

10
2ej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**ESTUDIOS CINETICOS DEL
ENTRECruzAMIENTO EN CEMENTOS
NO HIDRAULICOS**



**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

ARANGO MIRANDA LUIS MANUEL

1991

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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.

**ESTUDIOS CINÉTICOS DEL ENTRECRUZAMIENTO
EN CEMENTOS NO HIDRAULICOS**

INDICE

	página
CAPITULO I. INTRODUCCION Y OBJETIVO	1
CAPITULO II. FUNDAMENTOS TEORICOS	3
Poliácido Acrílico (PAA)	3
Oxido de Zinc (ZnO)	7
Geles (definición)	8
Cementos Polielectrolíticos	10
Cementos Dentales	18
Cinética Química	21
CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL	26
Materiales	26
Diseño Experimental	26
CAPITULO IV. TRATAMIENTO Y DISCUSION DE DATOS	29
Sistema Sólido	29
Sistema Acuoso	29
Efecto de la Concentración Inicial de ZnO en la Cinética	41
Efecto de la Temperatura en la Cinética	43
Efecto del Peso Molecular del PAA en la Cinética	44
CAPITULO V. CONCLUSIONES	46
CAPITULO VI. BIBLIOGRAFIA Y APENDICES	48

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Apartir de la década de los sesentas se ha desarrollado una serie de nuevos materiales compuestos a base de cementos y diversas clases de polímeros obteniéndose resultados satisfactorios ^[1-9]. Algunos de éstos materiales se aplican en productos para la industria de la construcción y en reparaciones muy específicas, dando lugar a una reducción de los gastos de mantenimiento y ofreciendo a la vez una mayor versatilidad al uso del cemento y el concreto.

Sin embargo, se debe señalar que dentro de las distintas combinaciones de cementos y polímeros que se han realizado, la interacción de estos componentes es básicamente de tipo físico. Existe una serie de problemas en estos sistemas, ya que debido a la heterogeneidad de los componentes, la adhesión entre las diferentes fases es pobre. Una forma de aumentar la afinidad entre los componentes del cemento y la parte polimérica es mediante la adición de un agente adhesivo para ambos ^[10] o induciendo una reacción química entre ellos.

Una nueva clase de estos materiales cementantes que se ha desarrollado son los llamados cementos polielectrolíticos o cementos no hidráulicos, que a diferencia de los anteriores no requieren agua para su cementación.

Estos nuevos cementos basados en resinas poliméricas polielectrolíticas (como el poliácido acrílico) se entrecruzan en presencia de lechadas iónicas de polvos (como los óxidos metálicos) desprendiendo agua y formando una red reticulada. En esta forma se obtienen cementos no hidráulicos con interesantes propiedades mecánicas ^[11] que dependen del grado de entrecruzamiento.

Este tipo de cementos, no hidráulicos, presentan una alta rapidez de cementación además de altas propiedades mecánicas a la compresión, alta adhesión, por lo que tienen amplias aplicaciones como elemento dental, eléctrico, etc.

El objetivo de este trabajo es determinar la cinética de entrecruzamiento del sistema poliácido acrílico-óxido de zinc, así como definir un método confiable que permita seguir de manera sencilla este tipo de reacciones.

Se planteó analizar también, el efecto en la cinética de entrecruzamiento de las siguientes variables:

- a).- la concentración inicial de óxido de zinc.

- b).- la temperatura de reacción.
- c).- el peso molecular del poliácido acrílico.

La literatura a este respecto señala que mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo se ha determinado que la reacción de entrecruzamiento se realiza entre los grupos ácidos (-COOH) del polielectrolito con el óxido de zinc, desapareciendo gradualmente los primeros ^[15], por lo que la técnica utilizada en este trabajo, para la determinación de la cinética de reacción, consiste en la medición de la rapidez de desaparición de los grupos ácidos del PAA, empleando un potenciometro digital (con electrodo de cloruro de potasio). La reacción se realizó en dos sistemas experimentales totalmente diferentes, uno en un sistema acuoso y el otro en un sistema sólido.

Los resultados obtenidos muestran que la reacción se lleva a cabo prácticamente en su totalidad en tiempos menores de 5 minutos sin embargo, las grandes resistencias mecánicas del cemento se logran a tiempos mayores a 24 horas.

Con el fin de tener otro método para el seguimiento de la reacción y poder comparar con lo obtenido por potenciometría, se planteó utilizar la espectroscopía de ultravioleta, con la que se pretende también seguir la desaparición de los grupos -COOH.

CAPITULO II

FUNDAMENTOS TEORICOS

En este capítulo se presentan los conceptos, propiedades y usos de las materias primas usadas en el trabajo, así como de los geles ya que el inicio de la reacción en estudio presenta una gelación. También se presentan los conceptos, propiedades etc. de cementos polielectrolíticos y de cementos dentales pues el producto de dicha reacción forma parte de esos cementos. Por último se presentan algunos de los métodos de cinética química para el tratamiento de los resultados experimentales.

POLIACIDO ACRILICO

El Poliacido Acrílico (PAA) se obtiene de la polimerización del ácido acrílico (monómero). Aunque éste último se conoce desde el siglo pasado al igual que su polímero, la historia de los acrílicos data solo del inicio de este siglo. Este ácido tiene mucho en común con el poliacido metacrílico (PAMA), por lo cual sus estudios suelen ser simultáneos y sus propiedades comparadas frecuentemente.

Monómero.

El Acido Acrílico es un monoácido orgánico de naturaleza oleofínica y fué obtenido por vez primera mediante la oxidación de la acrilolefina. Su uso principal es como intermediario en la producción de poliacrilatos. Además, el polímero como ácido y como sal de sodio actúa como floculante y dispersante en emulsiones poliméricas. El ácido acrílico existe como solución acuosa en diferentes concentraciones, siendo el más común el ácido acrílico glacial, que tiende a polimerizar fácilmente requiriendo como promotor solamente a la luz y el calor. Así las soluciones con más del 10 % del ácido deben almacenarse bajo refrigeración en presencia de un inhibidor. Esta refrigeración no debe ser a una temperatura menor a la de su temperatura de fusión (18-20 °C) para evitar calentamientos locales y posibles polimerizaciones incontrolables al ser fundido.

A temperatura ambiente el ácido acrílico glacial es un líquido incoloro, transparente con olor penetrante parecido al ácido acético, inflamable, volátil y medianamente tóxico.

El ácido acrílico presenta reacciones características de los compuestos insaturados, ácidos carboxílicos alifáticos y ésteres. Su alta reactividad se debe a los dos centros insaturados en posición conjugada. El carbón beta polarizado por el grupo carboxilo, actúa como electrófilo lo cual favorece la adición de una gran variedad de nucleófilos e

hidrógenos activos al grupo vinilo. Además el doble enlace $-C=C-$ favorece las reacciones de adición iniciadas por radicales libres, reacciones de *Diels-Alder*, reacciones con dienos y reacciones de polimerización.

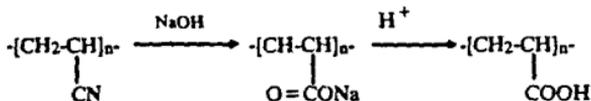
El grupo carboxilo es susceptible a reacciones de desplazamiento típicas de ácidos alifáticos y ésteres, tales como esterificación y trans-esterificación. Las reacciones de adición del grupo vinilo y carboxilo especialmente con reactivos bifuncionales, constituyen una ruta conveniente para obtener sustancias policíclicas y heterocíclicas.

El ácido acrílico y sus ésteres polimerizan fácilmente ya que la reacción es catalizada por luz, calor y peróxidos, e inhibida por estabilizadores tales como éter monomético de hidroquinona o la hidroquinona misma.

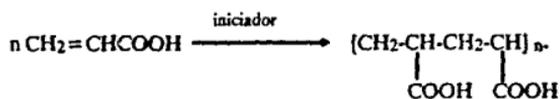
Obtención del poliacrílico.

La polimerización se puede realizar en medio acuoso de dos formas: mediante radicales libres ó con el uso de iniciadores redox; y también en medio no acuoso, obteniendo ácido poliacrílico de pesos-moleculares distintos en función de las condiciones de la polimerización como son temperatura, tipo de iniciador, pH, etc.

Otra forma de obtención del poliacrílico es (al igual que el poliacrílico metacrílico) sintetizándolo mediante hidrólisis de ésteres poliacrílicos o de poliacrilonitrilo, según la reacción ^[12]:



también se pueden polimerizar mediante los métodos generales empleados con otros monómeros vinílicos:



por ejemplo, por radicales libres usando persulfato de sodio como iniciador en un rango de temperatura de 80-90 °C se obtiene un peso molecular de 23 000 y una eficiencia de 85 %.

La polimerización a bajas temperaturas (10 °C) usando iniciadores redox activados reporta pesos moleculares similares.

En la rama industrial, el método comercial empleado actualmente es el de polimerización en emulsión.

Propiedades.

El PAA es un sólido claro quebradizo que no puede ser moldeado, al igual que el poliacido metacrílico, pero éste por ser soluble en su monómero adquiere coloraciones claras si se controla el calor durante la polimerización, mientras que el PAA que es insoluble en su monómero, no llega a tener esas coloraciones claras.

En cuanto a estabilidad térmica, cuando el poliacido acrílico es calentado en N_2 a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ la formación del anhídrido inicia entre los $250\text{-}260\text{ }^\circ\text{C}$ y el polímero llega a ser insoluble. Con sobrecalentamiento el anhídrido se descompone, siendo ésta sumamente rápida a los $400\text{ }^\circ\text{C}$.

La temperatura de transición vítrea reportada para el PAA es de $106\text{ }^\circ\text{C}$ medida por técnicas dilatométricas.

El PAA y el PAMA son extremadamente solubles en agua aún cuando sus pesos moleculares sean de 1 millón o más, siempre y cuando el secado haya sido en condiciones suficientemente suaves para prevenir el entrecruzamiento (por ejemplo empleando procesos de liofilización). Pero cuando el polímero ha sido rigurosamente secado, especialmente a altas temperaturas, su solubilidad disminuye sustancialmente.

Otra propiedad de estos polímeros es su alta adsorción de humedad al ser expuestos al aire húmedo, por ejemplo una muestra de PAMA absorbe 8% de humedad cuando es expuesta a la atmósfera durante 10 minutos.

La solubilidad del poliacido acrílico varía de manera compleja con la concentración, temperatura y ampliamente con el porcentaje de neutralización. Estos efectos se pueden considerar en términos de la temperatura de precipitación ó Temperatura Crítica de solución T_p , la cual es la temperatura a la que la solución del polímero sufre cambios de distribución de fases, adquiriendo una tonalidad turbia por separación del polímero del solvente.

La solubilidad del PAA disminuye a medida que la temperatura lo hace, pero su precipitación no ocurre por enfriamiento normalmente al menos que la concentración y peso molecular sean muy altos. En Dioxano su solubilidad disminuye a medida que la temperatura aumenta, fenómeno que no es muy común en compuestos con enlaces de hidrógeno^[12].

La naturaleza de la estructura del polímero tiene efectos en su solubilidad. Si se incrementa su isoactividad se disminuye su solubilidad. La relación entre su peso molecular y su temperatura de precipitación es directamente proporcional.

Cuando el PAA se disuelve en dioxano, medio no ionizable para el poliacido, la viscosidad reducida varía linealmente con la concentración y en un rango de concentraciones de 0.5 % (dependiendo del peso molecular), sigue la ecuación de Huggins':

$$\eta_{red} = [\eta_{in}] + K' c [\eta_{in}]^2$$

donde:

- η_{red} = viscosidad reducida
- $[\eta_{in}]$ = viscosidad intrínseca
- c = conc. en g/unidad de vol. de solución
- K' = cte. de Huggins' (a 30°C para PAA vale 0.25-0.3)

La viscosidad intrínseca del polielectrolito en medio no iónico se puede relacionar con el peso molecular por la misma ecuación que puede relacionar la viscosidad intrínseca del polímero neutro con su peso molecular:

$$[\eta_{in}] = K [PM]^a$$

donde K y a son ctes. que dependen del sistema polímero-solvente a temperatura constante, y PM es el peso molecular promedio del polímero.

para el sistema PAA en 1,4-Dioxano a 30°C [17]:

$$K = 76 \text{ E-03} \quad \text{y} \quad a = 0.5$$

cuando la viscosidad intrínseca está expresada en ml/g.

En soluciones con concentraciones mayores al 3 % la viscosidad se incrementa rápidamente a medida que aumenta la concentración. Cuando se efectúan medidas a bajas velocidades de corte la viscosidad se incrementa logarítmicamente con la concentración, y también logarítmicamente con el recíproco de la temperatura absoluta en la manera en que comúnmente se observa en polímeros neutros.

Cuando las soluciones acuosas de poliacidos se neutralizan las moléculas se expanden, motivo por el cual las soluciones acuosas de polisales de sodio y potasio tienen una viscosidad mucho mayor que las soluciones acuosas no neutralizadas.

Durante la neutralización, la viscosidad específica se eleva rápidamente entre 20 y 50 % de avance de la neutralización, llegando a un valor máximo aproximadamente al 70 % de avance, y pasando el 80 %, comienza a decrecer lentamente como resultado del incremento del electrolito en solución.

La viscosidad de una solución de PAA al 16 % y de un PM de 315,000 supera por un

factor de 20 a la viscosidad de la misma solución de polímero cuando se encuentra neutralizada en un 97 %.

Las propiedades químicas del PAA dependen básicamente de su carácter ácido, es decir predominantemente del pH, de la fuerza interdependiente de los grupos ácidos (-COOH) y del medio en que se encuentran disueltos.

El PAA es un ácido débil, mucho más que su monómero, y el incremento en su curva de titulación es más lento conforme avanza su neutralización. Este comportamiento de la curva tiene dos consecuencias inmediatas: 1o.- estos poliácidos son excelentes amortiguadores en la zona de pH comprendida entre 4 y 6.4 y 2o.- estos poliácidos son difíciles de titular cuando se disuelven en agua. Sin embargo, si la titulación se lleva a cabo en soluciones de sales neutras con concentraciones entre 0.01 y 1N, el punto final se nota muy agudo y la titulación es precisa.

OXIDO DE ZINC

Propiedades Físicas.

Dentro de las propiedades del óxido de zinc, es de gran importancia el hecho de que absorbe completamente la luz ultravioleta por encima de los 366 nm^[19], y por esto, es único entre los pigmentos blancos. Su alto índice de refracción lo hace un buen pigmento blanco en donde esto significa un diámetro de dispersión de luz máximo de 0.25 micrómetros. Su estructura cristalina le permite estabilizar defectos, por ejemplo, excesos o deficiencias de zinc e inclusión de iones ajenos, y por tanto tiene propiedades de semiconductor.

Propiedades Químicas.

El óxido de zinc, como un material anfotérico, reacciona con ácidos para formar sales de zinc y con álcalis fuertes para formar zincatos. En la vulcanización del hule, su papel químico es complejo y se requiere de un exceso de óxido libre, probablemente como activador. Los jabones metálicos de zinc se forman de la interacción del óxido con ácidos orgánicos y su interacción con el acelerador. El óxido se usa únicamente como un acelerador en ciertos elastómeros, por ejemplo, neopreno y tiocolos, los cuales contienen cloro y azufre en las moléculas poliméricas. El ZnO reacciona con dióxido de carbono en aire húmedo para formar oxicarbonato. Los gases ácidos, por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre y cloro, reaccionan con el óxido de zinc, y monóxido de carbono o hidrógeno lo reducen al metal. A temperaturas altas, reemplaza al óxido de sodio en los vidrios de silicatos. Una importante propiedad bioquímica del óxido es su acción fungicida.

Usos.

Los usos del óxido de zinc se pueden dividir en dos grupos basados en las propiedades químicas y físicas de el compuesto.

El mayor consumidor de óxido de zinc es la industria del hule, la cual lo usa como activador químico y acelerador de la vulcanización, así como para disminuir el envejecimiento del hule mediante la neutralización de los ácidos sulfúrico y orgánicos formados por oxidación. Los óxidos finos se usan para curados rápidos y los óxidos gruesos conocidos como de grado sulfatos, se usan para curados lentos. Físicamente es un agente reforzante, un conductor de calor, un pigmento blanco y un absorbedor de ultravioleta.

En pinturas, el óxido de zinc sirve como un amortiguador en el rango de pH ácido así como un pigmento. El óxido también es un material iniciador para muchas reacciones químicas del zinc. Provee zinc en los alimentos para animales y es un suplemento de los fertilizantes usados en tierras deficientes en zinc. Su acción química en cosméticos y drogas es variada y compleja, basada en su actividad fungicida promueve cicatrización de heridas. También es esencial en la nutrición. El óxido de zinc se usa para preparar cementos dentales en combinación con eugenol, ácido fosfórico y políacido acrílico.

El óxido de zinc se utiliza en cerámicas de diferentes formas. Su incorporación a vidrios disminuye la expansión térmica, disminuye el punto de fusión e incrementa su reactividad química. Las propiedades semiconductoras de una gran variedad de vidrios y cerámicas están basadas en el contenido de óxido de zinc. Las ferritas de zinc son básicamente agujas de ferrita y óxido de zinc las cuales son altamente magnéticas, por lo cual se usan en muchos aparatos eléctricos y electrónicos. El óxido se usa también como catalizador en procesos de alquilación, oxidación, hidrogenación y deshidrogenación, así como en recubrimientos de papel para fotocopia.

GELES

Un gel es un sistema coloidal de dos fases consistente de un sólido y un líquido. Los geles de comportan como sólidos elásticos y retienen su forma característica, mientras que los "soles" (dispersiones coloidales) poseen la forma del recipiente que les contenga. Comúnmente, los geles tienen un bajo contenido de sólido, por ejemplo de 2 a 5 % para el óxido férrico, y tan poco como 0.1 % para la sangre coagulada.

Los geles incluyen las gelatinas, que son geles elásticos transparentes ricos en líquido, y precipitados gelatinosos los cuales se cree que están formados por partículas muy pequeñas de gelatina. Los geles o gelatinas que son secados hasta un aparente estado sólido son frecuentemente llamados xerogeles, y en ciertos casos se redispersan para formar un sol al ser tratados con un solvente adecuado.

Los geles liofóbicos (generalmente inorgánicos), pueden ser preparados por reacciones de doble descomposición, empleando concentraciones altas de reactivos. Un mezclado rápido favorece la formación de geles limpios y transparentes. Otros métodos incluyen la coagulación lenta de soles por electrolitos y la concentración de soles mediante evaporación lenta del medio de la dispersión.

Los geles liofílicos (generalmente orgánicos), como la gelatina, el agar-agar y ciertos jabones, se pueden preparar por enfriamiento de un sol preparado a una temperatura elevada. El cuajado o gelación de un gel se caracteriza por: 1.- el tiempo de la gelación, 2.- la temperatura de gelación, 3.- la concentración crítica del fraguado, y 4.- la rapidéz del incremento de la viscosidad.

El fraguado de un sol o un gel ocurre con efectos calóricos insignificantes; éste fenómeno es designado como transformación isotérmica sol-gel.

La estructura de los diversos xerogeles y jaleas ha sido estudiada completamente en las últimas tres décadas por varios métodos exactos, tales como el método de rayos X, observaciones en el ultramicroscopio, estudios en el microscopio electrónico y demás. De todos estos estudios se puede sacar la importante conclusión de que las jaleas que contienen grandes cantidades de líquido tienen una estructura de red en la cual el líquido es retenido por las partículas fibrosas y está también mecánicamente inmovilizado entre ellas. Mientras menos asimétricas son las partículas coloidales, más alta debe ser su concentración para poder formar una jalea.

Sin embargo, la forma de las partículas coloidales no es el único factor que determina la habilidad de formar jaleas estables. Por ejemplo, una solución al 4 % de nitrocelulosa en una mezcla de éter y alcohol (colodión) no se cuaja, aún cuando las moléculas de la nitrocelulosa son muy largas y delgadas. Otro factor importante que determina la gelación es la posibilidad de enredo de las fibras o varillas. Las varillas o fibras deben estar eslabonadas si se desea una red. Por eso, los elementos estructurales de un gel no necesariamente necesitan tener macromoléculas fibrosas largas.

Todos los geles pueden clasificarse dentro de tres grupos estructurales: (1) geles con armazones inestables, (2) jaleas con armazones metaestables y (3) sistemas con redes estables.

En los geles de armazones inestables los elementos estructurales no son muy simétricos y los cristales o partículas están unidos por fuerzas de cohesión muy débiles (de tipo *Van der Waals*). Estos geles son a menudo tixotrópicos, es decir que el armazón es tan débil que se destruye solo por agitación.

Los armazones metaestables se encuentran la mayoría de las jales de proteínas, por ejemplo en las de gelatinas. Son muy ricas en líquido, elásticas y se pueden transformar en líquidos por calentamiento. Los elementos estructurales están unidos en una red por ligaduras secundarias tales como los puentes de hidrógeno.

Cementos Polielectrolíticos de Óxidos Metálicos

Los cementos se forman cuando óxidos anfotéricos o básicos son inducidos a reaccionar con soluciones acuosas concentradas de poliacidos alquénicos, generalmente ácido poliacrílico. En efecto, el óxido metálico ataca como una base en una reacción ácido-base en la que se forma una polisal hidrogel que liga las partículas óxidas de exceso dentro de una masa cementante.

Actualmente, solo uno de estos cementos tiene importancia práctica y es el cemento dental policarboxilato de zinc reportado por D. C. Smith ^[13]. Este cemento adquiere una estructura compuesta cuando las partículas de óxido de zinc son ligadas por una matriz zinc-poliacrilato. Esta matriz se forma por el entrecruzamiento entre poliacrilatos encadenados por iones de zinc, y según reportes de estudios de espectroscopía en infrarrojo, éste ligamiento es de carácter puramente iónico ^[14-15]. En este cemento un óxido de zinc desactivado es el principal constituyente de los polvos. La desactivación es mediante sinterización a 1200 °C, un proceso que es ayudado por la inclusión de cantidades menores de óxido de magnesio (5-10 %). El fluoruro estannoso es también añadido muy a menudo ya que por razones que no son perfectamente entendidas, incrementa la fuerza del cemento.

Los cementos no hidráulicos formados con óxidos metálicos son conocidos también como **Cementos Policarboxilatos**, y su reacción de formación se puede representar mediante la siguiente ecuación:



donde **MO** es el óxido metálico, **HA** es el ácido polielectrolítico y **MA₂** junto con el **H₂O** forman la sal hidrogel que es la matriz del cemento.

Reacción de fraguado.

La reacción del fraguado de un cemento no hidráulico de óxidos metálicos ha sido muy poco estudiada. Sin embargo, mediante espectroscopía de infrarrojo se ha obtenido evidencia directa que la reacción ácido-base muestra para el fraguado que los grupos COOH son progresivamente convertidos en grupos COO⁻ al tiempo en que el cemento fragúa y endurece. El Zinc aparece para formar un ligado iónico con el ácido poliacrílico aunque hay alguna evidencia de una pequeña cantidad de carácter covalente. Así el fraguado y endurecimiento resulta del entrecruzamiento de las cadenas de poliacrilatos con los iones de zinc.

Resulta apropiado discutir la estabilidad hidrolítica de estos cementos en terminos fundamentales. Aunque muy poco ha sido reportado mediante estudios básicos en estos cementos, ciertas deducciones pueden hacerse en base al conocimiento de que se forman

sales, ésto es, que es una reacción ácido-base, y también por algunas analogías con los cementos polielectrolíticos de vidrios.

El fraguado de estos cementos puede atribuirse a la ionización del poliácido, con el consecuente desarrollo de las espirales moleculares de su configuración esférica compacta bajo la influencia de fuerzas repulsivas electrostáticas y el ligamiento de cadenas polianiónicas por iones de zinc liberados de los polvos del óxido por protones. La química acuosa del zinc y su calor de hidratación indican que puede ser transportado a la fase polielectrolítica como un complejo hidratado con una envoltura de ligandos de agua coordinados ($[M(H_2O)_6]^{2+}$), rodeada por un ligando menos espeso de agua secundario.

En las primeras etapas de la reacción de la formación del cemento antes de que estos cationes hidratados se ligan a la cadena polianiónica, serán susceptibles al agua lechante. A medida que el cemento envejezca, estos cationes libres serán removidos aún por los puentes iónicos o por agua lechante y su rapidez de disolución disminuirá. Este modelo coincide con observaciones experimentales^[14-15].

La reacción del fraguado puede representarse de manera esquemática según se muestra en la Figura 1.

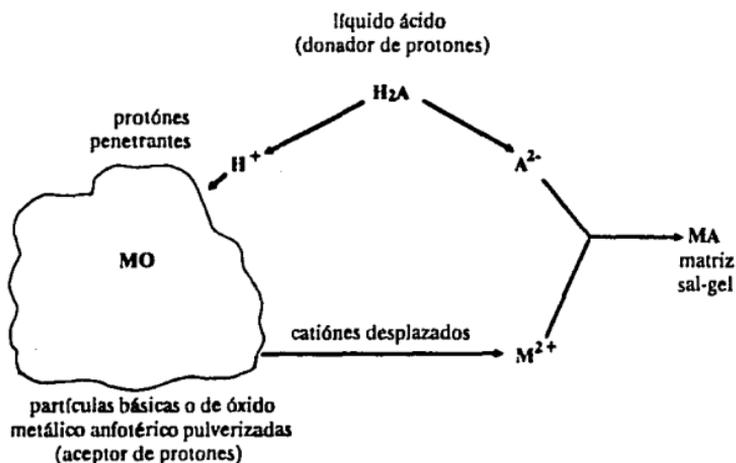


FIGURA 1. Representación de la reacción del fraguado de cementos policarboxilatos.

Estructuras Posibles.

Algunas posibles formas de los ligandos entre los cationes y las cadenas polianiónicas se muestran en la Figura 2, en la que (a) son sales de cadenas puenteadas, (b) sales intraencadenadas y (c) sales "medio colgadas" en las cuales un ligando H_2O es remplazado por un $(OH)^-$.

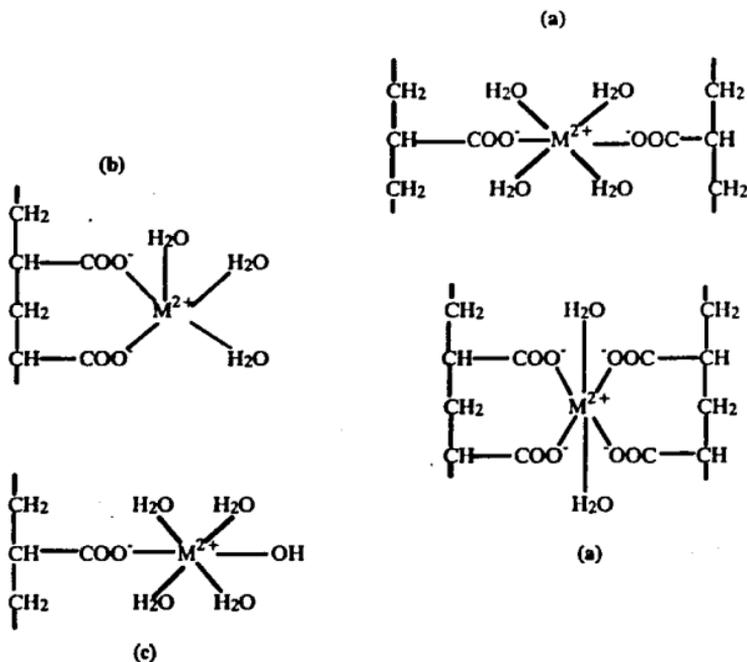


FIGURA 2. Algunas formas postuladas de los ligandos en los cementos policarboxilatos.

Otra posible forma es un quelato de entrecruzamiento, el cual contiene anillos de seis miembros. Los modelos muestran que no hay un esfuerzo indebido en estos anillos, así como que las formas no pueden ser rechazadas. Sin embargo en la ausencia de grupos

-COOH libres, esos modelos seran poco usados por razones estéricas ya que algunos grupos -COOH tendrían que ser partidos por iones metálicos.

Por otra parte, existe evidencia experimental que muestra que los quelatos de zinc y magnesio con ácido poliacrílico son débiles, y algunos estudios de espectroscopías de infrarrojo indican que el puente es puramente iónico^[14-15].

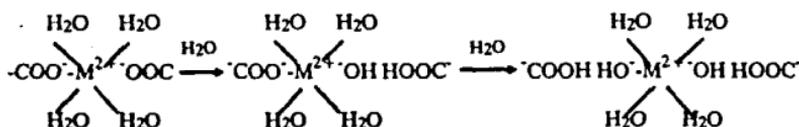
De estas diversas formas, únicamente las sales de cadenas puenteadas y los quelatos de entrecruzamiento contribuyen al puenteo de la matriz, y estos puentes pueden ser rotos por hidrólisis. Otras formas debilitan la fuerza cohesiva del cemento, la cual de otra manera sería mucho más fuerte.

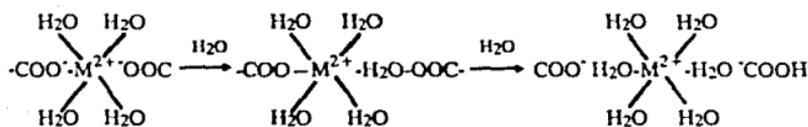
Las moléculas de agua juegan un papel intrínseco en la estructura del cemento y resultados de investigaciones muestran que hay a la vez un ligado espeso y otro suelto que corresponden a la llamado agua *intrínseca* y *secundaria*. En base a que el Mn^{2+} puede tener una sexta coordinación en solución acuosa, es claro que aún cuando este ión este ligado con las cadenas polianiónicas algunos ligandos de agua pueden atacarlos para satisfacer requerimientos de coordinación.

El anión poliacrilato se hidrata y se ha propuesto un modelo en el cual cada grupo carboxilato está rodeado por una esfera local de agua intersticial altamente orientada y el polianión entero es envuelto en una capa cilíndrica secundaria de agua. El ión H^+ desplaza tanto al agua intersticial coma a la secundaria, así que el ácido libre no se hidrata. Una implicación de estas estructuras es que otra característica de el proceso de fraguado es la hidratación del poliácido.

Hay evidencia de que el ión magnesio, a diferencia del ión zinc, desplaza únicamente la capa de agua secundaria, por lo que el puente iónico para este ión no es exactamente como se muestra en las figuras de las estructuras posibles, y habrá para él una capa de agua intersticial separando el polianión y el catión. Este catión será más débilmente atado y por lo tanto más fácilmente hidrolizado, lo cual explica porque el ión magnesio es más fácilmente removido por hidrólisis que el ión zinc. El grado de hidrólisis podría ser relacionado con la basicidad del ión metálico; siendo más fácil de hidrolizar el débilmente básico ión magnesio que el ión anfotérico de zinc. Se ha encontrado por otro lado que la fuerza de los cementos puenteados con fosfatos disminuye con el incremento de la basicidad del ión metálico.

Hay dos posibles mecanismos para la hidrólisis:





en el primero el remplazamiento de ligandos H₂O por ligandos OH- rompe la acción de entrecruzamiento del ión metal. En el segundo (que se aplica solo para el ión Zn²⁺), los ligandos H₂O desplazan a los ligandos COO- por lo que se reduce la fuerza del puente iónico (como en el caso con el ión Mg²⁺)

Propiedades.

Las principales propiedades de los Cementos Poliméricos son las siguientes:

- a) Rápido curado.
- b) Alta resistencia mecánica.
- c) Variación de la resistencia con el tiempo (envejecimiento).
- d) Reducción de la plasticidad con el tiempo.
- e) Cambios notorios desde unos minutos hasta un día.
- f) Alta capacidad de adhesión atribuida a atracciones polares, por lo que puede servir como recubrimiento o material estructural.
- g) Durabilidad y alta resistencia a la abrasión y a condiciones ácidas.

Usos.

Los cementos polielectrolíticos fueron desarrollados para satisfacer una necesidad de adhesivos y materiales blandos restaurativos. Sin embargo, particularmente en el caso de los cementos ionoméricos sus usos se han extendido dentro de otros campos.

Aplicaciones dentales. Los empastes dentales tradicionales, las amalgamas y el cemento dental de silicato así como el más recientemente desarrollado de resinas compuestas, actúan casi como simples tapones dentales. Estos pueden contener monómero libre o ácidos fuertes sin neutralizar los cuales dañan la pulpa dental. No son adhesivos así que las cavidades deben ser socavadas, con la pérdida de material dental sano, para asegurarse que el empaste es apresado en el lugar mecánicamente. Además, la carencia de

adhesión entre el empaste y las paredes de la cavidad, permite a las bacterias penetrar en el margen e iniciar caries secundarias.

El cemento ionomérico de vidrio es por contraste blando y adhesivo, y ésta última propiedad es la más importante, ya que habilita una lesión cariosa para ser restaurada con la mínima utilización de material en la reparación de la cavidad. Así el trauma causado por el taladro es reducido y es particularmente importante en los tratamientos aplicados a niños.

También son utilizados en tratamientos preventivos para sellar hoyos o fisuras encontrados en molares en los que se desarrolla mucho la caries.

Otras aplicaciones. Debido a que en años recientes se ha empezado a conocer que los polvos de los asbestos pueden constituir un peligro potencial para la salud, el uso de fibras de asbestos en materiales de construcción han generado un considerable dilema: los materiales pueden ser impactados ó dañados causando una liberación de partículas de asbesto sobre un amplio rango de tamaños. Pero el removido de esos materiales puede resultar mucho más peligroso debido a que la concentración de éstos en el aire pueden aumentar durante un período corto de tiempo.

Este problema puede resolverse sellando las superficies de los asbestos con un cemento ó por formación de un cemento insitu con los asbestos minerales. Crisp y Wilson encontraron que usando el cemento ionomérico como un material de enchaquetamiento sellaba e impedía el desprendimiento de partículas aún cuando se impactaban; este enchaquetamiento fué efectivo en tres tipos de asbestos minerales como amosita, crisolita y crocilita. El cemento ionomérico se adhiere a sustratos inorgánicos tal como esmalte húmedo y es idóneo que los asbestos y el cemento ionomérico también se enlacen por la reacción entre el PAA y los iones metálicos contenidos en los asbestos minerales.

Sin embargo la utilización del cemento ionomérico como material de enchaquetamiento se torna difícil ya que el costo de su manufactura es alto.

Cementos Policarboxilatos de Oxido de Zinc Reforzados.

Algunos investigadores en los años setentas plantearon algunas tentativas para mejorar la fuerza de estos cementos. Se encontró, que ningún titanio, barbas de saffros o fibras de carburo silicón mejoran las propiedades mecánicas de estos cementos. No obstante, el polvo de acero inoxidable (más fino que 20 micrómetros) y la alumina hidratada (menor de 2 micrómetros) incrementan la fuerza de tensión. Los mejores resultados encontrados fueron al usar fibras de titanato de potasio para reforzar el cemento. Otros trabajos confirmaron que los polvos de acero inoxidable y de alumina incrementan la fuerza de tensión.

CEMENTOS DENTALES

La odontología moderna, se aboca entre otras actividades a la restauración de la función y apariencia de los dientes lesionados por caries, accidentes, etc. La restauración puede ser el remplazo completo del diente, prótesis, o la conservación de la dentadura natural (odontología conservativa). Esta última incluye el arte de la restauración de dientes erosionados usando un material fibroso o una incrustación o corona cementada.

El tema de los materiales dentales forma una parte esencial de la odontología restaurativa. No es meramente una rama especializada de la ciencia de los materiales, es una compleja amalgama de las ciencias y tecnologías física y química, pero también combina elementos del arte cosmético, ciencia biológica y práctica clínica. Permanece como un arte en la misma forma que una ciencia, y los requerimientos de uno pueden influir en los de el otro. Por lo tanto, la química básica no puede ser asociada siempre a requerimientos biológicos y estéticos, y esto se suma a la complejidad de la investigación. El desarrollo de la odontología restaurativa ha estado relacionado con la disponibilidad de materiales adecuados. La investigación de éstos ha continuado a través de la historia de la odontología y ha dependido enormemente de los avances en ciencia y tecnología.

Los requerimientos para los materiales restaurativos son exigentes. Desde que son preparados por el clínico en la sala de operaciones deben tener buenas propiedades de manipulación y un tiempo adecuado de trabajo aunados a la cualidad de fijarse y endurecer rápidamente una vez que son colocados en su posición. Ellos deben, idealmente, adherirse al material del diente.

Por otra parte, los materiales dentales restaurativos son requeridos para funcionar en el sensitivo pero hostil ambiente de la boca. Por lo cual deben ser suaves para con los tejidos vivientes, sin embargo deben poder resistir la acción agresiva de ácidos generados por microorganismos a partir de azúcar. Ningún material cumple con todos estos requerimientos y todos tienen limitaciones de aplicación y funcionamiento. Por esta razón se ha formulado una amplia variedad de materiales dentales restaurativos.

Los materiales dentales que son directamente preparados en la sala de operaciones, son usados para muchos propósitos y dependiendo de su formulación pueden ser usados para atacar coronas y embutidos prefabricados para los dientes, para las cavidades lineales, para la protección de la pulpa dental contra ataques químico o térmico e incluso para el relleno directo de cavidades.

Todos los cementos dentales están basados en la reacción de endurecimiento entre un sólido pulverizado y un líquido viscoso con puentes de hidrógeno. Las pastas plásticas formadas por el mezclado de estos componentes cuajan rápidamente en geles de aspecto salino. Los líquidos, que pueden ser acuosos u orgánicos, actúan como ácidos o donadores de protones. Los polvos de los cementos son esencialmente sustancias anfotéricas o levemente básicas que actúan como aceptores de protones en la reacción de cementación. Ellos pueden ser simples óxidos, como el óxido de zinc, o vidrios complejos de

aluminosilicatos que contengan cantidades considerables de fluoruro. Los cationes esenciales en estos polvos son cationes con un radio iónico muy pequeño y un potencial iónico alto y son conocidos en la ciencia de los vidrios por tener capacidad para formar cadenas. El berilio y el magnesio que ocasionalmente se encuentran en menores cantidades tanto en los polvos como en el líquido, tienen también capacidad de formar cadenas. Esa capacidad disminuye cuando decrece la basicidad del catión, y se incrementa para cationes de gran carga y pequeño radio iónico.

El polvo más versátil para la formación de cemento es el óxido de zinc, el cual cuando es tratado con un amplio rango de líquidos donadores de protones orgánicos o inorgánicos produce toda una familia de cementos. Su desarrollo ha estado ligado muy de cerca con el de la odontología. Históricamente el primero fué inventado por Sorel en 1855. En éste cemento polvo de óxido de zinc era combinado con una solución acuosa de cloruro de zinc para formar una masa cementante. Su uso en la odontología fue muy recomendado en 1858 pero ésto no vino a ser un gran suceso ya que otros cementos de Sorel basados en el óxido de magnesio y soluciones de cloruro de magnesio son aún empleados en la industria de la construcción.

Los desarrollos subsecuentes de cementos de óxido de zinc en los años 1880's siguieron dos caminos. En el primero el líquido de Sorel fué remplazado por soluciones acuosas de ácido fosfórico, dando raíz al cemento de fosfato de zinc, y en el otro varios líquidos orgánicos fueron substituidos, siendo el Eugenol el más adecuado. Estos cementos tradicionales se desarrollaron por completo para el fin del siglo XIX y a partir de entonces su estudio se estancó hasta los años recientes en que se han realizado un buen número de investigaciones. Así han sido reportados otros agentes quelatantes, líquidos similares al eugenol, como el ácido 2-etóxi benzoico, y un cemento práctico basado en soluciones acuosas de poliácido acrílico ha sido desarrollado como un material práctico.

No todos los cementos dentales están basados en óxido de zinc. El cemento dental tradicional de silicato utilizó de manera preferente un polvo de vidrio de aluminosilicato. Este cemento y el de fosfato de zinc tienen únicamente uso dental. El cemento dental de silicato fué el único, hasta hace poco en que fueron descubiertos otros cementos que utilizan soluciones acuosas de ácidos polialquenoicos, en base a vidrios de aluminosilicatos.

Indudablemente el desarrollo reciente más importante en la tecnología de los cementos dentales ha sido el surgimiento de una nueva clase de cementos: los sistemas de cementos de polímeros iónicos en los cuales se emplean polielectrolitos aniónicos como líquidos formadores del cemento. Los cementos de polímeros iónicos están hasta ahora representados por el Cemento Policarboxilato de Zinc de Smith (que usa óxido de zinc como polvo) y el Cemento Ionomérico de Wilson y Kent. Este es un campo de la ciencia dental en el que los siguientes cambios pueden ser previstos.

Cementos Dentales de Oxido de Zinc No-Acuosos.

El óxido de zinc puede ser tratado con un gran número de líquidos orgánicos

donadores de protones para formar cementos, algunos de los cuales tienen uso práctico. Estos líquidos orgánicos incluyen el Eugenol y los 2-metóxi-fenoles, las beta- dicetonas, otros agentes quelatantes y ciertos ácidos monocarboxílicos, los cuales incluyen al ác. 2-etóxi-benzoico. Los cementos basados en el Eugenol son los más viejos y permanecen como los más importantes en esta clase. Fueron desarrollados entre los años 1872-75 cuando se comenzó a estudiar varias combinaciones de comuestos fenólicos con óxido de zinc para la formación de cementos. Este cemento ha mantenido hasta hoy en día su popularidad en la odontología, como un material de empaste temporal y recubrimiento base de cavidades. Aunque débil e hidrolíticamente inestable tiene propiedades de trabajo ideales, es fácil de usar y es tolerante con los tejidos vivos. La gama de los cementos dentales se resume en la Tabla 1.

TABLA 1. Clasificación de los cementos dentales

Cemento	Polvo óxido (acepta protones)	Líquido* (da protones)	Cementante* (sal-gel)	Relleno Activo
Fosfato de zinc	ZnO y MgO	H ₃ PO ₄ sol. ac.	fosfatos de Zn y Mg	ZnO, MgO
Carboxilato de zinc	ZnO y MgO	poliácido acrílico	poliacrilatos ZnO, MgO	ZnO, MgO
Silicato	complejo de flúor cont. vidrio de aluminosilicato	H ₃ PO ₄ sol. ac.	fosfato de Al y fluoruro de calcio	complejo vidrio de aluminosili- cato e hidrogel de silicio
Ionomérico de vidrio	complejo de flúor cont. vidrio de aluminosilicato	poliácido alquenoico sol. ac.	polialquenos de aluminio y calcio	complejo vidrio de aluminosili- cato e hidrogel de silicio
Ox. Zinc- Eugenol	ZnO	Eugenol	eugenolato de zinc	ZnO
Ox. Zinc- Eugenol/ác. 2-etóxi-benzoico	ZnO	Eugenol/ Ac. 2-etóxi- benzoico	eugenolato y 2-etóxi-ben- zoato de Zn	ZnO

* fase principal

CINETICA QUIMICA

La cinética química cuenta principalmente con dos métodos para la determinación de ordenes de reacción y constantes de rapidez, que son los métodos integral y diferencial, basados ambos en el seguimiento del consumo o aumento de la concentración de los reactivos o productos. Dichos métodos son presentados a continuación.

Método Integral

Cinéticas de primer orden. Una reacción de primer orden puede representarse esquemáticamente como



suponiendo que al iniciar la reacción ($t=0$) la concentración de A es a y la de P es cero, si al cabo de un tiempo t la concentración de P es x , la de A será $a-x$. La velocidad de formación de P es dx/dt , y para una reacción de primer orden:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

separando variables se obtiene

$$\frac{dx}{a-x} = k dt$$

e integrando

$$-\ln(a-x) = kt + I$$

donde I es la constante de integración que puede calcularse ya que a $t=0$ la $x=0$, y de aquí

$$-\ln a = I$$

sustituyendo este valor de I

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

de donde

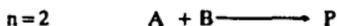
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

recordando que a y $a-x$ son las concentraciones inicial y residual de A, y si las llamamos respectivamente $[A]_0$ y $[A]$ la expresión es la siguiente

$$n=1 \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

Hay varias formas de comprobar si esta ecuación se ajusta a los resultados experimentales. Algunas formas gráficas son: 1) representar $\ln([A]_0/[A])$ frente a t , lo cual debe dar una línea recta que pase por el origen y cuya pendiente es k ; y 2) más sencillo es representar $\ln [A]$ frente a t , con lo que la representación daría una línea recta de pendiente $-k$ que cortaría al eje de ordenadas en $\ln [A]_0$. Otro procedimiento se basa en calcular la k con la ecuación para distintos valores de t . En este caso los valores no deben presentar desviaciones al avanzar la reacción, y si éstas se presentan hay que buscar otro orden de reacción.

Cinéticas de segundo orden. En el caso de las reacciones de segundo orden hay dos posibilidades; la velocidad puede ser proporcional al producto de dos concentraciones iniciales diferentes, o al producto de dos iguales. El primer caso se da cuando se parte de dos reactivos y en concentraciones iniciales diferentes, proceso que se puede representar esquemáticamente como



El segundo caso se da cuando se parte de dos reactivos y sus concentraciones iniciales son iguales, por lo cual se puede considerar como si la reacción fuera de un solo reactivo, lo cual se puede representar como



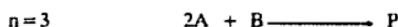
Al igual que para la cinética de primer orden, escribiendo la ecuación de rapidez y realizando la integración respectiva para cada uno de estos casos se obtiene:

$$n=2: \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{[B]_0 \cdot [A]}{([A]_0 - [B]_0) [A]_0 \cdot [B]}$$

$$n=2': \quad k = \frac{1}{t \cdot [A]_0} \cdot \frac{[A]_0 - [A]}{[A]}$$

La comprobación de la aplicabilidad de estas ecuaciones puede también ser de diversas formas gráficas o mediante el cálculo directo de las constantes.

Cinéticas de tercer orden. Para el caso de las reacciones de tercer orden hay varios posibles casos. Uno de estos es que se da cuando se parte de dos reactivos con distinta molecularidad, lo cual se puede representar como



De lo cual, escribiendo su ecuación de rapidez y realizando la integración adecuada:

$$n=3: \quad k = \frac{1}{t (2[B]_0 - [A]_0)^2} \cdot \left[\frac{2([A]_0 - [A]) \cdot (2[B]_0 - [A]_0)}{([A]_0 - [A])} + \ln \frac{[B]_0 \cdot [A]}{[A]_0 \cdot [B]} \right]$$

en donde la comprobación puede ser mediante el cálculo de k a distintos tiempos.

Cinéticas de orden "n". En el caso de una reacción de orden n , con concentraciones iniciales iguales, la ecuación cinética es

$$\frac{dx}{dt} = k [A]^n \quad \text{para toda } n \neq 1$$

de donde, mediante integración

$$k = \frac{1}{t (n-1)} \left[\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right]$$

Método Diferencial

El método diferencial, debido a *Van't Hoff*, se basa en las velocidades instantáneas de las reacciones determinadas midiendo las pendientes de las curvas concentración-tiempo. La determinación exacta de las pendientes presenta algunas dificultades prácticas, que pueden mejorarse mediante ciertos dispositivos mecánicos. Si una reacción es de un orden, puede relacionarse la velocidad con la concentración de un reactivo mediante la ecuación

$$v = k c^n.$$

Tomando logaritmos (decimales o naturales)

$$\ln v = \ln k + n \ln c$$

por tanto, si se determina la velocidad para distintos valores de la concentración de

reactivo, la representación del logaritmo de la velocidad frente al logaritmo de la concentración debe dar una línea recta. En este caso la pendiente representa el orden de la reacción respecto a la sustancia cuya concentración va variando, y la intersección con el eje correspondiente a $\ln v$ representa el $\ln k$.

Este método puede aplicarse de dos maneras diferentes. Se puede concentrar la atención sobre las velocidades iniciales, o sea, a las pendientes del principio de la reacción, midiéndose las velocidades para distintas concentraciones iniciales como se muestra en la Figura 2. Al principio de una reacción se puede tener la certeza de lo que hay presente en el sistema reaccionante; por el contrario, en etapas posteriores pueden aparecer productos intermedios que interfieran en el curso de la reacción. Por tanto el procedimiento de las velocidades iniciales elimina posibles complicaciones debidas a interferencias entre los productos, y conduce a un orden de reacción que corresponde a la situación más sencilla. En vista de ello, se ha denominado al orden determinado de esta manera: "orden respecto a la concentración" u "orden verdadero", el cual se representa por el símbolo n_c .

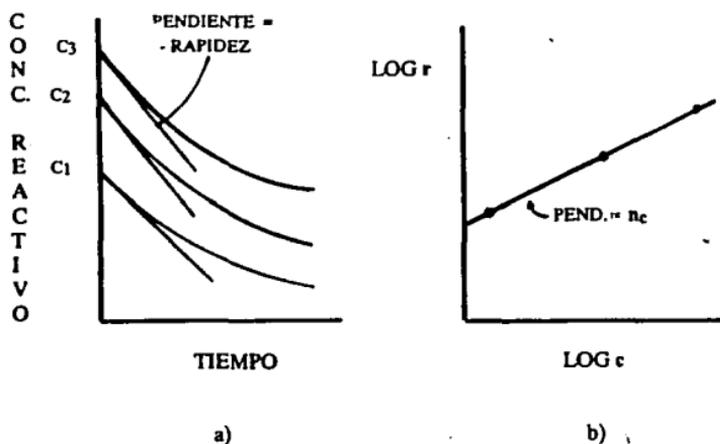


FIGURA 3. La gráfica a) representa la concentración en función del tiempo para diversas concentraciones iniciales. En la gráfica b) se representan los logaritmos de las pendientes iniciales en función de los logaritmos de las concentraciones iniciales correspondientes.

La segunda manera de aplicar el método diferencial solo emplea una curva y mide las pendientes a diversos tiempos, correspondientes a varios valores de la concentración de reactivo como se presenta en la Figura 3. De esta forma trazando los logaritmos de las velocidades contra los logaritmos de las concentraciones se obtiene de la pendiente el orden, pero como ahora el tiempo varía, a este orden se le califica como "orden respecto al tiempo", n_t . Ambos ordenes, n_c y n_t , no coinciden necesariamente para una reacción determinada.

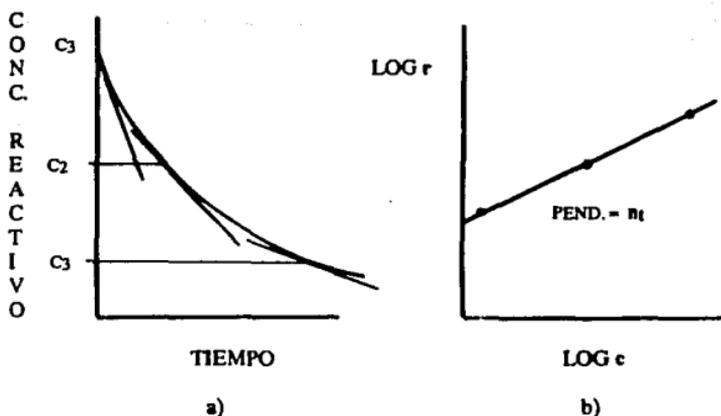


FIGURA 4. La gráfica a) representa los resultados de una sola concentración inicial, trazando las pendientes correspondientes a diversos tiempos de reacción. En la b) se representa el logaritmo de la velocidad en función de los logaritmos de las concentraciones correspondientes.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES

En este estudio se utilizaron los siguientes materiales:

- OXIDO DE ZINC: grado reactivo, proveedor J. T. BAKER S. A.
- POLIACIDO ACRILICO: en polvo grado reactivo, Peso Molecular 250,000, proveedor ALDRICH CHEMICAL COMPANY, Milwaukee USA.
- POLIACIDO ACRILICO: en solución al 25% de sólidos, donado por BASF MEXICANA, S. A. DE C. V. cuya verificación de concentración se llevó a cabo mediante la liofilización de la solución acuosa del PAA, y con un peso molecular de 80,200 determinado por viscosimetría empleando 1,4-Dioxano (ver Apéndice A).

DISEÑO EXPERIMENTAL

Determinación de la cinética.

La determinación de la desaparición de los grupos COOH se realiza mediante el monitoreo del pH del sistema, empleando un potenciómetro digital con electrodo de KCl a una temperatura de 21 °C. Este monitoreo se sigue en los dos sistemas de reacción que a continuación se describen.

Sistema Sólido.

El sistema sólido consiste en efectuar la reacción entre el ZnO y el PAA directamente sobre un vidrio de reloj mezclando manualmente mediante una varilla de vidrio, y después de un tiempo determinado (tiempos de mezclado de 30 segundos) depositar el sistema reaccionante en un recipiente con agua, a fin de detener la reacción de entrecruzamiento y medir el pH correspondiente a ese tiempo. De esta forma se elaboraron los cementos del trabajo previo a éste ^[11].

Sistema Acuoso.

Este procedimiento, sustancialmente diferente al anterior, consiste en realizar la

reacción en un sistema en solución acuosa con agitación constante (mediante un agitador electromagnético), a fin de poder determinar las variaciones de los iones hidronio consumidos durante los primeros instantes y hasta por lo menos los 5 minutos iniciales. El método consiste en preparar una solución acuosa de PAA en la que se vierte rápidamente la cantidad de óxido de zinc.

Efecto de la concentración inicial de ZnO en la cinética.

De acuerdo al trabajo previo a éste ^[11] en cuanto a las proporciones de los reactivos, para analizar este efecto se planteó realizar la reacción para las siguientes concentraciones: 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 y 0.8 gramos de Oxido de Zinc por mililitro de poliácido acrílico al 25 % de sólidos.

Efecto de la temperatura en la cinética.

Con el fin de obtener los parámetros componentes de la constante de rapidez de reacción, mediante el uso de la ecuación de *Arrhenius*, se realizaron determinaciones a distintas temperaturas. Así de dicha ecuación :

$$k = A \cdot e^{[-E_a/RT]}$$

tomando logaritmos:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

se obtiene una expresión de forma lineal de la cual se pueden obtener los valores correspondientes a el factor preexponencial *A* en la ordenada al origen y a la energía de activación *E_a* en la pendiente, al trazar una gráfica del logaritmo de la constante de rapidez de reacción contra el inverso de la temperatura.

Efecto del peso molecular del PAA en la cinética.

Se pretende determinar si el cambio en el peso molecular del poliácido acrílico afecta la cinética del entrecruzamiento, para lo cual se realizó la reacción con el mismo óxido de zinc y con un poliácido acrílico de peso molecular de 250,000.

Espectroscopía de ultravioleta.

Para la realización de esta técnica se requiere un medio de reacción no polar por lo

que el poliácido después de liofilizado debe ser disuelto en uno de sus solventes que cumpla esa característica. El solvente seleccionado, de acuerdo a los reportes bibliográficos de solubilidad [7], fué el 1,4-Dioxano.

La metodología es similar a la de la potenciometría, es decir seguir la desaparición de los grupos COOH contenidos inicialmente mediante el registro de espectros desde el inicio de la reacción y conforme avanza el tiempo para medir las variaciones en ellos.

Se realizaron pruebas para determinar la concentración de sólidos que permitiera tener una dilución manejable. Así mismo fué necesario determinar la o las cantidades de ZnO para tener una relación de reactivos que permitiera observar un espectro favorable en relación al patrón de Dioxano. La concentración seleccionada fué de 1 gramo de PAA en 40 ml de Dioxano y las cantidades de ZnO fueron 0.1 y 0.2 gramos por cada tres mililitros de ésta solución.

Sin embargo, los resultados obtenidos son poco reproducibles y confiables, lo cual se atribuye a que en la reacción el óxido de zinc sólido es un impedimento para la difusión de la luz ultravioleta y que los cambios en la absorbancia de la mezcla de reacción dependen del asentamiento de los sólidos en la solución, es decir, debido a que no existe agitación alguna durante la realización del ensayo, el óxido de zinc tiende a sedimentarse con el tiempo, cambiando de esta manera el grado de absorción de la luz incidente.

Por lo anterior, el planteamiento de éste medio alternativo para el monitoreo de la desactivación de los grupos -OH en el avance de la reacción no fructificó.

CAPITULO IV

TRATAMIENTO Y DISCUSION DE RESULTADOS

SISTEMA SOLIDO

En este sistema los tiempos a los que se realizó la medición del pH de las muestras fueron de 0 a 30 minutos, con intervalos de 5 min.

Los resultados obtenidos, mismos que se reportan en la Tabla 2, muestran que en los primeros cinco minutos la cantidad de iones hidronio consumidos corresponde a más del 90% de la cantidad inicial, ya que como el pH está definido como el inverso del logaritmo de la concentración de iones hidronio, un aumento de pH de dos unidades significa una disminución a una concentración 100 veces menor de la inicial.

TABLA 2. Variación del pH en el sistema sólido en función de la concentración de ZnO y del tiempo de reacción.

Tiempo (min)	Cantidad de ZnO en gramos por ml de PAA		
	0.4	0.5	0.6
0	2.67	2.67	2.67
5	4.34	4.64	4.70
10	4.70	4.75	5.01

Sin embargo los datos obtenidos son difícilmente reproducibles y por tanto poco confiables, por lo que no se les aplicó tratamiento alguno. Debido a lo anterior y también a que no es posible obtener medidas durante los primeros segundos de reacción, este método no resultó lo convenientemente deseable.

SISTEMA ACUOSO

La metodología de este sistema de medición consiste en preparar primero una solución de poliacrílico en agua (1 ml/50 ml) cuyo pH corresponde al tiempo cero, a la cual se le agrega rápidamente la cantidad de óxido de Zinc en cuestión (0.4g, 0.5g, etc.), manteniendo una agitación constante. Esto, permite registrar la variación del pH desde los primeros segundos de reacción.

Las variaciones de pH obtenidos por esta metodología a 19°C se muestran en la gráfica de la Figura 5. En dicha gráfica se observa que la reacción se realiza en un 90 % aproximadamente durante los primeros cinco minutos, lo cual es concordante con los resultados obtenidos con el sistema sólido. En la Figura 6, se muestra una ampliación de este rango, en la que se observa de manera más clara, que la desactivación de grupos ácidos es muy considerable ya que se pasa de un pH de 2.67 a 4.5, lo que representa una variación en la concentración de $2.1379 \text{ E-}03$ a $3.1623 \text{ E-}05$ que corresponde a un consumo de 98.5 % de los iones hidronio.

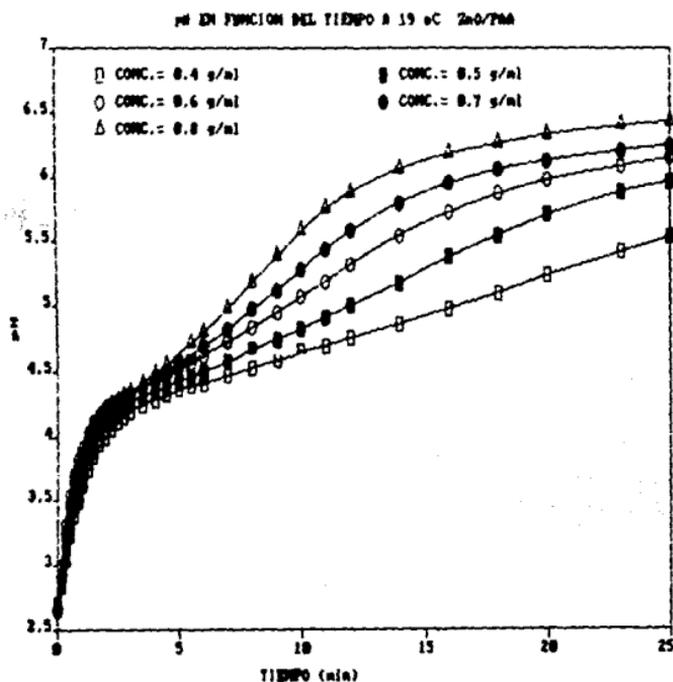


FIGURA 5. Variación del pH en función del tiempo a distintas concentraciones de ZnO por ml de PAA de 0 a 25 minutos.

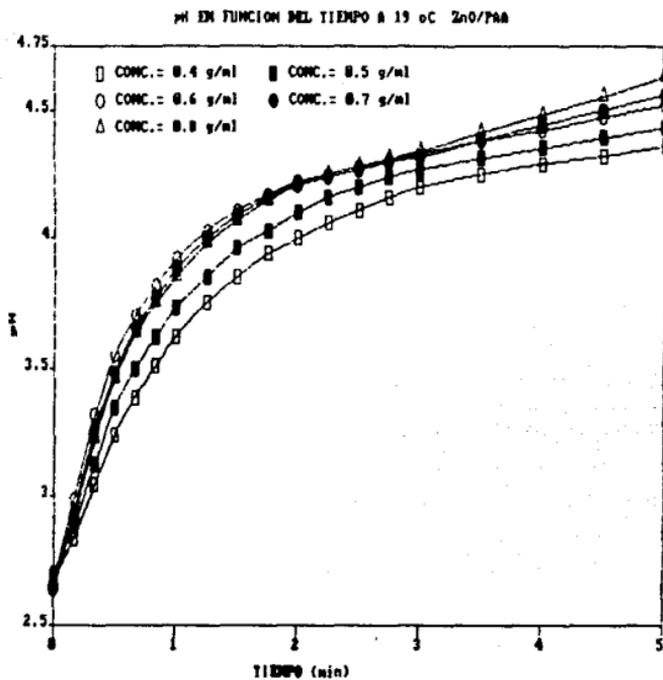


FIGURA 6. Variación del pH en función del tiempo a distintas concentraciones de ZnO por ml de PAA de 0 a 5 minutos.

Aplicación del Método Integral

Como primer tratamiento de tipo cinético, se aplicó a los datos experimentales el método integral, con las ecuaciones correspondientes a cada orden entero de los siguientes:

ORDEN	REACCION
PRIMERO	$A \longrightarrow \text{PRODUCTOS}$
SEGUNDO	$A + B \longrightarrow \text{PRODUCTOS}$
SEGUNDO*	$2A \longrightarrow \text{PRODUCTOS}$
TERCERO	$2A + B \longrightarrow \text{PRODUCTOS}$

que son:

$$\text{1ro : } n=1 \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$\text{2do : } k = \frac{1}{t([A]_0 - [B]_0)} \ln \frac{[B]_0 \cdot [A]}{[A]_0 \cdot [B]}$$

$$\text{2do : } k = \frac{1}{t \cdot [A]_0} \cdot \frac{[A]_0 - [A]}{[A]}$$

$$\text{3ro : } k = \frac{1}{t(2[B]_0 - [A]_0)^2} \cdot \left[\frac{2([A]_0 - [A]) \cdot (2[B]_0 - [A]_0)}{([A]_0 - [A])} + \ln \frac{[B]_0 \cdot [A]}{[A]_0 \cdot [B]} \right]$$

El cálculo mediante este procedimiento permite observar, de acuerdo al método mismo, que la reacción no corresponde a ninguno de los ordenes enteros propuestos como lo muestran las Tablas 3 y 4, ya que para ningún orden se obtiene un valor que pudiera considerarse una constante cinética en el rango de tiempo ensayado.

TABLA 3. Resultados para la reacción de 0.4 g ZnO por ml de PAA usando el método integral.

Conc. = 0.4g ZnO/ml PAA				P.M. PAA = 80,000		T = 19°C	
Tiempo (min)	pH	Concentraciones		Constantes Cinéticas de orden			
		PAA $\times 10^3$ [H+] ³	ZnO mol/l	1º	2º	2º*	3º
0.00	2.84	1.4454	.09812339				
0.333	3.05	0.89125	.0978463	1.4508	14.83	1291	6588
0.50	3.24	0.57544	.09768839	1.8421	18.87	2092	10691
0.667	3.39	0.40738	.09760436	1.8998	19.49	2645	10691
0.833	3.51	0.30903	.09755519	1.8514	10.01	3053	15624
1.000	3.62	0.23988	.09752061	1.7960	18.45	3477	17801
1.250	3.75	0.17783	.09748959	1.6763	17.23	3945	20209
1.500	3.85	0.14125	.09747129	1.5504	15.94	4258	21820
1.750	3.94	0.11482	.09745808	1.4473	14.89	4548	23481
2.000	4.00	0.10000	.09745068	1.3355	13.74	4654	23856
2.250	4.06	0.08710	.09744422	1.2485	12.85	4795	24584
2.500	4.11	0.07762	.09743948	1.1697	12.04	4876	25001
2.750	4.16	0.06918	.09743526	1.1052	11.38	5005	25662
3.000	4.20	0.05623	.09743221	1.0438	10.75	5052	25909
3.500	4.25	0.05623	.09742879	0.9276	9.55	4883	25043
4.00	4.29	0.05129	.09742632	0.8347	8.60	4702	24114
4.50	4.32	0.04786	.09742460	0.7573	7.80	4489	23025
5.00	4.36	0.04365	.09742249	0.7000	7.21	4443	22791
5.50	4.39	0.04074	.09742104	0.6489	6.68	4337	22248
6.00	4.41	0.03890	.09742013	0.6025	6.21	4169	21384
7.00	4.47	0.03388	.09741761	0.5362	5.52	4117	21121
8.00	4.53	0.02951	.09741543	0.4864	5.01	4149	21286
9.00	4.59	0.02570	.09741352	0.4477	4.61	4246	21784
10.00	4.64	0.02291	.09741213	0.4145	4.27	4296	22042
11.00	4.69	0.02042	.09741088	0.3873	3.99	4390	22524
12.00	4.75	0.01778	.09740956	0.3665	3.78	4629	23751
14.00	4.86	0.01380	.09740758	0.3322	3.43	5125	26301
16.00	4.98	0.01047	.09740591	0.3080	3.18	5925	30410
18.00	5.10	0.00794	.09740464	0.2891	2.98	6956	35698
20.00	5.24	0.00575	.09740354	0.2763	2.85	8654	44420
23.00	5.42	0.00380	.09740258	0.2583	2.66	11406	58544
25.0	5.54	0.00288	.0974021	0.2487	2.57	13842	71049
Valores Promedios de las Ctes. Cinéticas				0.882	9.07	4828	24759
Desviación estandar +/-				0.575	5.90	2553	13113
Porcentaje de desviación				65.16	65.00	52.9	53.0

TABLA 4. Resultados para la reacción de 0.5 g ZnO por ml de PAA usando el método integral.

Conc. = 0.5g ZnO/ml PAA				P.M. PAA = 80,000		T = 19°C	
Tiempo (min)	pH	Concentraciones		Constantes Cinéticas de orden			
		PAA $\times 10^3$ [H ⁺]	ZnO mol/l	1º	2º	2º*	3º
0.00	2.89	1.28824	.1226543				
0.333	3.13	0.74131	.122381	1.6580	13.55	1718	7014
0.50	3.35	0.44668	.122233	2.1184	17.34	2925	11951
0.667	3.50	0.31623	.122168	2.1068	17.26	3579	14631
0.833	3.62	0.23988	.122130	2.0171	16.54	4071	16650
1.000	3.73	0.18621	.122103	1.9342	15.86	4584	18794
1.250	3.85	0.14125	.122081	1.7684	14.51	5043	20635
1.500	3.96	0.10965	.122065	1.6425	13.48	5563	22768
1.750	4.03	0.09333	.122057	1.5000	12.31	5679	23249
2.000	4.10	0.07943	.122050	1.3931	11.44	5907	24182
2.250	4.16	0.06918	.122045	1.2997	10.67	6079	24891
2.500	4.20	0.06310	.122042	1.2066	9.91	6029	24687
2.750	4.24	0.05754	.122039	1.1304	9.28	6037	24721
3.000	4.27	0.05370	.122037	1.0592	8.70	5948	24358
3.500	4.31	0.04898	.122035	0.9342	7.67	5612	22981
4.00	4.35	0.04467	.122032	0.8404	6.90	5403	22126
4.50	4.39	0.04074	.122030	0.7675	6.31	5282	21635
5.00	4.43	0.03715	.122029	0.7092	5.83	5228	21412
5.50	4.46	0.03467	.122027	0.6573	5.40	5103	20899
6.00	4.50	0.03162	.122026	0.6179	5.08	5141	21058
7.00	4.58	0.02630	.122023	0.5559	4.57	5320	21794
8.00	4.66	0.02188	.122021	0.5094	4.19	5617	23008
9.00	4.74	0.01820	.122019	0.4733	3.89	6020	24661
10.00	4.82	0.01514	.122018	0.4444	3.65	6529	26750
11.00	4.91	0.01230	.122016	0.4228	3.48	7319	29986
12.00	5.00	0.01000	.122015	0.4049	3.33	8269	33878
14.00	5.18	0.00661	.122013	0.3766	3.10	10756	44071
16.00	5.38	0.00417	.122012	0.3583	2.95	14944	61236
18.00	5.55	0.00282	.122012	0.3403	2.80	19699	80597
20.00	5.71	0.00195	.122011	0.3247	2.67	25604	104921
23.00	5.89	0.00129	.122011	0.3003	2.47	33716	138164
25.0	5.97	0.00107	.122011	0.2837	2.33	37299	152848
Valores Promedios de las Ctes. Cinéticas				0.942	7.73	8625	35330
Desviación estandar +/-				0.625	5.12	8592	35216
Porcentaje de desviación				66.32	66.20	99.6	99.7

De igual forma se obtuvieron los valores para la reacción con concentraciones iniciales de 0.6, 0.7, y 0.8 g de ZnO por ml de PAA, mismos que se presentan en el Apéndice B.

Así mismo, se realizaron los cálculos con este método para los datos obtenidos a 21 °C con mayor número de lecturas en los primeros 2 minutos de la reacción, obteniéndose los mismos resultados anteriores. Estos cálculos se presentan en las Tablas 5 y 6.

TABLA 5. Resultados de la reacción de 0.4g ZnO/ml PAA a 21 °C usando el método integral.

Conc. = 0.4g ZnO/ml PAA				P.M. PAA = 80,000		T = 21°C	
Tiempo (min)	pH	Concentraciones		Constantes Cinéticas de orden			
		PAA $\times 10^3$ [i] + [j]	ZnO mol/l	1º	2º	2º*	3º
0.00	2.67	2.137963	.09812339				
0.167	2.84	1.44544	.09777713	2.3482	24.02	1344	6864
0.333	3.03	0.93325	.09752104	2.4870	25.52	1812	9267
0.500	3.18	0.66069	.09738476	2.3486	24.15	2092	10714
0.667	3.33	0.46774	.09728828	2.2794	23.48	2505	12846
0.833	3.44	0.36308	.09723594	2.1277	21.94	2744	14080
1.000	3.53	0.29512	.09720198	1.9802	20.43	2921	14994
1.250	3.65	0.22387	.09716635	1.8052	18.64	3199	16434
1.500	3.75	0.17783	.09714332	1.6579	17.13	3437	17663
1.750	3.84	0.14454	.09712668	1.5394	15.92	3686	18949
2.000	3.9	0.12589	.09711736	1.4161	14.65	5738	19219
Valores Promedios de las Ctes. Cinéticas				2.754	18.81	8894	30320
Desviación estandar +/-				1.358	9.26	3627	12377
Porcentaje de desviación				49.32	49.20	40.8	40.8

TABLA 6. Resultados de la reacción de 0.6g ZnO/ml PAA a 21 °C usando el método integral.

Conc. = 0.6g ZnO/0.8ml PAA				P.M. PAA = 80,000		T = 21°C	
Tiempo (min)	pH	Concentraciones		Constantes Cinéticas de orden			
		PAA $\times 10^3$ [H +]/l	ZnO mol/l	1º	2º	2º*	3º
0.00	2.87	1.348964	.1471851				
0.167	3.23	0.58884	.146805	4.9726	33.88	5740	19533
0.333	3.49	0.32359	.146672	4.2832	29.23	7048	24002
0.50	3.69	0.20417	.146613	3.7762	25.79	8313	28326
0.667	3.84	0.14454	.146583	3.3505	22.89	9265	31580
0.833	3.95	0.11220	.146567	2.9843	20.39	9806	33430
1.000	4.04	0.09120	.146556	2.6940	18.41	10223	34859
1.250	4.17	0.06761	.146544	2.3947	16.37	11240	38331
1.500	4.26	0.05495	.146538	2.1337	14.59	11637	39690
1.750	4.34	0.04571	.146533	1.9342	13.23	12078	41196
2.000	4.41	0.03890	.146530	1.7730	12.13	12481	42575
Valores Promedios de las Ctes. Cinéticas				2.754	18.81	8894	30320
Desviación estandar +/-				1.358	9.26	3627	12377
Porcentaje de desviación				49.32	49.20	40.8	40.8

Los datos de las Tablas 3,4,5 y 6 indican que de acuerdo al método integral el orden de reacción no es entero y por tanto, los parámetros de la ecuación cinética no pueden ser determinados por este método.

Aplicación del Método Diferencial

En base a no haber obtenido resultados precisos con el método integral, se empleó el método diferencial, en el que para la reacción en particular



la expresión de rapidez tiene la siguiente forma:

$$r = k \cdot [\text{ZnO}]^a \cdot [\text{PAA}]^b \quad (3)$$

de la cual al tomar logaritmos se obtiene

$$\ln r = \ln k + a \ln[\text{ZnO}] + b \ln[\text{PAA}] \quad (4)$$

donde r corresponde a la rapidez de reacción, k es la constante de reacción, a y b son los ordenes de reacción para las especies ZnO y PAA respectivamente, y $[\text{ZnO}]$ y $[\text{PAA}]$ representan sus concentraciones.

Fijando una de las especies constante, por ejemplo la de PAA , y reaccionando con ella distintas cantidades de la otra, ZnO , la ecuación (4) toma la forma de una ecuación lineal en donde la pendiente será el orden de reacción a respecto a la especie ZnO , y la ordenada al origen la suma de los otros dos términos ($\ln k + b \ln[\text{PAA}]$). De esta forma, de una relación gráfica del logaritmo de la concentración inicial de la especie ZnO contra la rapidez inicial de desaparición o consumo de la misma, se obtienen los valores mencionados.

Para la obtención de los valores correspondientes a la otra especie (PAA), el procedimiento es contrario, fijando una cantidad de ZnO y reaccionando con ella distintas de PAA . A este procedimiento de aislamiento de cada especie se le conoce como método de *Ostwald*.

Con el fin de determinar de manera más precisa las rapidezces iniciales y evitar errores de apreciación visual, se utilizó un paquete de computación basado en un ajuste polinomial de las curvas de la concentración contra el tiempo, que permite obtener una ecuación que describa estas curvas, a partir de la cual, la derivada en el tiempo cero corresponde a la rapidez inicial.

De esta forma se obtienen los datos necesarios para construir las gráficas de $\log C_i$ vs. $\log t_i$, y encontrar por regresión lineal los valores de la ecuación aislada para cada especie como se muestra en la Figura 7.

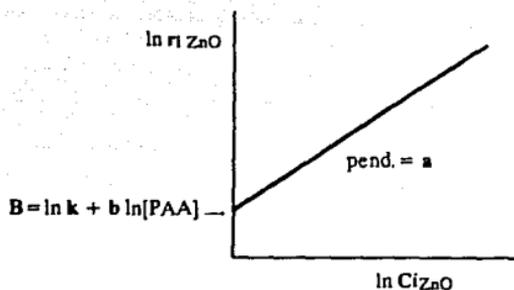


FIGURA 7. Método diferencial para determinar el orden de reacción respecto al ZnO, manteniendo constante la concentración inicial de PAA.

El tratamiento se aplicó a ambas especies químicas, PAA y ZnO para obtener un orden de reacción para cada uno de ellos, siendo entonces el orden total de reacción la suma de ambos.

La constante cinética se obtiene despejándola de alguna de las ecuaciones aisladas.

Para el desarrollo de este método se emplearon las siguientes relaciones entre los reactivos a 21°C:

Cinética respecto al Oxido de Zinc					
Cant. cte. de PAA	Cantidades de Oxido de Zinc (g)				
1.0 ml	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8

Cinética respecto al Poliacido Acrílico					
Cant. cte. de ZnO	Cantidades de Poliac. acrílico (ml)				
0.6 g	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2

En las gráficas de las Figuras 8 y 9 se ejemplifica este tratamiento para cada especie aislada y en ellas se puede observar el rápido decaimiento de ambas concentraciones en los primeros segundos de reacción.

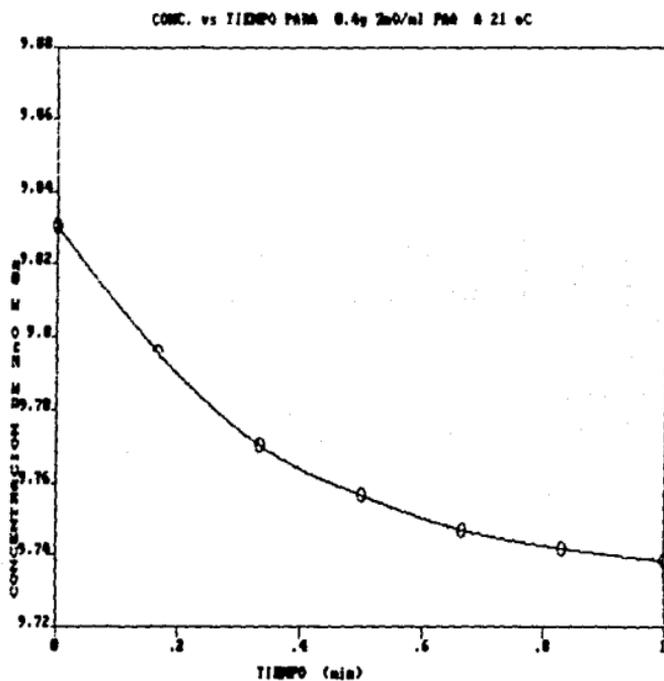


FIGURA 8. Variación de la concentración de ZnO en función del tiempo para la reacción de 0.4 g ZnO / ml PAA a 21 °C.

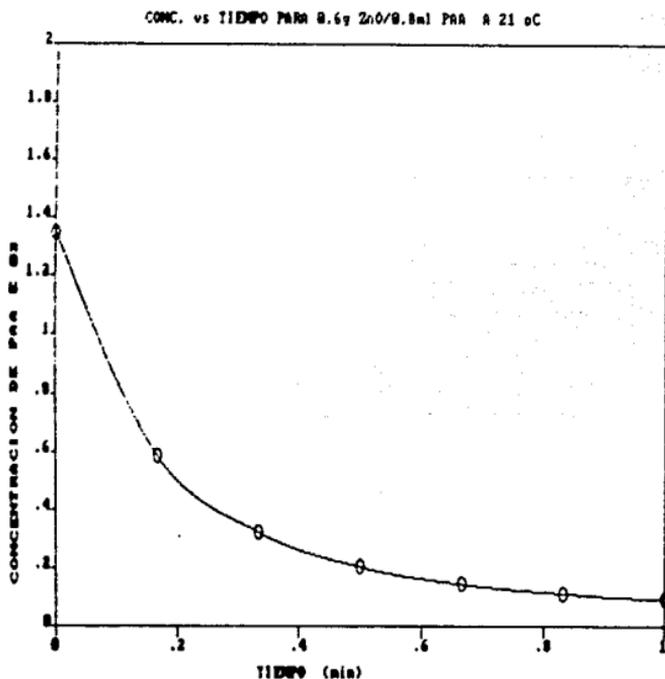


FIGURA 9. Variación de la concentración de PAA en función el tiempo para la reacción de 0.6 g ZnO / 0.8 ml PAA a 21 °C.

En el Apéndice C se muestran las tablas de datos y las gráficas respectivas para cada relación de reactivos. A estas gráficas se aplicó un ajuste polinomial en los que las varianzas fueron muy pequeñas, así se obtuvieron las rapidezces iniciales para 5 diferentes concentraciones de cada especie, y al aplicar la regresión lineal planteada en la Figura 7 a los datos para cada reactivo se obtuvieron los parámetros cinéticos siguientes:

Orden respecto a ZnO	= 1.74546
Orden respecto a PAA	= 2.11678
Orden de reacc. total	= 3.86224
Constante Cinética	= 89 942.57

en donde en base a las unidades manejadas y al valor del orden de la reacción, las unidades para la constante de rapidez son $k [=] \text{lt}^{3.86} / (\text{min} \cdot \text{mol}^{2.86})$.

Como se esperaba el orden de reacción total es fraccionario y su valor de 3.86 concuerda con lo propuesto por la estequiometría, que sería un orden total de 3 (2 para el PAA y 1 para el ZnO), aún cuando se tiene la reacción en solución acuosa, ya que aunque el agua es un producto de la reacción, el efecto de ésta es despreciable debido a que la reacción es prácticamente irreversible.

Estos resultados son muy satisfactorios, ya que al tener la reacción en solución, se puede seguir su desarrollo desde los primeros instantes y tener reproducibilidad de los datos experimentales, hechos que en reacción directa no fué posible ni aún en solución usando métodos espectroscópicos.

EFEECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE ZnO EN LA CINETICA

Este efecto se pudo ya apreciar con las pruebas preliminares a 19 °C (vease Figuras 5 y 6 de las pags. 30 y 31), ya que el aumento del pH del sistema indica una disminución en las concentraciones iniciales, por lo que a mayor incremento de pH mayor rapidez de reacción. Interpretando de esta manera dichas gráficas, la concentración inicial de ZnO es directamente proporcional a la rapidez de la reacción.

Sin embargo, la mejor forma de mostrar este efecto es graficar directamente las rapidezces para cada concentración con respecto al tiempo. Así, para la reacción a 21 °C entre una cantidad constante de 1 ml de PAA con 5 distintas cantidades de ZnO se construyó la gráfica de la Figura 10 en la que resulta interesante señalar los siguientes puntos:

- la concentración inicial de ZnO es directamente proporcional a la rapidez inicial.
- la disminución en la rapidez al avanzar el tiempo también es mayor cuando la concentración inicial lo es, es decir que cuando la concentración inicial es mayor, el valor de la rapidez disminuye en mayor grado con el tiempo.

- la rapidez de reacción se hace muy pequeña y tiende a ser de la misma magnitud antes de 30 segundos para todas las concentraciones iniciales de ZnO.

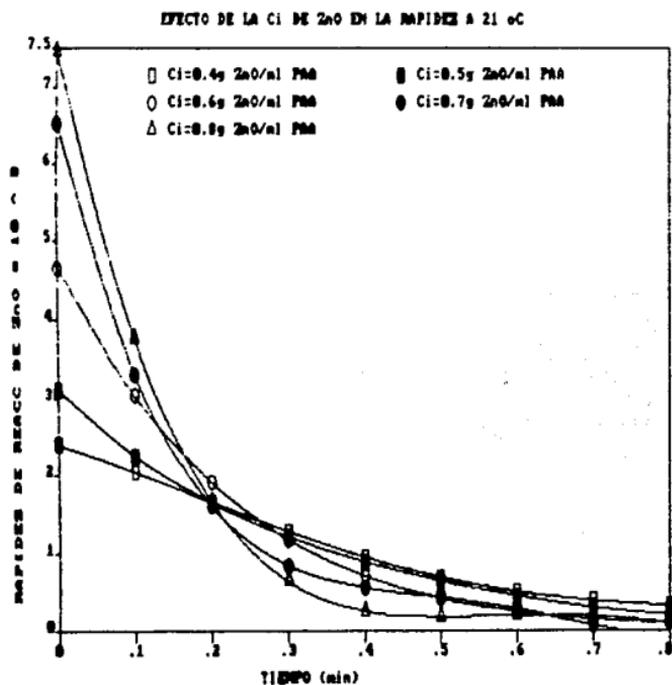


FIGURA 10. Variación de la rapidez de reacción en función del tiempo y de la concentración inicial de ZnO en gramos por 1 ml de PAA a 21 °C.

Este efecto observado concuerda con lo obtenido para la expresión de la rapidez de reacción, en la que ésta aumenta cuando la concentración de uno de los reactivos o ambas aumenta.

EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CINÉTICA

Se realizó la reacción con la metodología y las mismas condiciones del sistema acuoso y el tratamiento del método diferencial, teniendo como una variante la temperatura con el fin de evaluar el efecto de ésta.

Recordando que el modelo matemático para la expresión cinética es:

$$r = k \cdot [\text{ZnO}]^a \cdot [\text{PAA}]^b$$

los parámetros: k , a y b a las diferentes temperaturas de reacción, se reportan en la Tabla 7. Estos parámetros se obtienen de los datos y gráficas se reportan en el Apéndice D.

TABLA 7. Parámetros de la ecuación cinética a distintas temperaturas.

TEMP. °C	ORDEN ZnO (a)	ORDEN PAA (b)	ORDEN TOTAL	CTE. DE RA- PIDEZ (k)
21	1.74516	2.11678	3.86224	89,942.57
23	1.5082	1.9159	3.06672	65,490.72
30	0.9108	1.3255	2.2363	336.305
45	0.4155	1.034	1.4189	27.999
60	0.2656	0.79414	1.05974	5.063

En general, los valores reportados en dicha Tabla 7, muestran una disminución gradual a medida que temperatura de la reacción aumenta. Este efecto es totalmente lógico, ya que la reacción es exotérmica, inclusive, con tan solo 2 °C más se obtiene una disminución general en los parámetros cinéticos. Sin embargo, no se puede realizar el tratamiento planteado por *Arrhenius* debido a que el orden de reacción no se mantiene constante.

EFFECTO DEL PESO MOLECULAR DEL PAA EN LA CINETICA

Disponiendo de poliácido acrílico grado reactivo y de peso molecular de 250,000 se efectuó la reacción para observar si este factor modifica la cinética de reacción con respecto al PAA de peso molecular de 80,200 usado en los ensayos anteriormente descritos. Debido a problemas de solubilidad que impidieron hacer una solución al 25% con el PAA de peso molecular de 250,000, se efectuaron las determinaciones cinéticas a una concentración 20 veces menor, guardando la misma relación que en los ensayos previos con las cantidades del óxido de zinc.

Los parámetros para la expresión cinética a una temperatura de 23 °C: k , a y b se reportan en la Tabla 8. Estos valores se obtienen de los datos y gráficas que se muestran en el Apéndice E.

TABLA 8. Parámetros de la ecuación cinética para distintos pesos moleculares del PAA.

P. M. PAA	ORDEN ZnO (a)	ORDEN PAA (b)	ORDEN TOTAL	CTE. DE RAPIDEZ (k)
80,200	1.5082	1.9159	3.06672	65,490.72
250,000	1.42609	0.43315	1.85924	1.0

Los resultados obtenidos son interesantes, en el sentido que el orden de reacción respecto al óxido de zinc aunque disminuye cuando el peso molecular es mayor, lo hace en una proporción poco significativa, por lo que se puede considerar dicho orden como independiente del peso molecular del PAA.

Mientras que por otro lado, el orden respecto al poliácido acrílico muestra una disminución del 75 % para el peso molecular más alto, lo cual indica que ha medida que las cadenas poliácricas son más largas, su reactividad disminuye.

En base a las posibles formas de los ligandos entre los cationes y las cadenas polianiónicas ^[13], mismos que se muestran en la Figura 11, y considerando que los impedimentos estéricos aumentan con el tamaño de la cadena, probablemente, la estructura resultante de la reacción correspondería a las llamadas sales "medio colgadas" en las cuales un ligando H₂O es reemplazado por un (OH)⁻, es decir, el zinc reacciona sólo con un grupo COO⁻ de las cadenas poliácricas, y cubre sus requerimientos electrónicos con un grupo (OH)⁻.

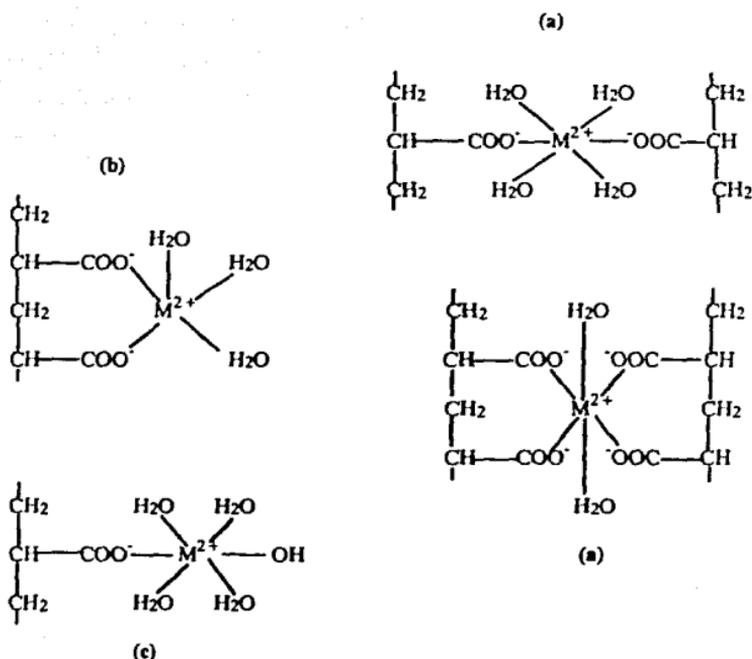


FIGURA II. Algunas formas postuladas de los ligandos en los cementos policarboxilatos, (a) sales de cadenas puenteadas, (b) sales intraencadenadas y (c) sales "medio colgadas" en las cuales un ligando H_2O es reemplazado por un $(OH)^-$.

Respecto al hecho de que el orden de reacción es mayor cuando el peso molecular es menor, ésto se podría explicar en base a que, aún cuando la concentración sea igual, en polímeros de menor peso molecular se tiene un mayor número de cadenas de menor tamaño, por lo que hay más movilidad de ellas y pueden crear más ligandos entre los grupos $-COO^-$ y los cationes de zinc, como los mostrados en las Figuras 11a y 11b.

En cuanto al efecto en el valor de la constante de rapidez, se observa una disminución muy drástica, desde un valor de 65,000 para la reacción con el PAA de peso molecular de 80,200 hasta el valor de uno para cuando la reacción se realiza con PAA de peso molecular de 250,000. Esto implicaría que la rapidez de reacción depende fuertemente del peso molecular del PAA.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

METODOS DE ENSAYO

En primer lugar cabe señalar, que el método del sistema acuoso para el seguimiento de la reacción de entrecruzamiento resultó muy adecuado y mucho más reproducible que el método sólido.

En particular, los resultados obtenidos por el método sólido, muestran que en los primeros cinco minutos la cantidad de iones hidronio consumidos es más del 90 % de la cantidad inicial. Sin embargo este método presenta varios inconvenientes, siendo los principales: la reproducibilidad y falta de proporción lógica en las mediciones, debido a la intervención de variables de manejo experimental muy difícilmente controlables.

El empleo del método acuoso en la determinación cinética de la reacción de entrecruzamiento, permitió corroborar que antes de los primeros cinco minutos el consumo de los grupos ácidos es del 90 % y a la vez muestra que la concentración de los mismos decrece en forma logarítmica con el tiempo como puede observarse de en las Figuras 8 y 9 (pags. 39 y 40).

TRATAMIENTO DE DATOS

Por lo que respecta al tratamiento de datos, el método integral no es adecuado ya que como puede verse en las Tablas 3 y 4 (pags. 33 y 34) y Apéndice B, los valores calculados para los cuatro ordenes no se mantienen constantes en el intervalo de tiempo ensayado.

Por su parte, el método diferencial proporcionó un muy buen medio para los fines trazados y los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios, ya que como se esperaba después de los ensayos con el método diferencial, el orden para la reacción fué fraccionario.

PARAMETROS CINETICOS

El orden encontrado es de 3.86, el cual es aceptable, ya que acuerdo a la estequiometría de reacción el orden esperado sería 3 si consideramos que la reacción básica es:



Por otro lado, la constante de reacción es de $89,943 \text{ lt}^{3.86} / (\text{min} \cdot \text{mol}^{2.86})$ determinada a la temperatura de 21°C .

EFFECTO DE LA CONCENTRACION EN LA RAPIDEZ DE REACCION

La rapidez inicial de reacción, como ya se vió en las páginas 41 y 42, es directamente proporcional a la concentración inicial del óxido de zinc. Así mismo, cuando la concentración inicial es mayor, el valor de la rapidez disminuye en mayor grado con el tiempo. Finalmente, la rapidez de reacción se hace muy pequeña y tiende a ser de la misma magnitud antes de 30 segundos para todas las concentraciones iniciales de ZnO, es decir, la rapidez se hace independiente de la concentración inicial.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CINETICA

Los valores calculados para los ordenes de reacción decrecen al aumentar la temperatura (Tabla 7, pag. 43), por lo que la determinación de los parámetros de la constante cinética (energía de activación y factor preexponencial), mediante determinaciones a distintas temperaturas, no fué posible de efectuar. Esto se debió a que las ecuaciones tanto de Arrhenius como de Eyring solo son aplicables cuando los ordenes son de la misma magnitud.

Sin embargo, los resultados obtenidos son concordantes con lo esperado, en el sentido de que si se considera que la reacción es exotérmica, las rapideces decrecen al aumentar la temperatura.

EFFECTO DEL PESO MOLECULAR DEL PAA EN LA CINETICA

Los resultados para el análisis de este efecto (Tabla 8, pág. 44) son muy interesantes, ya que los efectos en la cinética son practicamente debidos a la longitud de las cadenas poliacrílicas, observandose una menor reactividad a medida que aumenta el tamaño de las cadenas. Este efecto puede ser atribuible a una menor movilidad de los grupos $-\text{COO}-$ a medida que se aumenta la longitud de la cadena polimérica.

Finalmente, se reconoce que debe realizarse un mayor número de experimentos, que permitan corroborar estas suposiciones, como puede ser el realizar la reacción con Poliacido Acrílico de diferentes pesos moleculares partiendo de soluciones con el mismo pH, es decir, con la misma concentración de iones hidronio.

Por otro lado, resulta también importante, realizar los mismos experimentos cinéticos, variando la cantidad de agua empleada en la solución de PAA, a fin de determinar si ésto tiene algún efecto la rapidez de reacción, y posiblemente extrapolar los resultados que se obtuviesen a concentración cero de agua y tener de esta manera la cinética de reacción entre el PAA y el óxido de zinc unicamente.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cowan, William C. APPLICATIONS OF CONCRETE-POLYMER MATERIALS. New Materials in Concrete Construction. Proceedings of the Conference. University of Illinois at Chicago. Diciembre 1972, p. 14.
- 2.- Dikeou, J.T. et al. CONCRETE-POLYMER MATERIALS, Third Report. Washington, D.C. Engineering and Research Center. REC-ERC 71-6 and BNL 50275 (1-602) 1971, p. 107.
- 3.- ACI Committee 548. POLYMERS IN CONCRETE. Detroit, Michigan. American Concrete Institute. SP-40. 1973, p. 362.
- 4.- Bassegoda Musté, Buenaventura. EL HORMIGON CON RESINAS SINTETICAS Cemento Hormigón. España. Año XLII, no. 443, febrero 1971, p. 163-165.
- 5.- Whiting, D.A. et al. MECHANICAL PROPERTIES OF EPOXY IMPREGNATED CONCRETE. ASTM Journal of Testing and Evaluation. USA. V.2., no. 1, enero 1974.
- 6.- Withclow, A. PLASTICS IN CONCRETE TECHNOLOGY. Introductory Review. Concrete. Inglaterra. V. 4., no. 1, enero 1970, p. 12-14.
- 7.- Dikeou, James T. DEVELOPMENT AND USE OF POLYMERS-CONCRETE. Washington, D.C. United States Department of the Interior Bureau of Reclamation. Engineering and Research Center. 1975, p. 40.
- 8.- Popovics, Sandor. POLYMER-CEMENT CONCRETES FOR FIELD CONSTRUCTION. Journal of the Construction Division. ASCE. USA. V. 100, no. C03, Proc. Paper 10806, septiembre 1974, p. 469-487.
- 9.- POLYMER CONCRETES A REVIEW. Precast Concrete. Inglaterra. V. 6, no. 4, abril 1975, p. 189-190.
- 10.- POLYMER IMPREGNATED CONCRETES. Precast Concrete. Inglaterra. V. 6, no. 11, noviembre 1975, p. 595-597.

- 11.- Vazquez Vazquez Aurelio, COMPORTAMIENTO MECANICO DE CEMENTOS PÓLIACRILICOS ZnO/APA, Tesis Facultad de Química UNAM (1989)
- 12.- ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, John Wiley & Sons, New York (1969), vol. 1.
- 13.- Hench, L.L. and Ulrich, D.P. "CERAMIC CHEMICAL PROCESSING", John Wiley & Sons, New York (1986), cap. 5.
- 14.- Crisp S., Lewis, B.G. and Wilson, A.D., JOURNAL OF DENTAL RESEARCH 55 (1976), 299
- 15.- Crisp S., Pringer, M.A., Wardleworth D. and Wilson, A.D., JOURNAL OF DENTAL RESEARCH, 53 (1974), 1414
- 16.- Wilson, A.D., CHEMICAL SOCIETY REVIEW, 7 (1978) 265
- 17.- Brandrup J. and Immergut, E.H. "POLYMER HANDBOOK", second edition, John Wiley & Sons, New York (1975)
- 18.- Jirgensons B.y Straumanis, M.E. "COMPENDIO DE QUIMICA COLOIDAL", Cía. Ed. Continental, México
- 19.- KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, third edition, John Wiley & Sons, New York (1984), vol. 24, p. 850-860.
- 20.- Laidler K.J., CINETICA DE REACCIONES, Editorial Alhambra, España (1979), cap. 1.

APENDICE A

Determinación del Peso Molecular del PAA.

La técnica empleada para esta determinación fue la de Viscosimetría, la cual es una opción viable para la determinación de pesos moleculares de macromoléculas a nivel industrial, ya que aunque existen otras técnicas más sofisticadas a nivel de laboratorio (osmometría, difusión de la luz, etc.), ésta técnica es una opción muy económica y confiable.

La determinación se realizó utilizando poliácido acrílico previamente liofilizado y empleando como solvente el 1,4-Dioxano grado técnico en un Viscosímetro *Ostwald* para diluciones. La determinación del PM por éste método viscosimétrico se basa en la extrapolación a concentración cero de una gráfica de viscosidades reducidas de soluciones del polímero contra la concentración. El valor correspondiente a la concentración cero es la llamada viscosidad intrínseca, la cual se relaciona con el peso molecular promedio mediante la expresión empírica de *Kuhn-Mark-Houwink* :

$$[\eta]_{int} = K PM^a$$

donde:

$[\eta]_{int}$ = viscosidad intrínseca

PM = peso molecular promedio del polímero

K y a = son ctes. específicas del sistema polímero-solvente a una temperatura dada y cte.

Para el sistema PAA en 1,4-Dioxano a 30 °C [7]:

$$K = 76 E-03 \quad y \\ a = 0.5$$

cuando la viscosidad intrínseca está expresada en ml/g. Empleando este método en las unidades y condiciones requeridas, se determinó que el peso molecular del PAA es de 80,200.

APENDICE B

Resultados de ensayos iniciales a 19 °C, con calculos por el método integral.

Conc. = 0.6g ZnO/ml PAA				P.M. PAA = 80,000		T = 19°C	
Tiempo (min)	pH	Concentraciones		Constantes Cinéticas de orden			
		PAA $\times 10^3$ [H ⁺]	ZnO mol/l	1º	2º	2º*	3º
0.00	2.99	1.023293	.1471851				
0.333	3.32	0.47863	.146913	2.2798	15.52	3337	11348
0.50	3.55	0.28184	.146814	2.5789	17.58	5142	17498
0.667	3.70	0.19953	.146773	2.4521	16.72	6052	20601
0.833	3.82	0.15136	.146749	2.2935	15.64	6756	23004
1.000	3.92	0.12023	.146734	2.1414	14.61	7340	24998
1.250	4.03	0.09333	.146720	1.9158	13.07	7790	26535
1.500	4.11	0.07762	.146712	1.7193	11.73	7937	27036
1.750	4.17	0.06761	.146707	1.5526	10.60	7894	26891
2.000	4.22	0.06026	.146704	1.4161	9.67	7809	26605
2.250	4.25	0.05623	.146702	1.2894	8.80	7469	25447
2.500	4.28	0.05248	.146700	1.1881	8.11	7231	24636
2.750	4.30	0.05012	.146699	1.0969	7.49	6900	23509
3.000	4.33	0.04677	.146797	1.0285	7.02	6801	23172
3.500	4.38	0.04169	.146794	0.9145	6.24	6575	22402
4.00	4.42	0.03802	.146692	0.8232	5.62	6331	21574
4.50	4.47	0.03388	.146690	0.7573	5.17	6341	21608
5.00	4.52	0.03020	.146689	0.7046	4.81	6427	21902
5.50	4.57	0.02692	.146687	0.6615	4.52	6578	22415
6.00	4.62	0.02399	.146685	0.6255	4.27	6785	23122
7.00	4.72	0.01905	.146683	0.5691	3.89	7358	25075
8.00	4.83	0.01479	.146681	0.5296	3.62	8329	28386
9.00	4.95	0.01122	.146679	0.5015	3.43	9794	33382
10.00	5.07	0.00851	.146678	0.4789	3.27	11651	39713
11.00	5.19	0.00646	.146677	0.4605	3.15	13991	47690
12.00	5.32	0.00479	.146676	0.4471	3.05	17329	59069
14.00	5.55	0.00282	.146675	0.4210	2.88	25274	86153
16.00	5.73	0.00186	.146674	0.3943	2.69	33503	114206
18.00	5.87	0.00135	.146674	0.3684	2.52	41130	140204
20.00	5.98	0.00105	.146674	0.3442	2.35	47701	162605
23.00	6.09	0.00081	.146674	0.3103	2.12	53447	182195
25.0	6.15	0.00071	.146674	0.2910	1.99	56462	192473
Valores Promedios de las Ctes. Cinéticas				1.017	6.94	14171	48295
Desviación estandar +/-				0.733	4.99	15107	51503
Porcentaje de desviación				72.02	71.90	106.6	100.6

		Conc. = 0.7g ZnO/ml PAA		P.M. PAA = 80,000		T = 19°C	
Tiempo (min)	pH	Concentraciones		Constantes Cinéticas de orden			
		PAA $\times 10^3$ [H +]/l	ZnO mol/l	1º	2º	2º*	3º
0.00	2.93	1.174897	.1717159				
0.333	3.26	0.54954	.171403	2.2798	13.30	2906	8471
0.50	3.48	0.33113	.171294	2.5328	14.79	4338	12652
0.667	3.65	0.22387	.171240	2.4867	14.53	5423	15824
0.833	3.77	0.16982	.171213	2.3211	13.57	6045	17642
1.000	3.88	0.13183	.171194	2.1875	12.79	6735	19658
1.250	4.00	0.10000	.171178	1.9710	11.53	7319	21368
1.500	4.09	0.08128	.171169	1.7807	10.42	7634	22291
1.750	4.16	0.06918	.171163	1.6184	9.47	7773	22698
2.000	4.21	0.06166	.171159	1.4737	8.62	7683	22437
2.250	4.24	0.05754	.171157	1.3406	7.84	7345	21450
2.500	4.27	0.05370	.171155	1.2342	7.22	7108	20757
2.750	4.30	0.05012	.171154	1.1471	6.71	6946	20285
3.000	4.32	0.04786	.171152	1.0669	6.24	6681	19510
3.500	4.38	0.04169	.171149	0.9539	5.58	6611	19307
4.00	4.44	0.03631	.171147	0.8692	5.09	6673	19489
4.50	4.50	0.03162	.171144	0.8033	4.70	6838	19973
5.00	4.56	0.02754	.171142	0.7506	4.39	7091	20713
5.50	4.62	0.02399	.171140	0.7075	4.14	7425	21687
6.00	4.68	0.02089	.171139	0.6716	3.93	7835	22887
7.00	4.82	0.01514	.171136	0.6217	3.64	9317	27217
8.00	4.97	0.01072	.171134	0.5872	3.44	11559	33769
9.00	5.12	0.00759	.171132	0.5603	3.28	14553	42515
10.00	5.28	0.00525	.171131	0.5411	3.17	18970	55420
11.00	5.44	0.00363	.171130	0.5254	3.08	24961	72926
12.00	5.58	0.00263	.171130	0.5985	2.98	31612	92358
14.00	5.80	0.00158	.171129	0.4720	2.76	45008	131498
16.00	5.95	0.00112	.171129	0.4346	2.55	55650	162593
18.00	6.06	0.00087	.171129	0.4004	2.35	63739	186228
20.00	6.13	0.00074	.171129	0.3684	2.16	67406	196941
23.00	6.21	0.00062	.171129	0.3284	1.92	70476	205914
25.0	6.25	0.00056	.171129	0.3058	1.79	71097	207728
Valores Promedios de las Ctes. Cinéticas				1.058	6.19	19086	55756
Desviación estandar +/-				0.727	4.25	22272	65076
Porcentaje de desviación				68.74	68.60	116.7	116.7

Conc. = 0.8g ZnO/ml PAA				P.M. PAA = 80,000		T = 19°C	
Tiempo (min)	pH	Concentraciones		Constantes Cinéticas de orden			
		PAA $\times 10^3$ [H+]	ZnO mol/l	1º	2º	2ª	3º
0.00	2.92	1.202264	.1962468				
0.333	3.23	0.58884	.195940	2.1414	10.93	2600	6630
0.50	3.46	0.34674	.195819	2.4868	12.71	4105	10474
0.667	3.63	0.23442	.195763	2.4521	12.53	5151	13148
0.833	3.75	0.17783	.195735	2.2935	11.73	5750	14681
1.000	3.85	0.14125	.195716	2.1414	10.95	6248	15953
1.250	3.98	0.10471	.195698	1.9526	9.99	6975	17812
1.500	4.07	0.08511	.195688	1.7653	9.03	7278	18589
1.750	4.15	0.07079	.196681	1.6184	8.28	7596	19403
2.000	4.21	0.06166	.195676	1.4852	7.60	7693	19651
2.250	4.25	0.05623	.195674	1.3611	6.96	7534	19245
2.500	4.28	0.05248	.195672	1.2526	6.41	7289	18620
2.750	4.31	0.04898	.195670	1.1639	5.96	7122	18194
3.000	4.34	0.04571	.195669	1.0899	5.58	7015	17921
3.500	4.41	0.03890	.196665	0.9802	5.02	7106	18155
4.00	4.48	0.03311	.195662	0.8980	4.60	7342	18757
4.50	4.55	0.02818	.195660	0.8340	4.27	7700	19673
5.00	4.63	0.02344	.195657	0.7875	4.03	8365	21373
5.50	4.71	0.01950	.195655	0.7494	3.84	9174	23439
6.00	4.79	0.01622	.195654	0.7176	3.67	10138	25904
7.00	4.98	0.01047	.195651	0.6776	3.47	13524	34558
8.00	5.18	0.00661	.195649	0.6505	3.33	18816	48081
9.00	5.38	0.00417	.195648	0.6294	3.22	26561	67877
10.00	5.58	0.00263	.195647	0.6125	3.14	37936	96946
11.00	5.75	0.00178	.195647	0.5924	3.03	51046	130452
12.00	5.88	0.00132	.195646	0.5680	2.91	63146	161374
14.00	6.06	0.00087	.195646	0.5164	2.65	81952	209435
16.00	6.18	0.00066	.195646	0.4692	2.40	94546	241621
18.00	6.26	0.00055	.195646	0.4273	2.19	101048	258241
20.00	6.33	0.00047	.195646	0.3926	2.01	106856	273084
23.00	6.40	0.00040	.195646	0.3484	1.78	109176	279013
25.0	6.43	0.00037	.195646	0.3233	1.66	107628	275057
Valores Promedios de las Ctes. Cinéticas				1.074	5.50	29513	75418
Desviación estandar +/-				0.694	3.55	37313	95362
Porcentaje de desviación				64.64	64.60	126.4	126.4

APENDICE C

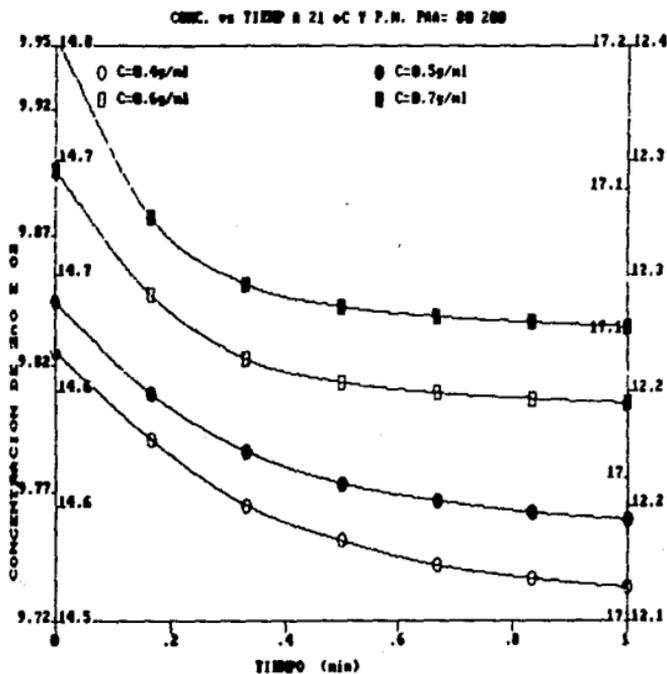
Resultados y gráficas para los ensayos a 21 °C ,usando el método diferencial, con PAA de P.M. = 80,000

TIEMPO (min)	Conc. = 0.4g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.5g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.67	21.379630	9.830425	2.67	21.379630	12.28803
0.167	2.84	14.454400	9.795800	2.87	13.489640	12.24858
0.333	3.03	9.332543	9.770190	3.07	8.511379	12.22369
0.500	3.18	6.606936	9.756562	3.24	5.754399	12.20991
0.667	3.33	4.677353	9.746914	3.37	4.265795	12.20246
0.833	3.44	3.630783	9.741682	3.49	3.235937	12.19731
1.000	3.53	2.951209	9.738283	3.58	2.630268	12.19429
1.250	3.65	2.238720	9.734721	3.70	1.995262	12.19111
1.500	3.75	1.778280	9.732419	3.79	1.621811	12.18924
1.750	3.84	1.445440	9.730755	3.87	1.348963	12.18788
2.000	3.90	1.258925	9.729822	3.93	1.174897	12.18701

TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.7g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.67	21.379630	14.74564	2.67	21.379630	19.66085
0.167	2.98	10.471280	14.69110	3.06	6.456543	19.58624
0.333	3.30	5.011874	14.66380	3.39	2.951209	19.56871
0.500	3.52	3.019952	14.65384	3.60	1.819701	19.56305
0.667	3.68	2.089295	14.64919	3.74	1.230269	19.56010
0.833	3.80	1.584893	14.64667	3.85	0.933254	19.55862
1.000	3.90	1.258925	14.64503	3.95	0.741310	19.55766
1.250	4.02	0.954993	14.64352	4.06	0.575440	19.55683
1.500	4.11	0.776247	14.64262	4.15	0.478630	19.55635
1.750	4.17	0.676083	14.64212	4.22	0.407380	19.55599
2.000	4.25	0.562341	14.64155	4.28	0.354813	19.55573

Conc. = 0.8g ZnO/ml PAA							
Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H+] \uparrow	ZnO $\times 10^2$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H+] \uparrow	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.67	21.379630	19.66085	1.000	4.13	0.741310	19.55766
0.167	3.19	6.456543	19.58624	1.250	4.24	0.575440	19.55683
0.333	3.53	2.951209	19.56871	1.500	4.32	0.478630	19.55635
0.500	3.74	1.819701	19.56305	1.750	4.39	0.407380	19.55599
0.667	3.91	1.230269	19.56010	2.000	4.45	0.354813	19.55573
0.833	4.03	0.933254	19.55862				

Variaciones de la concentración con respecto al tiempo en la aplicación del Método Diferencial con respecto al Oxido de Zinc a 21 °C.

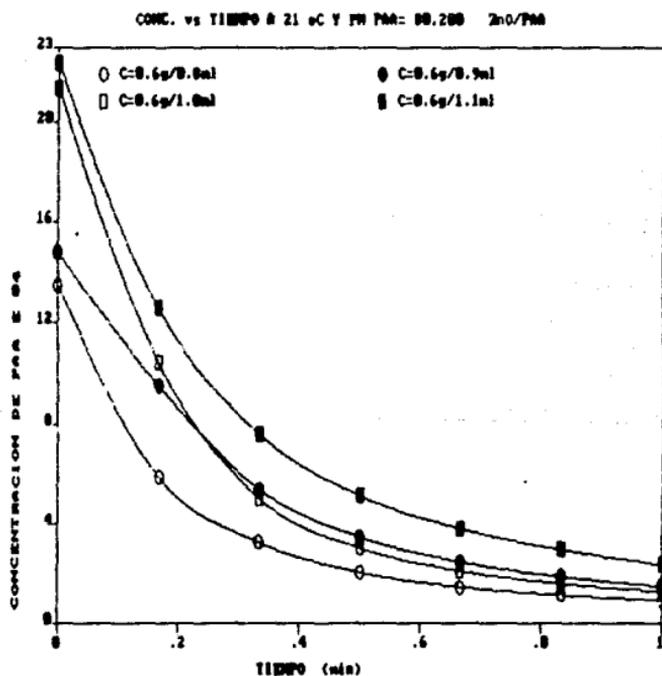


TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/0.8ml PAA			Conc. = 0.6g ZnO/0.9ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.87	13.489640	14.74564	2.83	14.791090	14.74564
0.167	3.23	5.888436	14.70763	3.02	9.549927	14.71943
0.333	3.49	3.235937	14.69437	3.27	5.370316	14.69853
0.500	3.69	2.041738	14.68840	3.46	3.467367	14.68902
0.667	3.84	1.445440	14.68542	3.61	2.454710	14.68396
0.833	3.95	1.122019	14.68380	3.73	1.862088	14.68099
1.000	4.04	0.912011	14.68275	3.83	1.479109	14.67908
1.250	4.17	0.676083	14.68157	3.96	1.096478	14.67716
1.500	4.26	0.549540	14.68094	4.06	0.870963	14.67604
1.750	4.34	0.457088	14.68048	4.14	0.724436	14.67531
2.000	4.41	0.389045	14.68014	4.22	0.603560	14.67470

TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/1.0ml PAA			Conc. = 0.6g ZnO/1.1ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.67	21.379630	14.74564	2.65	22.387220	14.74664
0.167	2.98	10.471280	14.69110	2.90	12.589250	14.69665
0.333	3.30	5.011874	14.66380	3.12	7.585778	14.67163
0.500	3.52	3.019952	14.65384	3.29	5.128616	14.65935
0.667	3.68	2.089295	14.64919	3.42	3.801893	14.65271
0.833	3.80	1.584893	14.64667	3.53	2.951209	14.64846
1.000	3.90	1.258925	14.64503	3.63	2.344228	14.64542
1.250	4.02	0.954993	14.64352	3.74	1.819701	14.64280
1.500	4.11	0.776247	14.64262	3.83	1.479109	14.64110
1.750	4.17	0.676083	14.64212	3.91	1.230269	14.63985
2.000	4.25	0.562341	14.64155	3.97	1.071519	14.63906

Conc. = 0.6g ZnO/1.2ml PAA							
Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H+]/l	ZnO $\times 10^{-2}$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H+]/l	ZnO $\times 10^{-2}$ mol/l
0.000	2.50	31.622760	14.74564	1.000	3.81	1.548817	14.59527
0.167	2.84	14.454400	14.65980	1.250	3.95	1.122019	14.59313
0.333	3.17	6.760832	14.62133	1.500	4.04	0.912011	14.59208
0.500	3.40	3.981071	14.60743	1.750	4.13	0.741310	14.59123
0.667	3.57	2.691537	14.60098	2.000	4.20	0.630957	14.59068
0.833	3.70	1.995262	14.59750				

Variaciones de la concentración con respecto al tiempo en la aplicación del Método Diferencial con respecto al PAA a 21 °C.



APENDICE D

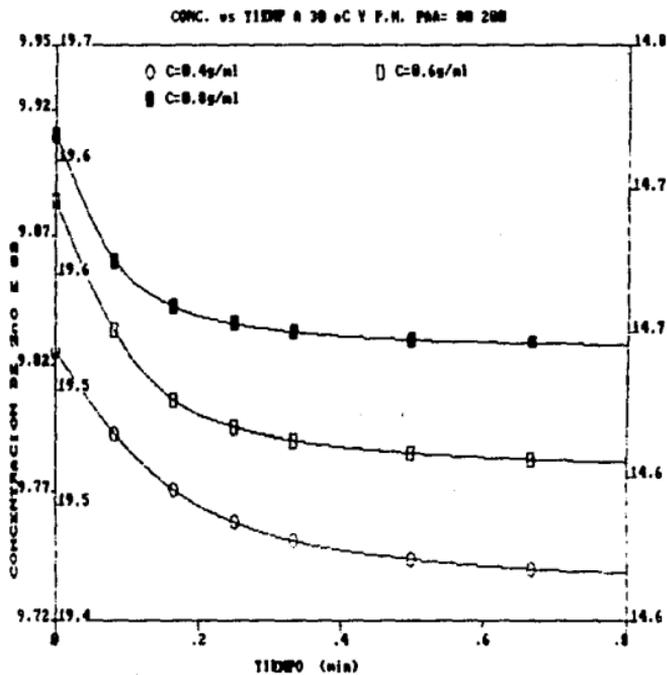
Resultados y gráficas para los ensayos a distintas temperaturas empleando el método diferencial.

Ensayos a 30 °C

TIEMPO (min)	Conc. = 0.4g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.6g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.72	19.054610	9.830425	2.72	19.054610	14.74564
0.083	2.90	12.589250	9.798099	3.00	10.000000	14.70037
0.167	3.09	8.128310	9.775794	3.28	5.248073	14.67661
0.250	3.25	5.623410	9.763269	3.47	3.388442	14.66731
0.333	3.38	4.168694	9.755996	3.61	2.454710	14.66264
0.500	3.56	2.754231	9.748924	3.80	1.584893	14.65829
0.667	3.70	1.995262	9.745129	3.94	1.148153	14.65611
0.833	3.79	1.621811	9.743261	4.04	0.912011	14.65493
1.000	3.86	1.380384	9.742054	4.11	0.776247	14.65425

Conc. = 0.8g ZnO/ml PAA							
Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.72	19.054610	19.66085	0.500	3.94	1.148153	19.57123
0.083	3.09	8.128310	19.60622	0.667	4.06	0.870963	19.56993
0.167	3.39	4.073803	19.58595	0.833	4.16	0.691832	19.56904
0.250	3.59	2.570397	19.57843	1.000	4.23	0.588844	19.56852
0.333	3.73	1.862088	19.57489				

Variaciones de la concentración con respecto al tiempo en la aplicación del Método Diferencial con respecto al Oxido de Zinc a 30 °C.

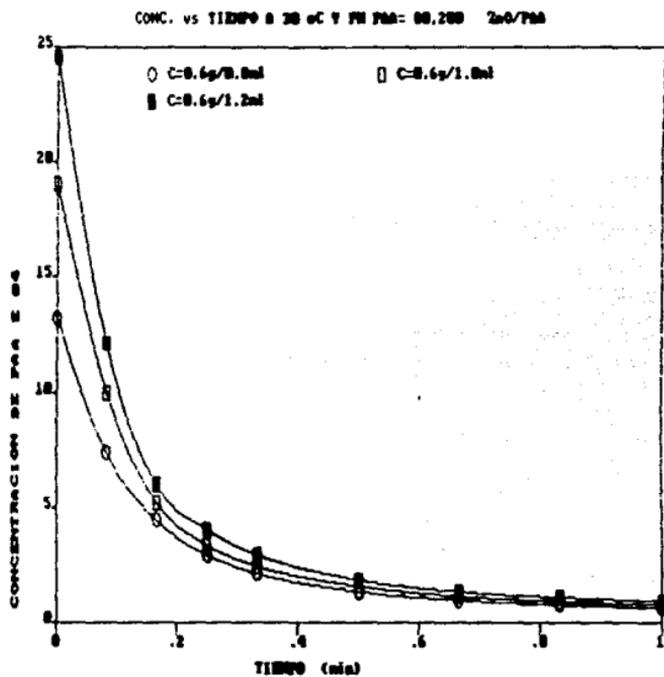


Ensayos a 30 °C

TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/0.8ml PAA			Conc. = 0.6g ZnO/1.0ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.88	13.182570	14.74564	2.72	19.054610	14.74564
0.083	3.13	7.413100	14.71679	3.00	10.000000	14.70037
0.167	3.35	4.466840	14.70206	3.28	5.248073	14.67661
0.250	3.53	2.951209	14.69448	3.47	3.388442	14.66731
0.333	3.67	2.137962	14.69042	3.61	2.454710	14.66264
0.500	3.87	1.348963	14.68647	3.80	1.584893	14.65829
0.667	4.01	0.977237	14.68461	3.94	1.148153	14.65611
0.833	4.11	0.776247	14.68361	4.04	0.912011	14.65493
1.000	4.19	0.645654	14.68295	4.11	0.776247	14.65425

Conc. = 0.6g ZnO/1.2ml PAA							
Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.61	24.547100	14.74564	0.500	3.73	1.862088	14.63221
0.083	2.92	12.022640	14.68302	0.667	3.87	1.348963	14.62965
0.167	3.22	6.025595	14.65303	0.833	3.96	1.096478	14.62839
0.250	3.39	4.073803	14.64327	1.000	4.04	0.912011	14.62746
0.333	3.53	2.951209	14.63766				

Variaciones de la concentración con respecto al tiempo en la aplicación del Método Diferencial con respecto al PAA a 30 °C.



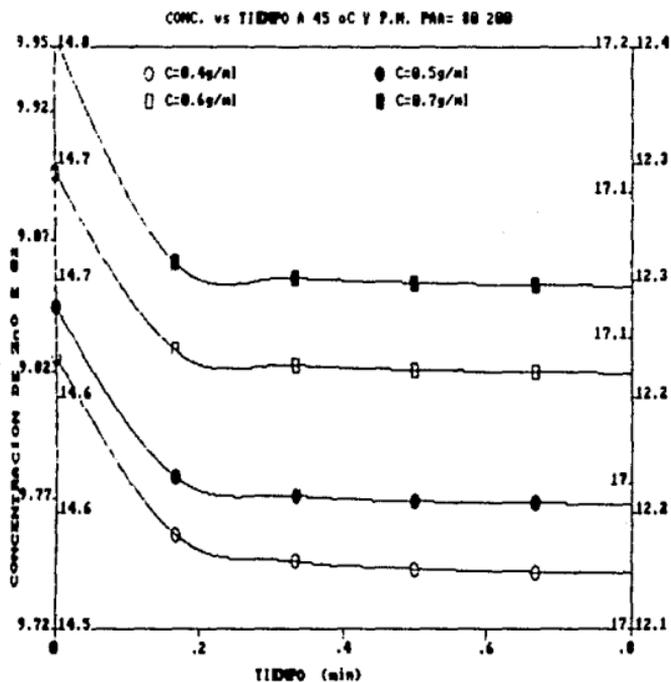
Ensayos a 45 °C

TIEMPO (min)	Conc. = 0.4g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.5g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.75	17.782800	9.830425	2.75	17.782800	12.28803
0.167	3.40	3.981971	9.761418	3.49	3.235937	12.21530
0.333	3.71	1.949845	9.751261	3.78	1.659587	12.20742
0.500	3.86	1.380384	9.748413	3.93	1.174897	12.20499
0.667	3.95	1.122019	9.747122	3.99	1.023293	12.20423
0.833	4.01	0.977237	9.746398	4.05	0.891251	12.20357
1.000	4.05	0.891251	9.745968	4.08	0.831764	12.20328

TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.7g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.75	17.782800	14.74564	2.75	17.782800	17.20324
0.167	3.58	2.630268	14.66987	3.64	2.290868	17.12578
0.333	3.84	1.445440	14.66395	3.90	1.258925	17.12063
0.500	3.99	1.023293	14.66184	4.03	0.933254	17.11900
0.667	4.07	0.851137	14.66098	4.11	0.776247	17.11821
0.833	4.13	0.741310	14.66043	4.17	0.676083	17.11771
1.000	4.17	0.676083	14.66010	4.21	0.616595	17.11741

Conc. = 0.8g ZnO/ml PAA							
Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.75	17.782800	19.66085	0.667	4.22	0.602560	19.57495
0.167	3.78	1.659587	19.58024	0.833	4.26	0.549540	19.57469
0.333	4.04	0.912011	19.57650	1.000	4.30	0.501187	19.57444
0.500	4.16	0.691832	19.57540				

Variaciones de la concentración con respecto al tiempo en la aplicación del Método Diferencial con respecto al Oxido de Zinc a 45 °C.



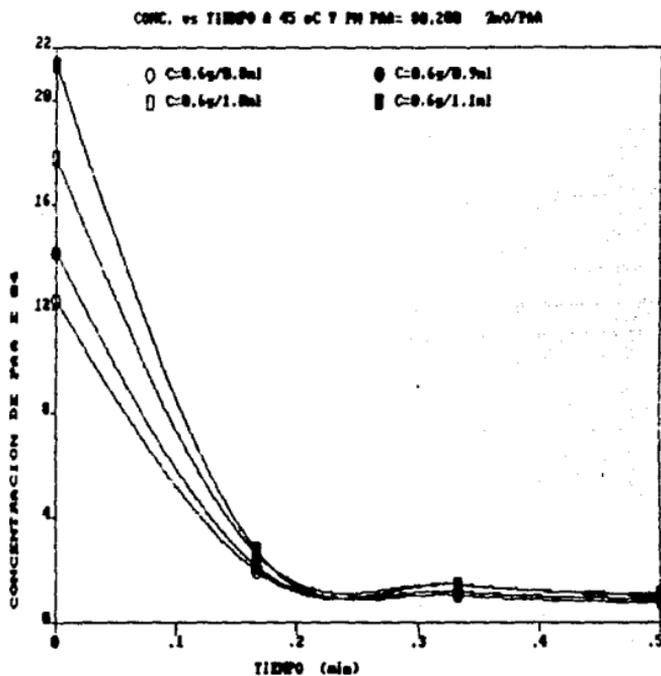
Ensayos a 45 °C

TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/0.8ml PAA				Conc. = 0.6g ZnO/0.9ml PAA			
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas			
		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		
0.000	2.91	12.302690	14.74564	2.85	14.125380	14.74564		
0.167	3.72	1.905461	14.69365	3.67	2.137962	14.68570		
0.333	3.98	1.047129	14.68936	3.93	1.174897	14.68088		
0.500	4.12	0.758578	14.68792	4.05	0.891251	14.67947		
0.667	4.20	0.630957	14.68728	4.13	0.741310	14.67872		
0.833	4.25	0.562341	14.68694	4.19	0.645654	14.67824		
1.000	4.29	0.512862	14.68669	4.23	0.588844	14.67796		

TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/1.0ml PAA				Conc. = 0.6g ZnO/1.1ml PAA			
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas			
		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		
0.000	2.75	17.782800	14.74564	2.67	21.379630	14.74564		
0.167	3.58	2.630268	14.66987	3.56	2.754231	14.65251		
0.333	3.84	1.445440	14.66395	3.84	1.445440	14.64597		
0.500	3.99	1.023293	14.66184	3.97	1.071519	14.64410		
0.667	4.07	0.851137	14.66098	4.04	0.912011	14.64430		
0.833	4.13	0.741310	14.66043	4.09	0.812830	14.64280		
1.000	4.17	0.676083	14.66010	4.11	0.776247	14.64262		

Conc. = 0.6g ZnO/1.2ml PAA							
Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.62	23.988340	14.74564	0.667	3.92	1.202265	14.63171
0.167	3.44	3.630782	14.64385	0.833	3.97	1.071519	14.63105
0.333	3.72	1.905461	14.63522	1.000	4.01	0.977237	14.63058
0.500	3.85	1.412539	14.63276				

Variaciones de la concentración con respecto al tiempo en la aplicación del Método Diferencial con respecto al PAA a 45 °C.



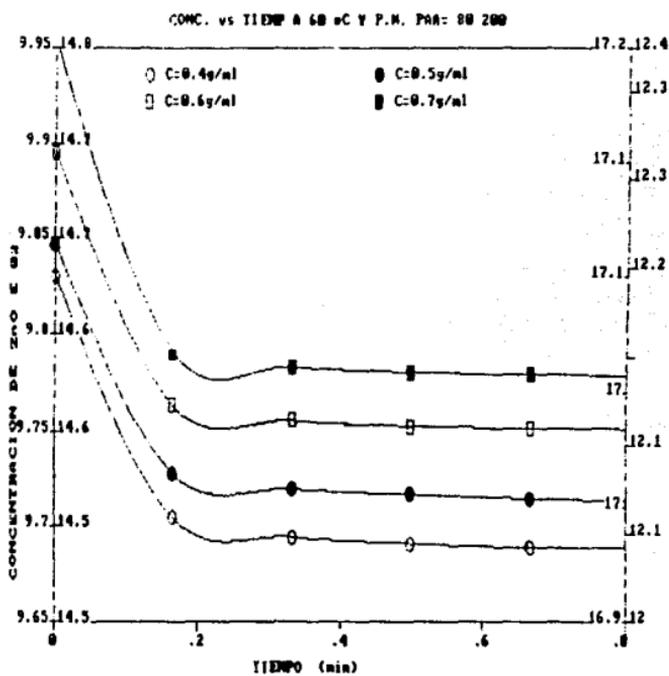
Ensayos a 60 °C

TIEMPO (min)	Conc. = 0.4g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.5g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.51	30.902960	9.830425	2.51	30.902960	12.28803
0.167	3.24	5.754399	9.704683	3.29	5.128616	12.15916
0.333	3.43	3.715351	9.694488	3.47	3.388442	12.15046
0.500	3.52	3.019952	9.691011	3.56	2.754231	12.14729
0.667	3.59	2.570397	9.688762	3.64	2.290868	12.14497
0.833	3.60	2.511886	9.688471	3.69	2.041738	12.14373
1.000	3.62	2.398834	9.687905	3.71	1.949845	12.14327

TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.7g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.51	30.902960	14.74564	2.51	30.902960	17.20324
0.167	3.35	4.466840	14.61346	3.42	3.801893	17.06774
0.333	3.54	2.884030	14.60554	3.60	2.511886	17.06129
0.500	3.64	2.290868	14.60258	3.69	2.041738	17.05894
0.667	3.68	2.089295	14.60157	3.73	1.862088	17.05804
0.833	3.71	1.949845	14.60087	3.76	1.737802	17.05742
1.000	3.74	1.819701	14.60022	3.79	1.621811	17.05684

Conc. = 0.8g ZnO/ml PAA							
Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.51	30.902960	19.66085	0.667	3.75	1.778280	19.51523
0.167	3.46	3.567367	19.52367	0.833	3.78	1.659587	19.51464
0.333	3.64	2.290868	19.51779	1.000	3.81	1.548817	19.51408
0.500	3.71	1.949845	19.51609				

Variaciones de la concentración con respecto al tiempo en la aplicación del Método Diferencial con respecto al Oxido de Zinc a 60 °C.



Ensayos a 60 °C

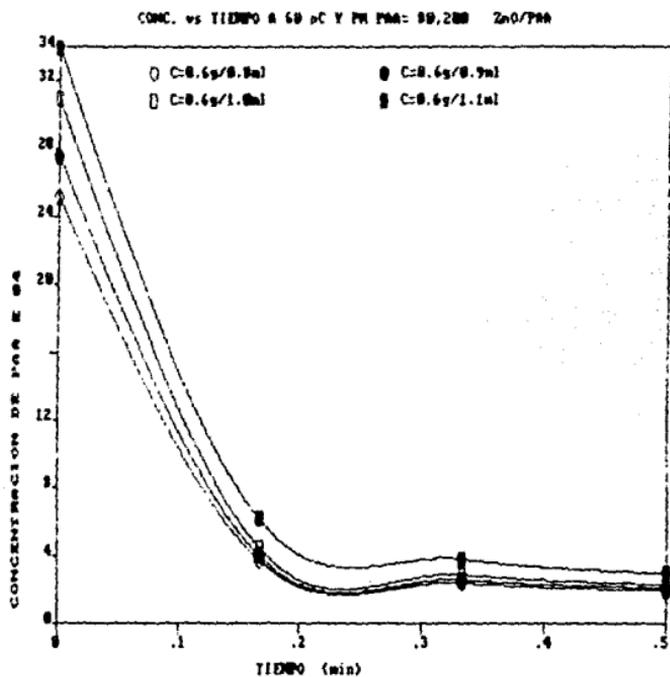
TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/0.8ml PAA			Conc. = 0.6g ZnO/0.9ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.60	25.118880	14.74564	2.56	27.542300	14.74564
0.167	3.43	3.715351	14.63862	3.40	3.981071	14.62783
0.333	3.62	2.398834	14.63204	3.59	2.570397	14.62078
0.500	3.71	1.949845	14.62979	3.68	2.089295	14.61837
0.667	3.75	1.778280	14.62894	3.71	1.949845	14.61768
0.833	3.79	1.621811	14.62815	3.75	1.778280	14.61682
1.000	3.83	1.479109	14.62744	3.78	1.659587	14.61622

TIEMPO (min)	Conc. = 0.6g ZnO/1.0ml PAA			Conc. = 0.6g ZnO/1.1ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.51	30.902960	14.74564	2.47	33.884400	14.74564
0.167	3.35	4.466840	14.61346	3.21	6.165951	14.60705
0.333	3.54	2.884030	14.60554	3.42	3.801893	14.59523
0.500	3.64	2.290868	14.60258	3.53	2.951209	14.59097
0.667	3.68	2.089295	14.60157	3.61	2.454710	14.58849
0.833	3.71	1.949845	14.60087	3.67	2.137962	14.58691
1.000	3.74	1.819701	14.60022	3.71	1.949845	14.58596

Conc. = 0.6g ZnO/1.2ml PAA							
Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H +]l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	2.45	35.481350	14.74564	0.667	3.58	2.630268	14.58138
0.167	3.18	6.606936	14.60127	0.833	3.62	2.398834	14.58022
0.333	3.40	3.981071	14.58814	1.000	3.66	2.187762	14.57917
0.500	3.51	3.090298	14.58368				

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Variaciones de la concentración con respecto al tiempo en la aplicación del Método Diferencial con respecto al PAA a 60 °C.



APENDICE E

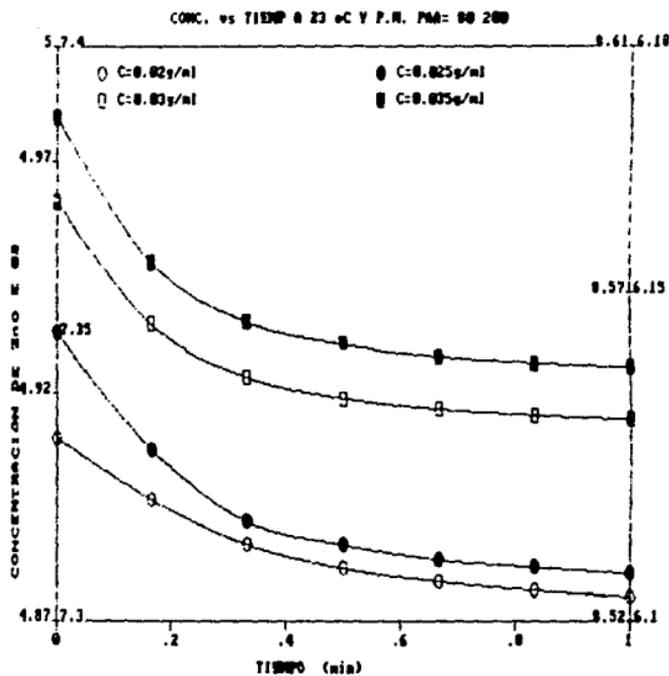
Resultados para los ensayos a 23 °C con PAA de distintos pesos moleculares.
Ensayos con PAA de peso molecular 80,200

TIEMPO (min)	Conc. = 0.02g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.025g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	3.09	8.128310	4.915212	3.09	8.128310	6.144016
0.167	3.27	5.370316	4.901422	3.34	4.570883	6.126229
0.333	3.47	3.388442	4.891513	3.63	2.344228	6.115095
0.500	3.63	2.344228	4.886292	3.79	1.621811	6.111483
0.667	3.75	1.778280	4.883462	3.93	1.174897	6.109249
0.833	3.85	1.412539	4.881633	4.02	0.954993	6.108149
1.000	3.95	1.122019	4.880181	4.12	0.758578	6.107167
1.250	4.04	0.912011	4.879131	4.23	0.588844	6.106319
1.500	4.11	0.758578	4.878364	4.31	0.489779	6.105823
1.750	4.19	0.645654	4.877799	4.38	0.416869	6.105459
2.000	4.26	0.549540	4.877318	4.44	0.363078	6.105190
2.250	4.31	0.489779	4.877020	4.49	0.323594	6.104993
2.500	4.36	0.436516	4.876753	4.53	0.295121	6.104850
2.750	4.40	0.398107	4.876561	4.57	0.266686	6.105708
3.000	4.44	0.363078	4.876386	4.60	0.251189	6.104631

TIEMPO (min)	Conc. = 0.03g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.035g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]/l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	3.09	8.128310	7.372819	3.09	8.128310	8.601622
0.167	3.42	3.890451	7.351630	3.43	3.715351	8.579556
0.333	3.68	2.089295	7.342624	3.72	1.905461	8.570507
0.500	3.87	1.348963	7.338922	3.91	1.230269	8.567131
0.667	4.01	0.977237	7.337064	4.05	0.891251	8.565436
0.833	4.12	0.758578	7.335970	4.16	0.691832	8.564440
1.000	4.21	0.616595	7.335261	4.25	0.562341	8.563791
1.250	4.32	0.478630	7.334571	4.36	0.436516	8.563162
1.500	4.41	0.389045	7.334122	4.44	0.363078	8.562794
1.750	4.47	0.338844	7.333872	4.52	0.301995	8.562489
2.000	4.53	0.295121	7.333653	4.57	0.269153	8.562326
2.250	4.57	0.269153	7.333523	4.61	0.245471	8.562208
2.500	4.62	0.239883	7.333377	4.66	0.218776	8.562074
2.750	4.66	0.218776	7.333271	4.71	0.194984	8.561954
3.000	4.70	0.199526	7.333175	4.75	0.177828	8.561869

Conc. = 0.04g ZnO/ml PAA

Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H ⁺] l	ZnO $\times 10^2$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H ⁺] l	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	3.09	8.128310	9.830424	1.500	4.54	0.288403	9.791224
0.167	3.54	2.884030	9.804203	1.750	4.60	0.251189	9.791039
0.333	3.80	1.584893	9.797708	2.000	4.66	0.218776	9.790876
0.500	3.99	1.023293	9.794899	2.250	4.73	0.186209	9.790713
0.677	4.14	0.724436	9.793404	2.500	4.79	0.162181	9.790593
0.833	4.26	0.549540	9.792530	2.750	4.86	0.138038	9.790473
1.000	4.35	0.446684	9.792016	3.000	4.93	0.117490	9.790370
1.250	4.45	0.354813	9.791556				

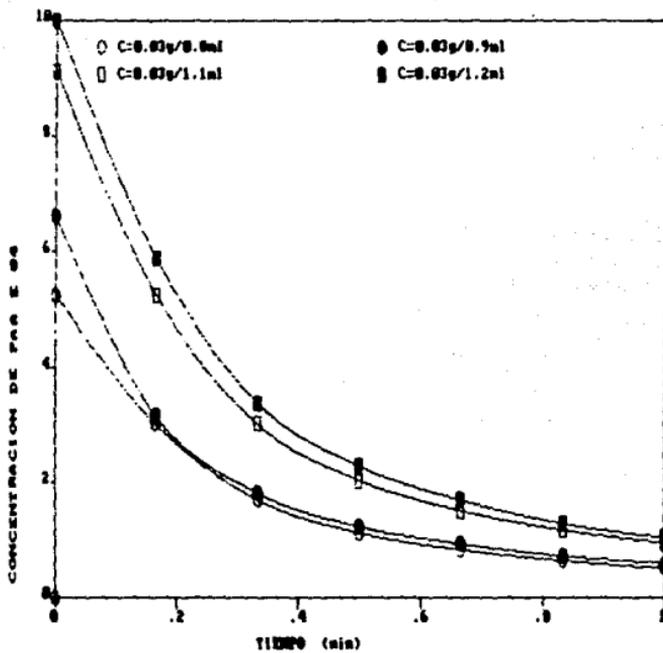


Resultados para los ensayos a 23 °C con PAA de distintos pesos moleculares.
Ensayos con PAA de peso molecular 80,200

TIEMPO (min)	Conc. = 0.03g ZnO/0.8ml PAA			Conc. = 0.03g ZnO/0.9ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l		pH	Conc. Instantáneas PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	
0.000	3.28	5.248073	7.372819	3.18	6.606936	7.372819
0.167	3.52	3.019952	7.361678	3.50	3.162278	7.355596
0.333	3.77	1.698243	7.355069	3.74	1.819701	7.348882
0.500	3.95	1.122019	7.352188	3.91	1.230269	7.345936
0.667	4.08	0.831764	7.350737	4.03	0.933254	7.344450
0.833	4.19	0.645654	7.349807	4.14	0.724436	7.343406
1.000	4.28	0.524807	7.349202	4.22	0.602560	7.342797
1.250	4.38	0.416869	7.348663	4.33	0.467735	7.342123
1.500	4.47	0.338844	7.348273	4.42	0.380189	7.341687
1.750	4.53	0.295121	7.348050	4.50	0.316228	7.341366
2.000	4.60	0.251189	7.347834	4.57	0.269153	7.341131
2.250	4.64	0.229087	7.347724	4.62	0.239883	7.340984
2.500	4.69	0.204174	7.347600	4.67	0.213796	7.340853
2.750	4.73	0.186209	7.347510	4.71	0.194984	7.840760
3.000	4.79	0.162181	7.347389	4.76	0.173780	7.340654

TIEMPO (min)	Conc. = 0.03g ZnO/1.1ml PAA			Conc. = 0.03g ZnO/1.2ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l		pH	Conc. Instantáneas PAA $\times 10^4$ [H ⁺]/l	
0.000	3.04	9.120108	7.372819	3.00	10.000000	7.372819
0.167	3.28	5.248073	7.353459	3.23	5.888436	7.352261
0.333	3.52	3.019952	7.342318	3.47	3.388442	7.339761
0.500	3.69	2.041738	7.337427	3.64	2.290868	7.334274
0.667	3.82	1.513563	7.334786	3.77	1.698243	7.331311
0.833	3.93	1.174897	7.333092	3.89	1.288250	7.329260
1.000	4.02	0.954993	7.331994	3.98	1.047129	7.328055
1.250	4.12	0.758578	7.331011	4.10	0.794329	7.326791
1.500	4.21	0.616595	7.330302	4.19	0.645654	7.326047
1.750	4.29	0.512862	7.329783	4.27	0.537032	7.325504
2.000	4.35	0.446684	7.329452	4.34	0.457088	7.325104
2.250	4.41	0.389045	7.329164	4.40	0.398107	7.324810
2.500	4.47	0.338844	7.328913	4.45	0.354813	7.324593
2.750	4.51	0.309029	7.328764	4.49	0.323594	7.324436
3.000	4.55	0.281838	7.328627	4.53	0.295121	7.324295

CONC. vs TIEMPO A 23 °C Y PH PMA= 88,200 ZnO/PAA

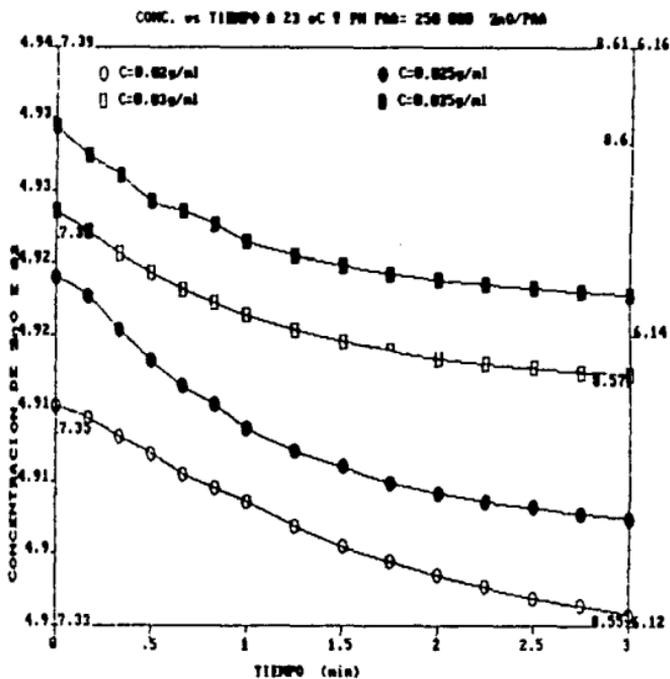


Ensayos con PAA de peso molecular 250,000 a 23°C

TIEMPO (min)	Conc. = 0.02g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.025g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	3.41	3.890451	4.915212	3.41	3.890451	6.144016
0.167	3.43	3.715351	4.914337	3.44	3.630782	6.142718
0.333	3.46	3.467367	4.913097	3.50	3.162278	6.140375
0.500	3.49	3.235937	4.911940	3.56	2.754231	6.138335
0.667	3.53	2.951209	4.910516	3.62	2.398834	6.136558
0.833	3.56	2.754231	4.909531	3.67	2.137962	6.135253
1.000	3.59	2.570397	4.908612	3.74	1.819701	6.133662
1.250	3.65	2.238720	4.906954	3.82	1.513563	6.132132
1.500	3.71	1.949845	4.905509	3.89	1.288250	6.131005
1.750	3.76	1.737802	4.904449	3.97	1.071519	6.129921
2.000	3.81	1.548817	4.903504	4.03	0.933254	6.129230
2.250	3.86	1.380384	4.902662	4.09	0.812830	6.128628
2.500	3.91	1.230269	4.901912	4.14	0.724436	6.128186
2.750	3.95	1.122019	4.901370	4.19	0.645654	6.127792
3.000	4.00	1.000000	4.900760	4.24	0.575440	6.127441

TIEMPO (min)	Conc. = 0.03g ZnO/ml PAA			Conc. = 0.035g ZnO/ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H +]	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H +]	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	3.41	3.890451	7.372819	3.41	3.890451	8.601622
0.167	3.46	3.467367	7.370703	3.48	3.311310	8.598726
0.333	3.52	3.019952	7.368467	3.54	2.884030	8.596589
0.500	3.58	2.630268	7.366518	3.63	2.344228	8.593890
0.667	3.64	2.290868	7.364821	3.67	2.137962	8.592859
0.833	3.70	1.995262	7.363343	3.73	1.862088	8.591480
1.000	3.76	1.737802	7.362056	3.82	1.513563	8.589837
1.250	3.84	1.445440	7.360596	3.91	1.230269	8.588321
1.500	3.92	1.202265	7.359378	3.99	1.023293	8.587286
1.750	3.99	1.023293	7.358484	4.07	0.851137	8.586425
2.000	4.06	0.870963	7.357721	4.14	0.724436	8.585792
2.250	4.12	0.758578	7.357159	4.20	0.630957	8.585324
2.500	4.17	0.676083	7.356747	4.26	0.549540	8.584917
2.750	4.22	0.602560	7.356379	4.32	0.478630	8.584562
3.000	4.27	0.537032	7.356052	4.39	0.407380	8.584206

Conc. = 0.04g ZnO/ml PAA							
Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas		Tpo. (min)	pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H+] ⁴	ZnO $\times 10^2$ mol/l			PAA $\times 10^4$ [H+] ⁴	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	3.41	3.890451	9.830424	1.500	4.08	0.831764	9.815130
0.167	3.50	3.162278	9.826783	1.750	4.16	0.691832	9.814430
0.333	3.57	2.691537	9.824429	2.000	4.22	0.602560	9.813984
0.500	3.67	2.137962	9.821661	2.250	4.28	0.524807	9.813597
0.677	3.75	1.778280	9.819863	2.500	4.34	0.457088	9.813258
0.833	3.84	1.445440	9.818199	2.750	4.41	0.389045	9.812917
1.000	3.92	1.202265	9.816983	3.000	4.55	0.281838	9.812381
1.250	4.01	0.977237	9.815858				



Ensayos con PAA de peso molecular 250,000 a 23°C

TIEMPO (min)	Conc. = 0.03g ZnO/0.8ml PAA			Conc. = 0.03g ZnO/0.9ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H+] ⁴	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H+] ⁴	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	3.50	3.162278	7.372819	3.45	3.548135	7.372819
0.167	3.55	2.818383	7.371100	3.49	3.235937	7.371258
0.333	3.61	2.454710	7.369282	3.55	2.818383	7.369170
0.500	3.68	2.089295	7.367454	3.60	2.511886	7.367638
0.667	3.74	1.819701	7.366106	3.67	2.137962	7.365768
0.833	3.81	1.548817	7.364752	3.73	1.862088	7.364389
1.000	3.87	1.348963	7.363753	3.79	1.621811	7.363187
1.250	3.95	1.122019	7.362618	3.86	1.380384	7.361980
1.500	4.02	0.954993	7.361782	3.94	1.148153	7.360819
1.750	4.09	0.812830	7.361072	4.01	0.977237	7.359965
2.000	4.15	0.707946	7.360547	4.07	0.851137	7.359334
2.250	4.22	0.602560	7.360020	4.13	0.741310	7.358785
2.500	4.27	0.537032	7.359693	4.19	0.645654	7.358307
2.750	4.32	0.478630	7.359401	4.24	0.575440	7.357955
3.000	4.37	0.426580	7.359141	4.29	0.512862	7.357642

TIEMPO (min)	Conc. = 0.03g ZnO/1.1ml PAA			Conc. = 0.03g ZnO/1.2ml PAA		
	pH	Conc. Instantáneas		pH	Conc. Instantáneas	
		PAA $\times 10^4$ [H+] ⁴	ZnO $\times 10^2$ mol/l		PAA $\times 10^4$ [H+] ⁴	ZnO $\times 10^2$ mol/l
0.000	3.36	4.365159	7.372819	3.34	4.570883	7.372819
0.167	3.39	4.073803	7.371362	3.38	4.168694	7.370808
0.333	3.44	3.630782	7.369148	3.43	3.715351	7.368541
0.500	3.50	3.162278	7.366805	3.49	3.235937	7.366144
0.667	3.56	2.754231	7.364764	3.54	2.884030	7.364385
0.833	3.61	2.454710	7.363267	3.59	2.570397	7.362817
1.000	3.67	2.137962	7.361684	3.64	2.290868	7.361419
1.250	3.72	1.905461	7.360521	3.74	1.819701	7.359063
1.500	3.82	1.513563	7.358561	3.80	1.584893	7.357889
1.750	3.90	1.258925	7.357288	3.86	1.380384	7.356867
2.000	3.95	1.122019	7.356604	3.93	1.174897	7.355839
2.250	4.02	0.954993	7.355768	3.99	1.023293	7.355081
2.500	4.09	0.812830	7.355057	4.04	0.912011	7.354525
2.750	4.12	0.758578	7.354786	4.10	0.794329	7.353936
3.000	4.18	0.660694	7.354297	4.14	0.724436	7.353587

CONC. vs TIEMPO A 23 °C Y PH PAA= 250,000 ZnO/PAA

