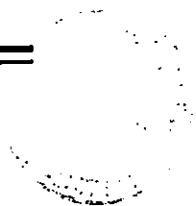


161  
1ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**



**"MÉTODOS EMPLEADOS PARA DETERMINAR  
EL GRADO DE DETERIORO EN PELÍCULAS  
DE NITRATO DE CELULOSA"**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERA QUÍMICA**  
P R E S E N T A :  
**SARA SUÁREZ TORRES**



**TESTS CON  
FALLA DE ORIGEN**



268005

**MÉXICO, D.F. 1998**  
EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. FLORES RAMÍREZ HELIO

Vocal: Prof. GUZMÁN DE LAS CASAS CARLOS

Secretario: Prof. RUIZ LOYOLA BENJAMÍN

1er. Suplente: Prof. CRUZ ALMANZA RAYMUNDO

2do. Suplente: Prof. SALDIVAR GUERRA ENRIQUE

### SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Anexo del Laboratorio 2 F y Laboratorio de Optimización, Minimización y Manejo  
Adecuado de Residuos Peligrosos.  
Edificio A de la Facultad de Química, UNAM.



---

Dr. HELIO FLORES RAMÍREZ  
ASESOR DEL TEMA



---

SARA SUÁREZ TORRES  
SUSTENTANTE

*Pero los que esperan en Jehová  
tendrán nuevas fuerzas;  
levantarán alas como las águilas;  
correrán, y no se cansarán;  
caminarán, y no se fatigarán.  
Isaías 40:31*

## DEDICATORIA

*A mis padres por que con sus esfuerzos me dieron la oportunidad de tener una carrera y por que me enseñaron a respetar y valorar el trabajo.*

*Muy en especial a mi mamá quien me alentó y luchó junto a mi día con día para lograr esta meta.*

*A mi papá porque siempre confió en mi y me apoyó.*

*A mis hermanos, Alberto, Rubén y David, por el apoyo y solidaridad que siempre me han brindado y porque cada uno de ellos es muy especial en mi vida.*

*A mis tíos Esther y Alfonso porque son como mis padres.*

*Al recuerdo de Lili Suárez que siempre vivirá en mi corazón.*

## AGRADECIMIENTOS

*A DIOS cuyo poder y amor es más grande que todo lo que podemos percibir en el Universo, y me permitió realizar este sueño.*

*Al Dr. Helio Flores R. con profundo respeto y gran admiración, por todas las oportunidades que me brindó, por compartir generosas e inigualables enseñanzas que, son motivantes a la superación y a la excelencia profesional y como ser humano.*

*A la M. C. Alma Miriam Novelo T. por su valioso tiempo y porque contribuyó en gran manera a la realización de este trabajo.*

*A la Dra. Ma. Elena López N. por la confianza y ayuda profesional que hacen posible la realización de esta meta.*

*Al Ing. Luis Mendoza por el apoyo académico que me brindó durante la carrera y por la confianza que tuvo hacia mi, la que me alentó a llegar a la meta.*

*Al profesor José Lara y la M. C. Consuelo Sandoval por compartir sus conocimientos y experiencia profesional.*

*A Rosita por la sabiduría con la que me ha aconsejado y su incondicional amistad y por que más que amiga es como una hermana para mi.*

*A Citlali y Verónica porque también son para mi como las hermanas que no tuve.*

*A mis sobrinas Demi, Caro y Yuyu, por cada sonrisa llena de ternura.*

*A Arturo Avilés, Juan Bolaños y Gonzalo Hernández quién siempre me brindaron su mano y me dieron una palabra de aliento en los momentos más difíciles.*

*Al Laboratorio 2F por haberme brindado un hogar, gracias: Dr. Helio. Reina, Elia, Violeta, Daniel, Lety, Lino, Eduardo, Sr. Margarito.*

*A la Estudiantina de la Facultad de Química y a todos sus integrantes, en especial a Miriam a Adriana y a Alejandra que han contribuido a mi formación profesional.*

*A la Dra Elvira Santos y al laboratorio de Optimización, Minimización y Manejo Adecuado de Residuos Peligrosos por permitirnos hacer uso de su equipo.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química.*

## Í N D I C E

NOTACIÓN	ix
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
1.0 ANTECEDENTES	5
1.1 Nitrato de Celulosa	5
1.1.1 Propiedades y características del Nitrato de Celulosa.	7
1.1.2 Síntesis y Manufactura del Nitrato de Celulosa.	9
1.1.3 Estabilidad y Fuentes de Deterioro del Nitrato de Celulosa.	12
1.2 Películas Cinematográficas con Soporte de Nitrato de Celulosa.	13
1.2.1 Fabricación y Estructura de Película Cinematográfica.	13
1.2.2 Deterioro de Películas con soporte de Nitrato de Celulosa.	18
1.2.3 Descomposición Térmica del Nitrato de Celulosa	20
1.2.4 Reacciones Químicas en el Deterioro de las Películas Cinematográficas con soporte de Nitrato de Celulosa.	21
1.3 Análisis Térmico Diferencial.	24
1.3.1 Métodos de Análisis Térmico.	24
1.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	26
1.3.3 Evaluación de los Parámetros Cinéticos Obtenidos de la Técnica DSC	31
1.4 Método Colorimétrico.	36
1.4.1 Detección de Oxidos Nitrogenados (NO y NO <sub>2</sub> ).	36
1.5 Contador de Flexiones.	39
1.5.1 Modelo Cinético para el Método del Contador de Flexiones.	39
1.5.2 Descripción del Contador de Flexiones Tipo M. I. T.	41
CAPÍTULO II	
2.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	43
2.1.1 Preparación de Muestras para Análisis con la Técnica DSC.	44
2.2 Contador de Flexiones.	51
2.2.1 Técnica Experimental para el Contador de Flexiones.	51
2.3 Método Colorimétrico.	52

2.3.1	Preparación del Papel Indicador.	52
2.3.2	Preparación de Muestras (Películas Cinematográficas de Nitrato de Celulosa).	53
CAPÍTULO III		
3.0	RESULTADOS Y CÁLCULOS.	70
3.1.1	Resultados de la Técnica DSC para Nitrato de Celulosa Estándar	70
3.1.2	Resultados de la Técnica DSC para Nitrato de Celulosa Degradada Naturalmente.	70
3.1.3	Resultados de la Técnica DSC para Nitrato de Celulosa Pura (virgen)	70
3.1.4	Resultados de la Técnica DSC para Nitrato de Celulosa Sometido a Tratamiento Térmico.	71
3.2	Resultados de la Técnica del Contador de Flexiones.	72
3.2.1	Cálculos para la Técnica del Contador de Flexiones.	74
3.3	Resultados del Método Colorimétrico a 134.5 °C constantes.	77
CAPÍTULO IV		
4.0	ANÁLISIS DE RESULTADOS.	78
4.1	Análisis de Resultados de la Técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	78
4.2	Análisis de Resultados de la Técnica del Contador de Flexiones.	80
4.3	Análisis de Resultados de Método Colorimétrico a 134.5 °C constantes.	81
4.4	Análisis de Resultados Generales.	83
CAPÍTULO V		
5.0	CONCLUSIONES	84
ANEXO I		
	Almacenamiento y Medidas de Seguridad para el Nitrato de Celulosa.	87
ANEXO II		
	Interpretación del Espectro IR para el Nitrato de Celulosa.	90
	BIBLIOGRAFÍA.	92

## NOTACIÓN

### SIGLAS

DSC	Siglas en Inglés: Diferencial Scanning Calorimetry (Calorimetría Diferencial de Barrido).
DTA	Siglas en Inglés: Diferencial Thermal Analysis (Análisis Térmico Diferencial)
M. I. T.	Siglas en Inglés: Massachusetts Institute of Technology (Instituto Tecnológico de Massachusetts).

### SIMBOLOGÍA

A	Material antes de la conversión.
$A_c$	Área del pico del termograma de calibración.
B	Material después de la conversión.
$C_c$	Velocidad empleada en los barridos de calibración
$C_s$	Velocidad empleada en los barridos de la muestra
$E_a$	Energía de activación (kJ/mol).
$H_s$	Entalpía de la muestra mcal/g
k	Constante de calibración DSC (mcal * (unidad de área) <sup>-1</sup> ).
K	Grados Kelvin
$K_F$	Constante de Flexibilidad h <sup>-1</sup>
$K_R$	Constante de reacción s <sup>-1</sup>
$m_c$	Masa del material empleado para la calibración (mg)
n	Orden de la constate de reacción
NC	Nitrato de Celulosa o Nitrocelulosa
R	Constante universal de los gases (8.314 J/ molK)
$r_c$	Ajuste de sensibilidad o rango en el barrido de calibración mcal seg <sup>-1</sup>
$r_s$	Ajuste de sensibilidad o rango en el barrido dela muestra mcal seg <sup>-1</sup>
$R_E$	Resistencia al flujo calórico(°C/ mw)
t	tiempo (h) o (s)
$T_0$	Temperatura inicial (°C)
$T_{1/2}$	Tiempo de vida media (s)
$T_r$	Temperatura de referencia (°C)
$T_s$	Temperatura de la muestra (°C)
Z	Constante pre - exponencial
$\alpha$	Grado de conversión química
$\beta$	Constante de proporción
$\Delta H$	Calor de reacción (mcal/mol)

---

$\Delta H$ fusión	Entalpía de fusión del material empleado para la calibración del DSC ( $\text{mcalmg}^{-1}$ )
$\Delta H_{\text{TOT}}$	Calor de reacción total ( $\text{J/mol}$ )
$\Delta T$	Diferencia de temperatura $^{\circ}\text{C}$
$\delta$	Flexión
$\gamma$	Deformación fuera del plano
$r$	Rocking o mecedora
$v$	Alargamiento
$\omega$	Wagging o tambaleo

## INTRODUCCIÓN

El cine es por definición: arte, espectáculo, vehículo ideológico, técnica de difusión y medio de información, fábrica de mitos, instrumento de conocimiento y documento histórico de la época y sociedad en que nace, el cine es una industria y la película es una mercancía desde el punto de vista económico; además la película es para un cineasta el equivalente al papel para el escritor.

El primer material utilizado de soporte flexible fue el Nitrato de Celulosa que reunía tres cualidades indispensables:

Transparencia, flexibilidad y solidez. Transparencia para dejar pasar la luz permitiendo su proyección; bastante flexible para no desgarrarse bajo la acción de los dientes de los engranes del sistema de pase de los aparatos tomavistas; y por último sólido para resistir las 24 tracciones e inmovilizaciones por segundo que sufre en el aparato tomavistas.

La filмотeca de la UNAM es el archivo cinematográfico más importante de Latinoamérica, con más de 16 mil títulos en su acervo <sup>1</sup>, y no solo se ha preocupado por la producción, distribución y exhibición, sino también por la conservación del material cinematográfico <sup>2</sup>.

Mucho de este material es de Nitrato de Celulosa como soporte y a pesar de sus cualidades ópticas y mecánicas, este soporte sufre una descomposición de tipo auto catalítico. Otro problema de este material es su alta flamabilidad causante de innumerables accidentes y lamentables pérdidas para la historia del cine.

Hablando en términos generales, las películas de Nitrato de Celulosa que aún sobreviven, son almacenadas en bóvedas donde se controla la temperatura y humedad, construidas a prueba de incendios de manera que si éstos llegaran a ocurrir, las pérdidas en la colección sean las mínimas posibles.

<sup>1</sup> Gaceta UNAM, Julio 10, 1995, p. 17-20 [1].

<sup>2</sup> Recomendaciones sobre la salvaguardia y la conservación de las imágenes en movimiento [2].

Actualmente la única forma de preservar este material es mediante su reproducción en "película de seguridad"<sup>3</sup>, elaboradas con triacetato de celulosa, o de cintas poliéster.

Aunque esta labor se lleva a cabo en los archivos filmicos, entre los cuales se encuentra el de la UNAM, en muchos de ellos existen todavía películas de Nitrato de Celulosa en espera de ser copiadas, y aún cuando la duplicación se realice en lo posible; es decir de acuerdo a las posibilidades económicas, y a que no se cuenta con equipo lo suficientemente óptimo, lamentablemente, parte de las películas se perderá antes de su transferencia.

Por este motivo las filmotecas requieren de un método de diagnóstico que les permita establecer prioridades acordes con el estado de conservación de cada película.

Por estos motivos surge la necesidad de utilizar un sistema de evaluación que permita detectar el deterioro antes de que éste sea visible, ya que cuando se manifiesta, usualmente la película se pierde irremediamente.

Las filmotecas prácticamente emplean sólo tratamientos de restauración para preservar las películas de Nitrato de Celulosa, tales como: limpieza, aplicación de recubrimientos transparentes, el pulido del soporte por el lado de la base, reparación de perforaciones rotas o perdidas y desplegado. Sin embargo estos procesos únicamente sirven para que la película pueda copiarse mejor.

Precisamente en este trabajo se proponen una serie de técnicas de diagnóstico para evaluar el estado en que se encuentra una película de Nitrato de Celulosa; y de esta manera decidir cuando debe transferirse a una película de seguridad.

Las técnicas propuestas son las siguientes:

<sup>3</sup>Brown H. Basic Film Handling Abril 1985 [3].

## **CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) <sup>4</sup>.**

El método provee un medio para determinar la energía de activación, y a partir de ésta calcular el tiempo de vida media de una película de Nitrato de Celulosa, con la ecuación de Arrhenius usando un método térmico diferencial.

- Este método comprende la determinación de los parámetros cinéticos de reacciones exotérmicas y endotérmicas.
- Los parámetros cinéticos se obtienen por calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Esta técnica es aplicable a aquellas reacciones que se pueden describir por la ecuación de Arrhenius.

Brevemente el método consiste en lo siguiente:

- Se coloca una muestra adecuada (película de nitrato de celulosa) para un instrumento DSC, en una celda especial y en atmósfera de nitrógeno.
- Se incrementa la temperatura del equipo con un programa lineal de 30 °C / min. y se registran en un termograma los picos (en este caso mínimos), correspondientes a la reacción exotérmica.
- Se trazan las temperaturas a las cuales ocurre el pico máximo de la reacción como una función de su respectivo flujo calórico.
- Los valores cinéticos a partir del pico con la relación temperatura flujo calórico, se usan para predecir el tiempo de vida media de una reacción a una temperatura determinada.

## **CONTADOR DE FLEXIONES.**

Una muestra de una película filmica de determinada longitud, se degrada térmicamente a diferentes temperaturas, y posteriormente se somete a flexión hasta que se rompe en un aparato contador de flexiones del tipo M. I. T<sup>5</sup>.

<sup>4</sup> ASTM, Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials, p. 634-641[4].

<sup>5</sup> ASTM, Method for Folding Endurance of Paper by M. I. T. Tester p. 317-318[5].

(utilizado para determinar la resistencia a la flexión de la película). La destrucción de la película se describe en la literatura por una cinética de primer orden por lo que aplicando la ecuación de Arrhenius se trata de predecir el estado de las películas a partir de la energía de activación.

### MÉTODO COLORIMÉTRICO.

Se basa en la detección de óxidos nitrogenados NO y NO<sub>2</sub> (cuya presencia será un parámetro para determinar el deterioro de la película filmica), por medio de compuestos químicos coloridos sensibles a éstos óxidos, estas sustancias son <sup>6,7</sup>:

a) violeta de metilo, b) complejo yodo/almidón, y c) alizarina roja.

La sustancia colorida se adsorbe sobre papel filtro y se coloca en la boca de un tubo de ensayo en cuyo interior se encuentra una muestra de película de nitrato de celulosa y se coloca en un baño de temperatura constante de 134.5 °C<sup>7</sup>. El cambio de color en el papel que reacciona con los óxidos de nitrógeno va a determinar la presencia de los óxidos nitrogenados.

<sup>6,7</sup> Kirk E. and Othmer F. Encyclopedia of Chemical Technology Vol.3 p 367 [6].

## ANTECEDENTES

Dadas las dificultades que presenta el soporte de nitrato de celulosa, y por las cuales fue substituido por un soporte de seguridad, analizaremos a continuación las características que hacen tan inestable al material.

### 1.1 NITRATO DE CELULOSA.

( Conocido también como nitrocelulosa, algodón de pólvora, piroxilina y colodión).

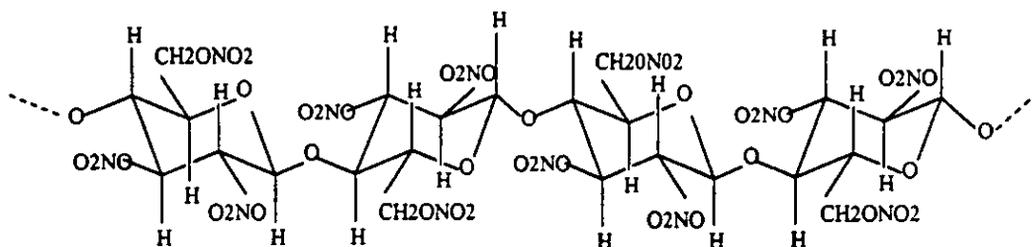
A finales del s. XIX el nitrato de celulosa tuvo aplicaciones en fotografía y cinematografía. El uso tan difundido del celuloide en cinematografía y otras áreas atrajo la atención de las fallas (especialmente la flamabilidad del material), también como de sus usos. El celuloide jugó un rol importante pero inesperado como modelo de materiales plásticos. El celuloide llegó a ser uno de los más importantes con los cuales los materiales plásticos fueron comparados<sup>8</sup>; fue comercialmente manufacturado para fabricar lacas, recubrimientos, adhesivos, fibras textiles, artículos de tocador, lacas para automóvil para secado rápido, revestimientos de tela para fijación de libros, acabados de pieles, acabados de tocador, instrumentos de medida y dibujo, bolas de billar y ping-pong y en la fabricación de explosivos<sup>9</sup>.

El nitrato de celulosa se forma cuando la molécula de celulosa se modifica químicamente por ácido nítrico, ácido sulfúrico y agua<sup>10</sup>. El compuesto así formado ha sido usado para producir una extensa variedad de materiales, la diferencia primaria entre estos materiales puede estar relacionado con el grado de nitración de la molécula de celulosa usado en su manufactura. El grado de nitración de la molécula de nitrato de celulosa se da usualmente como número de grupos nitro que esterifican a los tres alcoholes disponibles en la anhidroglucosa; así la trinitrocelulosa será:

<sup>8</sup> Reilly, JAIC 30, 1991, p. 145-162. [7].

<sup>9</sup> Kirk E and Othmer F. Enciclopedia de Tecnología Química, Vol. 12 p. 627-629, 700-709. [8].

<sup>10</sup> Saders, Organic Polymer Chemistry, 1988, p.286-315. [9].



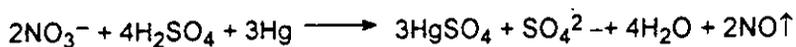
Estructura de la Trinitrocelulosa o Nitrato de Celulosa Trinitrado.

MATERIAL	CONTENIDO DE NITRÓGENO	GRADO DE SUBSTITUCIÓN
EXPLOSIVOS	12-13 %	2.4-28
CEMENTOS/ADHESIVOS	12 %	2
COLODIÓN	11.5 %	2
LACAS/RECUBRIMIENTOS	11.5-12.3 %	<2
PLÁSTICOS	10 %	1.9-2.4
PELÍCULAS CINEMATOGRÁFICAS	11.8-12.4 %	2.5-2.6
CELULOIDE	10.6-11.2 %	2.25-2.4

El contenido de N se determina reduciendo nitratos de acuerdo a la siguiente reacción (Schylulze-Thiemonn)<sup>11</sup>:



O bien por la siguiente reacción:



El resultado (NO), se colecta en un nitrómetro Du Pont.

<sup>11</sup> Ullman, Enciclopedia de Química Industrial Vol. 6 1931 [10] y Enciclopedia Barsa Vol. 7 1981 [11].

### 1.1.1 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL NITRATO DE CELULOSA<sup>12</sup>.

El nitrato de celulosa es un sólido blanco, fibroso parecido al algodón tiene composición pulposa cuando está seco; o composición líquida a semisólida incolora cuando está en solución; es inflamable; poco tóxico<sup>13</sup>. La forma de alto contenido de nitrógeno (en explosivos), tiene su punto de ebullición es 166 °C; punto de inflamación 13 °C; temperatura de auto ignición es de 70 °C; el nitrato de celulosa no tiene punto de fusión, pues se descompone a diferentes temperaturas sin fundirse. La densidad depende de su contenido de nitrógeno y por lo tanto del grado de sustitución:

CONTENIDO DE NITRÓGENO %	GRADO DE SUSTITUCIÓN	DENSIDAD A 20 °C g/cm <sup>3</sup>
11.5	2.10	1.54
12.6	2.45	1.65
13.3	2.70	1.71

El material puro tiene una temperatura de transición vítrea de 53 °C. La solubilidad depende en gran manera del contenido de nitrógeno y el peso molecular.

Todos los tipos de nitrocelulosa son solubles en un amplio rango de solventes, incluyendo ésteres tales como etil, butil y amil acetatos; éteres tales como el dioxano, y cetonas tales como la propanona y la metil etil cetona.

#### PROPIEDADES QUÍMICAS.

Los tres grupos hidroxilo de la celulosa pueden esterificarse completamente o parcialmente nitrando con ácido. El grado de variación de nitración puede relacionarse con el contenido teórico de nitrógeno.

<sup>12</sup> Ullman, Enciclopedia de Química Industrial Vol. 6, 1931 [11], Enciclopedia Barsa Vol. 7, 1981, p. 121-127. [10].

<sup>13</sup> Kirk E. and Othmer F., Enciclopedia de Tecnología Química Vol. 3 p 57-61 [12].

Celulosa mononitrada	$C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)$	6.75 % N
Celulosa dinitrada	$C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2$	11.11 % N
Celulosa trinitrada	$C_6H_7O_2(ONO_2)_3$	14.14 % N

### PROPIEDADES TERMODINÁMICAS.

*Calor de Formación:*

trinitrato	dinitrato	mononitrato
-2.19 kJ/mol	-2.99 kJ/mol	-5.95 kJ/mol

*Calor de Combustión:*

trinitrato	dinitrato	mononitrato
-9.13 kJ/mol	-10.91 kJ/mol	-17.43 kJ/mol

*Calor Específico:*

película de celulosa (70 % NC y 30 % alcanfor):  
1.26 - 1.76 J/gK

*Conductividad Térmica:*

película de celulosa (70 % NC y 30 % alcanfor):  
0.84 kJ/mhK

*Calor de Solución:*

NC con 11.5 % de contenido de N:  
-73.25 J/g  
(En acetona)  
NC con 14 % de contenido de N:  
-81.64 J/g

### PROPIEDADES MECÁNICAS.

Un diagrama de esfuerzo a la tensión contra deformación, de películas de nitrato de celulosa muestra que la elongación y la fuerza de tensión dependen del tamaño de la molécula (determinado por viscosidad).

La nitrocelulosa de más alto peso molecular es más elástica. Las películas pueden hacerse más quebradizas y su fuerza de tensión decrece conforme decrece la masa molecular.

### 1.1.2 SÍNTESIS Y MANUFACTURA DEL NITRATO DE CELULOSA <sup>14</sup>.

A Schönbein generalmente se le atribuye la primera preparación de nitrato de celulosa en 1845. Schönbein estableció las condiciones para controlar la nitración; él también reconoció el uso potencial del nitrato de celulosa como un explosivo y el material llegó a conocerse como algodón de pólvora (guncotton). En 1848 una solución de nitrato de celulosa en una mezcla con éter y etanol (colodión), se introdujo como un auxiliar médico. La evaporación del solvente deja una película protectora.

El colodión también encontró aplicación en la manufactura de base para película fotográfica.

Más tarde Hyatt apreció el valor único del alcanfor como un plastificante de nitrato de celulosa y logró eliminar la contracción y deformación en artículos fabricados con nitrato de celulosa por medio de evaporación de disolventes volátiles. En 1872 el ahora nombrado celuloide llegó a ser un éxito comercial, ampliamente usado en la elaboración de películas cinematográficas. El celuloide es ahora fabricado solo en una escala limitada ya que ha sido reemplazado por otros plásticos.

Puesto que las diversas calidades de la nitrocelulosa se usan principalmente para fabricar lacas, plásticos y pólvoras propulsoras, y sólo se usa una pequeña proporción para fabricar dinamitas gelatinosas, el material no se ha reconocido suficientemente como explosivo detonante y potente.

Actualmente sus usos incluyen accesorio de moda, bolas de ping-pong y dados.

El nitrato de celulosa también encontró uso en recubrimientos de superficies, las cuales tienen su origen en el colodión; después hubo un enorme crecimiento de lacas de nitrato de celulosa, especialmente para terminados de automóviles.

#### SÍNTESIS

La primera etapa en la fabricación del celuloide es una síntesis, la cual se logra exponiendo las fibras de celulosa en una solución acuosa de ácido nítrico.

Muchos de los grupos hidroxilo: un primario y dos secundarios en la unidad de anhidroglucosa de la celulosa se esterifican. La reacción es irreversible en presencia de ácido nítrico y agua.

<sup>14</sup> Reilly, JAIC, 30, 1991, p. 145-162 [7] y Saders, Organic Polymer Chemistry, 1988, p.286-315 [9].

El grupo nitro oxida el residuo de celulosa y produciendo óxidos nitrosos cataliza además la reacción.

En la experimentación con esta reacción se descubrió que la presencia de otro ácido podría producir intermediarios (agentes) para la reacción. El ácido sulfúrico es el mejor aditivo; disminuye la reacción de nitración prestando de esta forma un grado de control, lo que produce más uniformidad en los grupos nitrados y así mejorar la calidad del nitrato de celulosa.

En todas las nitraciones hay que tener presente que no es la composición de la mezcla ácida antes de la nitración, sino después de la misma, la que da la norma para la constitución química de la substancia nitrada. Durante la transformación de la celulosa se modifica la mezcla ácida en el sentido de que su contenido centesimal de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  aumenta, mientras disminuye el de  $\text{HNO}_3$ ; desde el punto de vista físico varía la densidad de la mezcla de nitración, la tensión de vapor del  $\text{HNO}_3$  en ella existente, la conductividad eléctrica del baño ácido y, probablemente también, una serie de otras constantes. La reacción es heterogénea; la celulosa conserva su estructura de fibra y el producto se asemeja a la celulosa original, solo que las fibras son algo más tenaces. Una de las funciones del ácido sulfúrico es desplazar el equilibrio reteniendo agua, que es uno de los productos de reacción.

En una solución de ácido nítrico, éste existe en forma de hidrato:  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Al agregarse cantidad creciente de ácido sulfúrico es mayor la cantidad de ácido nítrico que existe en forma no hidratada. Se cree que la nitración máxima de celulosa se efectúa cuando en la mezcla sulfónica el ácido nítrico se presente enteramente en forma no hidratada; esto es: que toda el agua es retenida por el ácido sulfúrico. Si se agrega una cantidad considerable más de ácido sulfúrico disminuye al aumentar la cantidad de agua. Por lo que se regula la composición de la mezcla para que dé la sustitución deseada (expresada en porcentaje de nitrógeno en la nitrocelulosa) con la conservación de la estructura de fibra.

Para la fabricación de nitrocelulosa de una clase determinada es condición, que la mezcla ácida se establezca siempre con la misma composición, esto es decisivo para la constitución química del producto nitrado. La temperatura del baño ácido debe también ajustarse a la nitrocelulosa que se va a obtener, y varía entre 15 - 70 °C.

Después que las fibras de celulosa fueron nitradas hasta el porcentaje de nitrógeno deseado, los ácidos se eliminan por centrifugación y la masa de nitrocelulosa se lava con agua a temperaturas elevadas y/o presiones elevadas, esta etapa es para estabilizar la nitrocelulosa para remover los ácidos libres de la masa.

En este punto se hace una maceración y se agrega una solución de 50 % de alcanfor en alcohol la cual cambia el orden o macroestructura de las fibras de nitrocelulosa.

Las características que hacen al alcanfor el mejor solvente – plastificante para el nitrato de celulosa son:

1. Es un excelente agente gelatinizante de rápida y profunda penetración y es un disolvente enérgico.
2. Es fácilmente soluble en alcohol etílico, alcohol metílico y acetona.
3. Tiene un alto punto de fusión (79.4 °C) y alto punto de ebullición (95,5 °C) y da por lo tanto un nitrato de celulosa sólido.
4. Su olor característico es usualmente considerado como no desagradable y tiene efectos no acumulativos o deterioro en la celulosa y su presión de vapor es muy baja.
5. Reduce la explosividad, aunque no la inflamabilidad del nitrato de celulosa cuando se mezcla con éste.
6. No posee un alto poder de cristalización y no se separa del nitrato de celulosa sobre calentamiento y subsecuentemente enfriamiento o sobre un largo almacenamiento.

#### ADITIVOS.

Se agregan colorantes al celuloide incluyendo, tintes, y pigmentos.

La combinación, cantidad y calidad de los aditivos afecta la estabilidad del nitrato de celulosa final.

#### PURIFICACIÓN.

La purificación de la nitrocelulosa es una operación bastante más difícil y laboriosa que la nitración y exige grandes cantidades de agua y calor.

Durante la nitración se producen pequeñas cantidades de sulfato de celulosa, que es bastante menos estable que el nitrato de celulosa, y de oxixelulosa nitrada.

Debido a la estructura celular de la celulosa, es difícil expulsar todo el ácido ocluido, y esto hace que la nitrocelulosa sea muy inestable durante su almacenamiento.

### 1.1.3 ESTABILIDAD Y FUENTES DE DETERIORO DEL NITRATO DE CELULOSA.

Cuando el nitrato de celulosa se deteriora rápidamente se dice que tiene poca estabilidad. La alteración se manifiesta de diversos modos. Una vez que un objeto de nitrato de celulosa se fabricó está sujeto a fuerzas químicas, físicas y biológicas del medio ambiente. La apariencia visual del nitrato de celulosa deteriorado varia. El nitrato de celulosa que se ha protegido de condiciones ambientales indeseables se deteriora de acuerdo a mecanismos inherentes a su propia estructura. Esta secuencia de eventos hacen que la película de nitrato de celulosa sea quebradiza, se contrae, se agrieta, se desmorona, y se decolora.

Los productos de degradación (deterioro) de la nitrocelulosa son frecuentemente corrosivos (ácido nítrico), y reaccionan rápidamente con otros materiales en proximidad.

Como se mencionó anteriormente, en el proceso inherente de degradación o envejecimiento implica la cristalización de moléculas de nitrato de celulosa y expulsión y sublimación del alcanfor. Las condiciones ambientales generalmente después de este proceso favorecen la degradación de las moléculas de nitrato de celulosa.

## 1.2 PELÍCULAS CINEMATOGRAFICAS CON SOPORTE DE NITRATO DE CELULOSA.

### 1.2.1 FABRICACIÓN Y ESTRUCTURA DE LA PELÍCULA CINEMATOGRAFICA.

#### SOPORTE.

Para fabricar el soporte, las soluciones de nitrocelulosa con un grado de nitración específico y debidamente plastificadas con alcanfor u otros plastificantes se mezclan cuidadosamente hasta formar una pasta, para el proceso de calandreo con el propósito de formar la película (el proceso de calandreo consiste en hacer pasar la pasta, por una máquina formada por cilindros rotatorios, en la que al pasar por éstos se da el grosor adecuado la película).

El equipo de vaciado puede ser de tipo de rueda o de banda. El diámetro de la rueda puede ser de 6 a 18 pies. Las superficies deben estar muy bien bruñidas y plaqueadas a lisura de espejo, pues las irregularidades se reproducen con exactitud en la película seca. La pasta desciende por una tolva, uno de cuyos bordes forma orificio con la superficie de vaciado. La temperatura que se mantenga en toda la operación de vaciado es de suma importancia para evitar la formación de burbujas en la película.

El disolvente eliminado se recupera por medio de un sistema adecuado en que se utilicen absorbedores de carbón, condensación o absorción en agua para la destilación y separación subsecuentes. La película de nitrato de celulosa ha perdido la mayor parte del disolvente cuando llega al punto de separación. La película despegada se pasa por un compartimiento acondicionador para reducir el contenido de volátiles hasta 1 % o menos y luego se enrolla para operaciones de acabado provisionales.

#### PROCESO DE FORMACIÓN DE LA EMULSIÓN.

Una impresión cinematográfica, con emulsión consta de cuatro capas:

- La capa de protección, constituida por una capa de gelatina superficial que se encarga de proteger la imagen.

- La emulsión, conformada por haluros de plata ( $\text{AgCl}$ ), suspendidos en gelatina, donde se forma la imagen.
- La capa de barita, constituida por sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) y gelatina, que tiene la función de incrementar la reflexión de la base extendiendo el rango tonal de las luces altas y proporcionando una superficie lisa y compacta sobre la cual se aplica la emulsión.
- El soporte plástico de nitrato de celulosa.

La emulsión se prepara agregando un compuesto soluble de plata (generalmente nitrato) y un bromuro soluble (de amonio o potasio) a una solución caliente de gelatina. Dado que el nitrato de plata y el bromuro de amonio son compuestos iónicos, la solución contendrá inicialmente cuatro tipos de iones: plata ( $\text{Ag}^+$ ) nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y bromuro ( $\text{Br}^-$ ), que tenderán a reagruparse, puesto que los iones de plata y bromuro no pueden coexistir simultáneamente en solución porque se combinan y se precipitan como pequeños cristales de bromuro de plata ( $\text{AgBr}$ ), que presentan muy poca sensibilidad a la luz.

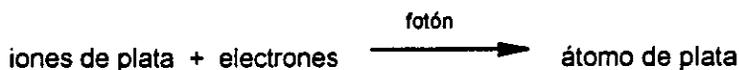
Cuando los cristales han crecido lo suficiente en tamaño para los propósitos del fabricante, la emulsión se enfría y la ruptura cesa. La emulsión se lava entonces, para remover las sales solubles que aún permanecen en la gelatina.

En este momento de la formación de la emulsión, es común que los cristales sean de nuevo calentados en presencia de algunos aditivos, en un proceso conocido como segunda ruptura; ruptura química o digestión. La emulsión fundida se aplica en forma de capa sobre el soporte de nitrato de celulosa.

## PROCESO DE FORMACIÓN DE LA IMAGEN.

Las reacciones fotoquímicas son aquellos cambios químicos provocados por el suministro de energía en forma de fotones. Los sistemas fotosensibles están generalmente constituidos por sales de metales pesados, como la plata, en los que sus iones son reducidos a átomos de plata por la acción de la luz, la cual induce la transferencia de electrones.

La reacción fotoquímica de la plata se muestra como sigue:



La mayoría de los compuestos de plata son sensibles a la luz, pero solamente tres son los que se emplean en el campo de la cinematografía y fotografía. El cloruro de plata (AgCl) se emplea en papeles de impresión lentos; el bromuro de plata (AgBr) se usa en emulsiones de negativos y en papeles de ampliación rápidos; el yoduro de plata (AgI) se emplea en pequeñas cantidades junto con el cloruro y bromuro, comúnmente en negativos.

#### PROCESO DE REVELADO DE LA IMAGEN.

El revelado puede considerarse como un proceso de amplificación que se encarga de magnificar la imagen latente, mediante la deposición de una mayor cantidad de plata que puede provenir de la solución reveladora o, bien, del bromuro de plata de los granos de la emulsión, en cualquiera de los dos casos, los iones de plata serán convertidos en átomos de plata mediante un proceso de reducción.

Por su mecanismo de acción, el proceso de revelado puede ser de dos tipos:

- Revelado Físico: cuando la disolución reveladora proporciona los iones plata y el agente revelador tiende a precipitar la plata, a partir de la reducción de los iones que contiene. Este tipo de revelado debe llevarse a cabo después del proceso de fijado, esto es, después de que el bromuro de plata no expuesto ha sido removido.
- Revelado Químico: cuando la disolución contiene al agente reductor y son los granos de la emulsión los que proveen la plata.

En la práctica, el revelado es principalmente de tipo químico, aunque también interviene el físico, ya que prácticamente todos los reveladores contienen una alta concentración de sulfito de sodio o de cualquier otro agente que disuelve ligeramente al bromuro de plata, provocando que los iones de plata pasen al revelador, convirtiéndolo en parcialmente físico.

El primer paso del proceso del revelado consiste en la adsorción de la molécula del agente revelador por la superficie del grano de la emulsión.

Para que un revelador sea efectivo, es necesario que se trate de un agente reductor capaz de ser adsorbido por los granos y que tenga un potencial redox tal, que permita la reducción de los granos expuestos más rápidamente que la de los granos no expuestos. Casi todos los agentes reveladores usados en la práctica están constituidos por compuestos derivados del benceno (fenol y anilina). Después de que la impresión ha sido revelada, debe sumergirse en un baño con la finalidad de detener el proceso y evitar que la imagen se continúe revelando. Como la mayoría de los agentes reveladores requieren de condiciones alcalinas para reducir los haluros de plata, el baño deberá estar constituido por una solución ligeramente ácida y cuyo pH se mantenga por una acción buffer. Los baños comúnmente usados incorporan ácido acético diluido o metabisulfito de potasio.

#### PROCESO DE FIJADO DE LA IMAGEN.

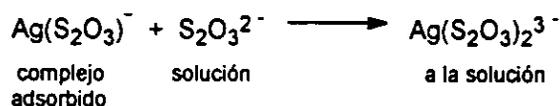
La función del baño fijador consiste en eliminar los haluros de plata no revelados y no expuestos que se encuentran en la emulsión, sin afectar la imagen revelada. Para llevar a cabo un buen fijado, es necesario que todos los haluros de plata no revelados o no expuestos de la emulsión sean disueltos por la solución fijadora, de manera que los compuestos de plata solubles así formados puedan ser eliminados del material por el lavado, y que tanto los productos químicos fijadores como la plata sean eliminados de la emulsión y su soporte mediante el lavado.

Para poder remover toda la plata fotosensible que no ha sido reducida por el revelador, se aprovecha la afinidad de los haluros de plata para formar compuestos de coordinación solubles en contacto con soluciones de sales como el tiosulfato de sodio.

El proceso de fijado comienza con la adsorción de los iones de tiosulfato al bromuro de plata, como se muestra a continuación:



El ión insoluble adsorbido  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$  reacciona, entonces, con un segundo ión tiosulfato para formar el ión complejo soluble de monoargentoditiosulfato  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ .



El ion de monoargentoditiosulfato  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  es un compuesto complejo y soluble que es eliminado durante el proceso de lavado.

#### PROCESO DE ENDURECIMIENTO DE LA EMULSIÓN.

La gelatina tiene, en una escala submicroscópica, una estructura similar a la de una esponja, en donde las cadenas de aminoácidos dejan intersticios entre sí, capaces de permitir la penetración por moléculas de agua, esta estructura es conocida como gel. La penetración del agua se incrementa con el aumento en la distancia entre las cadenas, provocando que la gelatina se hinche.

Los endurecedores favorecen la formación de enlaces entre diferentes cadenas de aminoácidos de la gelatina. Los endurecedores inorgánicos forman compuestos de coordinación, complejos con los iones hidróxido y las cadenas de aminoácidos adyacentes, mientras que los endurecedores orgánicos operan mediante la formación de enlaces covalentes entre las cadenas de gelatina adyacentes y el endurecedor que actúa como puente entre ambas.

#### PROCESO DE LAVADO.

La última etapa del procesado de imágenes monocromas es el lavado, cuya finalidad consiste en retirar los iones de monoargentoditiosulfato que se difunden hacia el exterior de la emulsión, antes de que sean difundidos de nuevo hacia el interior.

Un lavado adecuado requiere que una cantidad constante de agua libre de tiosulfato de sodio bañe la emulsión durante varios minutos. Un lavado de este tipo constituye un proceso exponencial donde en intervalos iguales de tiempo se remueven de la gelatina fracciones iguales del fijador que estaba presente al principio del

intervalo, por lo tanto hipotéticamente, la concentración de iones de tiosulfato nunca será cero.

Es fundamental conocer los procesos que permiten la formación y permanencia de una imagen en un negativo, porque nos permiten comprender cómo un procesado deficiente puede provocar deterioros a corto y largo plazo y elaborar una propuesta de intervención adecuada al estado de conservación y forma de producción del bien.

### **1.2.2 DETERIORO DE PELÍCULAS CON SOPORTE DE NITRATO DE CELULOSA<sup>15</sup>.**

Todas las películas están sujetas a pérdida gradual de color, así como también a degradación física y química. Es imposible detener enteramente todos estos procesos de deterioro, pero con el cuidado, manipulación y almacenamiento apropiados, se pueden retardar y se alargará la vida útil de una película significativamente, varias décadas más. Por otro lado a temperaturas elevadas y con humedad los procesos de degradación toman una velocidad excesivamente grande.

Al parecer, con películas de nitrato de celulosa en buenas condiciones no causan un incendio, pero en etapas avanzadas de descomposición, la ignición ocurre espontáneamente a temperaturas sólo un poco arriba de 38 °C. La película de nitrato se quema rápidamente, proveyéndose con su propio oxígeno y liberando gases tóxicos. Una humedad relativa abajo del 40 % retarda la descomposición, pero hace que la película sea más quebradiza.

Hay cinco fases en la descomposición de películas con soporte de nitrato de celulosa:

1. Decoloración amarillenta con pérdida gradual del color. La película llega a ser quebradiza.
2. La emulsión llega a ser adhesiva y las películas se pegan unas con otras.
3. La película contiene un gas y despiden un olor nocivo.
4. La película es blanda, y se pega a la película adyacente, y frecuentemente se cubrirá con una espuma viscosa.
5. La película llega a ser una masa y genera un polvo color ocre que tiende a café.

<sup>15</sup><http://www.rnmsi.ac.uk/nmpfv/collect/gen5.htm> [13]. <http://www.kodak.de/US/en/motion/support/technical/storage3.shtm> [15].

Cuando el soporte de la película es quebradizo se rompe fácilmente al ser doblado por la mitad. En la etapa donde la gelatina es muy blanda si la película se moja se disolverá rápidamente.

Las películas se pueden copiar en la primera y segunda etapas, y pueden dividirse en la tercera etapa de descomposición; las películas en la cuarta o quinta etapa son inservibles y se deben destruir inmediatamente debido al peligro de combustión espontánea y ataque químico en otras películas.

Debido a su gran valor histórico las películas de nitrato se trasladan a películas de "seguridad", antes de que comiencen los procesos de deterioro avanzado. En una película de seguridad los materiales utilizados son el acetato de celulosa principalmente y el poliéster.

Las películas con soporte de nitrato y acetato de celulosa, están sujetas a descomposición continua, sobre todo si se guardaron bajo condiciones precarias de almacenamiento<sup>16</sup>. Eventualmente la película de acetato de celulosa padecerá el nombrado "síndrome del vinagre", llamado así debido al fuerte olor a ácido acético que la película emite cuando se deteriora; una ventaja que tiene la película de acetato de celulosa sobre la película de nitrato de celulosa es que no se incendia; si se expone a una llama solo arde sin flama. La película con soporte de poliéster es químicamente más estable que las películas de nitrato y acetato de celulosa. La capa de emulsión en cualquier soporte de película puede encogerse con el tiempo, aunque en soportes de poliéster no es tan notorio el encogimiento en las capas de emulsión, pero eventualmente causará la separación del soporte.

Los tipos más comunes de daño en una película son plegamiento, fragilidad, pandeo, ralladuras y destrucción de las perforaciones de engranaje debido a que están sujetas a una fuerza considerable. El encogimiento y la fragilidad se pueden invertir temporalmente; el pandeo es difícil de remediar; se pueden empequeñecer las ralladuras; dos o tres perforaciones perdidas se pueden reparar con una cinta adhesiva de poliéster especial hecha para este propósito.

La película puede encogerse a un punto tal que puede ser inservible.

Además al descomponerse la película de nitrato de celulosa se genera óxido de

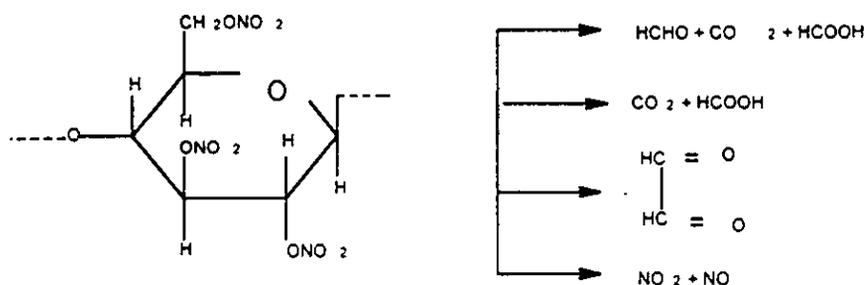
<sup>16</sup> <http://leweb.loc.gov/preserv/care/film.htm> [14]

nitrógeno, dióxido de nitrógeno y otros gases que hacen que el soporte de la película se amarille, la gelatina también se amarilla y se ablanda, y se oxida la imagen de plata.

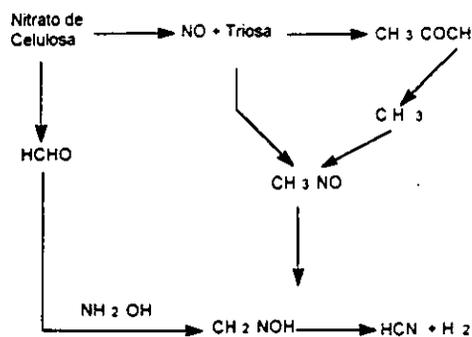
Los pliegues en una película hacen que el soporte sea muy quebradizo y pegajoso.

### 1.2.3 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL NITRATO DE CELULOSA.

Se han hecho estudios de descomposición térmica del nitrato de celulosa dentro de condiciones de ignición en vacío, se asume que la etapa de iniciación comienza con el rompimiento homolítico del enlace débil O-N en los grupos nitrato resultando la formación del dióxido de nitrógeno y radicales alcóxido. Se propone el siguiente esquema para la etapa inicial de la pirólisis del nitrato de celulosa<sup>17</sup>.



Se propone el siguiente esquema de reacción para explicar la evolución del ácido cianhídrico asumiendo la formación de oxima y aldehídos como intermediarios vía radicales como ruta de reacción<sup>18</sup>.



<sup>17,18</sup> Salomone C., Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 6, p. 4582-4587. [16].

La mayoría de los parámetros cinéticos están reportados para la descomposición térmica del nitrato de celulosa a temperaturas relativamente altas arriba de 100 °C. Estos se muestran en la siguiente tabla, los datos cinéticos pueden ser útiles para presentar las características de inflamabilidad del nitrato de celulosa.

Energía de Activación kJ/mol	Factor Pre-exponencia s <sup>-1</sup>	Rango de Temperatura °C	Método
189	3.54x10 <sup>18</sup>	40 - 180	IR
181	10 <sup>18</sup>	165 - 200	Gas
176	-	140 - 200	IR
189	10 <sup>19</sup>	140 - 165	DTA
189	6.5x10 <sup>19</sup>	190 - 200	TG

Se han obtenido datos de análisis espectrofotométrico sobre la sensibilidad del NO<sub>x</sub> y revelan lo siguiente:

1. Las medidas de energía de activación fueron de 180 kJ/mol arriba de 90 °C y 107 kJ/mol abajo de 90 °C;
2. La proporción NO/NO<sub>2</sub> se incrementa con un aumento de presión y la mayor parte de NO<sub>x</sub> despedido a presión atmosférica fue NO.

El nitrato de celulosa produce una débil explosión cuando se calienta en atmósfera de nitrógeno.

Un espectro de emisión del nitrato de celulosa obtenido a 90 °C indica que las especies que emiten luz son grupos carbonilo, un espectro de emisión a 140 °C sugiere que los compuestos carbonilo y el oxígeno son las especies que emiten luz.

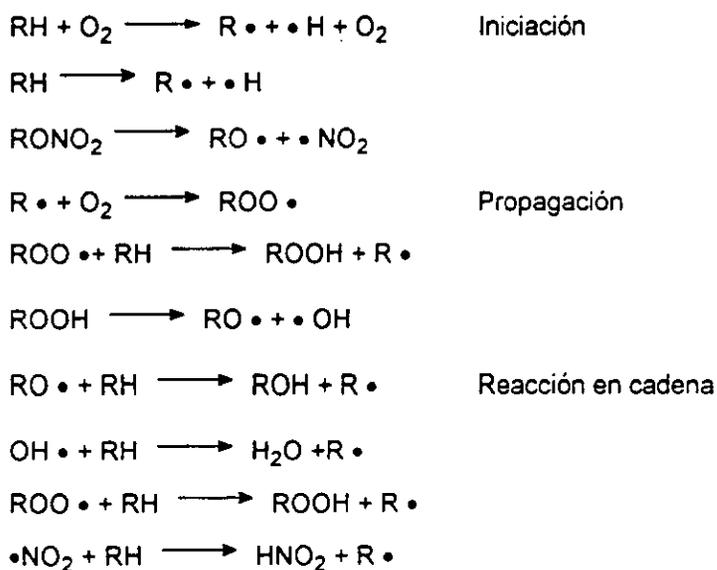
#### 1.2.4 REACCIONES QUÍMICAS EN EL DETERIORO DE LAS PELÍCULAS CINEMATOGRÁFICAS CON SOPORTE DE NITRATO DE CELULOSA<sup>19</sup>.

La inestabilidad de películas cinematográficas con nitrato de celulosa como base puede atribuirse a la extrema sensibilidad del nitrato de celulosa. Examinando las energías de enlace (N-O 163 kJ/mol; C-C 347 kJ/mol; C-O 360 kJ/mol; C-H 414

<sup>19</sup> Edge M., Allen N. S. Hayes M, Riley P. N. K. Eur. Polym. J. Vol. 26, No. 6, p. 623-630 (17).

kJ/mol) se concluye que los enlaces O-N se rompen rápidamente conduciendo a la formación de productos de descomposición de óxido de nitrógeno. Estas impurezas de degradación primaria podrían inducir reacciones secundarias en la base de nitrato de celulosa y la capa de emulsión, estas reacciones incluyen oxidación, nitración, e hidrólisis de grupos éster y el rompimiento hidrolítico de la cadena de celulosa. La degradación puede así asumir una naturaleza autocatalítica.

El contenido de humedad juega un papel importante en la descomposición del nitrato de celulosa por hidrólisis. Hon y Tang propusieron un mecanismo para la auto oxidación del nitrato de celulosa de acuerdo al siguiente esquema:



La descomposición resulta por la producción de peróxidos, los cuales con calor y la presencia de iones metálicos, generan radicales libres; los radicales libres generan una reacción en cadena. La capa de emulsión no está exenta de los procesos de degradación. En la etapa inicial de degradación la imagen se decolora y la emulsión se vuelve pegajosa. Además la base polimérica con suficiente concentración de dióxido de nitrógeno puede reaccionar también con la humedad de la gelatina en la capa de emulsión o por los ácidos nítrico y nítrico y óxido de nitrógeno del entorno.

Con respecto a la imagen el óxido de nitrógeno blanquea la plata y por consiguiente decolora la imagen. La presencia de otros productos tales como NO y N<sub>2</sub>O tienen un efecto sobre la densidad de la imagen de plata.

La película base también contiene entre 10-20 % w/w de plastificante el cual también puede tener influencia para la descomposición. La pérdida del plastificante vía migración o volatilización puede afectar la estabilidad, dando lugar a que ciertas áreas en el material filmico sean susceptibles al ataque del agua y el oxígeno. El plastificante usado para películas cinematográficas es el alcanfor; la pérdida de éste puede provocar que los materiales filmicos se dañen cuando están almacenados en rollos y la capa de emulsión actúa como una barrera de difusión. Composiciones posteriores en el plastificante incluían ésteres de ftalato y fosfato; el etil ftalato puede ser susceptible a rompimiento oxidativo y muchos ésteres fosfato a hidrólisis ácida.

Tales reacciones, pueden dañar severamente la estabilidad.

Una vez que se pierde la emulsión, la degradación se acelera y la película base sufre amarillamiento y se gelatiniza dentro de una masa sólida semicristalina y se depositan grandes cantidades de un polvo café oscuro en la lata de metal, donde generalmente está almacenada la película cinematográfica.

### 1.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.

#### 1.3.1 MÉTODOS DE ANÁLISIS TÉRMICO<sup>20</sup>.

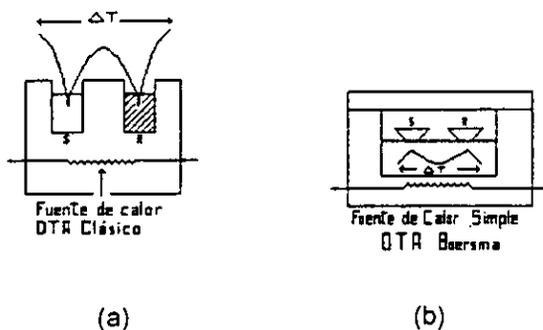
Cuando un material pasa por un cambio de estado físico, por ejemplo, una fusión o una transición cristalina de una forma a otra, o cuando reacciona químicamente, tiene lugar una absorción o un desprendimiento de calor. Muchos de estos procesos pueden ser iniciados simplemente aumentando la temperatura del material.

Los calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar las entalpías de estos procesos, midiendo el flujo calórico diferencial requerido para mantener una muestra del material, y una referencia inerte a la misma temperatura.

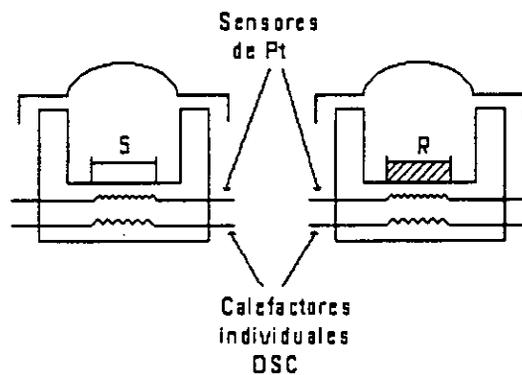
Esta temperatura está normalmente programada para barrer un rango de temperatura aumentando linealmente a una velocidad preestablecida.

El instrumento puede ser utilizado también para medir capacidad calorífica, emisividad térmica y pureza de muestras sólidas. Además, puede utilizarse para facilitar información sobre diagramas de fase y para proporcionar datos cinéticos.

La finalidad de los sistemas térmicos diferenciales es registrar la diferencia entre el cambio de entalpía que tiene lugar entre una muestra y algún material inerte de referencia cuando ambos son calentados. Estos sistemas pueden clasificarse en tres tipos : a) DTA clásico; b) DTA "Boersma"; y c) DSC.



<sup>20</sup> Mc. Naughton y C. T. Mortimer, Calorimetría Diferencial de Barrido, 1975 [18].



(c)

#### DTA CLÁSICO Y DTA BOERSMA.

En los sistemas DTA clásico y DTA Boersma, tanto la muestra como la referencia son calentados por una sola fuente de calor. Las temperaturas son medidas por sensores introducidos dentro de los materiales de muestra y de referencia (clásico), o dispuestos junto a los crisoles que contienen el material (Boersma). Se obtiene una representación gráfica de la diferencia de temperatura,  $\Delta T = T_s - T_r$ , entre muestra y referencia, en ordenadas, frente al tiempo en abscisas.

La magnitud de  $\Delta T$  en un momento dado es proporcional a:

a) al cambio de entalpía, b) a la capacidad calorífica y c) a la resistencia térmica total al flujo calórico,  $R_E$ .

Una elevada sensibilidad requiere un valor elevado de  $R_E$ , pero el valor de  $R_E$  depende de la naturaleza de la muestra, de la forma en que haya sido dispuesto el material en el crisol y de la superficie de contacto térmico entre la muestra y el crisol; asimismo  $R_E$  varía con la temperatura. El contacto de los sensores de temperatura con los crisoles en el método Boersma se hace con el fin de reducir el efecto de las variaciones de la resistencia térmica causada por la misma muestra.

Con ninguno de estos dos sistemas DTA es posible hacer una simple conversión del área del pico obtenido, en un registro gráfico de  $\Delta T$  frente al tiempo, a unidades de energía. Ello es debido a:

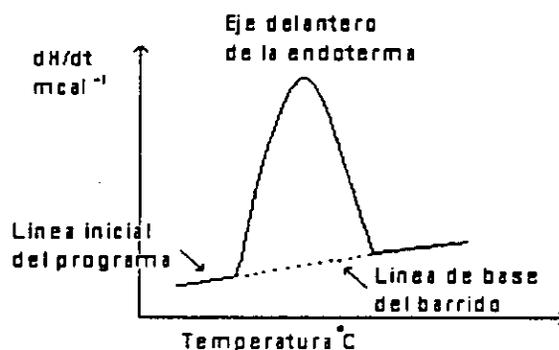
a) Que es necesario conocer las capacidades caloríficas y b) La variación de  $R_E$ , y por tanto, de la constante de calibración con la temperatura. Por consiguiente los sistemas DTA no son muy adecuados para realizar medidas calorimétricas.

### 1.3.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

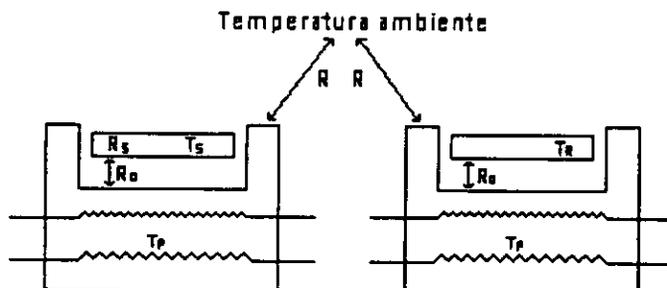
La diferencia fundamental entre los sistemas DTA y DSC estriba en que en esta última técnica la muestra y la referencia se calientan mediante elementos calefactores individualmente. Esto hace posible emplear el principio de "balance nulo" de temperatura. Hay que tener en cuenta que este sistema está dividido en dos bucles distintos. Uno de estos bucles controla la temperatura media, de forma que la temperatura  $T_p$  de la muestra y de la referencia aumenta a una velocidad predeterminada, que es registrada; el segundo bucle tiene como función asegurar el que si se produce una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (debido a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra), se modifique la potencia de entrada a fin de anular esta diferencia; en esto consiste el principio de "balance nulo" de temperatura. De este modo las temperaturas de los porta muestras se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora.

La señal producida, proporcional a la diferencia del calor de entrada a la muestra y a la referencia,  $dH/dt$  es enviada al registrador. En la práctica, el registrador es utilizado también para registrar la temperatura media de la muestra y de la referencia. La siguiente figura muestra un termograma ideal que representa el registro del calor diferencial de entrada  $dH/dt$ , frente a la temperatura,  $T$  (o tiempo  $t$ , en el mismo eje de abscisas).

El equipo 1020 DSC-7 de Perkin-Elmer, proporciona una sensibilidad máxima de 0.1 mcal/seg por cien divisiones de la carta del registrador y se emplean generalmente cantidades de muestra del orden de los miligramos. El rango de temperaturas va desde  $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+725\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



En esta técnica la masa térmica de los porta muestras de muestra y de referencia es mínima, la resistencia térmica se reduce al mínimo posible y se emplea un "bucle de elevada ganancia" en circuito cerrado, para el control diferencial de potencia. Estas medidas aseguran que la respuesta del sistema sea rápida. Por tanto el suponer que los portamuestras para la muestra y la referencia se encuentran a la misma temperatura  $T_p$ , es válido. La respuesta del sistema depende de la resistencia térmica entre los porta muestras y su entorno,  $R_E$  (como se muestra en la figura) pero no se ve afectada por un cambio producido en la muestra. Así mismo, si la velocidad de barrido es moderada un pequeño cambio en el peso de la muestra en íntimo contacto con el crisol, da lugar a que la resistencia térmica de la muestra y del crisol,  $R_E$ , sea muy pequeña comparada con la resistencia térmica  $R_0$  entre crisol y porta muestras.



Gray ha estudiado el efecto de  $R_o$  en la medida de  $dH/dt$  cuando se utiliza DSC. Ha demostrado que la pendiente del eje inicial de una endoterma de fusión de una muestra pura viene dada por la expresión  $(1/R_o)(dT_p/dt)$ , en la que  $(dT_p/dt)$  es la velocidad de barrido programada. Esta relación se emplea luego para indicar de qué modo puede obtenerse el punto de fusión real de una muestra a partir de la endoterma de fusión. Aunque la variación de  $R_o$  puede afectar a la forma del pico, el área del mismo permanece invariable. Cuando  $R_o$  es nula se obtiene un pico infinitamente agudo (Esto contrasta con la técnica DTA, en la que la variación de  $R_o$  afecta el área de pico, y en la que la sensibilidad del instrumento es proporcional al valor de  $R_o$ ).

#### FUNCIONAMIENTO.

El calorímetro debe calibrarse para obtener la constante de calibración en unidades de  $mcal$  (unidades de área) $^{-1}$ , y la escala de temperaturas debe determinarse con exactitud. Deben emplearse también técnicas de preparación de muestra que sean correctas.

#### TÉCNICAS DE MUESTREO

La forma de encapsulado de muestras más empleada es aquella que utiliza un crisol de aluminio con una tapa lisa que se coloca sobre la muestra, y se sella posteriormente al crisol.

El aspecto cualitativo de un termograma se verá afectado por la disposición de la muestra, pero el área del pico no variará. Para obtener picos estrechos y con máxima resolución debe asegurarse un contacto total de la superficie ocupada por la muestra con el crisol, por ejemplo, deben emplearse muestras en forma de discos, o de películas, o grano fino.

El procedimiento normal de sellado de crisoles proporciona un crisol cerrado fuertemente aunque no es hermético. Sin embargo, existe también la posibilidad de emplear una prensa especial para sellar completamente los crisoles, pudiéndose entonces aplicar el DSC a muestras líquidas y sólidas con elevada presión de vapor.

La presión interna límite que estos crisoles para muestras volátiles herméticamente cerrados pueden soportar, es de 2 a 3 atmósferas. Aquellas muestras que sean sensibles a la oxidación en el rango de temperatura de interés pueden ser encapsuladas en estos crisoles especiales y en una atmósfera inerte.

#### CALIBRACIÓN.

Con frecuencia se suelen utilizar metales de alta pureza con entalpías de fusión conocidas como patrones de calibración. Se pesan entre 5 y 10 mg en un crisol de aluminio con una micro balanza y se obtiene un termograma del pico de fusión a una determinada velocidad de calentamiento ( $dT_p/dt$ ), sensibilidad (o rango) y velocidad de papel del registrador.

Después se traza la línea de base del barrido desde el punto en el que se inicia el trazo desde la línea inicial del programa, hasta el punto en el que el trazo regresa a la línea del programa. El área comprendida entre la línea de base interpolada y el pico se integra; la información así obtenida se emplea entonces para calcular la constante de calibración  $K_R$ , en mcal (unidades de área)<sup>-1</sup> a partir de la relación.

$$K_R = \Delta H_{(fusión)} X m_c / A_c \quad (\text{en mcal (unidades de área)}^{-1})$$

En la que  $\Delta H_{(fusión)}$  es la entalpía de fusión del material empleado para la calibración, en mcal mg<sup>-1</sup>  $m_c$  es la masa de material empleado, en miligramos y  $A_c$  el área del pico del termograma de calibración.

El valor de  $K_R$  puede utilizarse entonces para determinar valores de entalpías, para alguna otra sustancia a partir de la expresión:

$$H_s = K_R \times C_s \times r_c \times M \times A_s \times 10^{-3} / C_c \times r_s \times m_s \quad (\text{kcal mol}^{-1})$$

En la que  $C_c$  y  $C_s$  son las velocidades de carta de papel empleadas en los barridos de calibración y de la muestra respectivamente;  $r_c$  y  $r_s$  son los ajustes de sensibilidad (o rango) seleccionados, en  $\text{mcal seg}^{-1}$  que se han empleado en los barridos de calibración y de la muestra.

Cuando se deba de haber un trabajo preciso es importante estar seguro de que la rapidez de calentamiento empleadas para la muestra y para el material de calibración han sido las mismas, para que  $R_0$  se mantenga constante.

Comparando una serie de valores de  $\Delta H$  (fusión) de metales, que funden dentro de un amplio rango de temperaturas, y los determinados mediante DSC, emplean el indio

(p.f.  $156.4^\circ\text{C}$ ) como material de calibración. La correlación es buena incluso a altas temperaturas.

	Estaño Cal / g	Plomo Cal / g	Zinc Cal / g	Aluminio Cal / g
P.F. / °C	231.9	327.4	419.5	660.4
$\Delta H$ (fusión) (medido)	$14.40 \pm 0.01$	$5.45 \pm 0.01$	$25.9 \pm 0.1$	$94.9 \pm 0.3$
$\Delta H$ (fusión) (literatura)	$14.24 \pm 0.25$	$5.55 \pm 0.14$	$26.6 \pm 0.5$	$92.7 \pm 1.1$

Entalpías de fusión de metales basadas en el  $\Delta H_{(\text{fusión})}$  del indio ( $6.80 \text{ cal / g}$ ).

### 1.3.3 EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS DE LA TÉCNICA DSC<sup>21</sup>.

La calorimetría diferencial de barrido permite medir no sólo el cambio de entalpía sino también la velocidad de reacción. Esto puede facilitarnos, en principio, información sobre los parámetros cinéticos y los mecanismos del proceso.

Cuando se observa el trazo de un pico en DSC de una muestra se sujeta a un control de temperatura, puede asumirse que ha habido una conversión, que podemos representar de la siguiente forma:



En donde A es el material antes de la conversión, B es el material después de conversión,  $K_R$  es la constantes de reacción, y  $\Delta H$  es el calor de transición o calor de reacción químico.

En cálculos cinéticos nos interesamos por la proporción de cambio de A con el tiempo y su relación con la temperatura.

Se asume que para reacciones químicas la ecuación de proporción que tiene la forma:

$$d\alpha / dt = K_R (1 - \alpha)^n \quad (\text{cal s}^{-1}) \quad (2)$$

En donde  $\alpha$  es el grado de conversión química, n es el orden de la reacción,  $K_R$  es la constante de reacción y  $d / dt$  es la derivada con respecto a tiempo. Por lo regular se asume que la constante de reacción tiene una dependencia de la temperatura de la siguiente forma:

$$K_R = Z \exp^{(E_a / RT)} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (3)$$

Aquí, Z es la constante pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de la activación de la reacción, R es la constante de los gases, y T es la temperatura absoluta en grados Kelvin.

<sup>21</sup> Perkin Elmer Corporation, Users Manual, 1973 [19].

Cuando las ecuaciones (2) y (3) se combinan:

$$d\alpha / dt = Z \exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^n \quad (s^{-1}) \quad (4)$$

La cual produce una variable independiente  $t$ , dos variables dependientes  $\alpha$  y  $T$ , tres constantes desconocidas  $Z$ ,  $E_a$ , y  $n$ , y una constante universal  $R$ .

La ecuación (4) tiene tres grados de libertad, o tres variables. Para tener una solución definida, durante el proceso de la reacción una variable puede mantenerse constante o puede considerarse como otra variable; y entonces, el proceso de reacción puede estar bien definido. Hay tres maneras de lograr una solución definida: llevando a cabo el proceso isotérmicamente, adiabáticamente, o por un control de temperatura (Calorimetría Diferencial de Barrido). En el presente trabajo se llevará a cabo el proceso isotérmico.

### PROCESO ISOTÉRMICO.

Cuando se utiliza un programa isotérmico, la extensión de la reacción se mide directamente en función de la temperatura y del tiempo. Varias muestras por separado son tratadas térmicamente en el calorímetro, a una temperatura determinada y durante tiempos distintos. Después se programan hasta llegar a su descomposición.

La disminución del área del pico isotérmico por unidad de peso de muestra en función del tiempo de exposición isotérmica anterior es una medida de la velocidad de reacción a la temperatura elegida. Repitiendo el proceso a distintas temperaturas pueden obtenerse datos de velocidad de reacción que variarán con la temperatura.

Este método se ha empleado para obtener datos cinéticos para ciertas descomposiciones altamente exotérmicas.

Estas derivaciones se usan para calcular las predicciones usando los parámetros cinéticos obtenidos. En un proceso isotérmico se tiene la temperatura constante; el calor que se genera o absorbe, se absorberá o suministrará por el depósito del calor.

Aquí, ecuación (4) se puede integrar manteniendo T constante. Los resultados son los siguientes:

Cuando  $n = 1$

$$n(1-\alpha) = -Z \exp^{(E_a/RT)} t \quad (\text{adimensional}) \quad (5)$$

o bien

$$\alpha = 1 - \exp^{[Z \exp(-E_a/RT)] t} \quad (6)$$

Cuando  $n < 1$

$$1 - (1-\alpha)^{(1-n)} = (1-n) (Z \exp^{(E_a/RT)} t) \quad (7)$$

Cuando  $n > 1$

$$[1/(1-\alpha)^{n-1}] - 1 = (n-1) (Z \exp^{(E_a/RT)} t) \quad (8)$$

### PROCESO ADIABÁTICO.

Esta derivación se usa para calcular una predicción adiabática basada en los parámetros cinéticos obtenidos por DSC. En un proceso adiabático, el calor no se suministra o absorbe de los alrededores. El calor de reacción afectará solo la temperatura de la muestra.

Para una reacción exotérmica, la temperatura se incrementa,  $\Delta T = T - T_0$ , donde  $T_0$  es la temperatura inicial y se determina cuando se conoce la capacidad calorífica específica,  $C_p$ .

En este caso:

$$\alpha = C_p T / \Delta H = C_p (T - T_0) / \Delta H \quad (\text{adimensional}) \quad (9)$$

y

$$d\alpha = C_p / \alpha H (dT) \quad (\text{adimensional}) \quad (10)$$

Combinando las ecuaciones (8) y (9) con la ecuación (4) tenemos:

$$dT/dt = (\Delta H/C_p) Z \exp^{-E_a/RT} (1 - C_p/\Delta H)(T - T_0))^n \quad (K/s) \quad (11)$$

De este modo la relación entre el tiempo (t) y la temperatura (T) se pueden calcular por integración numérica, considerando que se conoce la temperatura inicial  $T_0$ .

### CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

En calorimetría diferencial de barrido, el cambio de temperatura es controlado para ser aproximadamente proporcional al cambio del tiempo.

$$t = \beta (T - T_0) \quad (s^{-1}) \quad (11)$$

y

$$dt = \beta dT. \quad (s^{-1}) \quad (12)$$

donde t es el tiempo, T es la temperatura presente,  $T_0$  es la temperatura inicial y  $\beta$  la constante de proporción. Combinando las ecuaciones precedentes con la ecuación (4) da:

$$d\alpha / dT = \beta Z \exp^{-E_a/RT} (1 - \alpha)^n \quad (K^{-1}) \quad (13)$$

Esta ecuación representa la forma teórica de la curva DSC que se determina en sistema controlador.

### CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE PROPORCIÓN, ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, Y ORDEN DE REACCIÓN.

Después de que se ha obtenido la curva DSC, se introduce la ecuación (4) o la ecuación (11) que son equivalentes; la diferencia solo está en las unidades de los

datos del análisis cinético esto es que se encuentran en unidades de dt o dT. Y se pueden calcular los valores de Z, Ea y n.

El valor usualmente se obtiene por el calor parcial ( $\Delta H_{\text{parcial}}$ ) a un tiempo o temperatura (T).

$$\alpha = \Delta H_{\text{parcial}} / \Delta H_{\text{total}} \quad (\text{adimensional}) \quad (14)$$

Los valores de  $\Delta H_{\text{total}}$  y  $\Delta H_{\text{parcial}}$  se evalúan a partir del área bajo la curva DSC.

Hay tres variables desconocidas Z, Ea, y n, se determinan, ejecutando una regresión multilínea. Se puede reducir ecuación (4) a forma lineal tomando el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación y se obtiene:

$$\ln [d\alpha / dt] = \ln [Z] - Ea / RT + n \ln [ (1 - \alpha) ]. \quad (\text{adimensional}) \quad (15)$$

Se ejecuta una regresión multilínea usando

$$\ln [d\alpha / dt] = - 1/T, \text{ y } \ln (1 - \alpha) \quad (\text{adimensional}) \quad (16)$$

como variables que se han evaluado de datos DSC, y se resuelve para Z, Ea, y n.

A partir de los datos cinéticos obtenidos se calcula el tiempo de vida media, en este caso de la película filmica por medio de las siguientes expresiones:

Cuando  $n = 1$

$$t_{1/2} = 0.693 / K_R \quad (17)$$

Cuando  $n \neq 1$

$$t_{1/2} = 2^{n-1} - 1 / (n-1)K_R^{n-1} \quad (18)$$

En donde  $K_R$ , es la constante de velocidad de reacción.

## 1.4 MÉTODO COLORIMÉTRICO

### 1.4.1 DETECCIÓN DE ÓXIDOS NITROGENADOS (NO y NO<sub>2</sub>)<sup>22</sup>.

Los óxidos nitrogenados (NO y NO<sub>2</sub>) pueden estar libres dependiendo el grado de deterioro de una película filmica de nitrato de celulosa; existen compuestos químicos coloridos que son sensibles a estos óxidos, provocando un cambio en la coloración de tales compuestos.

Los compuestos coloridos son:

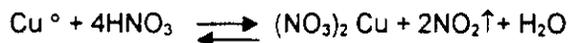
COMPUESTO COLORIDO	VIRE
VIOLETA DE METILO	VIOLETA - AZUL
COMPLEJO YODO/ALMIDÓN	AZUL - INCOLORO
ROJO DE ALIZARINA	ROJO - AMARILLO

Lo anterior se puede comprobar obteniendo estos óxidos por separado y exponiendo cada una de las sustancias coloridas (adsorbidas sobre papel) a los gases nitrogenados que se derivan de los siguientes procesos:

#### DIOXIDO DE NITRÓGENO (NO<sub>2</sub>).

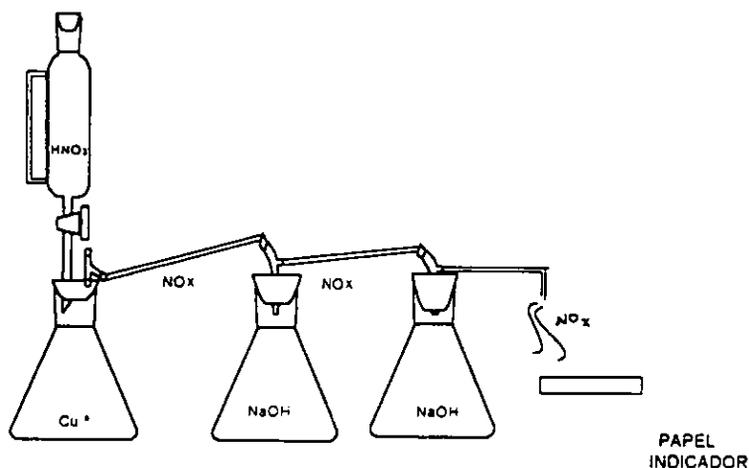
##### PROCESO 1

El dióxido de nitrógeno se forma por la acción del ácido nítrico concentrado sobre cobre.



El siguientes diagrama muestra la influencia de los óxidos nitrosos sobre el papel adsorbido con la sustancia colorida:

<sup>22</sup>Brauer G., Química Inorgánica Preparativa, 1959, p. 301-303 [20], Riesenfeld H. Tratado de Química Inorgánica, 1947, p. 262-271 [21].



En un matraz se agrega una muestra de cobre y se añade ácido nítrico poco a poco, agitando ocasionalmente. Los gases desprendidos se depositan en otro matraz que contiene NaOH al 50 %, para ser lavados. Se coloca el papel adsorbido con la sustancia colorida en la salida del gas. En todos los casos la prueba resulta positiva; es decir se observa un cambio de coloración en todas las sustancias coloridas propuestas.

### PROCESO 2

El dióxido de nitrógeno generalmente se prepara por la descomposición del nitrato de plomo por la acción del calor.



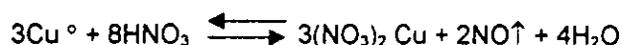
Se calienta nitrato de plomo pulverizado y seco en un tubo de vidrio, y se hace pasar el gas que se desprende a través de un tubo en U, enfriando en una mezcla de hielo/sal. Se mantiene una astilla encendida sobre la salida del tubo que recoge el gas, arde con llama, mostrando que también se desprende oxígeno. El gas se pasa a través de un tubo con pentóxido de fósforo para secarlo y luego en un condensador en

forma de espiral enfriando en una mezcla frigorífica; el líquido que se forma se recoge en un tubo y cerrando a soplete (el gas es venenoso).

Se coloca el papel adsorbido con la substancia colorida en la salida de gas observándose resultados positivos; es decir cambio en la coloración en todas las substancias coloridas propuestas.

### MONÓXIDO DE NITRÓGENO (NO).

Generalmente se atribuye a Van Delmont, Mauon, Hales y Cavendish la obtención del NO; sin embargo el primero en reconocerlo como un gas fue Priestley (1772), quien lo preparó con cobre o mercurio por la acción del ácido nítrico diluido y lo llamó aire nitroso.



Las virutas de cobre se colocan en un matraz y se agrega una mezcla de volúmenes iguales de ácido nítrico concentrado y agua a través de un embudo de presión regulada.

En un principio el aire del matraz se vuelve rojo debido a la acción del óxido nítrico.

El gas también se pasa por un matraz de lavado que contiene NaOH. Se coloca el papel adsorbido con la substancia colorida en la salida del gas, observándose resultados positivos; es decir un cambio de coloración en todas las substancias coloridas propuestas.

## 1.5 CONTADOR DE FLEXIONES.

El comportamiento del envejecimiento, en este caso del nitrato de celulosa, depende no solo de la temperatura, sino también de la estructura de del nitrato de celulosa y de la composición de la atmósfera circundante, etc.

Este método proponen hacer una predicción empleando métodos estadísticos.

Estas pruebas tratan de simular cambios rápidos en los procesos de envejecimiento del nitrato de celulosa, debido a que la causa principal de destrucción del nitrato de celulosa es por catálisis ácida (hidrólisis del nitrato de celulosa), el ácido origina la contaminación de la atmósfera circundante generando los productos de descomposición de la lignina; los procesos oxidativos son muy importantes en los procesos de degradación.

Se diseñó un experimento en el que se observan los cambios que sufre el nitrato de celulosa en un horno a temperatura elevada, y sometiendo después las películas de nitrato de celulosa a flexión hasta romperse; los resultados se interpretan usando un modelo simple como es la ecuación de Arrhenius. Por extrapolación se trata de predecir el estado de deterioro del nitrato de celulosa en un futuro distante.

### 1.5.1 MODELO CINÉTICO PARA EL MÉTODO DEL CONTADOR DE FLEXIONES.

En general la descomposición total del nitrato de celulosa se describe por una ley cinética de primer orden<sup>23</sup>.

Esta descripción es un modelo de la realidad:

Proporción de descomposición       $(N \text{ Celulosa} / \text{ tiempo}) = \text{constante} (1/ \text{ tiempo}) * \text{cantidad de } N \text{ de Celulosa.}$

o bien

$$\ln (N \text{ Celulosa} / N \text{ Celulosa}_0) = - \text{cte.} \times \text{ tiempo}$$

<sup>23</sup> Strofer- HUA Restaurator 11, 1990. p 254-266 [22]

En donde  $N_{\text{Celulosa}}$  es la cantidad de nitrato de celulosa al tiempo del experimento y  $N_{\text{Celulosa}_0}$  es la cantidad de nitrato de celulosa al inicio del experimento ( $t = 0$ ).

El  $\ln(N_{\text{celulosa}} / N_{\text{celulosa}_0})$ , se puede medir cuantitativamente. La variable a medir puede ser fuerza de tensión, resistencia a la ruptura o cualquier otra variable macroscópica referente a la estabilidad mecánica de la película de nitrato de celulosa.

Se traza el logaritmo natural de los valores promedio de dicha variable contra el tiempo  $t$  del experimento; si el modelo es válido se obtiene una línea recta.

La pendiente de la línea corresponde a la constante de la ecuación; esta constante incluye la influencia de las impurezas presentes, la historia de la película filmica, el contenido de humedad de la atmósfera, la temperatura, etc.

De acuerdo con Arrhenius, la constante es exponencialmente dependiente de la temperatura:

$$K_R * (1/\text{tiempo}) = Z (1/\text{tiempo}) * \exp(-E_a / RT)$$

o bien

$$\ln K_R = \ln Z - (E_a/R) * (1/T)$$

Si el modelo de Arrhenius es válido se puede obtener nuevamente un línea recta graficando el logaritmo de los valores de la constante  $K_R$ , determinada a diferentes temperaturas, contra el recíproco de estas temperaturas. En este caso la pendiente representa la energía de activación ( $E_a$ ) dividida por la constante universal  $R = 8.314 \text{ J/molK}$ .

El factor pre - exponencial  $Z$  ahora incluye la influencia de impurezas, la historia de la película filmica y del contenido de humedad. El valor de la energía de activación determina cuándo un cambio en la temperatura influye en el valor de la constante y así en la degradación del nitrato de celulosa; la energía de activación tiene unidades de  $\text{kJ/mol}$ , la temperatura esta dada en grados Kelvin.

La ley termodinámica estadística de Arrhenius solo se puede derivar para reacciones elementales: en donde dos moléculas bien definidas chocan y reaccionan; en otros casos esta aplicación se basa en la experiencia empírica y el éxito en la práctica. Muchos sistemas complejos no siguen estrictamente la ley de Arrhenius.

A continuación se interpretan los resultados de medida:

- El envejecimiento cinético conforma una reacción de primer orden válida por la ley de Arrhenius.
- La degradación del nitrato de celulosa y de su estructura puede describirse fácilmente por una variable macroscópica moderada (que en este caso el número de flexiones que tarda en romperse la película de nitrato de celulosa). Se Asume una proporcionalidad entre la degradación y la variable macroscópica.

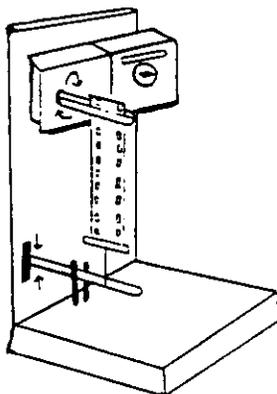
### 1.5.2 DESCRIPCIÓN DEL CONTADOR DE FLEXIONES TIPO M. I. T.

El contador de flexiones consiste de<sup>24</sup>:

1. Unas pinzas de presión y de carga con resorte para moverse en rotación en una dirección perpendicular respecto al eje de la cabeza que produce el dobléz, teniendo sus áreas de presión en el plano de este eje. La carga se aplica a través de un resorte adaptado al sistema el cual se ajusta fácilmente para proveer la tensión deseada en un rango de 0.5 a 1.5 kg. El estiramiento del resorte cuando el sistema está cargado deberá ser de cuando menos 17 mm/Kg.
2. Una cabeza que produce el dobléz que consiste de dos superficies cilíndricas paralelas y simétricamente colocadas con respecto al eje de rotación, el cual está colocado entre estas dos superficies. La distancia que separa a las superficies de dobléz deberá ser mayor que el espesor de la película filmica que no se ha sometido a presión. La cabeza que produce el dobléz: está provista de una pinza con su extremo más corto a 9.5 mm delante del eje de rotación. El movimiento de rotación oscilatorio de la cabeza es tal que dobla a la película filmica observando un ángulo de  $135 \pm 2^\circ$ .

<sup>24</sup> ASTM, Designation D 2176 -69, 1982, p. 623-630 [5].

3. El motor, consta de un aditamento de poder dirigido para provocar un movimiento de rotación oscilatorio de  $175 \pm 25$  periodos por minuto a la pinza de doblez.
4. Contador: para registrar el número de dobleces requeridos para romper la película filmica.
5. Cortador de línea: Corta líneas paralelas de 15 mm de ancho.



#### Procedimiento.

Se da vuelta a la cabeza oscilatoria que produce el doblez hasta que la apertura es vertical. Se coloca un peso en la parte de arriba de émbolo equivalente a la tensión que se desea someter la película filmica, normalmente 1 kg. Se sostiene firmemente la película filmica en las pinzas, en un solo plano y sin que sus bordes toquen o rocen la cabeza oscilante. Generalmente se utiliza una tensión de 1 kg. pero si esto no da buenos resultados (es decir entre 10 y 1000 dobleces) se utiliza una mayor o menor tensión; el número de dobleces variará de acuerdo a la tensión aplicada.

Se ajusta el contador a cero y se dobla la tira tomando en cuenta una disposición uniforme de  $175 \pm 25$  dobleces por minuto hasta que se rompa.

#### Precisión.

La precisión no ha sido definitivamente determinada todavía; el coeficiente de variación se indica en un rango de cerca de 30 % por los diferentes instrumentos.

## 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

Toda la técnica experimental se desarrolló en el Anexo del Laboratorio 2F y en el Laboratorio de Optimización, Minimización y Manejo Adecuado de Residuos Peligrosos del Edificio A de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Las actividades realizadas para este estudio fueron las siguientes:

- Se tomaron 20 muestras de película cinematográfica estándar de nitrato de celulosa de aproximadamente 24 cm de largo, las cuales se sometieron a tratamiento térmico a temperatura constante, para de esta manera simular el proceso a que son expuestas dichas películas al ser proyectadas y a los procesos de degradación intrínsecos del nitrato de celulosa a través del tiempo.
- Se emplearon cuatro temperaturas y cinco intervalos de tiempo:

MUESTRA	TIEMPO HORAS	TEMP. °C	MUESTRA	TIEMPO HORAS	TEMP. °C
1	2	40	11	2	80
2	4	40	12	4	80
3	6	40	13	6	80
4	8	40	14	8	80
5	10	40	15	10	80
6	2	60	16	2	100
7	4	60	17	4	100
8	6	60	18	6	100
9	8	60	19	8	100
10	10	60	20	10	100

### 2.1.1 PREPARACION DE MUESTRAS PARA ANALISIS EN DSC.

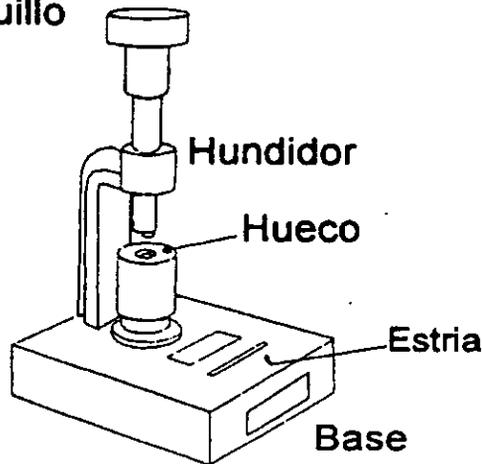
- Las muestras deben estar encapsuladas: Se colocan en un crisol de aluminio y con una tapa lisa que se coloca sobre la muestra, debe asegurarse un contacto total de la superficie ocupada por la muestra con el crisol, por lo que se emplearon muestras en forma de discos o películas, para tener termogramas con picos estrechos y con máxima resolución que representan las diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia, debidas a una reacción exotérmica o endotérmica en la muestra.
- El crisol se sella con una prensa estándar, y se obtiene un crisol cerrado fuertemente aunque no es hermético (este tipo de encapsulado se emplea para muestras sólidas).
- Las mediciones se llevaron a cabo con un Calorímetro Diferencial de Barrido DSC7 1020 de Perkin Elmer.

#### Calibración del DSC:

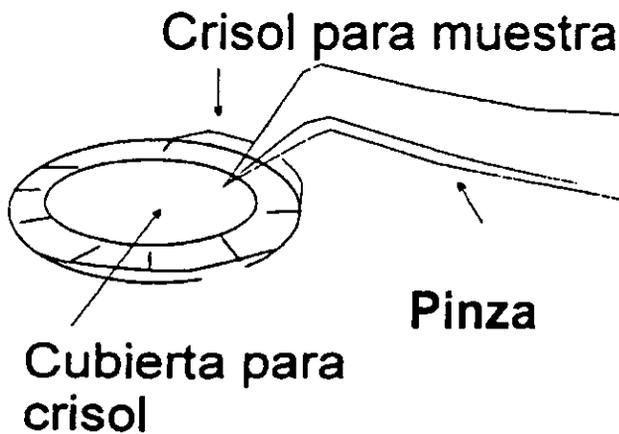
- Se requiere de una atmósfera inerte, para lo cual se utilizó una purga de gas de nitrógeno a una velocidad de flujo de 30 cc/min.
- Para la calibración del DSC se utilizan metales de alta pureza con entalpías de fusión conocidas como patrones de calibración, en este caso se empleó el Indio (p.f. 156.4 °C y el Zinc p.f. 419.5 °C).
- Se pesó una muestra de Indio de 4.3 mg y una de Zinc de 4.2 mg y se encapsularon como se describe en la preparación de muestras.
- Se introducen en el DSC de la siguiente manera:

# PRENSA ESTÁNDAR

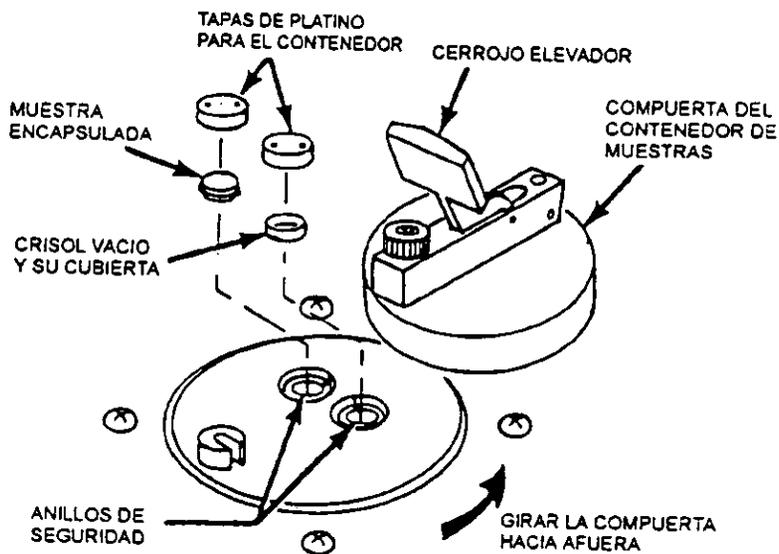
Manguillo



# CRISOL SELLADO



## FORMA DE COLOCAR LAS MUESTRAS EN EL DSC



- Se remueve la compuerta y las tapaderas que cubren los contenedores de las muestras y se coloca la cápsula que contiene la muestra y una cápsula vacía que se utiliza como material de referencia.
- Se colocan nuevamente las tapaderas y se cierra la compuerta.
- Se registraron las temperaturas de fusión y el calor de fusión tanto para el Indio como para el Zinc y se introducen estos valores en el programa de calibración y el analizador calibra automáticamente.

#### ANÁLISIS DE MUESTRAS DE NITRATO DE CELULOSA CON LA TÉCNICA DSC.

- Se preparan las muestras como se describe anteriormente registrándose un peso de aproximadamente 1 mg
- Se analizó una primera muestra a la que no se le aplicó ningún tratamiento térmico, para el cual se programó un rango de barrido de temperatura de 25 °C a 600 °C.
- También se empleó una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo de 30 cc/min.
- Se introduce en el DSC la cápsula que contiene la muestra y la cápsula vacía que se utiliza como material de referencia como se describe anteriormente.
- Se activa el programa de Experimento de Calentamiento y se registran los parámetros y condiciones del análisis.

**Parámetros**

<i>T Final:</i>	600 °C
<i>T Inicial:</i>	25 °C
<i>Rapidez de calentamiento:</i>	30 °C /min.
<i>Rango en Y:</i>	50 (unidades)
<i>Peso de la muestra:</i>	1 mg
<i>Posición de la línea base:</i>	N
<i>Multitareas:</i>	N

**Condiciones**

<i>Condiciones Finales:</i>	S (Regresar a la Temperatura de Inicio)
<i>Temperatura de Carga:</i>	20 °C
<i>Temperatura de Arranque del experimento:</i>	25 °C
<i>Valor Inicial en Y:</i>	30 (unidades)

Justificación de los parámetros:

- Las temperaturas inicial (25 °C) y final (600 °C) se propusieron con el fin de tener un amplio rango de temperatura y observar las posibles reacciones endotérmicas o exotérmicas en la muestra en un amplio rango de temperatura.
- El rango en el eje Y de 50 unidades es la escala usada para la ordenada en el eje Y, en mW.
- El peso de la muestra de 1 mg se determinó debido a que con mayor cantidad de muestra el crisol estalla.
- La posición de la línea base se considera como "N" (un valor de primera intención).
- El programa multitareas también se toma de primera intención.
- La velocidad de calentamiento de 30 °C/ min. se programó con el fin de obtener termogramas con picos estrechos y con máxima resolución.

Justificación de Condiciones:

- En el experimento el analizador regresará a la temperatura de inicio ("S").
- La temperatura de carga es la temperatura del analizador cuando se colocan las muestras en el analizador.
- La temperatura de arranque es la temperatura a la cual el analizador debe estar antes de comenzar el experimento.
- El valor inicial en Y en mW es el punto en el eje Y donde se coloca el primer valor en las ordenadas.

**EXPERIMENTO:**

- Se inicia el calentamiento y se obtiene el termograma que representa el registro del calor diferencial de entrada  $dh/dT$  (en mW), contra la temperatura.
- Se activa el programa de análisis y se obtiene el área del pico medida (en J/g) en este caso el pico corresponde a una exoterma a la temperatura de 219.52 °C.
- Se analizó una segunda muestra de una película que se deterioró naturalmente.
- Se analizó una tercer muestra de nitrato de celulosa pura (celulosa microcristalina MERCK, Art. 2330), con el fin de comparar los resultados con las muestras anteriores.
- Se analizó también una muestra de celulosa cristalina pura con el fin de valorar si la exoterma obtenida con la nitrocelulosa es debida a la presencia de grupos nitro o por una característica intrínseca de la celulosa.
- El peso de la muestra también fue de 1 mg y se analizó bajo las mismas condiciones y parámetros que para el nitrato de celulosa y se obtuvo también el termograma.
- Para esta muestra se registró un pico que corresponde a una endoterma a una temperatura de 376.2 °C, por lo que se concluye que la exoterma registrada para la muestra de nitrato de celulosa es debida a la presencia de grupos nitro; y con estos resultados se procedió entonces a analizar las muestras de nitrocelulosa sometidas a tratamiento térmico.
- Las muestras de la película de nitrato de celulosa se preparan y se analizan de la misma forma como se describe anteriormente pero los parámetros se modificaron:
- Las temperaturas inicial (110 °C) y final (250 °C) se determinaron debido a que solo en ese rango es en donde se observa una diferencia de temperatura (una exoterma); y también se facilita el análisis desde el punto de vista práctico.
- Los demás parámetros y condiciones se programaron con los mismos criterios del primer experimento.

*Parámetros:*

*T Final:* 250 °C.  
*T Inicial:* 110 °C.  
*Rapidez de calentamiento:* 30 °C/min.  
*Rango de Y:* 50.  
*Peso de la muestra:* 1 mg.  
*Posición de la línea base:* N (de primera intención).  
*Multitareas:* N (de primera intención.)

*Condiciones:*

*Condiciones Finales:* S (regresar a la Temperatura de inicio).  
*Temperatura de Carga:* 25 °C.  
*Temperatura de Arranque del Experimento:* 120 °C.  
*Valor Inicial de Y:* 30 (unidades).

- A los picos registrados en los termogramas obtenidos se les determinó el área en J/g y además se activó el programa de Parámetros Cinéticos para determinar la energía de activación.

## 2.2 CONTADOR DE FLEXIONES

### 2.2.1 TÉCNICA EXPERIMENTAL PARA EL CONTADOR DE FLEXIONES.

- Se tomaron 18 muestras de película cinematográfica estándar de nitrato de celulosa de aproximadamente 24 cm de largo, las cuales se sometieron a tratamiento térmico a temperatura constante, del mismo modo que se hizo para el análisis DSC.
- Se emplearon tres temperaturas y seis intervalos de tiempo:

MUESTRA	TIEMPO HORAS	TEMP. °C	MUESTRA	TIEMPO HORAS	TEMP. °C
1	2	40	13	2	80
2	4	40	14	4	80
3	6	40	15	6	80
4	8	40	16	8	80
5	10	40	17	10	80
6	12	40	18	12	80
7	2	60			
8	4	60			
9	6	60			
10	8	60			
11	10	60			
12	12	60			

- La película filmica se dobla hasta que se rompe, en un aparato contador de flexiones del tipo M.I.T. descrito anteriormente.
- Se tomaron también tres muestras de película cinematográfica estándar sin ningún tratamiento térmico y se doblaron hasta romperse con el contador de flexiones.

## 2.3 MÉTODO COLORIMÉTRICO.

### 2.3.1 PREPARACIÓN DEL PAPEL INDICADOR.

SOLUCIONES
Solución de Amoniaco 2 N Solución de rojo alizarina 1 mg/ml Solución de Violeta de Metilo 50 ml con una concentración 1 mg/ml Se solubilizó almidón en agua caliente Solución Pluggin (agua - glicerina 1:1)

- En todos los casos se cortó papel filtro de marca comercial con dimensiones de 1X4 cm.

#### ROJO ALIZARINA

- En un matraz de 50 ml se mezclaron, agitando 0.4 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  2 N y 0.02 g de rojo alizarina.
- Se agregaron 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y se agitó.
- Se llevó hasta 20 ml.
- Se sumergió el papel en la solución obtenida y se dejó secar sobre una malla; una vez que se secaron se sumergieron en la solución Pluggin (agua - glicerina 1:1) y se dejó secar nuevamente sobre la malla.

#### VIOLETA DE METILO

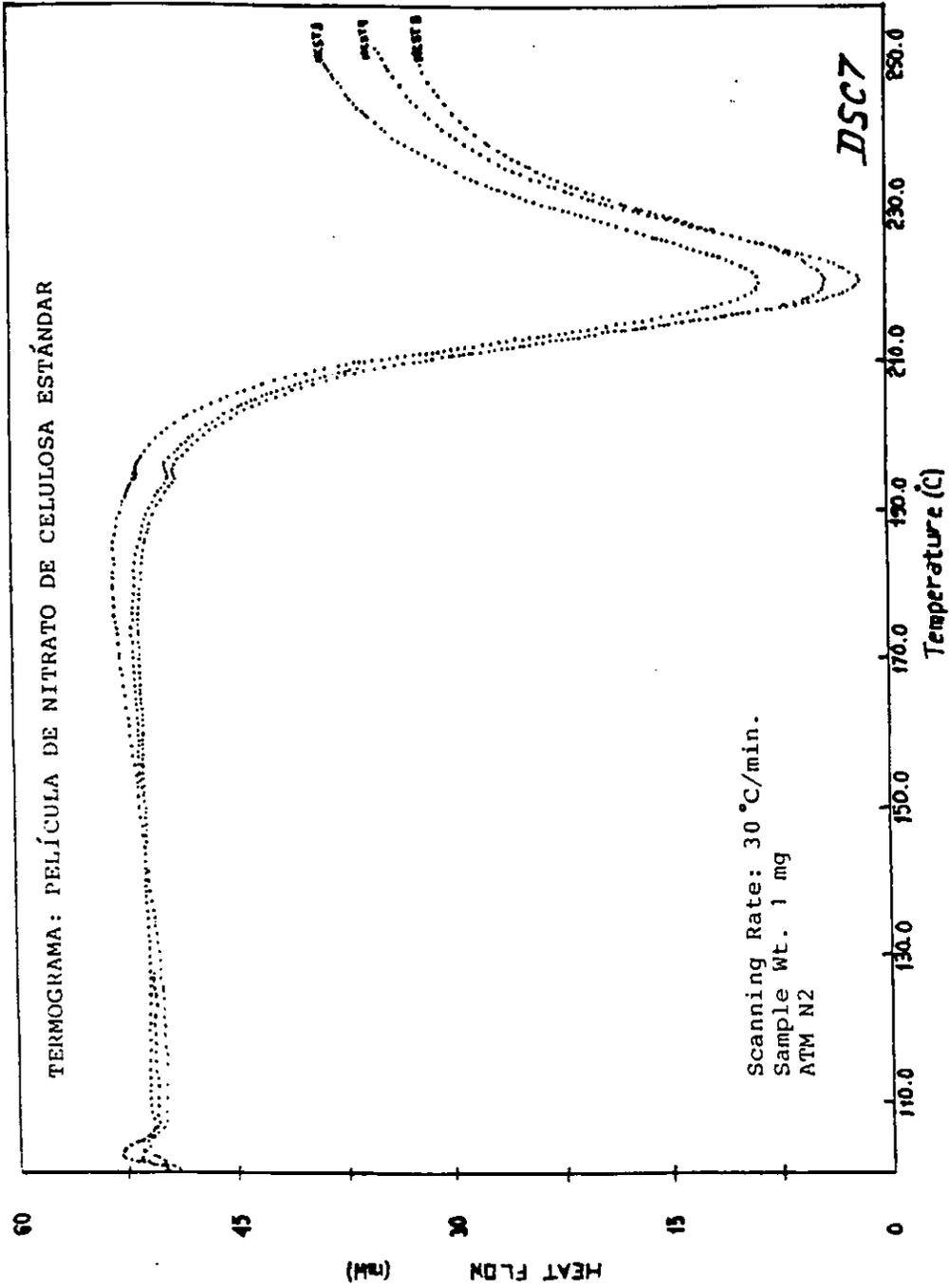
- Se preparó una solución de 50 ml con una concentración de 1 mg/ml usando como disolvente agua destilada.
- Se sumergió el papel en la solución y se dejó secar sobre una malla una vez que se secaron se sumergieron en la solución Pluggin y se dejaron secar sobre la malla.

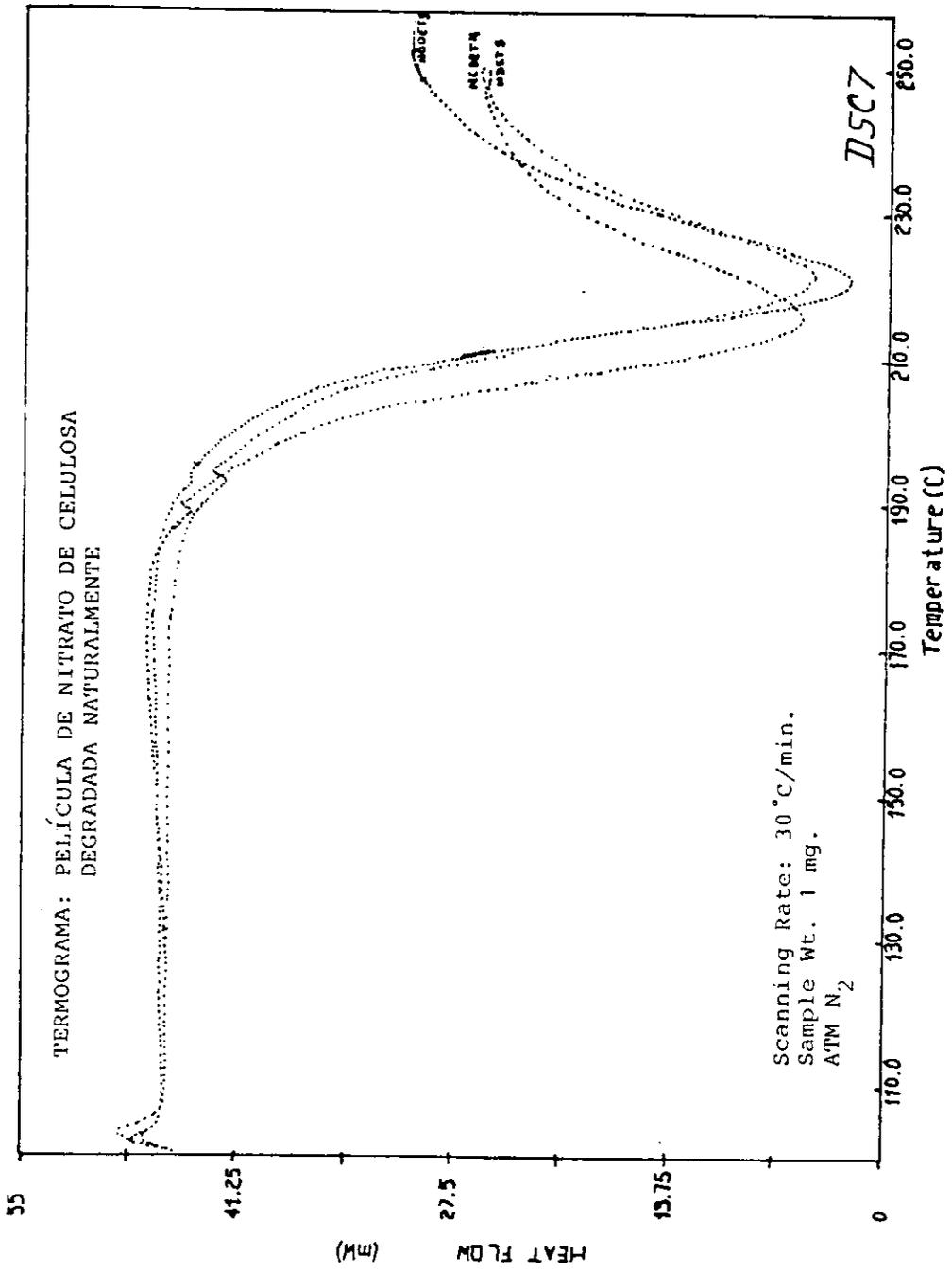
### COMPLEJO YODO/ALMIDÓN.

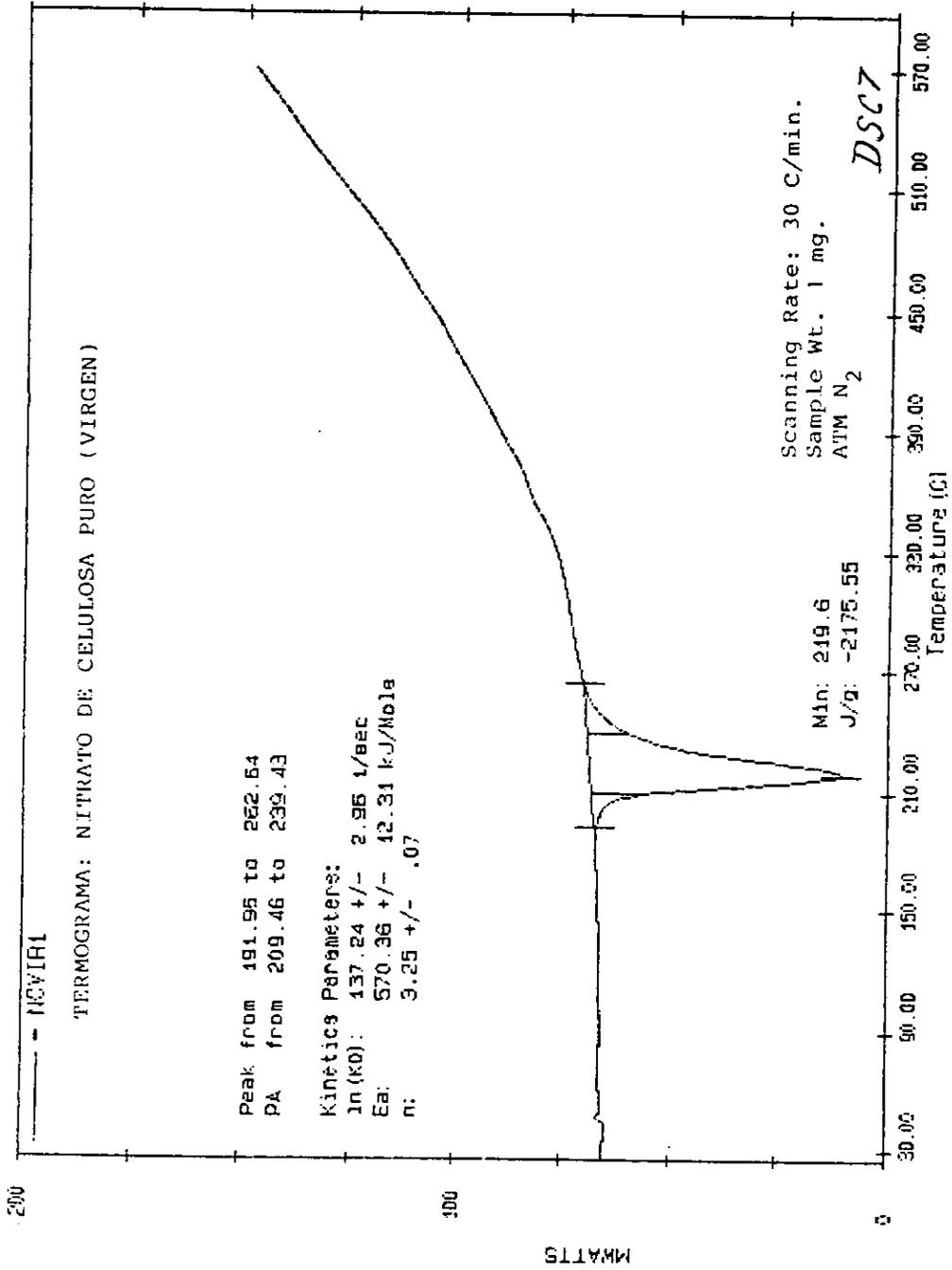
- Se disolvieron 0.5 g de almidón en 40 ml de agua caliente y después se introdujo el papel en esta solución y luego en una cámara de yodo; adquiriendo entonces una coloración azul marino.
- Para el violeta de metilo, y el rojo alizarina una vez seco el papel se coloca en un desecador, con el fin de mantener una estabilidad en la coloración pues éstas sustancias coloridas se decoloran al exponerse al medio ambiente.

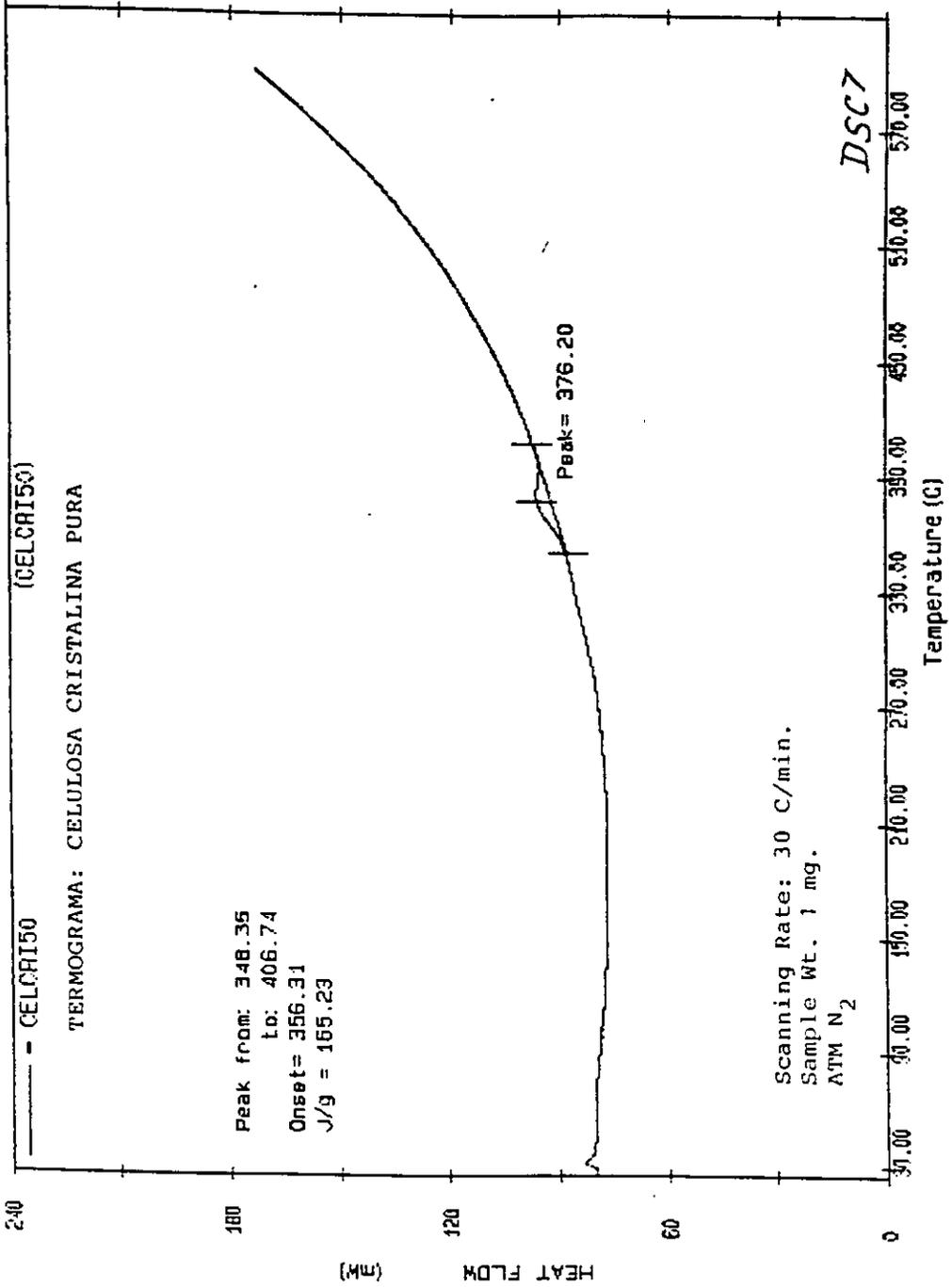
### 2.3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS (PELÍCULAS CINEMATOGRAFICAS DE NITRATO DE CELULOSA).

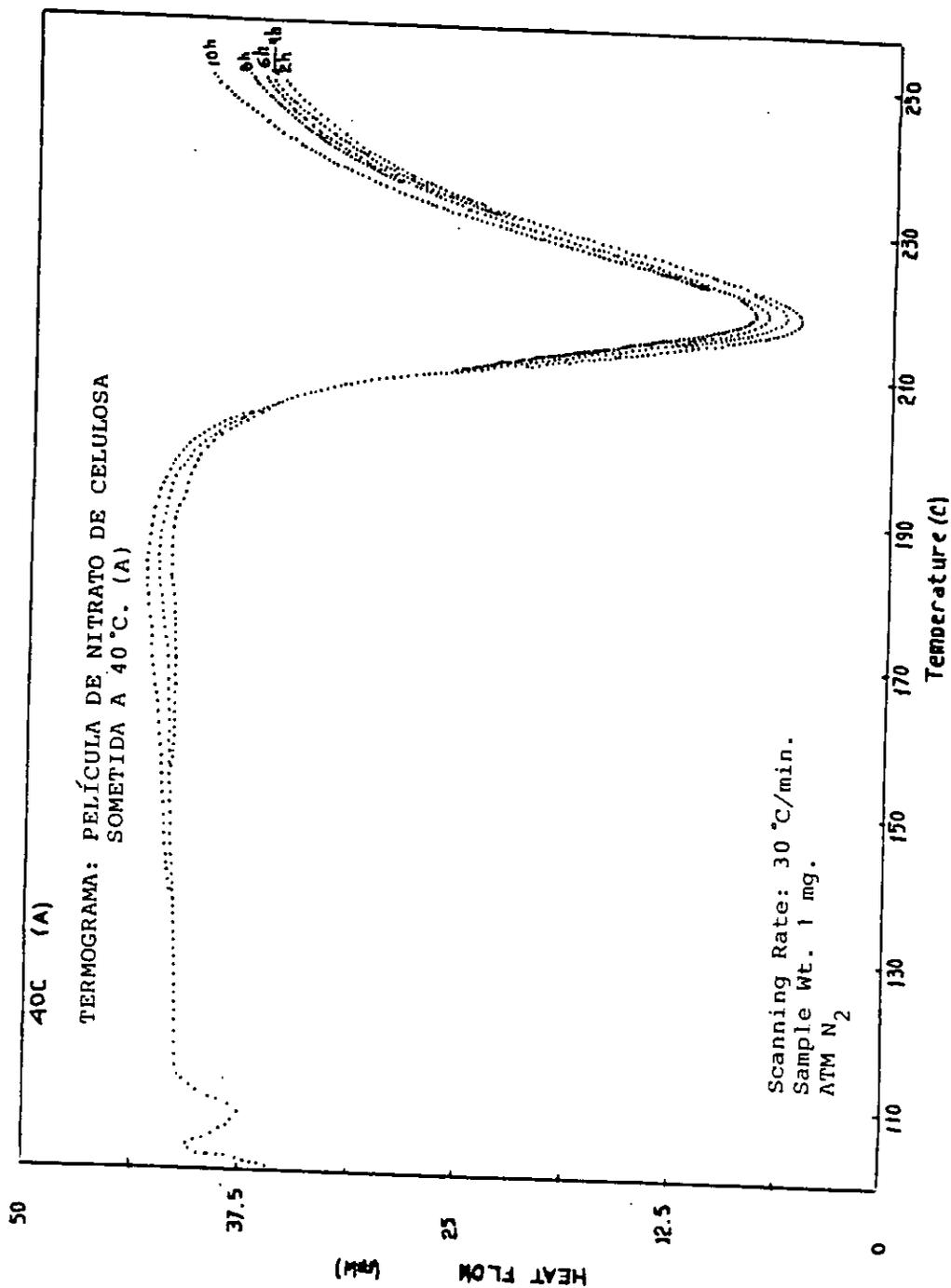
- Se seleccionaron tres rollos de película de nitrato de celulosa en las que se observó un alto grado de deterioro físico y se denominaron como TIPO I, TIPO II Y TIPO III, de los cuales se tomaron cuatro muestras para cada sustancia colorida dando un total de 16 muestras de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>.
- Las muestras se colocaron en tubos de ensayo previamente etiquetados.
- El papel adsorbido con cada una de las sustancias coloridas se colocó en la boca de cada tubo sosteniéndolo con un tapón de vidrio.
- Los tubos se colocan en un baño de calentamiento (con etilén glicol) a 134.5 °C por 20 minutos.
- Se consideró la prueba como positiva al observarse un cambio en la coloración del papel indicador (lo cual indica la presencia de óxidos nitrogenados), y negativa en el caso contrario.

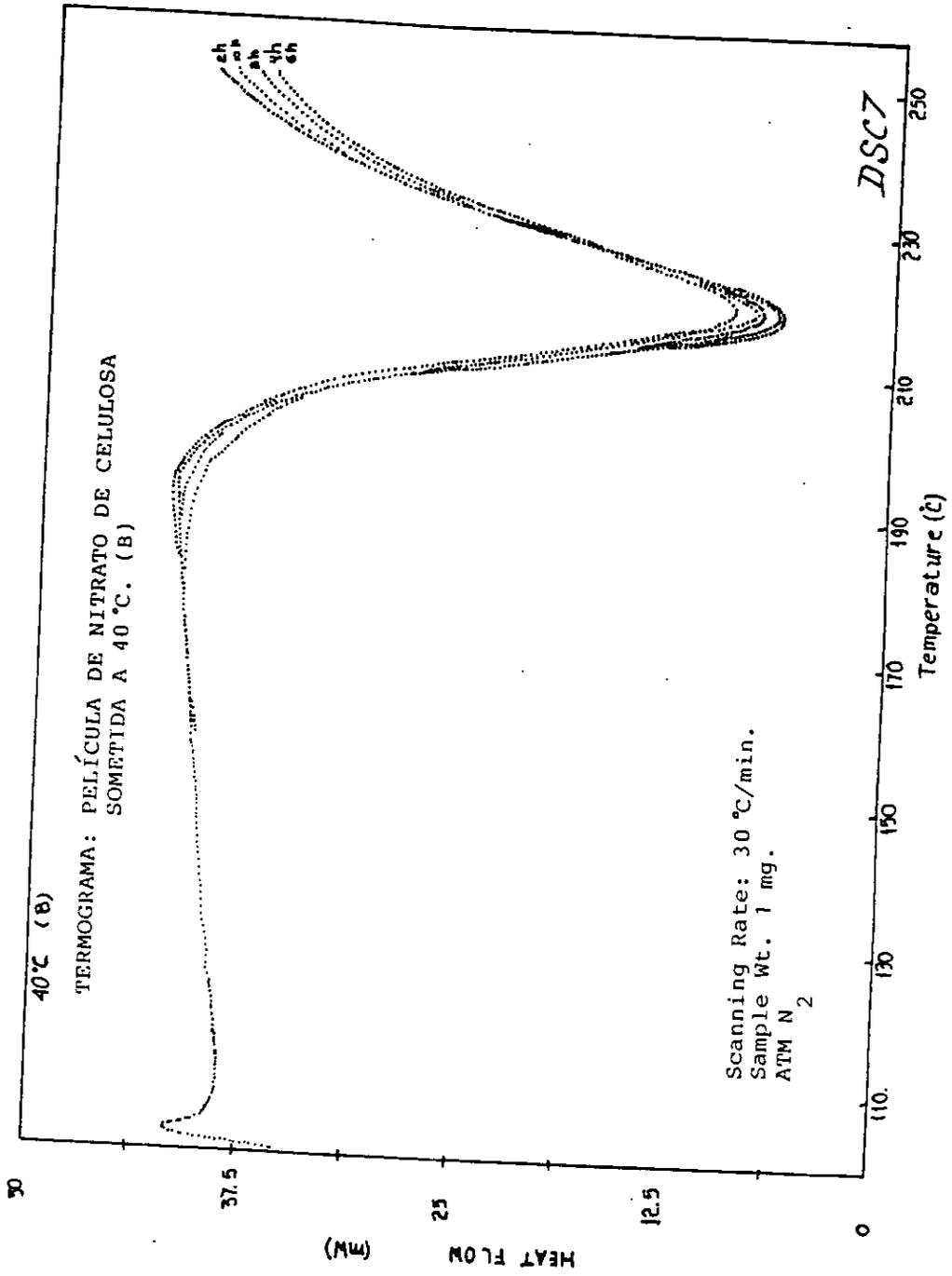


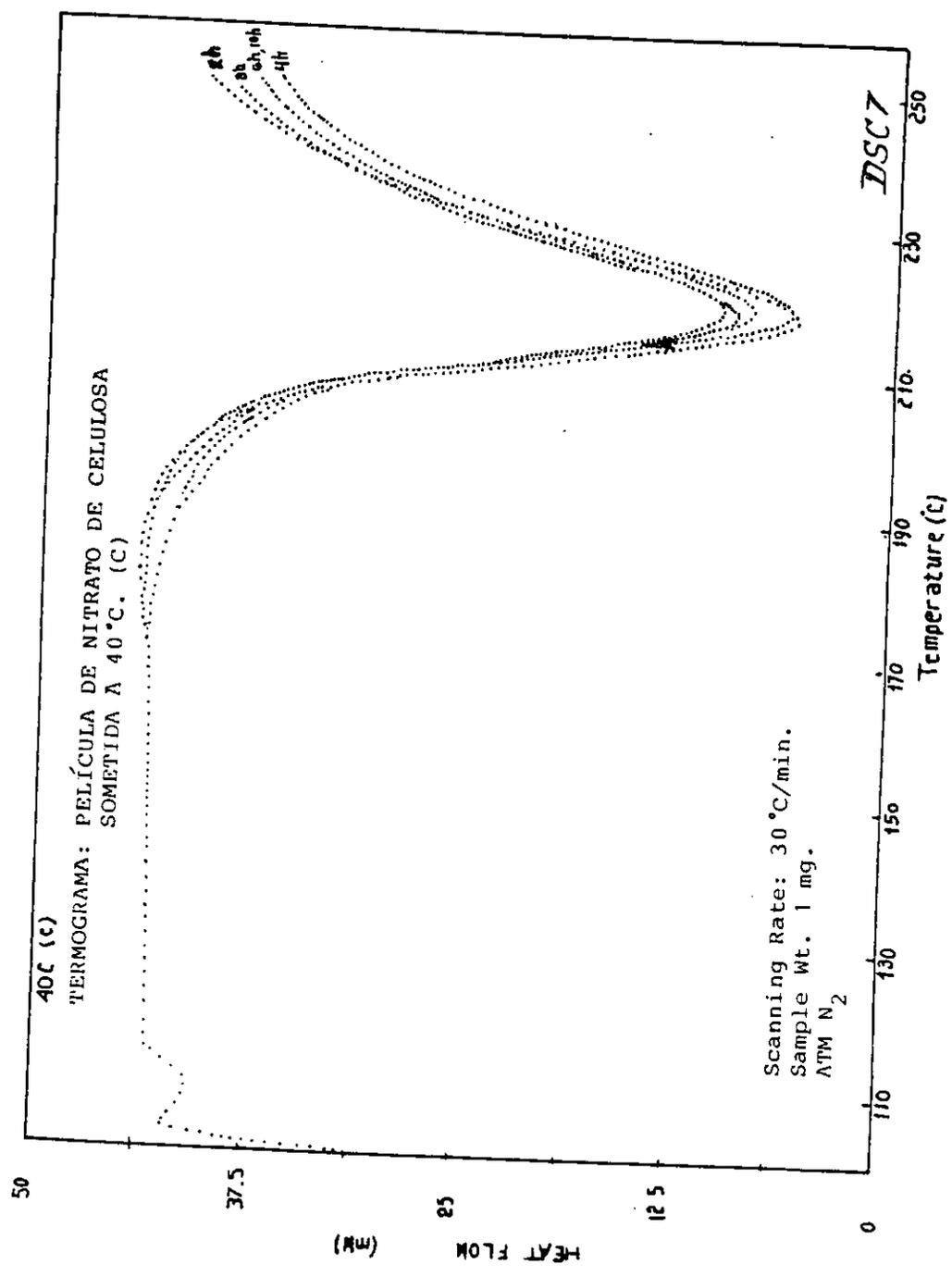


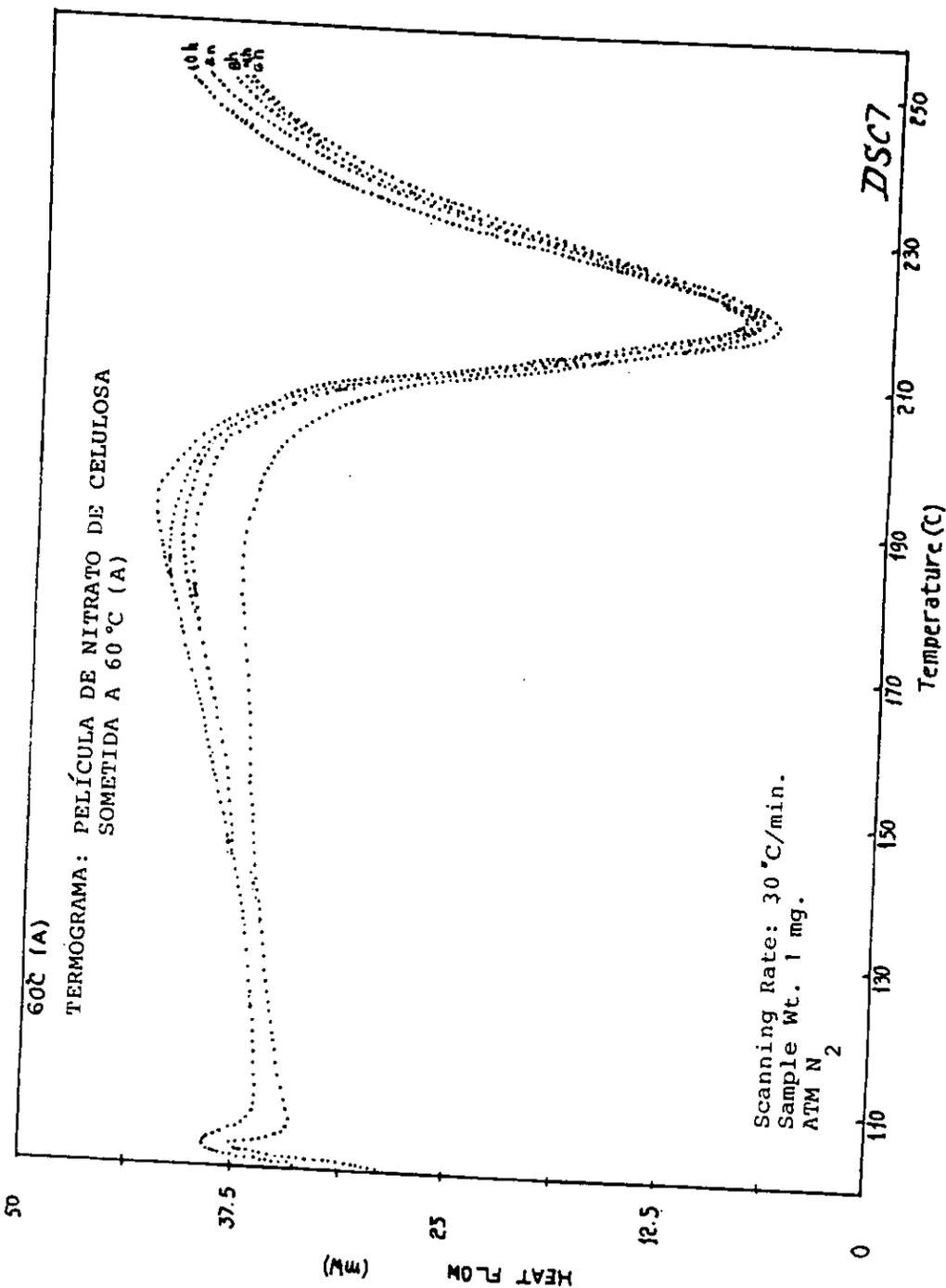


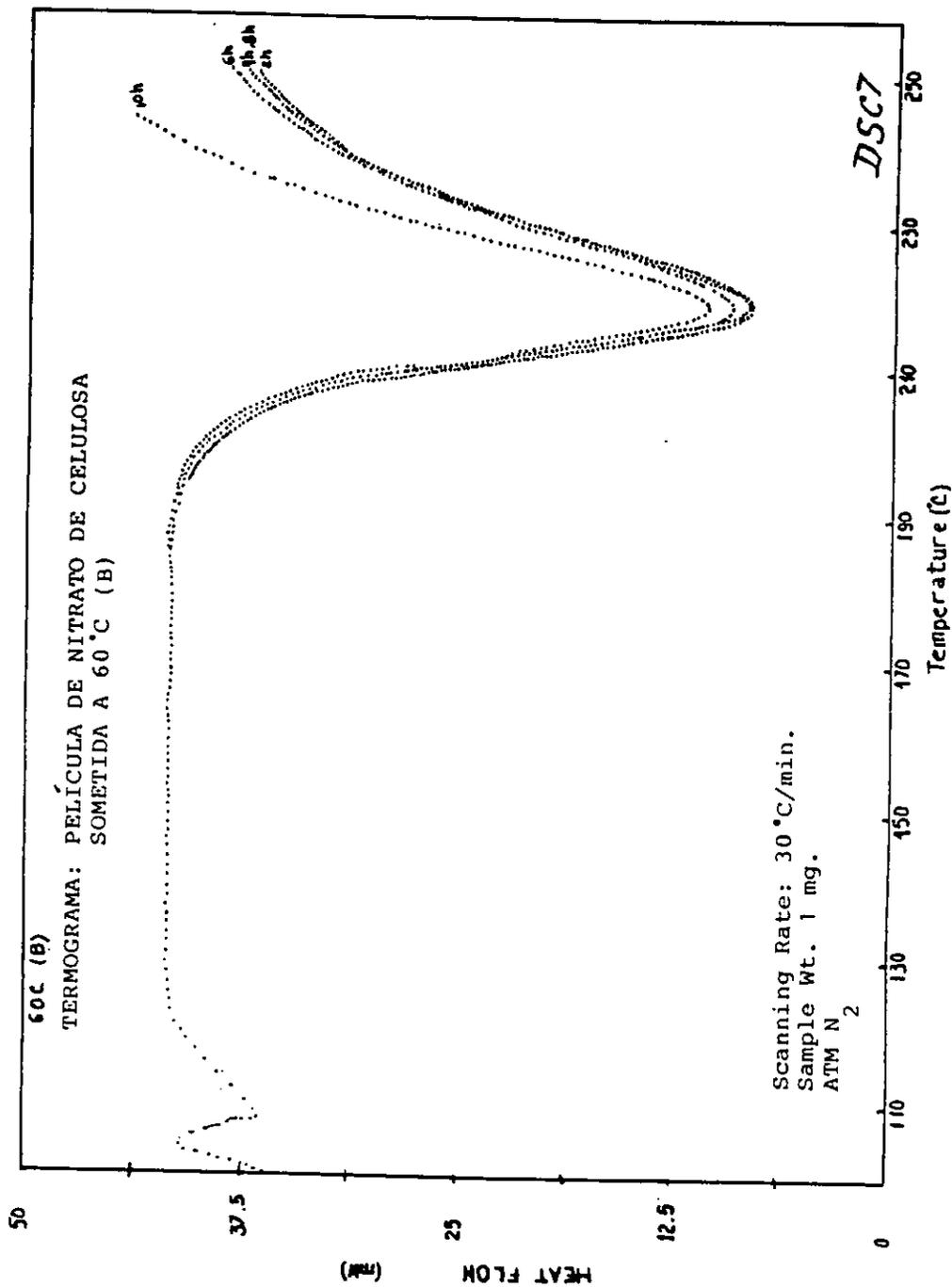


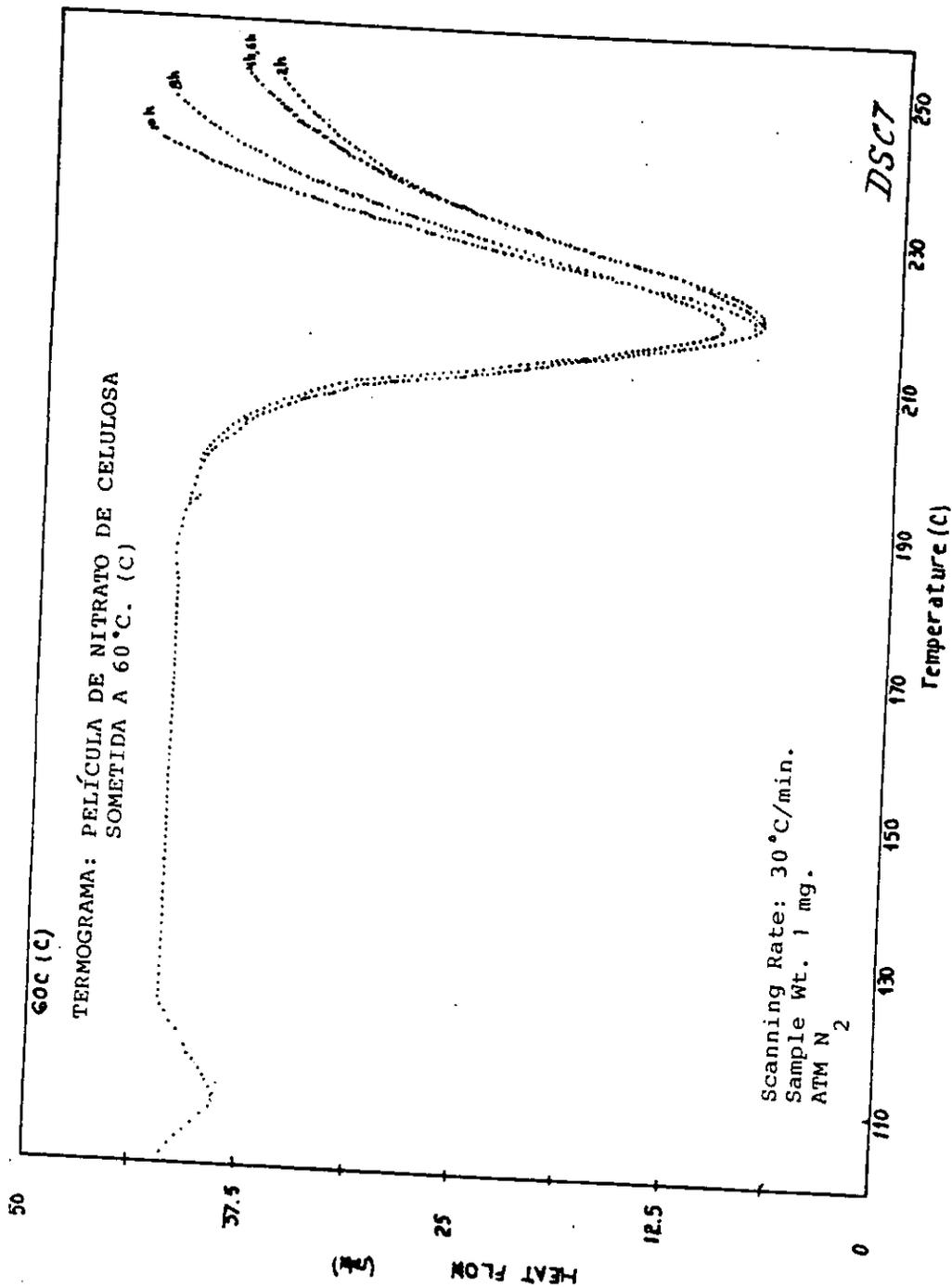


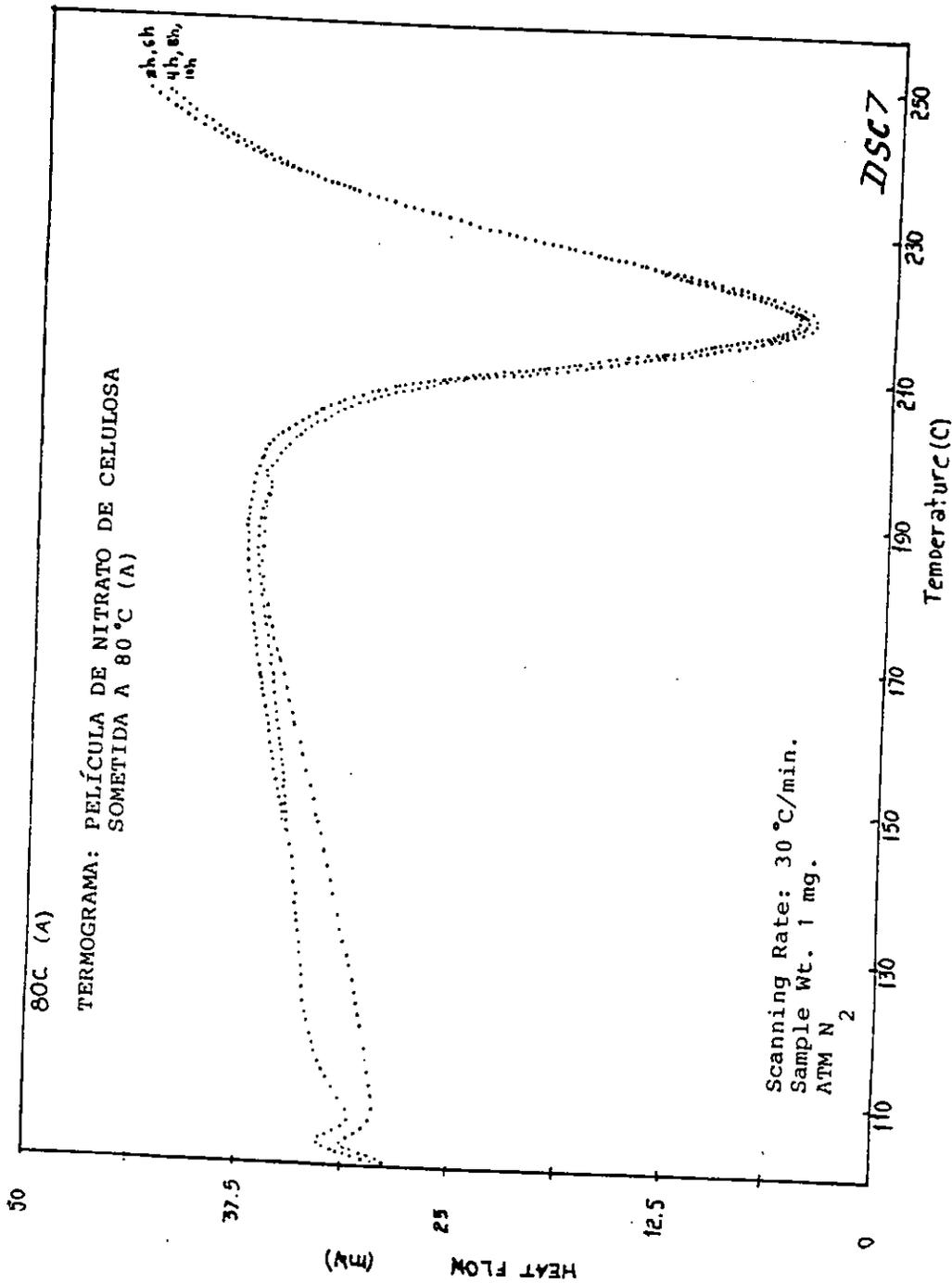


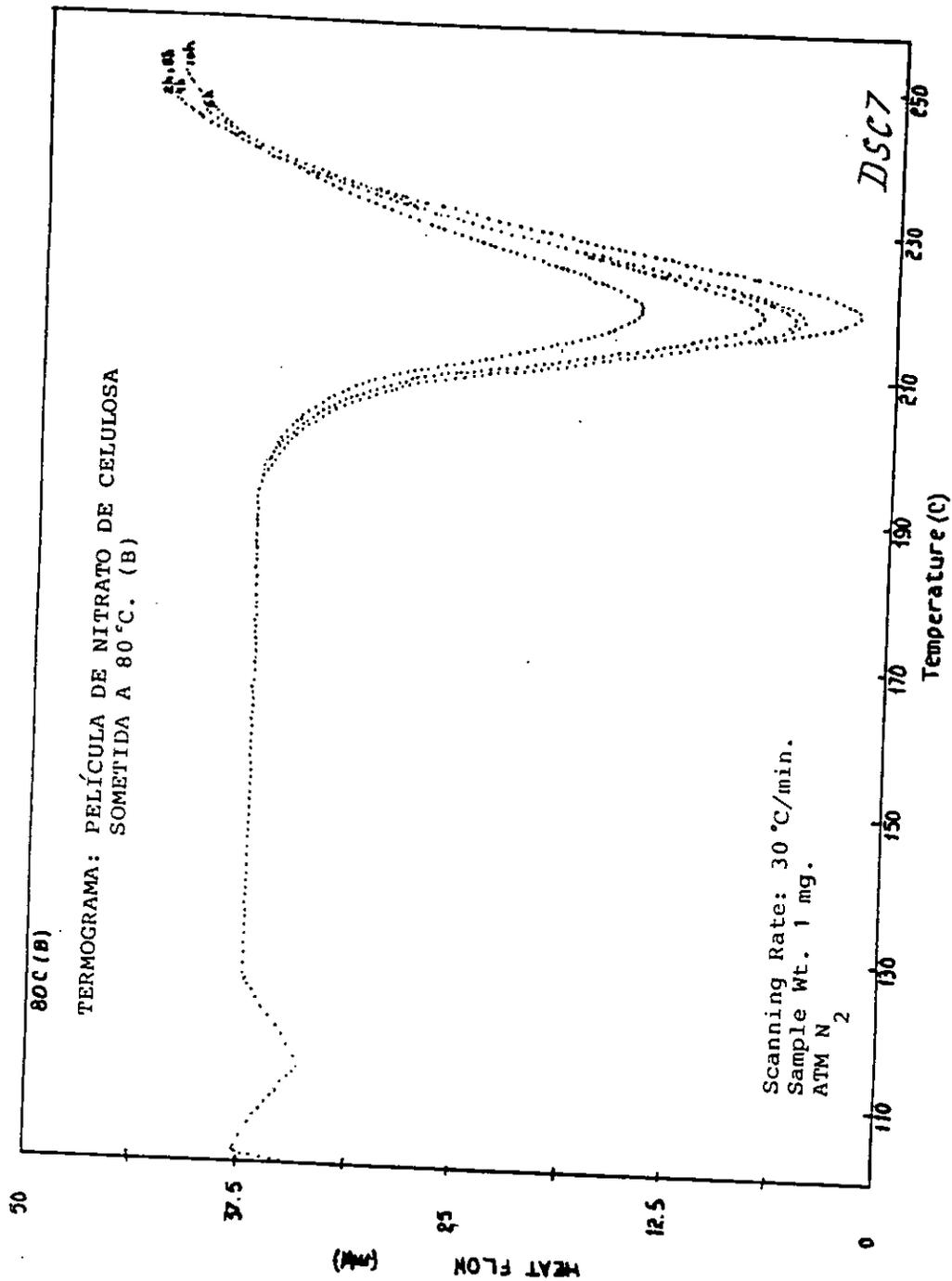


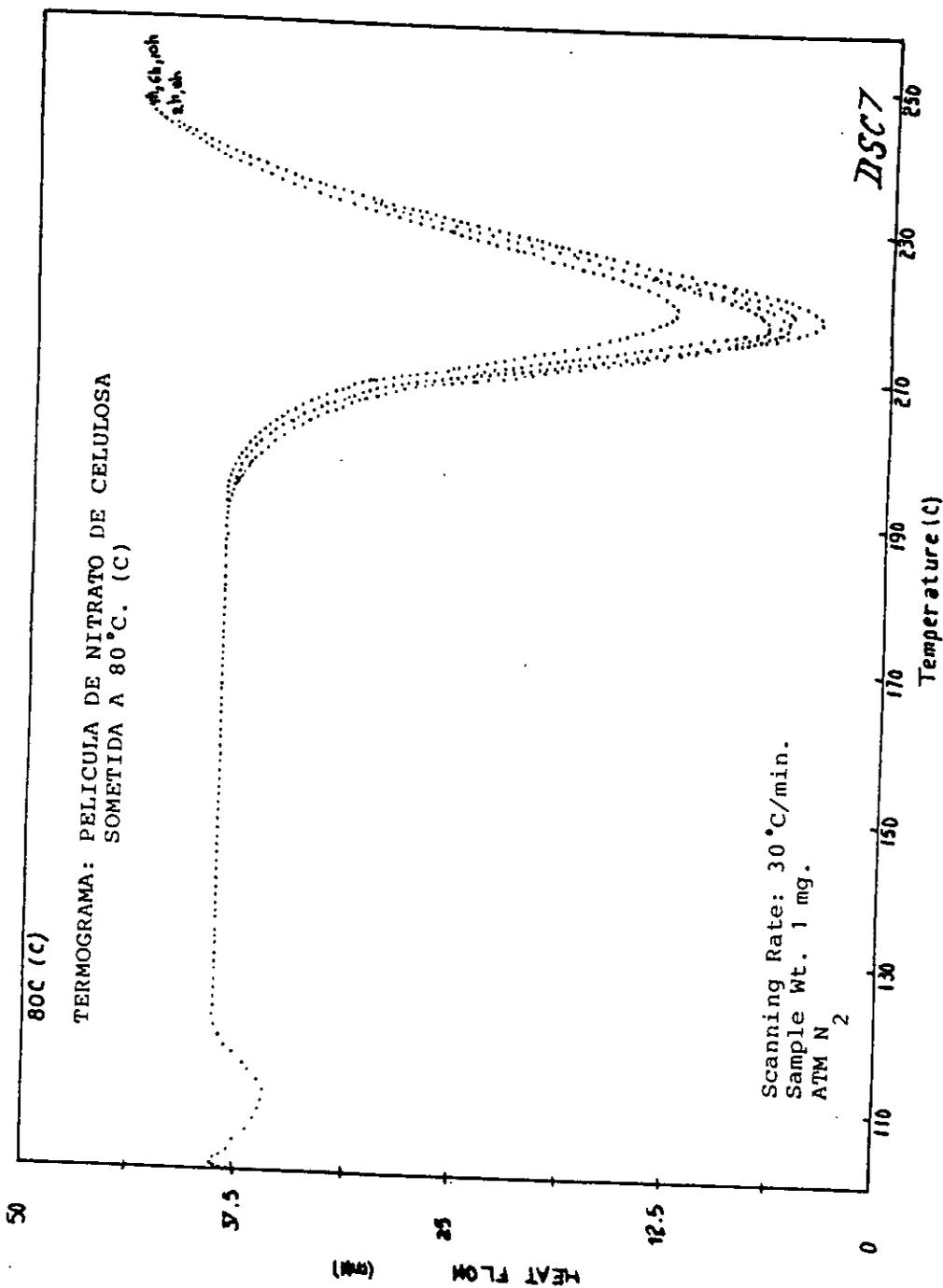


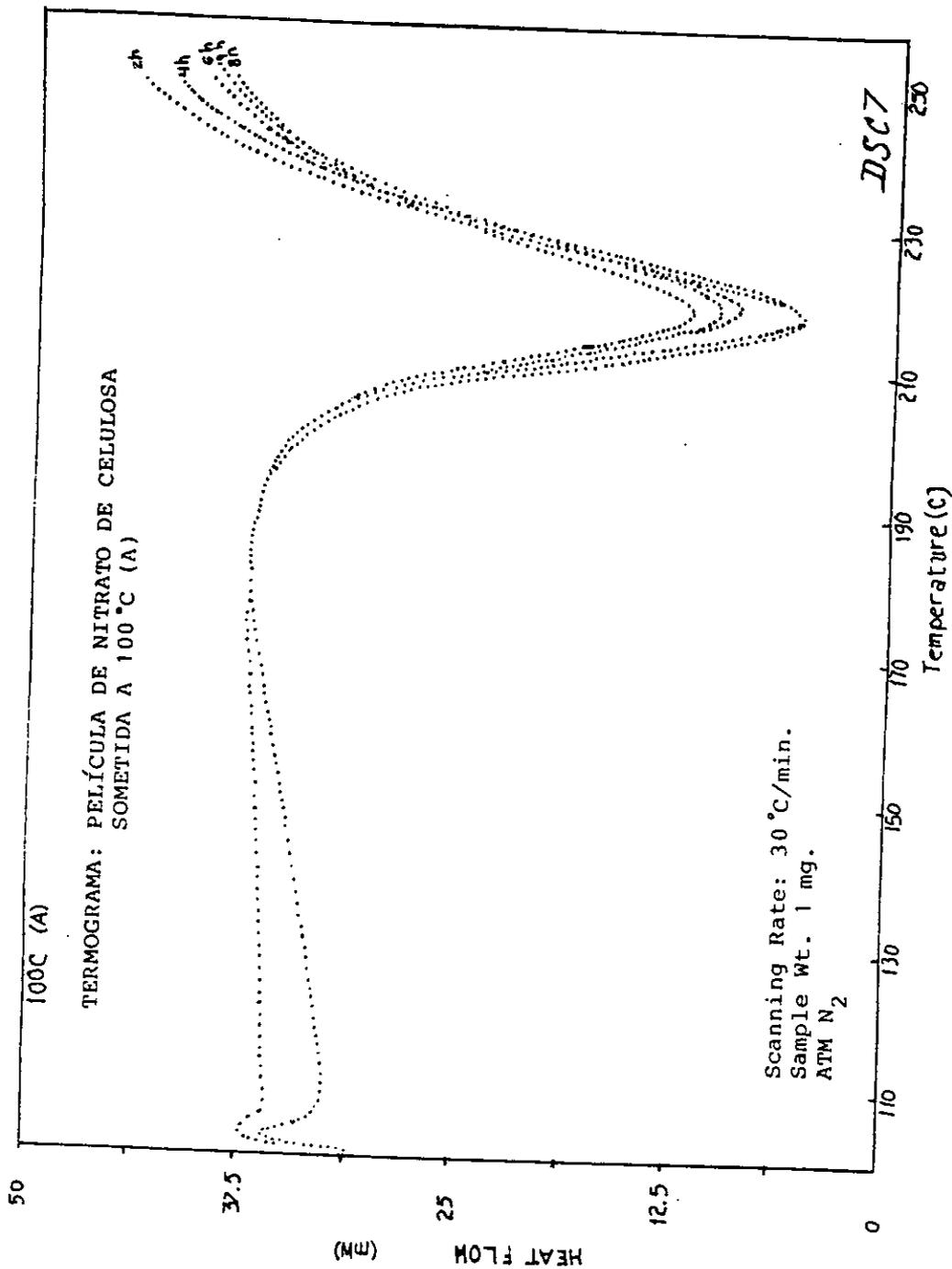


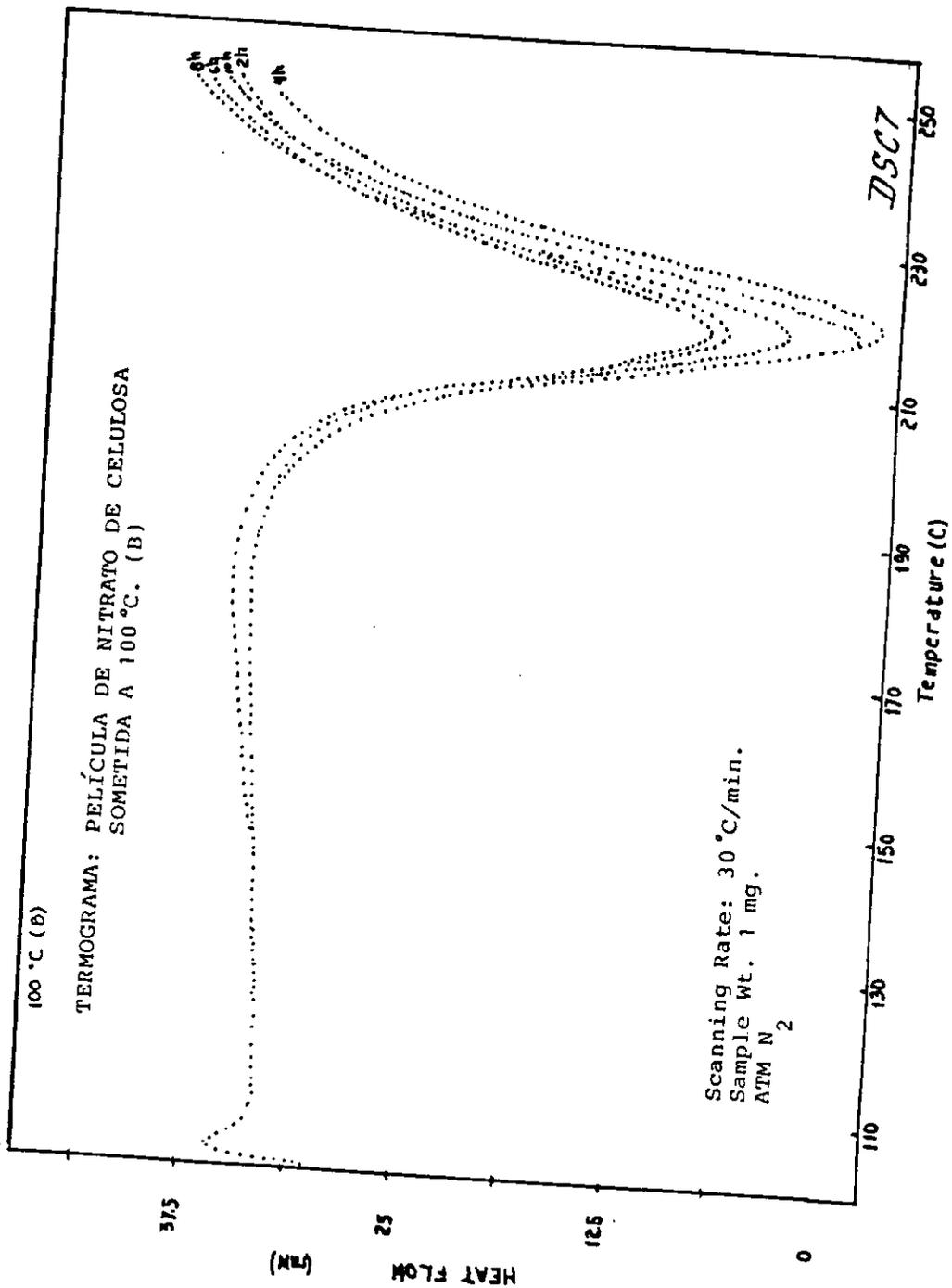


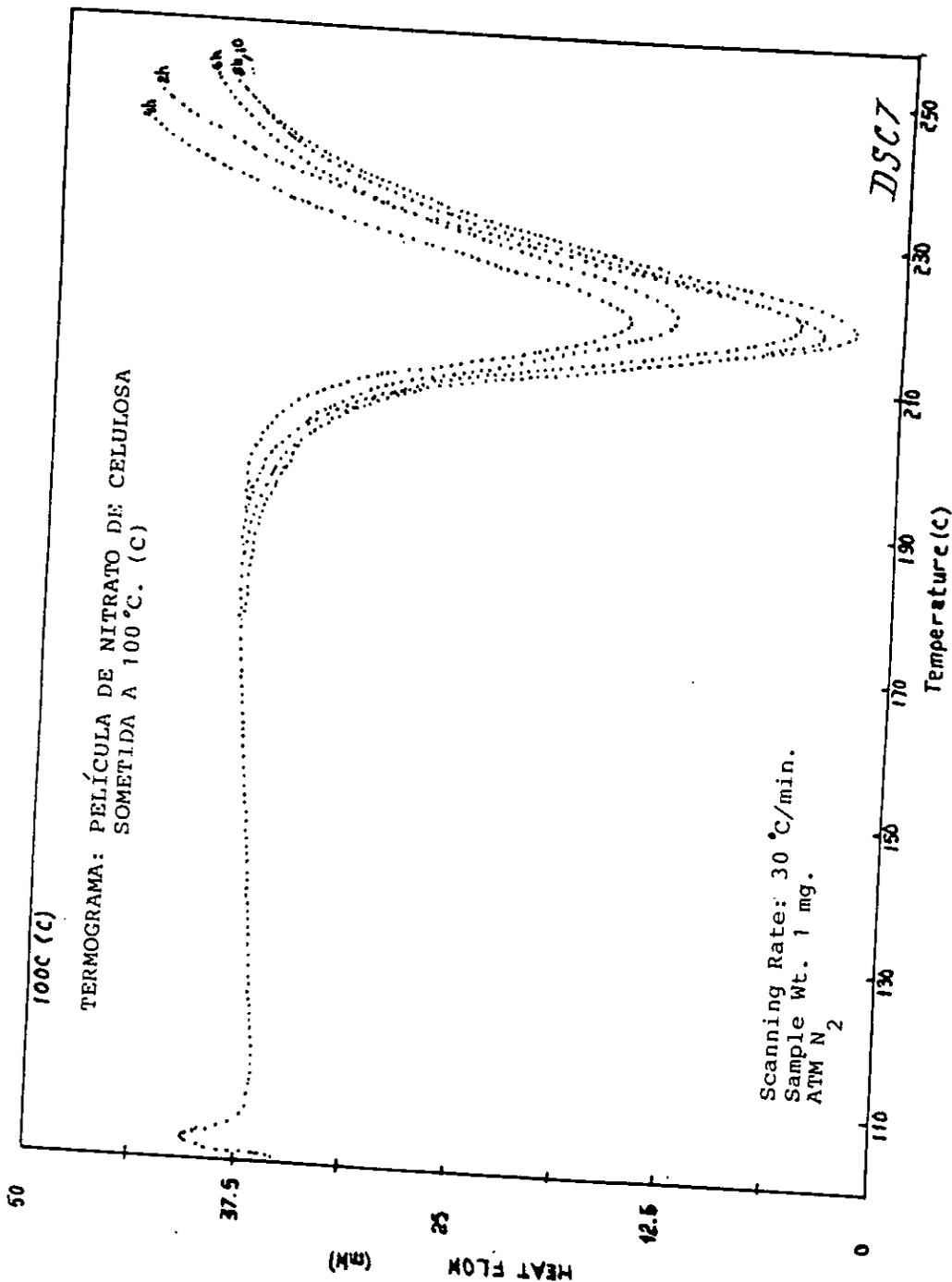












### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CÁLCULOS.

#### 3.1.1 RESULTADOS DE LA TÉCNICA DSC PARA NITRATO DE CELULOSA ESTÁNDAR.

Tabla de Resultados No. 1

MUESTRA	ÁREA (J/mol)	Ea (kJ/mol)	$K_R$ (1/s)	$t_{1/2}$ (s)
NCSTD3	- 1582.6	365.55	3.30142 E +37	2.0991 E -38
NCSTD4	- 1293.05	303.93	8.77974 E +30	7.89317 E -32
NCSTD5	- 1386.32	331.53	7.57378 E +33	9.14999 E -35

#### 3.1.2 RESULTADOS DE LA TÉCNICA DSC PARA NITRATO DE CELULOSA DEGRADADA NATURALMENTE.

Tabla de Resultados No. 2

MUESTRA	ÁREA (J/mol)	Ea (kJ/mol)	$K_R$ (1/s)	$t_{1/2}$ (s)
NCDET3	- 1137.61	242.28	4.79358 E +32	1.44568 E -33
NCDET4	- 1542.54	325.76	2.98826 E +33	2.31907 E -34
NCDET5	- 1291.28	320.17	1.44105 E +25	4.80899 E -26

#### 3.1.3 RESULTADOS DE LA TÉCNICA DSC PARA NITRATO DE CELULOSA PURO (VIRGEN).

Tabla de Resultados No.3

MUESTRA	ÁREA J/mol	Ea kJ/mol	$K_R$ seg <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ s
NCVIR1	-2175.55	570.36	4.0047 E+ 59	1.7304 E - 60

3.1.4 RESULTADOS DE LA TÉCNICA DSC PARA NITRATO DE CELULOSA  
SOMETIDA A TRATAMIENTO TÉRMICO.

Tabla de Resultados No. 4

TEMP °C	HORAS DE TRATAMIENTO			
	2 h	2 h	2 h	2 h
	ÁREA J/g	Ea kJ/mol	K <sub>R</sub> (1/s)	t ½ (s)
40	-1026.04	322.69	1.0148 E +33	6.83 E -34
40	-1011.56	316.65	2.248 E +32	3.09 E -33
40	-1063.78	317.62	2.996 E +32	2.31 E -33
60	-966.84	324.69	1.5915 E +33	4.35 E -34
60	-929.42	318.26	3.4462 E +33	2.01 E -33
60	-937.60	329.72	5.4997 E +33	1.26 E -34
80	-1050.60	330.48	7.0617 E +33	9.81 E -35
80	-956.97	332.69	1.1759 E +34	5.89 E -35
80	-1091.19	352.59	1.6602 E +36	4.17 E -37
100	-1000.30	345.52	2.9433 E +35	2.35 E -36
100	-961.36	334.97	2.2526 E +34	3.08 E -36
100	-1050.9	346.54	3.973 E +35	1.74 E -36

Los resultados para 4, 6, 8, y 10, horas de tratamiento térmico son similares en el orden de magnitud.

3.2 RESULTADOS DE LA TÉCNICA DEL CONTADOR DE FLEXIONES.

Tabla de Resultados No. 5

		NÚMERO DE FLEXIONES					
		HORAS DE TRATAMIENTO (40 °C)					
EXPERIMENTO		2 h	4 h	6 h	8 h	10 h	12 h
	MUESTRA	A	B	C	D	E	F
1		316	191	207	245	190	180
2		253	227	252	200	235	192
3		238	248	258	223	263	188
4		229	385	302	235	213	223
5		203	233	224	245	195	185
6		273	370	214	316	193	246
7		221	234	363	238	190	177
8		194	250	188	230	179	176
	PROMEDIO	241	267	251	241	207	196

Tabla de Resultados No. 6

		NUMERO DE FLEXIONES					
		HORAS DE TRATAMIENTO (60 °C)					
EXPERIMENTO		2 h	4 h	6 h	8 h	10 h	12 h
	MUESTRA	G	H	I	J	K	L
1		207	203	184	171	200	215
2		322	277	204	193	184	238
3		255	216	275	217	192	229
4		202	212	224	235	194	255
5		268	257	221	177	182	212
6		285	194	203	220	218	229
7		241	185	192	191	205	214
8		200	207	222	259	183	266
	PROMEDIO	247	219	215	208	170	232

Tabla de Resultados No. 7

EXPERIMENTO / MUESTRA	NÚMERO DE FLEXIONES HORAS DE TRATAMIENTO (80 °C)					
	2 h M	4 h N	6 h O	8 h P	10 h Q	12 h R
1	226	271	209	208	209	235
2	216	237	168	211	257	189
3	246	219	173	202	262	205
4	182	213	172	194	249	228
5	169	235	210	202	208	221
6	164	195	205	214	298	237
7	272	186	179	220	292	242
8	169	190	207	215	200	190
PROMEDIO	205	218	190	208	246	218

Tabla de Resultados No. 8

EXPERIMENTO / MUESTRA	NÚMERO DE FLEXIONES PELÍCULA ESTÁNDAR				
	S	EXPERIMENTO / MUESTRA	T	EXPERIMENTO / MUESTRA	U
1	210	9	163	17	226
2	235	10	182	18	165
3	135	11	197	19	263
4	275	12	154	20	225
5	139	13	301	21	140
6	202	14	165	22	164
7	255	15	246	23	258
8	266	16	192	24	225
PROMEDIO	214	PROMEDIO	200	PROMEDIO	208

### 3.2.1 CÁLCULOS PARA LA TÉCNICA DEL CONTADOR DE FLEXIONES.

- Se construye una gráfica del promedio del Ln No. de flexiones vs. t, donde t son las horas de tratamiento térmico a que fue sometida la película cinematográfica ( 2, 4, 6, 8, 10, y 12 horas). Esto se hace para 40, 60 y 80 °C.

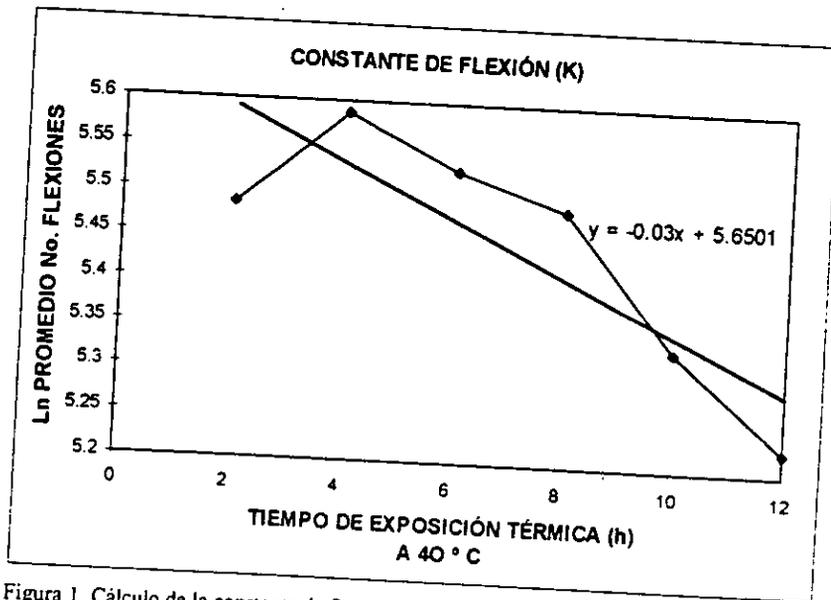


Figura 1. Cálculo de la constante de flexión a 40 °C.

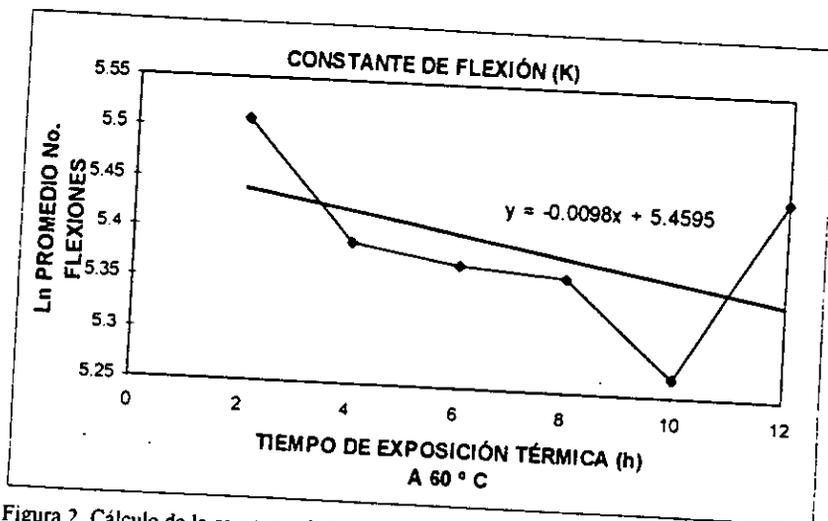


Figura 2. Cálculo de la constante de flexión a 60 °C.

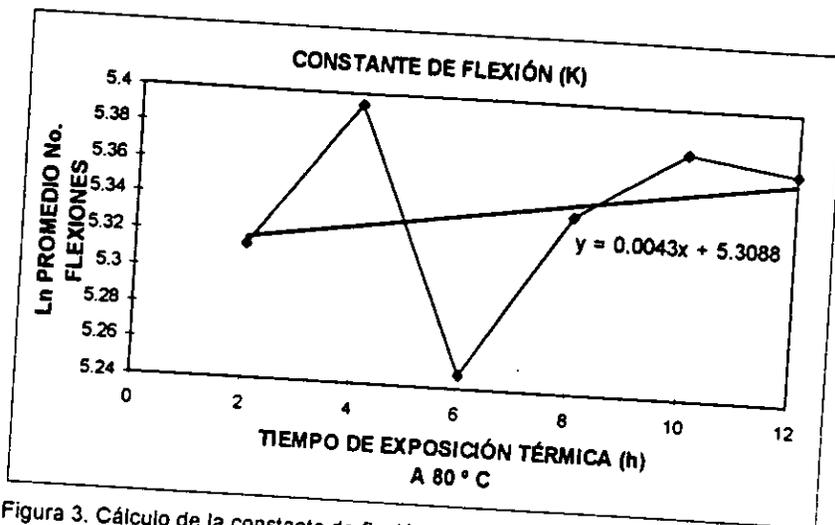


Figura 3. Cálculo de la constante de flexión a 80 °C.

- El resultado es una línea recta con pendiente negativa. El valor de la pendiente es la constante de flexibilidad de la película cinematográfica ( $-K_F$ ).

La ecuación de la recta es:

$$y = -K_F x + b;$$

Tabla de Resultados No. 9

CONSTANTE DE FLEXIÓN $K_F$ ( $h^{-1}$ )	TEMPERATURA T (K)	1/T	Ln $K_F$	FACTOR DE CORRELACIÓN
0.03	313.15	3.19E-03	- 3.5066	
0.0098	333.15	3.00E-03	- 4.6254	- 0.8345
- 0.0043	353.15	2.83E-03	-	- 0.43
				0.30

- Con la energía de activación, empleando la ecuación de Arrhenius se calcula posteriormente el tiempo de vida media de una película cinematográfica:

$$K_F = Z e^{-E_a / RT}$$

Aplicando logaritmo natural en ambos lados de la ecuación se tiene:

$$\ln K_f = \ln Z - (E_a / R) \cdot (1 / T).$$

Donde Z es el factor pre - exponencial;  $E_a$  es la energía de activación; R es la constante general de los gases y tiene un valor de 8.32 J/molK y T es la temperatura a la que se sometieron las películas cinematográficas para envejecimiento acelerado en grados Kelvin (313.15, 333.15, y 353.15 K).

- Para obtener los valores de la energía de activación y el factor pre - exponencial se debe construir una gráfica del  $\ln K$  vs.  $1/T$ . Sin Embargo la pendiente va aumentando hasta hacerse positiva, y no es posible calcular la energía de activación.

## 3.3 RESULTADOS DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO A 134.5 °C CONSTANTES.

Tabla de Resultados No. 10

TIPO	TUBO	PAPEL		I <sub>2</sub> /ALMIDÓN (AZUL - INCOLORO)
		ALIZARINA ROJA (ROJO - AZUL)	VIOLETA DE METILO (VIOLETA - AZUL)	
I	1	(+)	(+)	(+)
	2	(+)	(+)	(-)
	3	(-)	(-)	(-)
	4	(-)	(-)	(-)
II	5	(+)	(+)	(+)
	6	(+)	(+)	(-)
	7	(-)	(-)	(-)
	8	(-)	(-)	(-)
III	9	(+)	(+)	(+)
	10	(+)	(+)	(-)
	11	(-)	(-)	(-)
	12	(-)	(-)	(-)

## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA TÉCNICA DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

- Como se puede apreciar en las tablas de resultados 1, 2, 3 y 4, los valores de energía de activación ( $E_a$ ) obtenidos con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fueron similares para los cuatro tipos de muestras de nitrato de celulosa analizados; éstos fueron: 1) Película cinematográfica sin tratamiento térmico (estándar), 2) película cinematográfica degradada naturalmente, 3) nitrato de celulosa puro, y 4) película cinematográfica sometida a tratamiento térmico.
- Esto nos indica que mediante esta técnica no fue posible determinar el grado de deterioro de una película cinematográfica de nitrato de celulosa, pues solo se determinó la energía de activación del rompimiento del enlace O-N y en consecuencia de la descomposición total del material, lo cual ocurrió a  $219\text{ }^\circ\text{C}$ , valor muy cercano al reportado en la referencia en los estudios de degradación térmica de la celulosa y sus ésteres<sup>25</sup> ( $212\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Lo anterior se confirma con los resultados de la constante de reacción ( $K_R$ ), de la energía de activación ( $E_a$ ), y por lo tanto del tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ), los cuales no tienen una interpretación ya que son muy altos en muchos órdenes de magnitud de acuerdo a lo esperado.
- Los termogramas muestran pequeñas variaciones antes de registrar la reacción exotérmica o descomposición total de la muestra a  $219\text{ }^\circ\text{C}$  (muy cercana a la reportada de  $212\text{ }^\circ\text{C}$ )

- Estos resultados pueden deberse a las condiciones de rapidez de calentamiento programada en el analizador DSC que fue de 30 °C/min., (la recomendada por la referencia<sup>26</sup> es de 10 °C/min.), lo que impidió detectar la temperatura de desnitrificación que ocurre a 207 °C de acuerdo a la referencia citada<sup>27</sup> y que pudiera variar según el grado de descomposición de la película cinematográfica.
- También puede deberse a que es un compuesto inflamable y la técnica DSC debe llevarse a cabo con un disolvente particular, al tratarse de un material explosivo, como lo sugiere la referencia<sup>28</sup>.
- Existe la posibilidad de que la rapidez de calentamiento a la que e corren los termogramas no sean las adecuadas en el aparato DSC, o de un error en el programa empleado, pues los resultados numéricos que se obtienen concernientes la constante de reacción y a la energía de activación, no corresponden a los informados por la literatura. Por otro lado las unidades que reporta el aparato (mol), no son las unidades que se alimentan (miligramos), sin que el programa conozca el peso molecular del nitrato de celulosa, ya que NO la pide.
- Solo se utilizó un barrido de temperatura (calorimetría diferencial de barrido). Se podrían utilizar también un proceso isotérmico o un proceso adiabático, que posiblemente pueda darnos mayor información para una reacción exotérmica.

<sup>25,26,27</sup> Mei-Rong Huan and Xin-Gui Li Journal of Applied Polymer Science, Vol. 68 p.293-304 [23].

<sup>23</sup> Rogers and E. D. Morris Jr., Analytical Chemistry, Vol. 38, No1 3 March, 1966, p. 412-414 [24].

## 4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA TÉCNICA DEL CONTADOR DE FLEXIONES.

- Los valores obtenidos mediante el uso del aparato contador de flexiones, el cual nos permiten medir el número de dobleces necesarios para romper una película cinematográfica de nitrato de celulosa, en este caso degrada térmicamente, no presentan variaciones apreciables con respecto a los determinados para una película estándar (sin tratamiento térmico).
- Se esperaba que al inducir el envejecimiento de la película cinematográfica mediante su exposición a tres temperaturas (40, 60 y 80 °C) durante seis intervalos de tiempo (2, 4, 6, 8, 10 y 12 horas), el número de flexiones fuera menor al incrementar la temperatura y el tiempo de exposición térmica.
- Las figuras 1, 2 y 3 referentes al cálculo de la constante de flexión, dado por la pendiente de la recta, nos muestra que dicha pendiente va aumentando hasta hacerse positiva, conforme se aumenta la temperatura de exposición térmica de la película, lo cual puede ser indicativo de un fenómeno de entrecruzamiento (plastificación) de las moléculas del nitrato de celulosa lo cual hace que la película sea más resistente a la flexión.
- Estos resultados pueden deberse a las condiciones implementadas, es probable que los intervalos de tiempo de exposición térmica no hayan sido los óptimos para inducir una degradación apreciable. Es necesario que se consideren intervalos de tiempo más largos, se recomienda utilizar intervalos de tiempo de semanas y/o meses; suponiendo que de esta forma se reflejaría mejor la degradación real de una película a través del tiempo.
- En base a lo anterior, para el proceso de degradación inducido, tampoco se pudo determinar el grado de envejecimiento de la película cinematográfica de nitrato de celulosa, ni tampoco si debe realizarse una transferencia a una película de seguridad.

### 4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO A 134.5 °C CONSTANTES.

- Para el violeta de metilo se observa un cambio de coloración (violeta – azul) a partir de los 8 minutos de calentamiento en el baño, y la longitud del papel que cambia de color es mayor que para los demás compuestos coloridos.
- Para el rojo de alizarina y el complejo yodo/almidón el cambio de coloración (rojo – amarillo) y (azul – incoloro) respectivamente, se observa hasta transcurridos 20 minutos en el baño de calentamiento.
- Por lo anterior se puede establecer lo siguiente:

#### TIEMPO EN EL QUE SE OBSERVA UN CAMBIO DE COLORACIÓN:

- El tiempo en el se observa un cambio en la coloración es mucho menor para el violeta de metilo, que para los otros compuestos coloridos.

Violeta de Metilo << rojo de Alizarina ≤ complejo yodo/almidón.

#### SENSIBILIDAD A LOS GRUPOS NITROGENADOS:

- Es mucho más sensible el violeta de metilo, que los otros compuestos coloridos.

Violeta de Metilo >> rojo de Alizarina >> Complejo yodo/almidón.

- El método químico, colorimétrico resultó ser una prueba muy sensible para mostrar semicuantitativamente el grado de deterioro de una película cinematográfica de nitrato de celulosa.

- Esta prueba permite detectar la presencia del grupo nitrato al formar un complejo colorido a la sustancia añadida (violeta de metilo y rojo de alizarina) en el caso del complejo yodo/almidón al reaccionar el yodo y liberando el almidón pierde del color.
- Esto se puede verificar semicuantitativamente observándose más cantidad de grupos nitrato en películas envejecidas o deterioradas (Tabla 10 de Resultados).
- Mientras más deteriorada se encuentra la muestra el área de coloración del papel filtro, donde se encuentra adsorbida la sustancia colorida de la prueba correspondiente, es mayor.
- Se ha observado que para una película en buen estado (desde el punto de vista físico) dichos cambios de color no son observados.
- Una ventaja de este método es que se puede aplicarse en una película cinematográfica de nitrato de celulosa sin causarle un gran daño, ya que se utiliza una pequeña muestra ( $1\text{cm}^2$ ).
- Este estudio podría ser cuantificado para determinar la cantidad de grupos nitrato presentes en la película cinematográfica, cuya migración es la principal causa del deterioro o envejecimiento de la cinta.
- Esta técnica no nos cuantifica con exactitud la cantidad de grupos nitrato, solo es comparativa nos dice cuando una película está más deteriorada que otra.

#### 4.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS GENERALES.

- El objetivo principal de este trabajo fue tener una medida exacta de cuanto tiempo le queda a una película de nitrato de celulosa para ser transferida (copiada a una película de seguridad), antes de que los procesos de deterioro en una película de nitrato de celulosa no puedan detenerse, lo cual no se logró por ninguno de los tres métodos: Calorimetría diferencial de barrido (DSC), la técnica del contador de flexiones y la técnica química colorimétrica, por lo que el trabajo queda abierto a otras técnicas de investigación que podrían ser:
  1. Determinación del % de  $\text{NO}_x$  por denitración.
  2. Pérdida del peso molecular por viscosidad en solución.
  3. Menor flexibilidad por pérdida de plastificante (contenido de alcanfor).
  4. Pérdida de peso por Análisis Térmico gravimétrico (TGA) auxiliado por espectroscopia de masas y cromatografía de gases.
  5. Determinación de  $\text{NO}_x$  por IR cuantitativo.

## 5. CONCLUSIONES

### CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

- La técnica DSC es muy sensible, pero solo nos proporciona datos intrínsecos del material, por lo que se recomienda utilizar un proceso isotérmico o un proceso adiabático para obtener información más detallada de todos los fenómenos involucrados en la descomposición de una película de nitrato de celulosa.
- Al modificar la rapidez de calentamiento que fue de 30 °C/ min a una rapidez de 10 °C/ min, podrían observarse cambios relacionados con la desnitrificación a 207 °C, antes de que se descomponga totalmente el material (a 219 °C).
- Si se utilizara un disolvente para analizar sustancias explosivas, como lo sugiere la literatura, tendríamos resultados acordes a lo que esperamos respecto a los parámetros cinéticos y tiempo de vida media.
- Los resultados obtenidos son muy grandes en muchos órdenes de magnitud esto puede ser debido a que hay fallas en el uso del programa, o el mismo programa tiene fallas, pues las unidades reportadas no son congruentes con las que se especifican o bien debe utilizarse un proceso isotérmico o un proceso adiabático como se mencionó anteriormente.
- Por lo tanto, con este experimento no podemos determinar cuando se debe transferir la información a una película de seguridad antes de que los procesos de deterioro de una película de nitrato de celulosa sean incontrolables.

### TÉCNICA DEL CONTADOR DE FLEXIONES.

- Con el tiempo de exposición térmica dado a las películas de nitrato de celulosa observamos un fenómeno indicativo de plastificación, lo que alarga su vida flexible (esto está sujeto a un estudio posterior y específico para este fenómeno).
- Si se implementan los intervalos de exposición térmica de las películas a intervalos más largos de semanas y/o meses se tendría un deterioro que realmente represente la degradación que sufre una película a través del tiempo de acuerdo a las condiciones ambientales y de almacenaje a que ha estado expuesta.
- Esta técnica de acuerdo a los resultados obtenidos, no nos permite diagnosticar el grado de deterioro de una película de nitrato de celulosa y por lo tanto tampoco podemos decir cuando debe transferirse la información contenida a una película de seguridad.

### TECNICA COLORIMÉTRICA.

- Con el método químico colorimétrico se detecta el grupo nitrato cuya separación o ruptura es la principal causa del deterioro de una película cinematográfica de nitrato de celulosa.
- Entre más deteriorada esté una película de nitrato de celulosa el cambio de color de la substancia colorida es más evidente; el violeta de metilo es más sensible a los grupos nitrato.

- Por lo tanto empleando substancias coloridas tenemos más información sobre el grado de deterioro de una película cinematográfica de nitrato de celulosa, comparada con la técnica DSC y la técnica mecánica o de contador de flexiones; aunque sólo nos dice cuándo una película está más deteriorada que otra y no puede cuantificar los grupos nitrato o del tiempo que le faltó para quedar inservible para su transferencia o copiado.
- El objetivo principal de este trabajo fue el de tener una medida exacta de cuanto tiempo le queda a una película de nitrato de celulosa antes de que se tenga que transferir (copiar a una película de seguridad), y esto no fue conseguido por ninguna de las tres técnicas empleadas: Calorimetría Diferencial de Barrido, Técnica del contador de flexiones y la Técnica Colorimétrica.

## A N E X O I

**ALMACENAMIENTO Y MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL NITRATO DE CELULOSA.**

Si el medio ambiente de un objeto de nitrato de celulosa en almacenamiento se mantiene en condiciones adecuadamente controladas, el deterioro puede minimizarse, pero no puede detenerse por completo; las características físicas y químicas del deterioro del nitrato de celulosa indican que un medio ambiente ideal para objetos de este material debe incluir <sup>30</sup>:

1. Relativamente baja humedad para lenta degradación debido a denitración e hidrólisis, lenta formación ácida y cambios dimensionales reducidos.
2. A baja temperatura el deterioro, cristalización y denitración son lentos.
3. Intercambio continuo de aire para ayudar a mantener fuera productos gaseosos de degradación autocatalíticos ( $\text{NO}_x$ ).
4. Ningún otro material celulósico que se sospeche tenga actividad catalítica en la descomposición del nitrato de celulosa, deberá estar en contacto con éste.
5. Debe almacenarse en una cubierta resistente a ácidos y en armarios para protegerse contra el óxido (herrumbre).
6. Mecanismos que excluyan o minimicen la radiación U. V

<sup>30</sup> Reilly A., Julie JAIC No. 30, 1991, p. 145-162 [7].

7. Emplear contenedores no metálicos, hechos de vidrio, cerámica o plástico resistentes al ácido que se forma durante el proceso de descomposición del nitrato de celulosa. Los contenedores metálicos se corroen y pueden conducir a reacciones catalíticas.
8. Evitar el contacto con óxidos metálicos y sales de plomo, calcio, arsénico, hierro, cobre y zinc, por considerarse catalizadores en la descomposición del nitrato de celulosa.
9. Contar con un material dentro del contenedor, que reaccione con los ácidos formados durante el deterioro, como es el  $\text{CaCO}_3$  sin que esté en contacto directo con el nitrato de celulosa.
10. Almacenar por separado para prevenir daño a otros materiales por la degradación de productos de nitrato de celulosa.

### TOXICOLOGÍA Y SEGURIDAD INDUSTRIAL<sup>31</sup>.

Los ácidos concentrados sulfúrico y nítrico y gases nitrosos formados durante la producción del nitrato de celulosa son considerados productos químicos peligrosos.

Estos productos están sujetos a la regulación de sustancias de trabajo y deben por lo tanto estar adecuadamente etiquetados.

El ácido nítrico concentrado y los ácidos nitrados mezclados se oxidan cuando entran en contacto con materiales orgánicos. Los valores MAK (Máxima Concentración del lugar de Trabajo) son como sigue:

Vapores de ácido nítrico  $10 \text{ mL} / \text{m}^3$  ( ppm ) =  $25 \text{ mg} / \text{m}^3$

Óxidos nitrosos (  $\text{NO}_2$  )  $5 \text{ mL} / \text{m}^3$  ( ppm ) =  $12.5 \text{ mg} / \text{m}^3$

<sup>31</sup> Enciclopedia Balsa, Vol. 7, 1981, p. 121-127 [10].

Los empleados deben ser examinados regularmente por enfermedades obstructivas de las vías respiratorias.

El nitrato de celulosa y óxidos de nitrógeno los cuales pueden formarse durante la combustión y otros procesos son potencialmente peligrosos para la salud si son inhalados.

El nitrato de celulosa disponible comercialmente que es empleado en la producción de laca (con menos del 12.6 % N) contiene un mínimo de 18 % de plastificante.

El nitrato de celulosa es una sustancia peligrosa y debe ser empacada y etiquetada adecuadamente.

El nitrato de celulosa está clasificado como explosivo; prende en el aire con flama amarilla y alcanza la deflagración si está presente en grandes cantidades especialmente después de un rápido calentamiento. Una explosión puede ser causada por fricción o un impacto repentino. El nitrato de celulosa seco tiene cargas electrostáticas. La fricción particularmente en metales y también en plásticos, puede causar chispas, las cuales conducen a deflagración. Los lugares en donde se procese y almacene el nitrato de celulosa, debe estar adecuadamente protegido de acuerdo a las normas de protección para explosivos.

El nitrato de celulosa está sujeto a regulaciones que gobiernan a los explosivos.

El transporte del nitrato de celulosa procede de acuerdo a las más recientes versiones de la regulación de materiales peligrosos. El nitrato de celulosa húmedo es transportado en tambores de pared gruesa, galvanizados, herméticos y cerrados, de hierro o fibra, los cuales son etiquetados adecuadamente.

El nitrato de celulosa seco no puede transportarse en ninguna circunstancia.

## A N E X O II

INTERPRETACIÓN DEL ESPECTRO IR PARA EL NITRATO DE CELULOSA<sup>32</sup>.

Los grupos hidroxilo residuales en el nitrato de celulosa tienen una banda ancha significativamente dependiendo de las condiciones de nitración. Estas bandas se asignaron para  $\nu$  OH de grupos hidroxilo incluidos en hidrógeno  $-\text{OH} \cdots \text{O}_2 \text{NO} -$ ,  $-\text{OH} \cdots \text{OH}$ . De la proporción de densidades ópticas de estas bandas se puede estimar la uniformidad del nitrato de celulosa respectivo.

El grupo  $\nu_a \text{CH}_2$  FR tiene una banda de vibraciones en la región de  $2964 \text{ cm}^{-1}$ .

La banda de  $2928 \text{ cm}^{-1}$  del espectro se asigna a la frecuencia compleja  $\nu_a \text{NO}_2 + \nu_s \text{NO}_2$  confirmada por la resonancia Fermi (FR) con la banda  $\nu_a \text{CH}_2$ .

En la región de absorción de las vibraciones antisimétricas  $\nu_a \text{NO}_2$  de la solución diluida de nitrato de celulosa hay un doblete en la región de  $1662$  y  $1646 \text{ cm}^{-1}$ .

El análisis de la proporción de la intensidad de los componentes del doblete para diferentes grados de sustitución del nitrato de celulosa permite la asignación siguiente:

La banda de  $1662 \text{ cm}^{-1}$  se asignó a un  $\nu_a \text{NO}_2$  de un grupo nitrato unido a un grupo CH del ciclo de la glucopiranososa del nitrato de celulosa (posiciones C-2 y C-3); y la banda de  $1646 \text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_a \text{NO}_2$  de los grupos nitrato unidos a grupos del ciclo glucopiranososo (posición C-6). Lo anterior es un convenio para la asignación de la banda  $\nu_a \text{NO}_2$  de los nitratos de alcoholes primarios y secundarios.

La banda correspondiente a los  $1456.2 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones  $\delta \text{CH}_2$ .

<sup>32</sup> Kovalenko, R. M. Mukhamadeeva, L. N., and N. G. Gustova, Chemical Engineering Institute, Vol. 34, No. 4, July-August, 1993, p. 540-547 [25].

La banda correspondiente a los  $426.9\text{ cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones  $\delta$  COH.

La banda correspondiente a los  $1374\text{ cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones  $\delta$  CH.

La banda de  $1280\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la frecuencia  $\nu_s$  NO<sub>2</sub>.

Las bandas de 1209, 1160 y  $1068\text{ cm}^{-1}$  corresponden al ciclo piranoso  $\nu_a$  C-O.

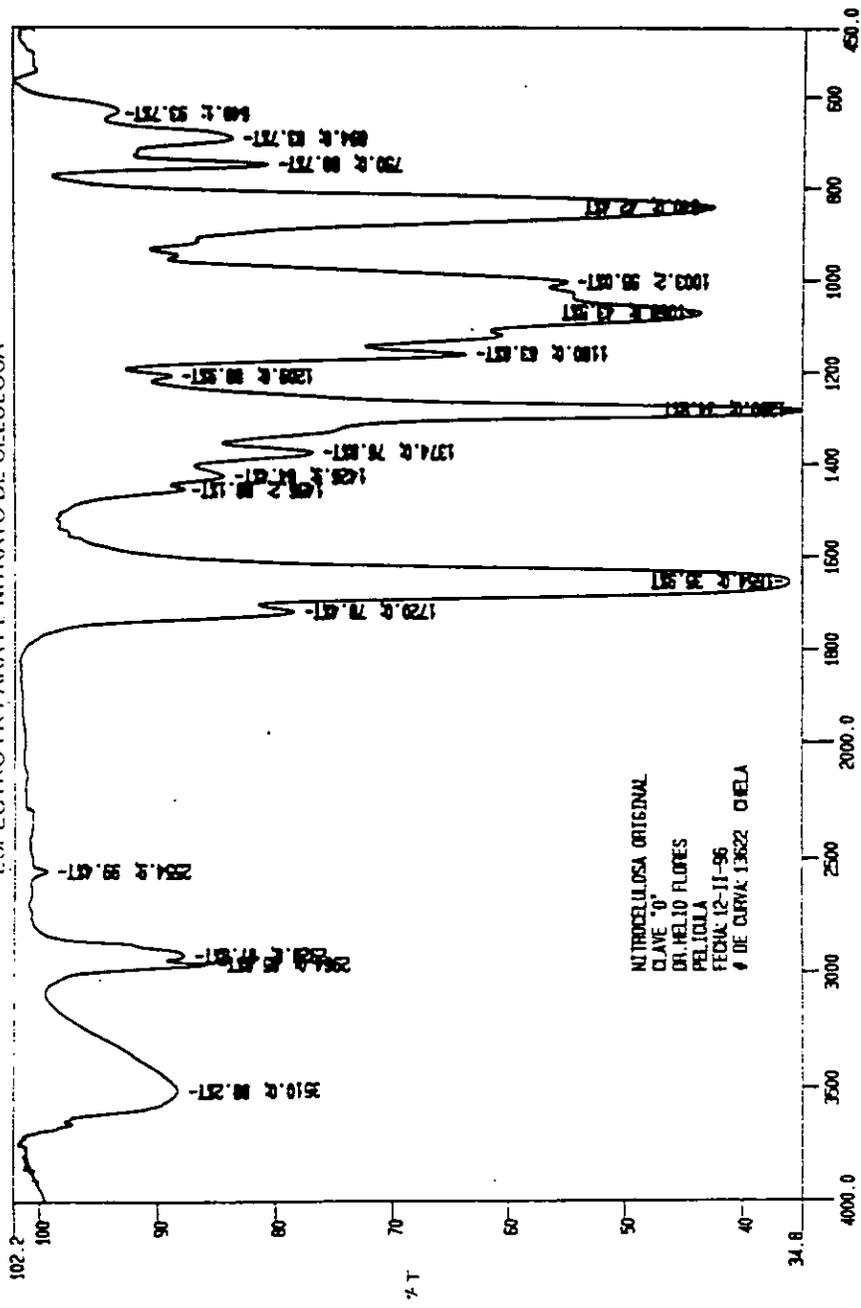
La banda  $80\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\nu$  N-O.

La banda  $750\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\gamma_w$  NO<sub>2</sub>.

La banda  $694\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\delta$  NO<sub>2</sub>.

La banda  $640\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\gamma_r$  NO<sub>2</sub>.

ESPECTRO IR PARA EL NITRATO DE CELULOSA



NITROCELULOSA ORIGINAL  
CLAVE "0"  
DR. HELIO FLORES  
PELICULA  
FECHA: 12-11-96  
# DE CURVA: 13622 OIELA

---

**BIBLIOGRAFIA**

1. " **Gaceta UNAM** ", Julio 10, 1995, p. 17 - 20.
2. Nacional Center for Film and Video Preservation American Film Institute, Organización de las Naciones Unidas para la Educación, Ciencia y Cultura **"Recomendaciones Sobre la salvaguarda y la Conservación de las Imágenes en Movimiento"**, Belgrado UNESCO. Cop. 1980, p. 9 - 14.
3. Cfr. Brown Harold, " **Basic Film Handling**", FIAF and Preservation Commision Abril 1985.
4. ASTM, **"Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials"**, Designation E 698 - 79 ( Reapproved 1984 ), p. 634 - 641.
5. ASTM, **"Standard Test Method for Folding Endurance of Paper by the M. I. T. Tester"**, Designation D 2176 - 69 ( Reapproved 1982 ) p. 317 - 318.
6. Kirk E. Raymond and Othmer F Donald, **"Encyclopedia of Chemical Technology"**, Vol. 3, John Wiley and sons, 1979, p. 38-61 y 367
7. Relly A Julie, **"Celuloid Objects: Their Chemistry and Preservation"**, JAIC 30, 1991, p. 145-162.
8. Kirk E. Raymond and Othmer F. Donald, **"Enciclopedia de Tecnología Química"**, Vol. 12, Unión Topográfica Editorial Hispano - Americana, México, 1962, p. 599 - 603.
9. Saders, **"Organic Polymer Chemistry"**, Cap. 13, Chapman and Hall, Second Edition, 1988, p. 286 - 315.
10. **"Enciclopedia Barsa"**, Vol. 7, Encyclopedia Britanica Publishers INC, Mex, 1981, p. 121 - 127.
11. Ulman Fritz, **"Enciclopedia de Química Industrial"**, Vol. 6, parte II, Editorial Gustavo Guilli S. A., Barcelona, 1931.
12. Kirk E. Raymond and Othmer F. Donald, **"Enciclopedia de Tecnología Química"**, Vol. 3, Unión Topográfica Editorial Hispano - Americana, México, 1962, p. 57-61.

13. "Nitrate Film", <http://www.nmsi.ac.uk/nmpft/collect/gen5.htm>
14. "Care, Handling and Storage of Motion Picture Film", <http://lcweb.loc.gov/preserv/care/film.htm>
15. "Storage and Handling of Processed Nitrate Film", <http://www.kodak.de/US/en/motion/support/technical/storage3.shtm>
16. Joseph C. Salamone, Editor-in-Chief, "Polymeric Materials Encyclopedia", Vol. 6, p. 4582-4587.
17. Edge N. S. Allen, M.Hayes and P.N.K. Riley, "Mechanism of Deterioration in Cellulose Nitrate Base Archival Cinematograph Film", Eur. Polym J. Vol. 16, No. 6, Printed in Great Britain All Rights Reserve, 1990, p. 623 - 630.
18. Mc. Naughton y C. T. Mortimer, "Calorimetría Diferencial de Barrido", Perkin Elmer Corporation, Universidad de Keele, 1975.
19. "Users Manual", 1020 Series DSC 7, Thermal Analysis System, Cap. 2, 5, 9, Copyright, The Perkin Elmer Corporation, 1973.
20. Brauer George, "Química Inorgánica Preparativa", Editorial Reverté S. A., Barcelona, Buenos Aires, México, 1959, p. 301 - 303.
21. Riesenfeld H. Ernesto, "Tratado de Química Inorgánica", Editorial Nacional S. A. México D. F., 1947, p. 262 - 271.
22. Strofer - HUA, "Experimental Measurement: Interpreting Extrapolation and Prediction by Accelerated Aging", Restaurator 11, Munksgaard Copenhagen, 1990, p. 254 - 266.
23. Mei-Rong Huang, Xin-Gui Li, "Thermal Degradation of Cellulose and Cellulose Esters", Journal of Applied Polymer Science, Vol.68, 1998, p. 293-304.
24. Rogers and E. D. Morris Jr., "On Estimating Activation energies with a Differential Scanning Calorimeter", Analytical Chemistry, Vol. 38, No. 3, March, 1966, p. 412 - 414.

25. Kovalenko R. M. Mukhamadeeva, L. N. Maklakova and N. G. Gustova, "Interpretation of the IR Spectrum and Structure of Cellulose Nitrate", Kazan Chemical Engineering Institute ( Translated from *Ahumal Stryktumo, Khi i*, vol. 34, No. 4, July August, 1993, Original article Submitted October 14, 1992 ), Plenum Publishing Corporation, 1994, p. 540 - 547.