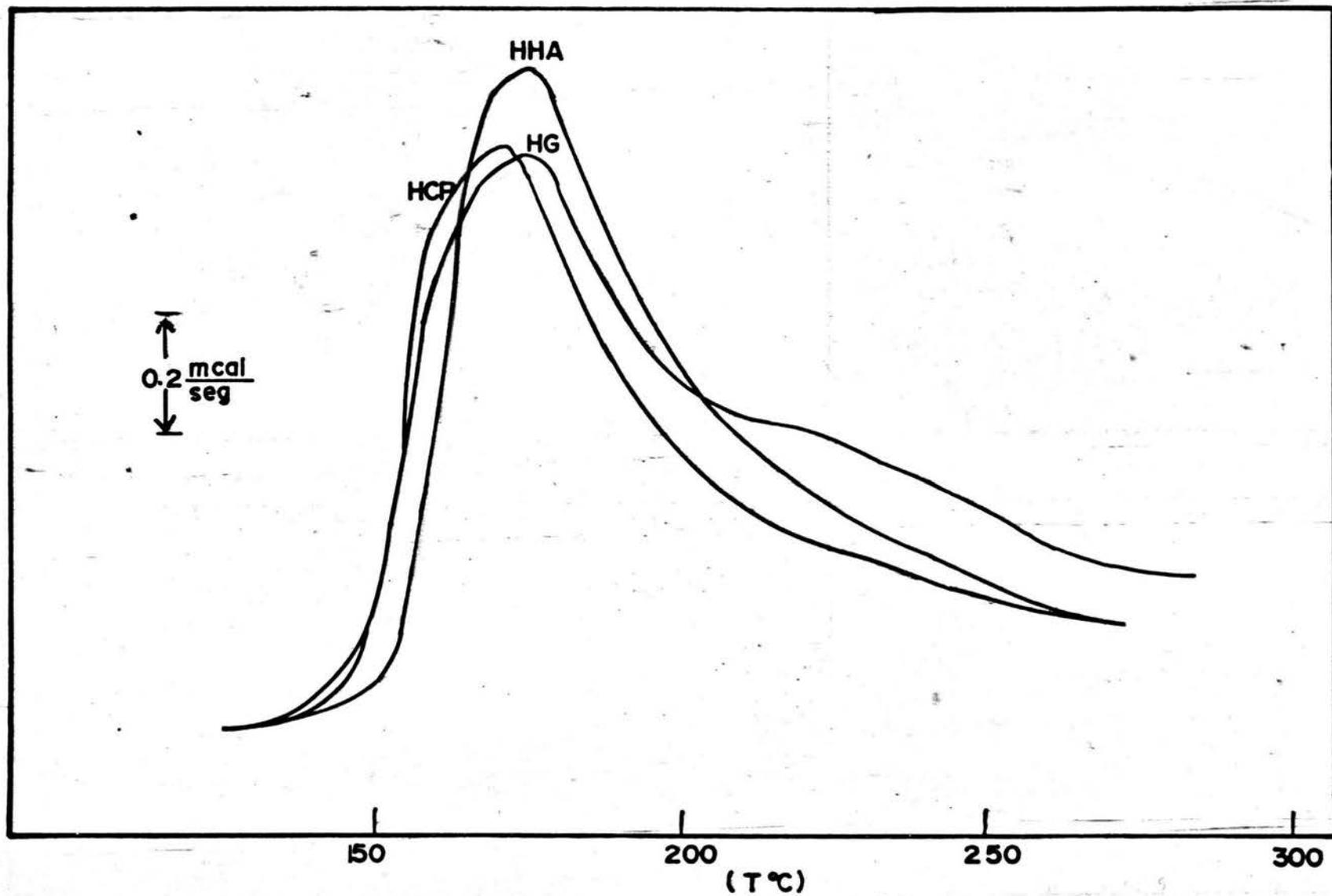


FIGURA 9
TERMOGRAMAS MUESTRAS "B"

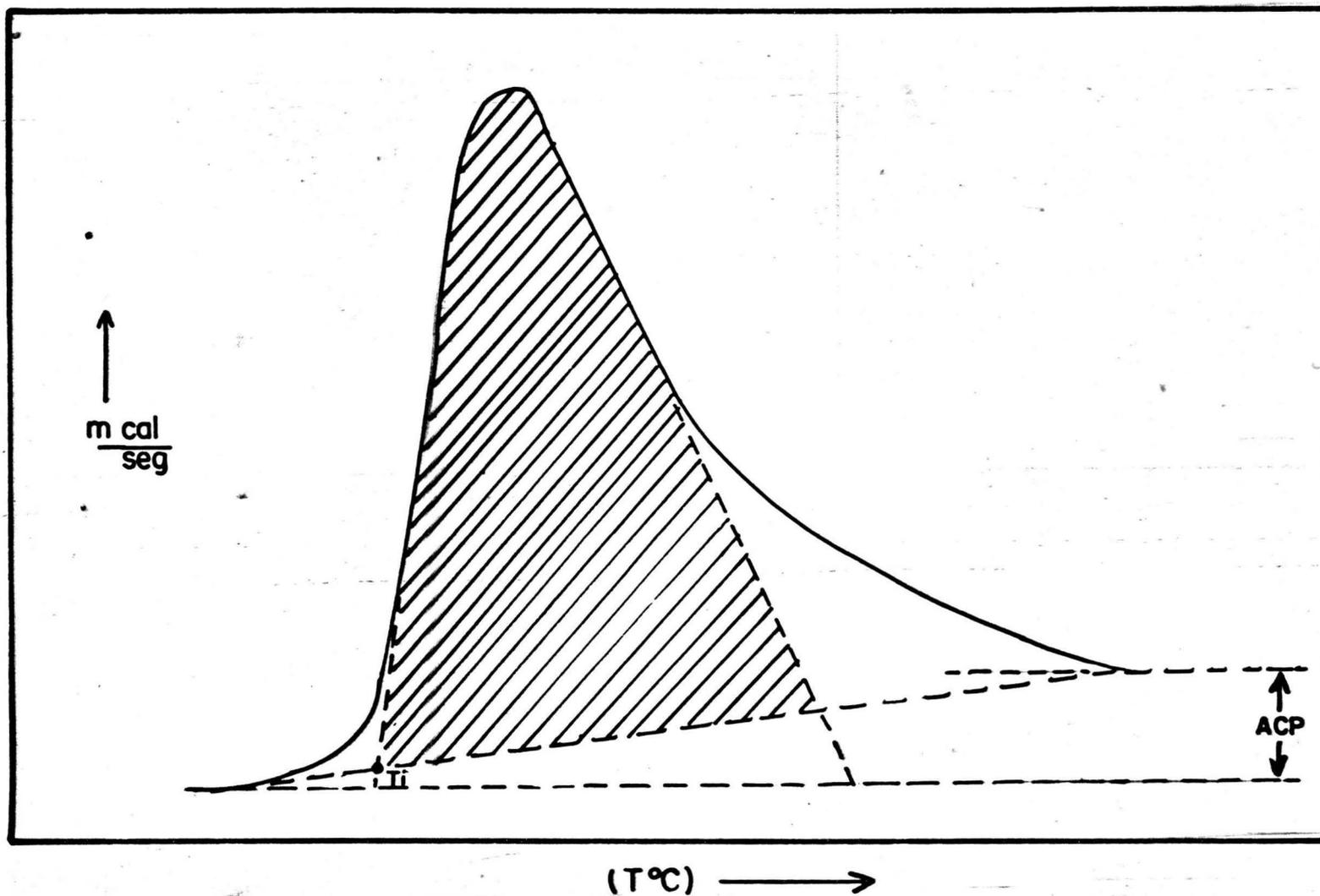


FIGURA 10
■ AREA PARA CALCULOS CINETICOS

HHA				HCP				HG			
M ₁ = 15.2 mg		M ₂ = 3.4 mg		M ₁ = 15.0 mg		M ₂ = 3.4 mg		M ₁ = 14.8 mg		M ₂ = 3.4 mg	
T°K	K b	T°K	K b	T°K	K b	T°K	K b	T°K	K b	T°K	K b
448	6.30×10^{-4}	429	1.20×10^{-3}	437	4.90×10^{-4}	425	2.69×10^{-3}	434	5.50×10^{-4}	425	2.03×10^{-3}
453	1.65×10^{-3}	432	3.36×10^{-3}	442	1.04×10^{-3}	429	4.91×10^{-3}	439	9.24×10^{-4}	429	4.30×10^{-3}
458	2.63×10^{-3}	437	6.39×10^{-3}	447	1.54×10^{-3}	433	8.24×10^{-3}	444	1.21×10^{-3}	433	6.57×10^{-3}
463	2.61×10^{-3}	441	9.54×10^{-3}	452	2.34×10^{-3}	437	1.06×10^{-2}	449	1.45×10^{-3}	437	8.12×10^{-3}
468	4.27×10^{-3}	445	1.20×10^{-2}	457	3.29×10^{-3}	441	1.26×10^{-2}	454	1.63×10^{-3}	441	1.00×10^{-2}
473	5.29×10^{-3}	449	1.45×10^{-2}	462	3.95×10^{-3}	445	1.48×10^{-2}	459	1.85×10^{-3}	445	1.22×10^{-2}
478	6.85×10^{-3}	453	1.68×10^{-2}	467	4.69×10^{-3}	449	1.66×10^{-2}	464	2.03×10^{-3}	449	1.45×10^{-2}
483	9.47×10^{-3}	457	1.90×10^{-2}	472	6.02×10^{-3}	453	1.89×10^{-2}	469	2.29×10^{-3}	453	1.70×10^{-2}
488	1.89×10^{-2}	461	2.15×10^{-2}	477	7.41×10^{-3}	457	2.16×10^{-2}	474	2.47×10^{-3}	457	1.94×10^{-2}
493	1.99×10^{-2}	465	2.47×10^{-2}	482	1.02×10^{-2}	461	2.49×10^{-2}	479	2.77×10^{-3}	461	2.19×10^{-2}
		469	2.99×10^{-2}	487	1.09×10^{-2}	465	2.96×10^{-2}	484	3.27×10^{-3}	465	2.59×10^{-2}
		473	3.54×10^{-2}	492	2.48×10^{-2}	469	3.67×10^{-2}	489	3.51×10^{-3}	469	3.01×10^{-2}
		477	4.85×10^{-2}			473	4.64×10^{-2}	494	4.34×10^{-3}	473	3.71×10^{-2}
		481	6.12×10^{-2}			477	5.80×10^{-2}	499	4.89×10^{-3}	477	4.79×10^{-2}
		485	1.05×10^{-1}			481	1.07×10^{-1}	504	4.93×10^{-3}	481	7.10×10^{-2}
		489	1.89×10^{-1}			485	4.01×10^{-1}	509	8.46×10^{-3}	485	1.18×10^{-1}
								514	9.72×10^{-3}	489	1.89×10^{-1}
								519	1.49×10^{-2}		

BORCHARDT

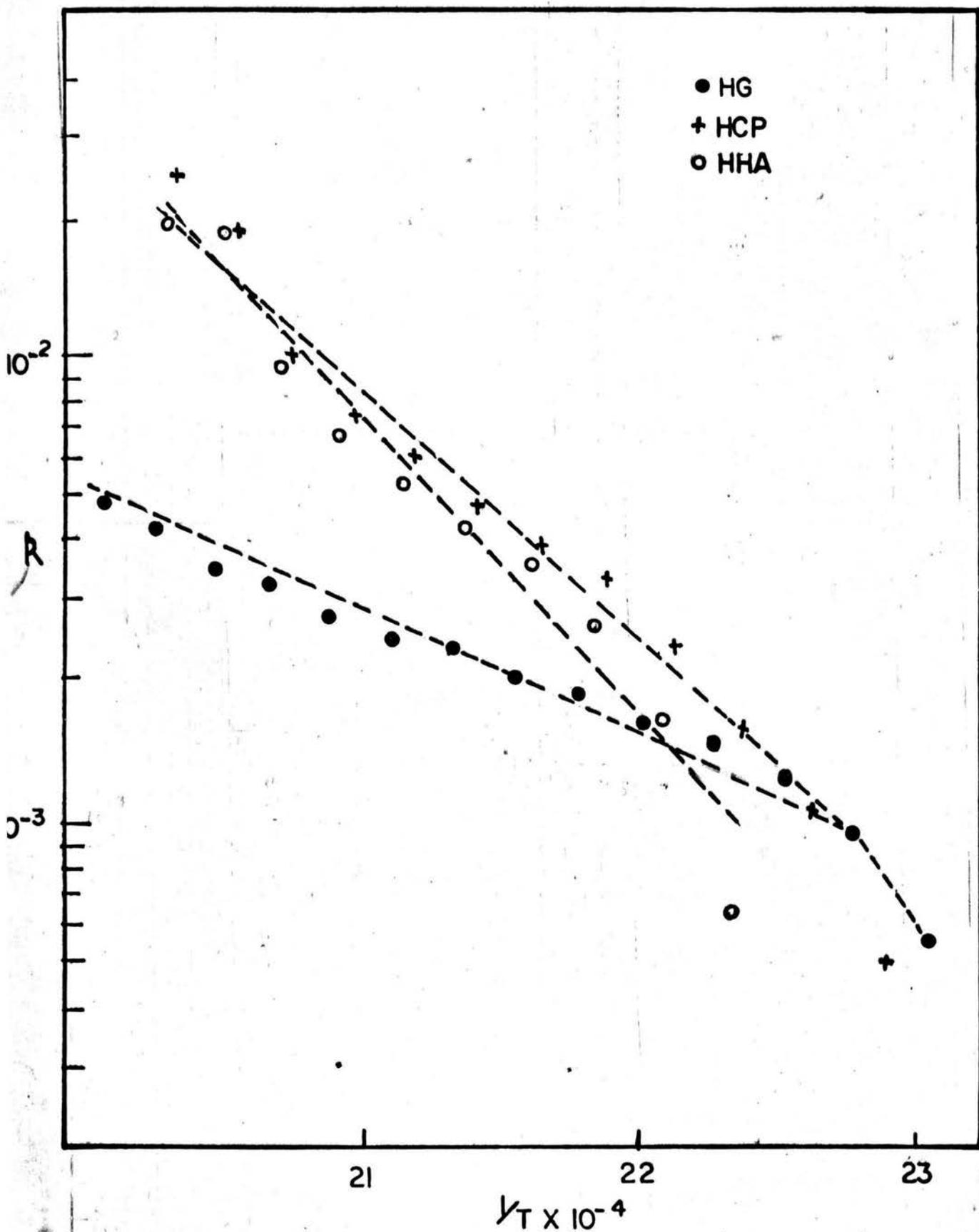


FIGURA II
 BORCHARDT MUESTRAS "A"

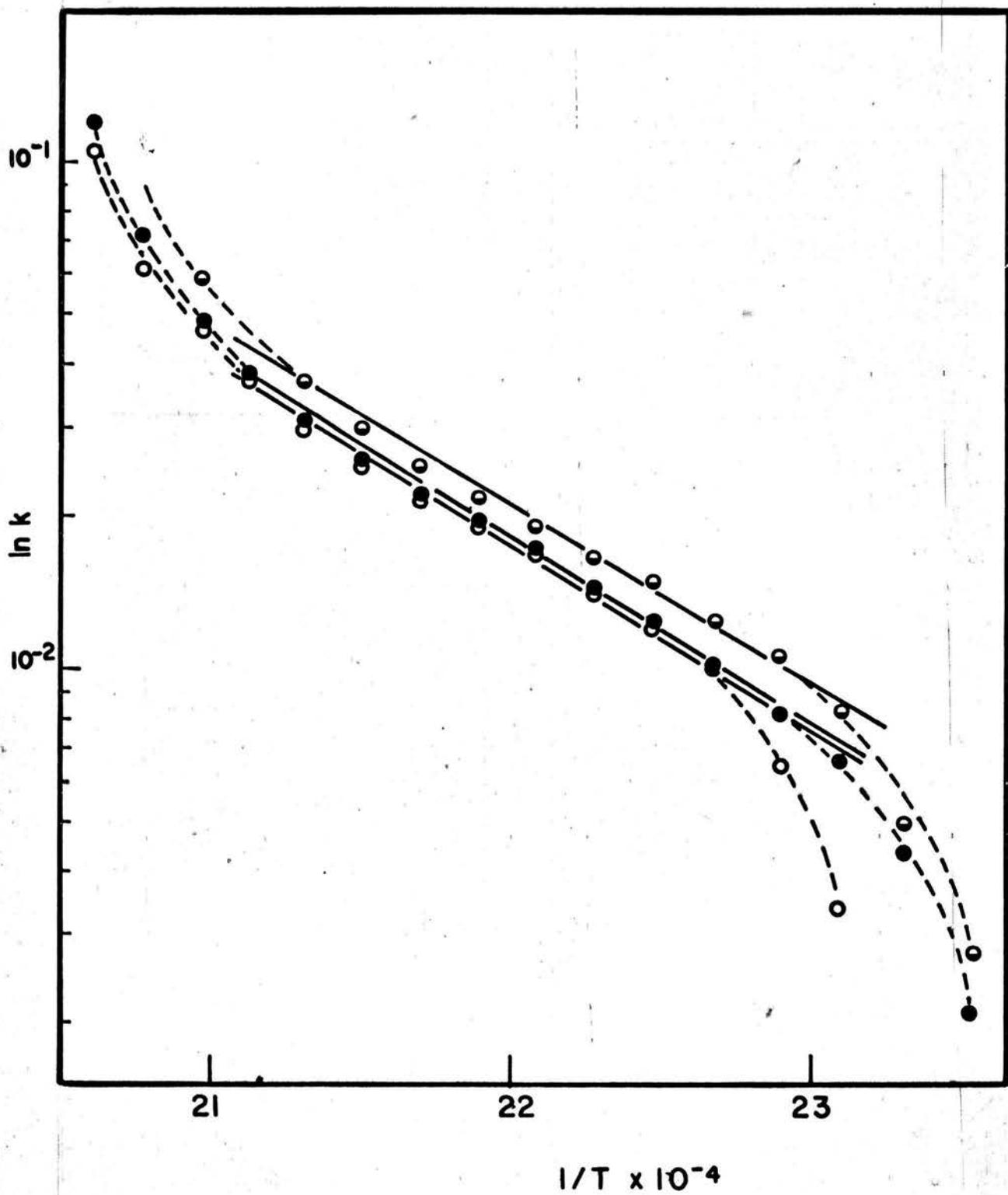


FIGURA 12
BORCHARDT MUESTRAS "B"

T A B L A # 6

H H A				H C P				H G			
M ₁ = 15.2 mg.		M ₂ = 3.4 mg.		M ₁ = 15.0 mg.		M ₂ = 3.4 mg.		M ₁ = 14.8 mg.		M ₂ = 3.4 mg.	
T°K	K j	T°K	K j	T°K	K j	T°K	K j	T°K	K j	T°K	K j .
448	3.50×10^{-6}	429	6.00×10^{-7}	437	2.4×10^{-6}	425	6.30×10^{-6}	434	2.2×10^{-6}	425	5.40×10^{-6}
453	4.27×10^{-5}	433	2.21×10^{-6}	442	1.78×10^{-5}	429	5.62×10^{-5}	439	1.57×10^{-5}	429	4.84×10^{-5}
458	1.46×10^{-4}	437	1.20×10^{-4}	447	5.68×10^{-5}	433	2.30×10^{-4}	444	4.07×10^{-5}	433	1.83×10^{-4}
463	3.35×10^{-4}	441	3.61×10^{-4}	452	1.49×10^{-4}	437	5.26×10^{-4}	449	7.73×10^{-5}	437	3.27×10^{-4}
468	5.22×10^{-4}	445	7.27×10^{-4}	457	3.12×10^{-4}	441	9.16×10^{-4}	454	1.17×10^{-4}	441	6.16×10^{-4}
473	7.92×10^{-4}	449	1.25×10^{-3}	462	4.93×10^{-4}	445	1.42×10^{-3}	459	1.70×10^{-4}	445	1.00×10^{-3}
478	1.12×10^{-3}	453	1.83×10^{-3}	467	6.91×10^{-4}	449	1.93×10^{-3}	464	2.23×10^{-4}	449	1.49×10^{-3}
483	1.57×10^{-3}	457	2.47×10^{-3}	472	4.74×10^{-4}	453	2.55×10^{-3}	469	2.91×10^{-4}	453	2.09×10^{-3}
488	2.69×10^{-2}	461	3.13×10^{-3}	477	1.24×10^{-3}	457	2.25×10^{-3}	474	3.44×10^{-4}	457	2.71×10^{-3}
493	2.29×10^{-2}	465	3.90×10^{-3}	482	1.62×10^{-3}	461	3.25×10^{-3}	479	3.19×10^{-4}	461	3.34×10^{-3}
		469	4.94×10^{-3}	487	2.49×10^{-3}	465	4.00×10^{-3}	484	5.24×10^{-4}	465	4.15×10^{-3}
		473	5.89×10^{-3}	492	3.16×10^{-3}	469	4.91×10^{-3}	489	5.79×10^{-4}	469	5.01×10^{-3}
		477	7.38×10^{-3}			473	6.08×10^{-3}	494	7.22×10^{-4}	473	6.13×10^{-3}
		481	9.03×10^{-3}			477	7.41×10^{-3}	499	8.03×10^{-4}	477	7.53×10^{-3}
		485	1.25×10^{-2}			481	8.57×10^{-3}	504	9.31×10^{-4}	481	9.89×10^{-3}
		489	1.41×10^{-2}			485	1.26×10^{-2}	509	1.19×10^{-3}	485	1.29×10^{-2}
						489	2.58×10^{-2}	514	1.22×10^{-3}	489	1.17×10^{-2}
								519	1.35×10^{-3}		

J A N D E R

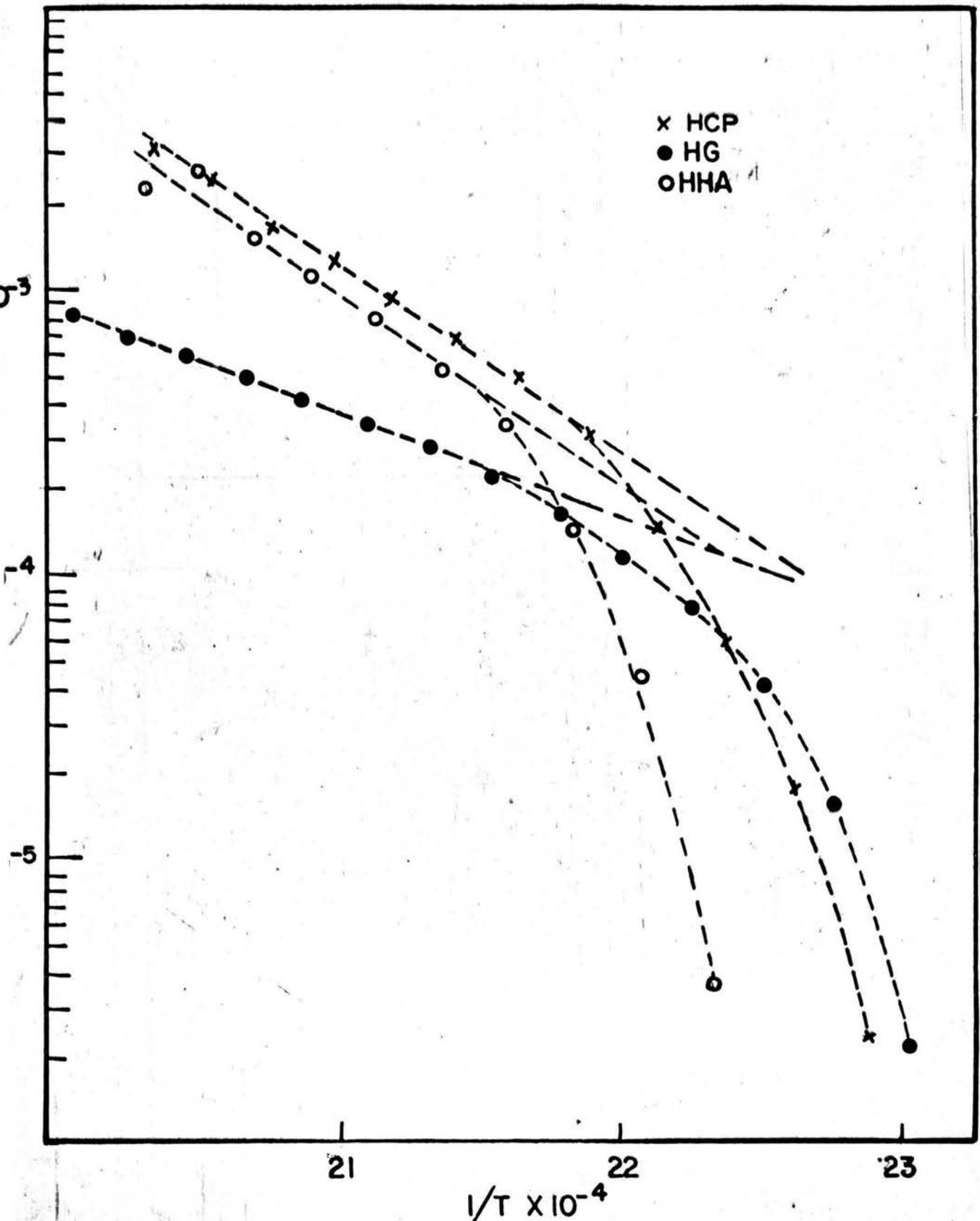


FIGURA 13
 JANDER MUESTRAS "A"

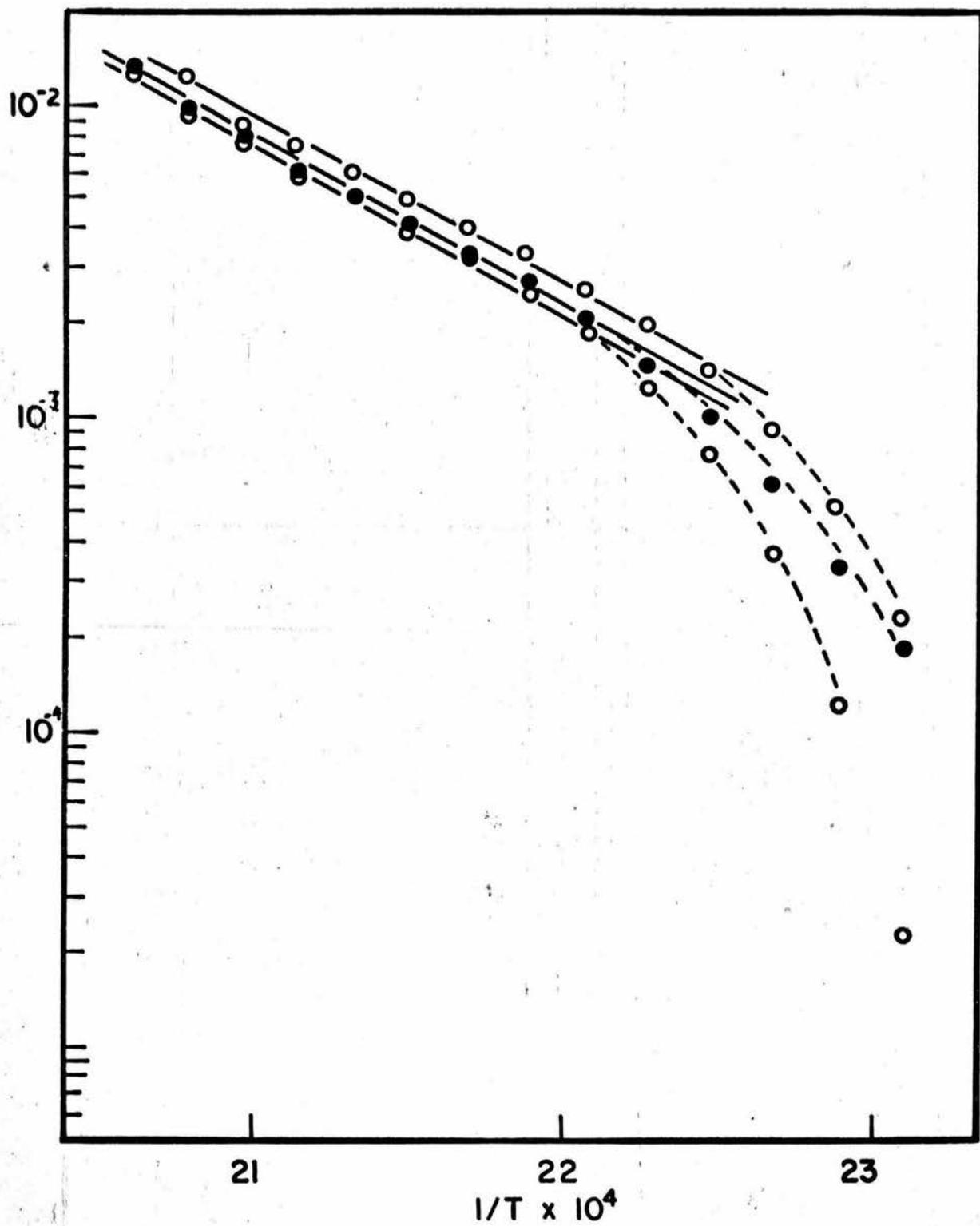
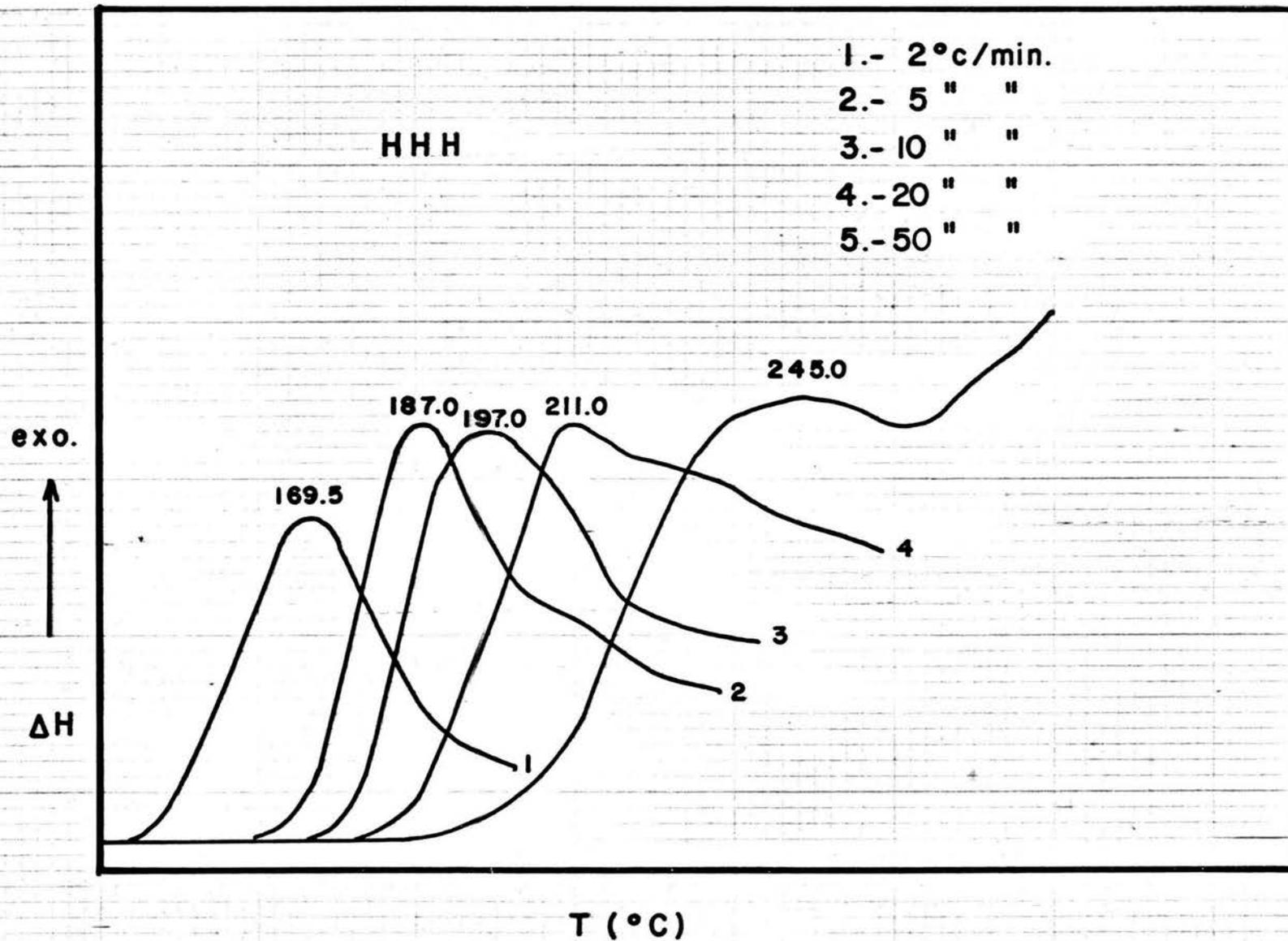
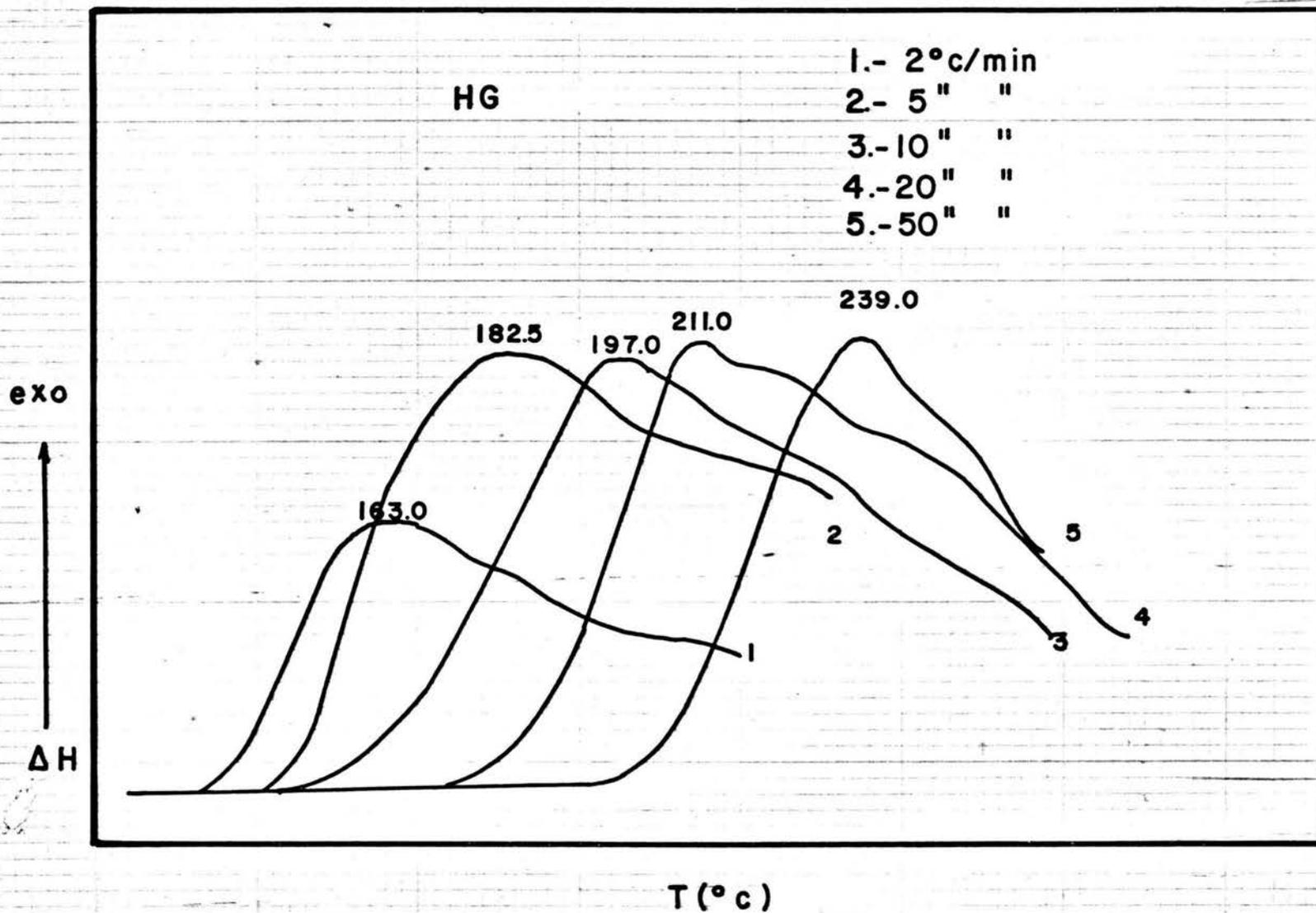


FIGURA 14
 JANDER MUESTRAS "B"



GRAFICA No. 15.- Efecto de la velocidad de calentamiento en la termo-oxidación del Hule de Hevea, Hoja Ahumada.



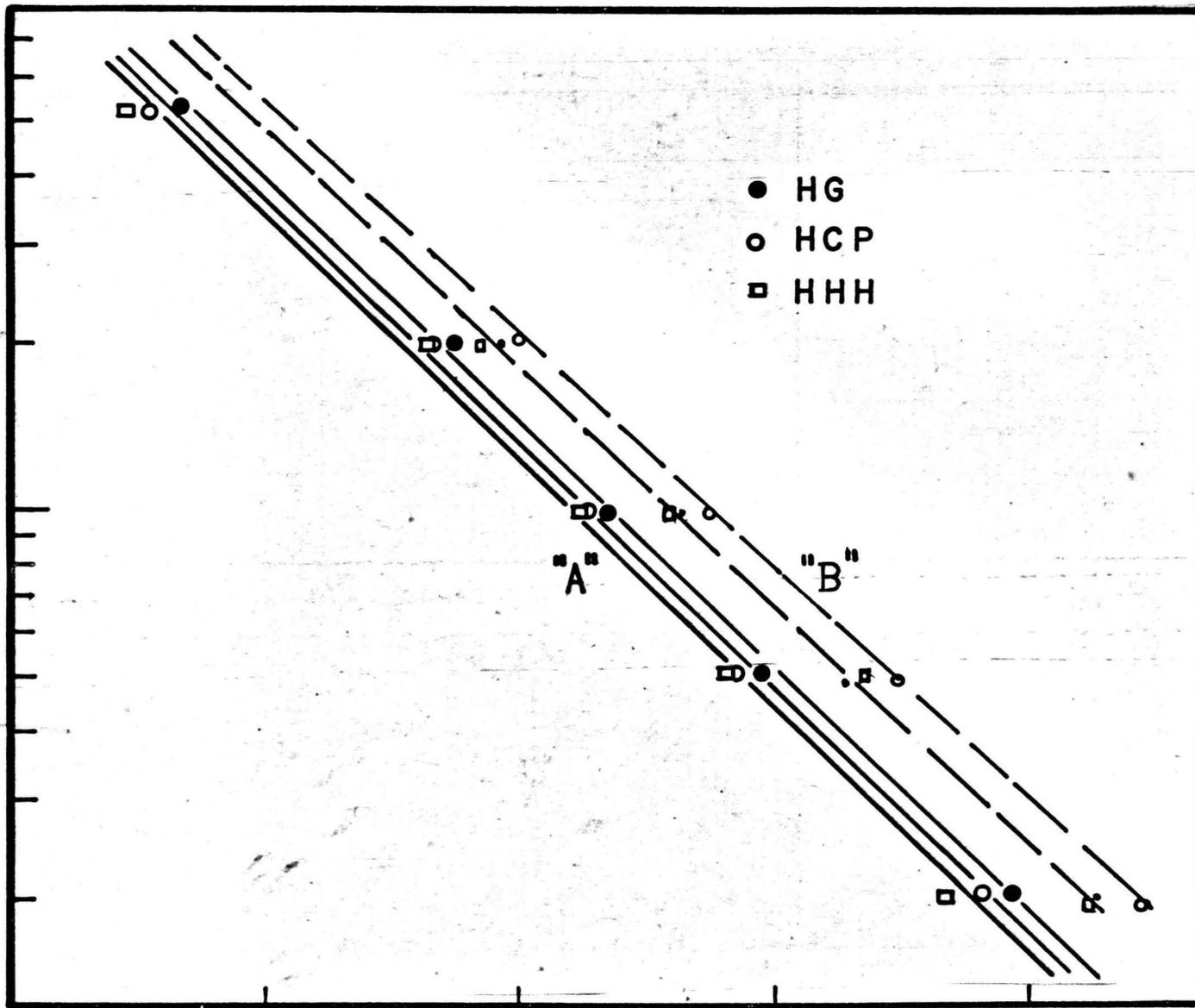
GRAFICA 16- Efecto de la velocidad de calentamiento en la Termo-oxidación de Hule de Guayule. (

TABLA 7

Temperatura Máxima

β $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$	HHA		HG		HCP	
	Ma	Mb	Ma	Mb	Ma	Mb
2	169.5	156.0	163.0	157.0	162.5	154.0
5	187.0	176.0	182.5	174.0	180.0	172.0
10	197.0	189.0	197.0	190.0	195.0	186.0
20	211.0	205.0	211.0	207.0	209.0	201.0
50	245.0	-----	239.0	-----	242.0	-----

OZAWA



BORCHARDT				JANDER				OZAWA				
Ma		Mb		Ma		Mb		Ma		Mb		
E	Z*	E	Z*	E	Z*	E	Z*	E	Z**	E	Z**	
HHA	27.68	3.56×10^{-10}	16.18	1.66×10^{-6}	27.13	2.53×10^{-9}	21.70	6.02×10^{-7}	20.60	1.53×10^{-9}	18.58	2.87×10^{-8}
HCP	25.86	5.89×10^{-9}	16.46	1.72×10^{-6}	27.98	7.65×10^{-9}	23.02	4.32×10^{-8}	19.73	8.06×10^{-8}	18.82	4.31×10^{-8}
HG	14.06	7.79×10^{-3}	16.76	2.03×10^{-6}	17.72	4.59×10^{-4}	23.42	2.79×10^{-8}	19.45	5.59×10^{-8}	18.00	1.33×10^{-8}

* Usando la ecuación 12

E = kcal/mol

** Usando la ecuación 41

Z = Seg⁻¹

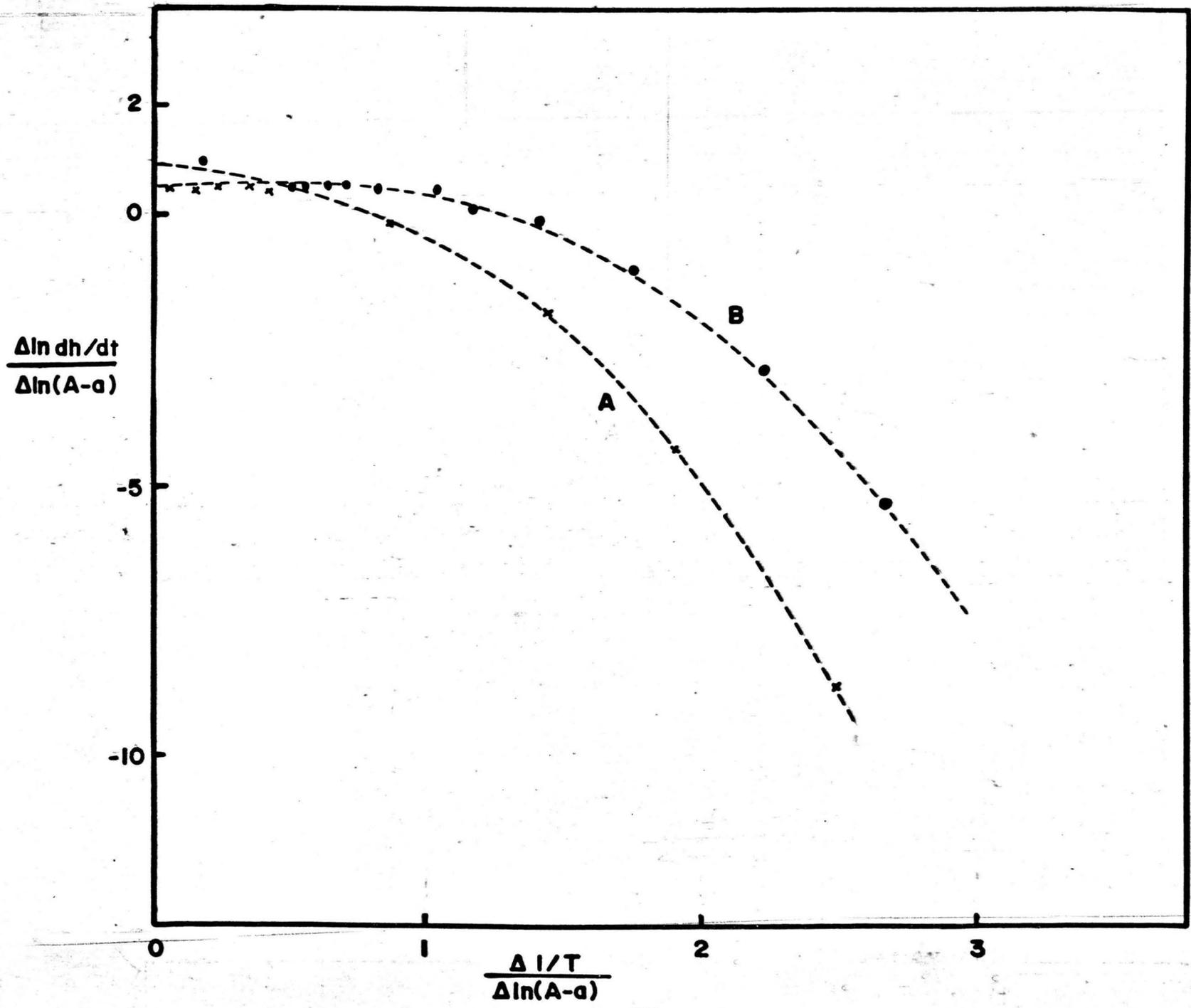


Fig. 19