



**Casa abierta al tiempo**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

## **SECADO DEL HULE SINTÉTICO**

COORDINACIÓN DE SERVICIOS  
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

**TESIS QUE PRESENTA:**

**MARIA DE LOURDES SERRANO RAMÍREZ**  
**INGENIERO QUÍMICO**

**PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS**  
**(INGENIERÍA QUÍMICA)**

**ASESOR:**  
**DR. RICHARD STEVE RUIZ MARTÍNEZ**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**DICIEMBRE DEL 2000**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
**UNIDAD IZTAPALAPA**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**



**PRESENTACIÓN DE LA TESIS:**

**SECADO DEL HULE SINTÉTICO**

**JURADO ASIGNADO PARA EL EXAMEN DE GRADO:**

**Dr. Richard Steve Ruiz Martinez  
(UAM-I)**

**Dr. Mario Vizcarra Mendoza  
(UAM-I)**

**Dr. Alberto Ruiz Treviño  
(UIA)**

DICIEMBRE DEL 2000

IT 1120/00 J. L. L.

## Agradecimientos

Todo proyecto lleva consigo la intervención de diversas personas e instituciones durante su inicio, desarrollo y conclusión. El presente ha llegado a su término y recopilar todas y cada una de las personas e instituciones que participaron de alguna manera, sería una lista interminable con el riesgo de olvidar alguna o varias. Sin embargo, se tienen presentes aquellas que participaron significativa y constantemente.

De manera especial agradezco el interés, la asesoría y la paciencia del **DR. RICHARD S. RUIZ MARTÍNEZ**, por permitirle a una servidora el colaborar en su proyecto de investigación.

Agradezco también el interés y la asesoría del **DR. MARIO VIZCARRA MENDOZA, DR. CARLOS MARTÍNEZ VERA y DR. ALBERTO RUIZ TREVIÑO**.

No deseo pasar por alto la participación de cada uno de **LOS PROFESORES** de la Maestría en Ciencias (Ingeniería Química) de la UAM-I, a todos ellos muchas gracias.

De la misma forma agradezco a la **UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, UNIDAD IZTAPALAPA**, por permitirle a una servidora formar parte de su comunidad universitaria.

A la **UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA** y su a **PERSONAL TÉCNICO** les agradezco la oportunidad de permitirme trabajar con su equipo de laboratorio, cuyos resultados contribuyen de manera significativa al presente trabajo.

A mis compañeros y amigos de clase, a mis compañeros y amigos de casa, a mi familia, a mis compañeros y amigos de trabajo, a todos ellos, gracias por su apoyo y colaboración.

A mi compañero de vida y amigo y a mi compañera inseparable, gracias por su apoyo y compañía.

A las personas que me sirvieron de ejemplo para lanzarme a esta aventura, gracias.

Por último, gracias Dios.....

Atentamente:

Ma. De Lourdes Serrano Ramírez

---

## INTRODUCCIÓN



COORDINACION DE SERVICIOS  
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

---

## ANTECEDENTES TEÓRICOS



---

## **SECADO DEL HULE SINTETICO**

---

# ÍNDICE

		Página
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>225979</b>	<b>1</b>
<b>2 ANTECEDENTES TEÓRICOS</b>		
2.1 Descripción del polímero polibutadieno		8
2.2 Estudios sobre secado		13
2.3 Actividad de agua		20
2.4 Calor específico		22
2.5 Conductividad térmica		23
2.6 Coeficiente convectivo de transferencia de calor		26
2.7 Coeficiente de difusión		28
2.8 Análisis estadístico		29
<b>3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>		<b>33</b>
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		
4.1 Apariencia física del polibutadieno		54
4.2 Actividad de agua		59
4.3 Densidad del polibutadieno		69
4.4 Calor específico del polibutadieno		71
4.5 Conductividad térmica del polibutadieno		87
4.6 Coeficiente convectivo de transferencia de calor		92
4.7 Coeficiente de difusión		96
4.8 Velocidad de desplazamiento del frente húmedo		109
<b>5 CONCLUSIONES</b>		<b>119</b>
Apéndice A Resultados experimentales		122
Apéndice B Psicrometría		138

---

## INTRODUCCIÓN

## 1 INTRODUCCIÓN

Los hules sintéticos y naturales<sup>[1]</sup>, son productos cuya importancia para el desarrollo del país es grande, debido a que son materias primas para la fabricación de artículos como: llantas, bandas, cámaras, etc., los cuales son indispensables dentro del proceso económico, productivo y social del país, ya que son de uso común y generalizado.

La industria hulera en su conjunto engloba dos grandes grupos: el sector productor de elastómeros y el sector manufacturero de hules.

Se entiende por industria de elastómeros, el conjunto de empresas y/o actividades que transforman productos petroquímicos y vegetales en hule y látex.

A partir de los productos petroquímicos, se elabora una amplia gama de hules sintéticos, entre los que destacan el Polibutadieno-Estireno (SBR), el Polibutadieno (BR), el Cloropreno y el Butilo.

En el país existen cuatro (4) compañías dedicadas a la producción de hules sintéticos y naturales: Industrias Negromex S.A. de C.V., Micro S.A. de C.V., NHUMO S.A de C.V. y Novaquim S.A. de C.V. La única de estas compañías que produce el Polibutadieno y que es el producto que aquí nos atañe, es Industrias Negromex S.A. de C.V.

Los datos estadísticos del Polibutadieno<sup>[1]</sup> en México se presentan en la tabla 1.

Del consumo aparente mencionado en la tabla anterior el 57.3% se utiliza en la industria llantera, el 1.06% en artículos de hule (no se especifica cuáles), el 28.2% en la Renovación (llantas) y 13.09% en el calzado.

Tabla 1.- Datos estadísticos del Polibutadieno (Hule Sintético) <sup>[1]</sup>

Cantidad \ Año	1991	1992	1993	1994	1995	1996
Producción (Ton/año)	24,253	26,136	26,813	21,957	8,064	19,982
Importación (Ton/año)	14,109	15,514	17,564	23,054	28,627	33,239
Exportación (Ton/año)	9,342	9,110	9,561	5,511	298	3,609
Consumo aparente (Ton/año)	29,020	32,538	34,816	40,500	36,393	49,612
Incremento consumo aparente %	-8.3	12.1	7.0	16.3	-10.1	36.3
Capacidad instalada (Ton/año)	34,000	34,000	34,000	34,000	34,000	34,000

El polibutadieno<sup>[2]</sup> es un elastómero de amplia aplicación en productos de hule. Se utiliza comúnmente combinándolo con otros elastómeros para inferirle sus propiedades al material final.

Existen diferentes procesos industriales para la producción del polibutadieno. En el capítulo I del presente trabajo se describe a mayor detalle las diferentes maneras de obtenerlo. Entre las principales tecnologías que se utilizan en México se encuentran las basadas en una polimerización en solución.

Como parte de dicho proceso, posterior a la etapa de reacción el solvente es separado por arrastre de vapor, quedando entonces el hule en forma de partículas suspendidas en agua. Esta última es posteriormente separada del hule.

Debido a que el mercado del Polibutadieno requiere materiales con humedades inferiores al 0.3% para poder procesarlo, la etapa de secado del hule resulta particularmente importante. Comúnmente en la práctica se

recurre a una deshumidificación basada en someter al hule a presión y temperatura, proceso en el que es literalmente exprimido. Sin embargo, el uso de condiciones extremas en estas variables llega a producir reacciones secundarias que pueden deteriorar las propiedades básicas del material, motivo por el cual resulta difícil lograr la calidad deseada mediante el uso exclusivo de este procedimiento.

Algunos trabajos al respecto<sup>[3]</sup> han encontrado que la combinación de la etapa de deshumidificación por presión seguida de una etapa de secado por convección con aire caliente, puede permitir alcanzar la humedad requerida sin perjudicar la calidad del producto. Sin embargo, el tiempo de secado necesario para las etapas antes mencionadas resulta ser relativamente alto debido a la aparente alta resistencia al transporte de humedad de las partículas de hule.

Para poder reducir el tiempo de secado es necesario manipular las variables con mayor incidencia sobre este fenómeno, tales como la temperatura, el diámetro de partícula, la velocidad y humedad del aire, principalmente.

Un análisis para buscar las mejores condiciones a las que se puede llevar el proceso de secado se puede basar, ya sea en una cantidad muy amplia de estudios experimentales que permitan cubrir las diversas combinaciones de las variables involucradas en los rangos de interés, o realizar un análisis basado en un modelo fenomenológico. Esta última posibilidad muy probablemente significaría una alternativa más rápida y económica de realizarlo con las principales propiedades de transporte y termodinámicas asociadas al secado, desafortunadamente esta información no parece estar disponible en su totalidad en la literatura.

Por tal motivo, en el presente trabajo se ha buscado alcanzar tanto un mejor entendimiento del fenómeno de secado del hule polibutadieno como el determinar experimentalmente propiedades del hule útiles en la descripción

matemática del proceso de secado. Para determinar qué propiedades serían útiles como parámetros del modelo se supuso que el transporte de masa y energía seguía un mecanismo difusivo, por lo que se determinarán tanto coeficientes de difusividad y de conductividad térmica, así como el calor específico del hule.

Adicionalmente, debido a lo relativamente lento del proceso de secado se podría suponer que se alcanza el equilibrio entre las concentraciones de humedad de la superficie externa del hule y la del aire; consecuentemente, se determinó también la actividad de agua. Finalmente, también se consideró a la densidad del hule y su funcionalidad en el contenido de humedad, como un parámetro a determinar.

Se hace notar que durante la redacción de este documento se hace un uso muy frecuente de la palabra "partícula", refiriéndose no precisamente a una componente atómica, sino más bien, es aplicada a un aglomerado de polibutadieno húmedo de aproximadamente 1 a 2 cm de diámetro.

Una vez descrito lo anterior y con la finalidad de encontrar las condiciones y proceso óptimos para obtener un producto de buena calidad, útil en la industria manufacturera, surge la necesidad de estudiar el mecanismo de secado del polibutadieno. Anteriormente, se hicieron estudios sobre la técnica alternativa de secado por fluidización<sup>[3]</sup>.

Al tratar de describir un mecanismo de secado para el polibutadieno, sea cual sea el tipo de proceso, se establecen ecuaciones de transporte de masa, calor y posiblemente transporte de movimiento. Cada una de estas ecuaciones incluye dentro de sus términos, parámetros característicos del material en estudio y del proceso que se desee estudiar.

Estos parámetros característicos son las propiedades físicas del material en estudio y las correspondientes al medio en el cual se lleva a cabo el proceso.

El presente trabajo es elaborado con la finalidad de determinar las propiedades físicas básicas del polibutadieno. Así mismo, se hace un estudio de la apariencia física del material en su estado hidratado y deshidratado.

La diferencia entre el estado seco y húmedo juega un papel importante para diferenciar el valor de la propiedad física y termodinámica del polibutadieno en ambos estados, así como constituye un punto importante para las condiciones de frontera en algunos cálculos. Por último, es esta diferencia la que da la pauta para medir la velocidad de desplazamiento de un frente móvil.

La determinación de propiedades físicas básicas, tales como el Calor Específico, Conductividad Térmica, Densidad, Actividad de Agua, y Coeficiente de Difusividad, es realizada de acuerdo a observaciones hechas del cambio físico que sufre el material durante el proceso de secado.

El cambio físico arriba mencionado de manera breve, se refiere a lo siguiente: durante el proceso de secado de partículas semiesféricas, se observa la presencia de un frente móvil, el cual divide claramente la parte seca de la húmeda y avanza hacia el centro de las mismas. Esto hace tomar las consideraciones pertinentes sobre el valor de las propiedades físicas en la parte externa e interna de la partícula, así como las condiciones de frontera para el transporte de humedad.

Tratando de dar una resumida introducción de lo realizado en este estudio, se considera oportuno en esta sección describir la forma en que se encuentra estructurado el presente trabajo.

El capítulo 1 es asignado a la presente introducción.

El capítulo 2 esta asignado para describir al polibutadieno como un polímero, los estudios recientes de investigación sobre secado y a los antecedentes teóricos de cada una de las propiedades determinadas. Cada una de las partes es dividida en secciones.

En la primera sección se incluye teoría encontrada en libros sobre los métodos de obtención del polibutadieno así como de algunas propiedades plásticas del mismo. Entre los métodos citados están la polimerización por radicales libres, la polimerización aniónica y la polimerización heterogénea de monómeros saturados entre otras. Se informa sobre propiedades físicas y plásticas del material tales como radio característico de la molécula, temperatura de transición , comportamiento mecánico, etc.

En la segunda sección se describen de manera breve estudios recientes sobre el secado de diferentes materiales incluyendo hule natural, granos y polibutadieno, entre otros. La forma en que se resumen dichos estudios es enfocando la atención a aquellas partes más aplicables al objetivo de este trabajo.

En la tercera y subsecuentes secciones, se dedica atención a cada una de las propiedades físicas del polibutadieno. Cada sección esta asignada a una propiedad y en ellas se establecen los principios teóricos e hipótesis necesarios para el cálculo de aquellas propiedades que no son directamente medidas; así como el principio bajo el cual fueron medidas aquellas que si lo son.

En la última sección del capítulo 2 se incluye una parte teórica de análisis estadístico, herramienta útil en el análisis de datos, tal como el calor específico.

En el capítulo 3 se describen las técnicas experimentales de cada propiedad. En esta parte se describe y se ilustra a detalle la forma en que fueron medidas en el laboratorio las variables necesarias y los cálculos involucrados para la determinación de las propiedades físicas. Se incluye también una lista del material y equipo utilizado y el arreglo en el laboratorio de éstos.

El capítulo 4 contiene los resultados obtenidos. Cada sección está dedicada a reportar, analizar y discutir los resultados finales de las propiedades físicas del polibutadieno. Se muestran las gráficas con los resultados de la experimentación. Las tablas conteniendo los valores obtenidos durante experimentación y los obtenidos de la aplicación de las ecuaciones correspondientes aparecen en el apéndice A al final del trabajo.

Específicamente, en lo que se refiere a la conductividad térmica del material, se presentan los resultados reproducidos por tres modelos diferentes<sup>[11]</sup>. La característica de estos modelos consiste, básicamente, en que toman en cuenta la contribución del contenido de humedad en el resultado final de la conductividad térmica para el material húmedo, así como, el orden que pueden presentar la fase sólida y acuosa dentro de la estructura del material, respecto al transporte de calor. Estos modelos han sido utilizados con anterioridad en materiales como los vegetales, entre ellos el ajo<sup>[11]</sup>.

En el capítulo 5, se establecen las conclusiones del presente trabajo. Así mismo, se describe cómo pueden ser usados estos resultados en futuros trabajos sobre el polibutadieno, así como una serie de recomendaciones de manejo y uso del mismo durante la experimentación.

Como parte final, se informa que el material proporcionado para la realización de esta investigación proviene de la Empresa Hulera Mexicana NEGROMEX. S.A. de C.V.



---

## ANTECEDENTES TEÓRICOS



# 2.1

---

## DESCRIPCIÓN DEL POLÍMERO POLIBUTADIENO



## 2.1 DESCRIPCIÓN DEL POLÍMERO POLIBUTADIENO

### DESCRIPCIÓN CUALITATIVA DEL COMPORTAMIENTO DE UN ELASTOMERO<sup>[4]</sup>.

Un hule sin vulcanizar consiste de un gran número de moléculas largas con una estructura que permite girar libremente alrededor de un enlace sencillo en la cadena primaria. Cuando una cadena sufre una deformación y es enderezada tiene un decrecimiento en su entropía. Esto resulta en una fuerza retroactiva, o de encogimiento, en las partes finales de la molécula del polímero. La estructura molecular de moléculas de hule flexible le permite, relativamente fácil, adquirir conformaciones fortuitas bajo movimiento térmico. Esta propiedad es el resultado de fuerzas de atracción intermolecular débiles en los elastómeros y distinguibles químicamente de otros polímeros, los cuales son más apropiados para su uso como plásticos o fibras.

Es importante entender que el flujo y la deformación en polímeros de cadenas largas resulta del movimiento local de pequeños segmentos de la cadena del polímero y no de movimientos instantáneos de la molécula entera. El polibutadieno, sin grupos substitutos más grandes que el hidrógeno, tiene mayor elasticidad que el hule natural, en el cual un grupo metilo se encuentra en cada unidad repetitiva de isopreno.

### ELASTICIDAD DEL HULE<sup>[5]</sup>.

Cuando un elastómero es sometido a una deformación, la fuerza retroactiva,  $f$ , ejercida para recobrar su forma, depende del cambio en su energía libre con respecto a la longitud

$$f = \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial U}{\partial L} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (1)$$

El primer término de la derecha, de la ec.1, expresa la porción energética de la fuerza retroactiva,  $f_e$ , y el segundo término, expresa la porción entrópica de la fuerza,  $f_s$ . Así,

$$f = f_e + f_s \quad (2)$$

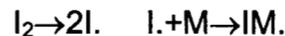
donde  $f_s$  es el 90 % de la tensión, mientras que  $f_e$  es muy cercano a cero.

El valor de  $f/f_e$  para el cis-polibutadieno es 0.10, y para el hule natural este valor es de 0.12.

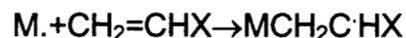
### OBTENCION DE POLIBUTADIENO<sup>[6]</sup>.

El polibutadieno es un polímero obtenido por primera vez en 1911. Uno de los métodos de polimerización por el cual puede ser obtenido es el de Polimerización por Radicales Libres (iones inorgánicos o metales) de monómeros de olefinas. Uno de los mecanismos propuestos es el que sigue:

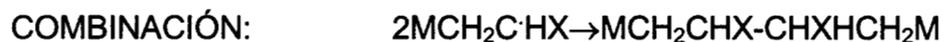
INICIACIÓN:



PROPAGACIÓN:



TERMINACION:



donde I. es el radical libre, M es la molécula del monómero y X puede ser H, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, etc.

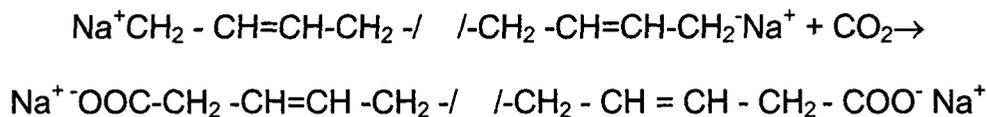
También puede ser obtenido por Polimerización Aniónica, donde se hace uso de metales alcalinos, Na o Li como iniciadores. También se encuentran involucrados los pasos de 1) iniciación y adición, 2) propagación de adiciones sucesivas y 3) terminación.

La polimerización aniónica de 1,3-butadieno iniciada con cualquier metal-litio u organo-litio produce un polímero que contiene una muy baja

proporción de cis 1,4 comparada con el isopreno a las mismas condiciones. Esta reacción no se ve muy afectada por la temperatura.

La polimerización aniónica debe ser llevada a cabo en ausencia de agua, oxígeno, dióxidos de carbono, o cualquier otra impureza que puede reaccionar con el centro activo de polimerización; las reacciones aniónicas son más fáciles de llevar a cabo en un proceso a escala, esto debido a que la razón superficie-volumen es mucho menor en reactores largos.

Polímeros con grupos finales específicos pueden ser preparados introduciendo agentes reactivos particulares. Así, en la reacción aniónica de butadieno con iniciadores bifuncionales, los grupos finales carboxilo son producidos por terminación con bióxido de carbono:



Un tercer método es el de Polimerización Heterogénea de Monómeros Saturados. Esta se realiza en presencia de un catalizador. Para el butadieno se pueden usar los catalizadores, mostrados en la Tabla 2.

**Tabla 2.-** Obtención de Polibutadieno.

Monómero	Catalizador	Producto
Butadieno	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{VCl}_3$	Trans-1,4-polímero
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$	Trans-1,4-polímero Al/Ti=0.5/1
		cis- y trans-1,4-polímero Al/Ti=1/1
		85-95 % cis-1,4-polímero por adición de compuestos yodados
	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiI}_4$	85-95 % cis-1,4-polímero
$\text{R}_2\text{Hg}/\text{TiCl}_4$	Principalmente cis-1,4-polímero	

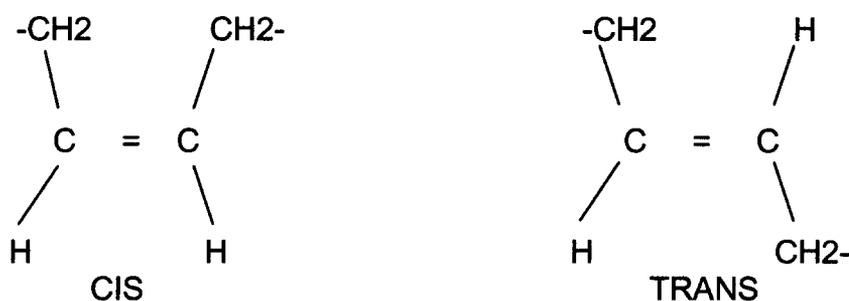
\*R es un alquil o aril. Usualmente contiene arriba de 8 átomos de carbono.

Una última es la reacción de polimerización heterogénea de anillos abiertos y carbonil, donde el polibutadieno es obtenido de la siguiente forma:

Monómero	Enlace abierto	Resultado
Ciclobutano	anillo adyacente al doble enlace	$[-\text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n -$
	doble enlace	Poli(1,4-butadiene)

### PROPIEDAD DE ISOMERIZACIÓN GEOMÉTRICA<sup>[5]</sup>.

Los más importantes ejemplos de éstos son los cis y trans isómeros, el polibutadieno observa esta propiedad:



La isomerización surge, ya que la rotación alrededor de un doble enlace es imposible sin romper la estructura. Las fórmulas cis y trans son, ambas, cristalizables cuando se encuentran en forma pura, pero con diferentes temperatura de fundición. Si existe una mezcla de isómeros cis y trans, la cristalización no ocurre.

### CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL POLIBUTADIENO<sup>[5]</sup>

Radio Característico:  $4.75^1$

Temperatura de Transición:  $T_g=188 \text{ K}$

Comportamiento Mecánico:

<sup>1</sup> radio adimensional definido como  $r^2/l^2x$ , donde x es el número de enlaces, l es la longitud de los enlaces y r la distancia recta de punta a punta de la cadena, la cual tiene una distribución libre.

Una muestra de elastómero basado en polibutadieno, con una densidad de  $0.93 \text{ g/cm}^3$  y con una sección transversal de  $2 \text{ mm}^2$ , fue estirada a romper, con un esfuerzo de siete veces su longitud original (15 cm) y la fuerza siendo de 10 ponds, registra los siguientes parámetros:

- a) El esfuerzo para romperla:  $2.22 \cdot 10^9 \text{ dinas/cm}^2$
- b) El esfuerzo de ingeniería para romperla (basado en la sección transversal final):  $1.78 \cdot 10^9 \text{ dinas/cm}^2$
- c) Trabajo realizado para romper  $2.55 \cdot 10^8 \text{ erg}$
- d) El trabajo teórico realizado para romper los enlaces químicos, considerando que el peso molecular de  $-\text{CH}_2-$  es de 14 g/mol.

Respuesta:  $6.75 \cdot 10^3 \text{ erg/cm}^2$ . Este es el trabajo para romper los enlaces únicamente. Se tiene que adicionar el trabajo del esfuerzo realizado en la parte c) y así obtener el trabajo total para romper.

- e) El esfuerzo teórico para romper:  $66.74 \cdot 10^{11} \text{ dinas/cm}^2$ .



# 2.2

---

**ESTUDIOS SOBRE EL SECADO DE ELASTÓMEROS Y  
OTROS MATERIALES.**



## 2.2 ESTUDIOS SOBRE SECADO.

En esta sección se describen de manera resumida estudios recientes llevados a cabo sobre el secado de diferentes elastómeros y otros materiales. Esta descripción se concentra en aquellas secciones que son aplicables al presente trabajo.

Cassidy y colaboradores<sup>[7]</sup> estudian la permeabilidad del agua a través de elastómeros. El coeficiente de permeabilidad,  $P$ , depende de la solubilidad,  $S$  y de la difusividad,  $D$ , del líquido penetrante, de la siguiente forma:

$$P = DS$$

La cantidad del permeante (en mg) transportado a través de la membrana del polímero se establece como:

$$q = \frac{P(p_1 - p_2)At}{L}$$

donde  $p_1$  y  $p_2$  son las presiones de vapor (en cm de Hg) del agua en el hule húmedo y seco respectivamente;  $A$  es el área (en  $\text{cm}^2$ ) de la membrana expuesta en el permeante,  $L$  es el espesor (en cm) de la membrana,  $t$  es el tiempo (segundos) y la  $P$  es la constante de permeabilidad ( $\text{mg cm/cm}^2 \text{ s cm Hg}$ ).

Además, cuando un material esta inmerso en un líquido, la absorción puede ser descrita como:

$$M_t = \frac{4M_s}{h} \left( \frac{tD}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

donde  $M_t$  es el contenido de humedad en por ciento.

$$M_t = \frac{\text{peso ganado} - \text{peso inicial}}{\text{peso inicial}} 100$$

$M_s$  es la absorción de equilibrio y  $h$  es el espesor de la membrana.

El coeficiente de difusión para materiales homogéneos se establece de la siguiente forma:

$$D = D_x \left[ 1 + \frac{h}{l} + \frac{h}{n} \right]^2$$

donde  $D_x$  es el coeficiente de difusión en la dirección  $x$ ,  $l$  es la longitud de la película,  $n$  el espesor de la película y  $h$  es el espesor de la membrana.

Una prueba para determinar  $D$ , consiste en cortar muestras de elastómero en láminas de 1X1 pulg<sup>2</sup>, las cuales se secan sobre un desecante de sulfato de calcio a peso constante. Las muestras son sumergidas en agua o agua salada, teniendo precaución de que todas las superficies se cubran. A intervalos de tiempo fijos los especímenes son removidos, el exceso de humedad en la superficie se elimina con papel secante y rápidamente se registra su peso.

Los coeficientes de difusión son calculados de la pendiente de las porciones lineales de las curvas  $M_t$  vs  $t^{1/2}$  y  $M_s$  es obtenido cuando las curvas se aproximan a la asíntota de saturación máxima.

Sheng H. Ling<sup>[8]</sup> estudia la desorción de humedad de materiales celulósicos (papel Kraft en este caso) usando un modelo de difusión no isotérmico, el cual es una extensión de la isoterma que simula la absorción de humedad de estos materiales celulósicos.

Para el coeficiente de difusión en el proceso isotérmico propone:

$$D(c) = D_0 \exp(kc)$$

Para el coeficiente de difusión no isotérmico, toma el tipo de Arrhenius para la tendencia en la temperatura:

$$D(c, T) = D_0 \exp(kc) \exp \left[ \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

donde  $D_0$  y  $k$  son constantes,  $c$  es el contenido de humedad,  $T$  es la temperatura,  $T_0$  es igual a 298 K,  $E_a$  es la energía de activación y  $R$  es la constante de los gases ideales.

La concentración de humedad en la superficie del material se establece como:

$$c_e = (8.086 * 10^7) p^{0.6722} \exp \left( \frac{4212}{T} \right)$$

$$p = 6.36 * 10^8 \exp \left( - \frac{5090}{T} \right) \left( \frac{\%HR}{100} \right)$$

donde HR es la humedad relativa.

Auria y colaboradores<sup>[9]</sup> estudian el secado, estructura interna y transferencia de agua en láminas de hule natural. A través de la técnica de criofractura encuentran que el hule natural en su estado hidratado esta hecho de un aglomerado de glóbulos, los cuales retienen su forma original y tamaño.

Detectan, por medio de la medición de la densidad de masa aparente, ecuación de abajo, que la densidad real de la fase sólida,  $\rho_s^*$ , es independiente del contenido de humedad e igual a la densidad aparente,  $\rho_s$ , para contenidos de humedad nulos. El valor encontrado es 0.893 g/cm<sup>3</sup>. Su modelo bifásico es satisfactorio para sus datos experimentales.

$$\rho_s = \frac{\rho_s^* \rho_e^*}{(\rho_e^* + \rho_s^* W)}$$

donde  $\rho_e^*$  es la densidad real del agua ( $0.99 \text{ gr/cm}^3$ ).  $\rho_s^*$  es la densidad real de hule natural,  $\rho_s$  es la densidad aparente del hule natural y  $w$  es el contenido de humedad.

Proponen un modelo para el transporte isotérmico de agua durante la fase difusiva. Supone la fase líquida como agua pura y que la temperatura en la hoja es constante en el tiempo.

Durante la experimentación utilizan una cámara con temperatura y humedad reguladas y utilizan muestras de 25 mm de diámetro, que son pesadas continuamente.

Almubarak y colaboradores<sup>[10]</sup> realizan estudios de las características de un frente de evaporación en retroceso de un proceso de secado convectivo.

Relacionan perfiles de temperatura versus contenido de humedad, para identificar claramente la posición del frente de evaporación en retroceso. La variación de la velocidad de retroceso estimada del frente, correlaciona con la variación en la velocidad de secado.

Indican que la migración interna de humedad puede ser explicada en términos de la creación de un frente de evaporación en retroceso, el cual divide al sistema en una zona seca y otra húmeda.

Los perfiles de distribución de temperatura muestran un periodo de secado constante, otro con una caída en la velocidad de secado y el último con una segunda caída de esa velocidad.

El experimento consiste en un proceso de secado convectivo por lotes.

El gradiente de temperatura muestra que la temperatura de la superficie es equivalente a la temperatura de bulbo húmedo del aire. Estos perfiles también muestran que cuando la superficie esta seca, la capa subsuperficial permanece a una temperatura constante, a la cual ocurre la evaporación y entonces rápidamente, alcanza a formar otra capa seca. Determinan que es posible predecir la velocidad del frente de evaporación en retroceso de la curva de razón de rapidez de secado.

Madamba y colaboradores<sup>[11]</sup> proponen modelos para el calor específico y la Conductividad térmica del ajo. Encontraron que el contenido de humedad tiene un efecto altamente significativo en ambas propiedades.

Aún cuando no tiene relación con los polímeros el material investigado por Madamba y cols., las correlaciones propopuestas por ellos reportan resultados aceptables para el polibutadieno que se estudia en este trabajo.

El modelo para el  $C_p$  es empírico y lineal:

$$C_p = \alpha + \beta M$$

donde  $M$  es el contenido de humedad.

Consideran que las características estructurales del ajo, tales como el número y tamaño de huecos, heterogeneidad, impurezas, contacto entre partículas y orientación de la fibra afectan la conductividad. Prueban tres modelos empíricos para determinar la conductividad del ajo tomando en cuenta el contenido de humedad del mismo.

El modelo paralelo, considera que las fases son térmicamente paralelas al flujo de calor:

$$k = (1 - \varepsilon_x)k_s + \varepsilon_x k_w$$

donde  $\varepsilon_x$  es la fracción volumétrica de agua,  $k_s$  y  $k_w$  es la conductividad térmicas del ajo seco y la del agua, respectivamente.

Para el modelo perpendicular, se considera que las fases son perpendiculares al flujo de calor:

$$\frac{1}{k} = \frac{(1 - \varepsilon_x)}{k_s} + \frac{\varepsilon_x}{k_w}$$

Por último, proponen un modelo aleatorio, en donde consideran que las fases se encuentran aleatoriamente distribuidas:

$$k = k_s^{(1-\varepsilon_x)} k_w^{\varepsilon_x}$$

Naon y colaboradores<sup>[12]</sup> modelan el secado convectivo de materiales granulares y lo aplican al hule natural. Su experimentación consiste en poner granos de 1cm de diámetro en capas de espesores variados sometidos a una corriente de aire caliente. Dentro de sus balances de masa toman en cuenta la porosidad intergranular e intragranular.

Establecen las siguientes relaciones para la densidad aparente del material granular,  $\rho_c$ , y la densidad de los gránulos de polibutadieno,  $\rho_{\text{gránulos}}$ :

$$\rho_c = \frac{\rho_e^* \rho_c^* (1 - \varepsilon)(1 - \eta_g)}{(\rho_e^* + w \rho_c^*)}$$

$$\rho_{\text{gránulos}} = (1 - \varepsilon) \left[ \frac{\rho_e^* \rho_c^* (1 + w)}{\rho_e^* + w \rho_c^*} \right]$$

donde  $\rho_e^*$  es la densidad real del agua,  $\rho_c^*$  es la densidad real del material granular,  $\varepsilon$  es la porosidad intergranular,  $\eta_g$  es la porosidad intragranular y  $w$  es el contenido de humedad en base seca.

El modelo matemático propuesto muestra la evolución del contenido de agua del material en el tiempo y espacio, temperatura de los granos y del aire, humedad relativa del aire intergranular, entre otras cosas.

Ruiz y colaboradores<sup>[3]</sup> trabajan sobre el secado convectivo de discos de migajón de polibutadieno. Se cortan placas de 7 cm de diámetro y 4 mm de espesor y se exponen a una corriente de aire en posición paralela al flujo de éste. Registran la pérdida de peso en el tiempo y se mide la actividad de agua en la partícula. Proponen sus modelos de difusión teniendo en cuenta la apariencia física del polibutadieno durante su estado hidratado y deshidratado. Determinan experimentalmente la Difusividad efectiva y sus resultados son comparados con tres diferentes modelos: el primero, el método de las pendientes; el segundo, la consideración de una zona seca y otra húmeda dentro del material y en donde se establece un contenido de humedad en equilibrio y un contenido de humedad inicial; y el tercero que considera la evaporación de agua como medio dominante. Encuentran al primer modelo inadecuado debido a la presencia de una costra externa de material seco en las muestras.

El segundo modelo, que considera la difusión de agua, reporta valores del coeficiente de difusividad de un orden de magnitud menor que el tercer modelo. El perfil de humedad predicho por este modelo, parece ser cualitativamente diferente al perfil plano observado experimentalmente. La evaporación de agua en el frente fue considerada en el tercer modelo, el perfil plano reportado por este modelo concuerda con el observado en la placa de hule, esto es, con la presencia bien definida entre la parte seca y la parte húmeda. De este modelo es obtenido el coeficiente de difusión efectivo (aproximadamente de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).



# 2.3

---

**ACTIVIDAD DE AGUA  
PRINCIPIOS**



## 2.3 ACTIVIDAD DE AGUA

### CRITERIO DE EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS DE COMPONENTES MÚLTIPLES <sup>[13]</sup>.

El criterio de equilibrio puede ser descrito en función de la energía libre de Gibbs, del potencial químico o de la fugacidad de un componente(s) de la mezcla.

De acuerdo a como trabaja el equipo usado, se tiene que las moles, la presión y la temperatura, dentro de la cámara, son constantes.

A fin de deducir las condiciones para el equilibrio de fases en un sistema cerrado a T y P constantes (y, por supuesto, uniforme), se parte del criterio de equilibrio de que G debe ser mínimo. Y por lo tanto la igualdad de las energías libres de Gibbs es condición necesaria para la existencia de equilibrio de fases.

### POTENCIAL QUÍMICO COMO CRITERIO DE EQUILIBRIO. (Sistemas de Composición Variable. Comportamiento Real) <sup>[13]</sup>.

La derivada de la energía total de Gibbs, NG, respecto al número de moles del componente *i* tiene un significado particular, al que se le ha dado su propio símbolo y nombre. De esta manera se define el **Potencial Químico** del componente *i* en la mezcla,

$$\mu_i = \left( \frac{\partial(NG)}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_j} \quad (3)$$

Para un sistema cerrado consistente de dos fases en equilibrio:

$$\sum \mu_i^I dN_i^I + \sum \mu_i^{II} dN_i^{II} = 0$$

Por conservación de la masa, donde la transferencia de masa produce cambios  $dN_i^I$  y  $dN_i^{II}$ ,

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

donde la T y P deben ser iguales en las dos fases.

Una vez que se han establecido los criterios de equilibrio se pasa a la siguiente teoría, por supuesto, dentro de equilibrio de sistemas multicomponentes.

Para describir un fluido real se necesita de una nueva propiedad que tiene dimensiones de presión,  $f$ ,

$$dG = RTdLn f \quad (5)$$

y únicamente para un componente  $i$  en la mezcla

$$d\mu_i = dG_i = RTdLn \hat{f}_i \quad (6)$$

donde  $\hat{f}_i$  con circunflejo es la fugacidad del componente  $i$  en solución. Si se integra a la ec.(6) desde un estado de referencia con temperatura constante:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^\circ = RTdLn \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right) \quad (7)$$

La relación  $\hat{f}_i/f_i^\circ$  recibe el nombre de **Actividad** del componente  $i$  en

$$\hat{a}_i = \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right) \quad (8)$$

solución, esto es:

Para el caso que se tienen en este trabajo, la actividad que se mide esta definida como:

donde  $P_{\text{agua}}$  es la presión parcial del agua y  $P_{\text{agua}}^\circ$  es la presión de vapor de agua pura a la temperatura y presión a las que se registra la actividad del agua.

$$a_{\text{agua}} = \frac{P_{\text{agua}}}{P_{\text{agua}}^\circ} \quad (9)$$

# 2.4

---

## CALOR ESPECÍFICO PRINCIPIOS



## 2.4 CALOR ESPECÍFICO

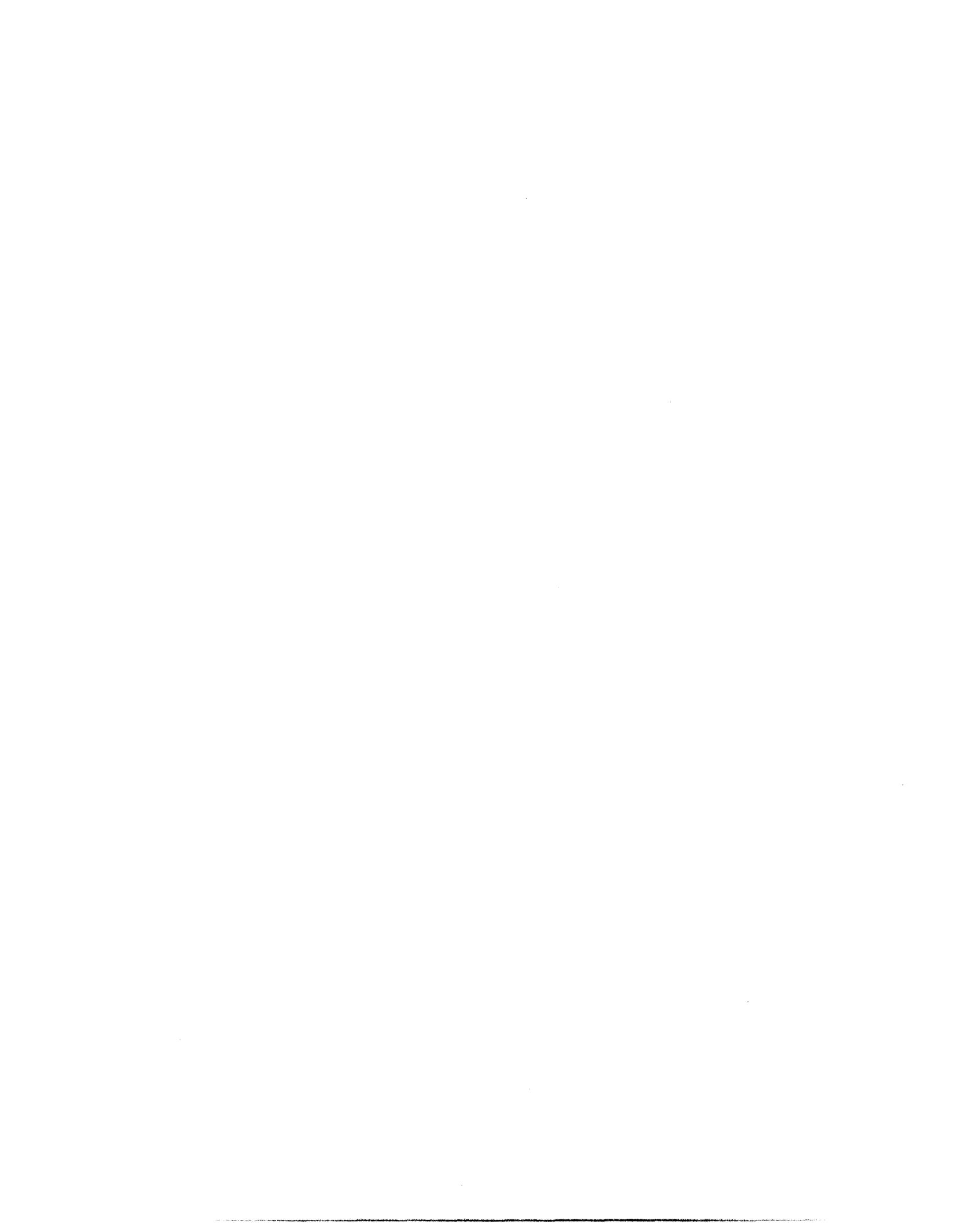
Como se ha visto siempre, el calor se estudia en relación con su efecto sobre el objeto desde el cual o hacia el cual es transferido. Cuanto menor es el cambio en la temperatura de un cuerpo, asociado a la transferencia de una cantidad de calor determinada, mayor es su capacidad<sup>[13]</sup>.

El calor específico<sup>[14]</sup> se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una unidad de masa (una mol por ejemplo), una unidad de temperatura (un grado Kelvin por ejemplo). Tiene unidades de energía por unidad de masa y por unidad de temperatura.

En general, para sólidos, la capacidad calorífica sigue la siguiente relación<sup>[14]</sup>:

$$C_p^{\circ} = a + bT + cT^2 \quad (10)$$

El superíndice <sup>°</sup> indica que es a presión cero. Los valores de a, b y c se encuentran tabulados en la literatura<sup>[14]</sup> para diferentes materiales.



# 2.5

---

## CONDUCTIVIDAD TÉRMICA PRINCIPIOS



## 2.5 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

### CONDUCCIÓN

En este capítulo se informa sobre la función de la conductividad térmica,  $k$ , dentro de la transferencia de calor en sólidos.

### CONDUCTIVIDAD CALORÍFICA<sup>[17]</sup>.

La conductividad térmica o calorífica es una propiedad presente en la mayor parte de los problemas de transferencia de calor. La Ley de Fourier de la conducción de calor define esta propiedad.

$$q = -k \nabla T \quad (11)$$

La  $k$  es una propiedad de los medios conductores y está principalmente en función de la temperatura. Sin embargo, cuando el rango de temperatura es limitado, este cambio en  $k$  puede ser despreciable. Una cercana aproximación al actual estado puede ser obtenido haciendo  $k$  una función lineal de la temperatura<sup>[18]</sup>,  $T$ .

$$k = K_o(1 + \beta T) \quad (12)$$

donde  $\beta$  es pequeño y, de hecho, negativo para muchos materiales.

### CALENTAMIENTO DE UN CUERPO EN ESTADO TRANSITORIO CON RESISTENCIA FINITA TANTO EN LA SUPERFICIE COMO INTERNA<sup>[19]</sup>.

Ya que no se tiene generación interna de calor dentro del cubo de un sólido, la historia de su temperatura debe satisfacer la ec. de la Ley de Fourier, que puede ser expresada como sigue, cuando corresponde a un flujo unidimensional de calor:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (13)$$

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS - IIVIC  
 LABORATORIO DE MATERIALES - LUMAT

El resolver esta ecuación necesita de condiciones frontera e inicial. Ya que se trata de un cubo se cumple, también, una condición de simetría.

Al inicio de la prueba el cubo tiene una temperatura uniforme y súbitamente es sumergido en un fluido con temperatura uniforme diferente, de manera que sus superficies quedan expuestas simultáneamente al fluido de temperatura  $T_{\infty}$ .

$$T = T_0 \quad \text{en} \quad t = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad \text{en la línea central del cuerpo}$$

$$-\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{h}{k}(T - T_{\infty}) \quad \text{en la superficie}$$

Resolviendo por separación de variables para una placa plana infinita de grosor  $2x_1$ <sup>[19]</sup>, se tiene

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = 2 \sum \frac{\text{sen } \delta_n \cos\left(\frac{\delta_n y}{x_1}\right)}{\delta_n + \text{sen } \delta_n \cos \delta_n} e^{(-\delta_n^2 Fo)} \quad (14)$$

Donde  $\delta_n$  se define como:

$$\delta_n \tan \delta_n = \frac{hx_1}{k}$$

y además

$$Fo = \frac{\alpha t}{x_1^2} \quad \text{y} \quad \alpha = \frac{k}{\rho C_p}$$

Este análisis es para un caso unidimensional pero, como se mostrará a continuación, es de utilidad en la descripción del caso tridimensional.

**SISTEMAS TRANSITORIOS BI Y TRIDIMENSIONALES<sup>[20]</sup>.**

Con mucha frecuencia, la solución del problema bi o tridimensional, se obtiene por medio de un producto de soluciones de casos unidimensionales.

En el caso del cubo se tendría la solución de una placa plana tres veces

$$\frac{T(X_1, X_2, X_3, T) - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = P(X_1, T)P(X_2, T)P(X_3, T) \quad (15)$$

La temperatura registrada en la parte experimental esta en el centro del cubo, por lo que

$$X_1 = X_2 = X_3 = 0$$

entonces la ec. (15) se resume a

$$\left[ \frac{T(0, t) - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \right]_{\text{cubo}} = [P(0, T)]^3 \quad (16)$$

Por lo que el valor adimensional de temperatura, medido en la experimentación para un cubo, para una placa plana debe ser:

$$\left( \left[ \frac{T(0, t) - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \right]_{\text{cubo}} \right)^{1/3} = P(0, T)_{\text{placa}} \quad (17)$$

que será el valor correspondiente de temperatura adimensional de la ec. (14).



# 2.6

---

**COEFICIENTE CONVECTICO DE TRANSFERENCIA  
DE CALOR  
PRINCIPIOS**



## 2.6 COEFICIENTE CONVECTIVO DE TRANSFERENCIA DE CALOR

### CONVECCIÓN<sup>[19]</sup>

Convección es el mecanismo mediante el cual se transfiere calor entre una superficie sólida y un fluido en movimiento adyacente a ella. Esta transferencia se ve afectada por la velocidad del fluido, por el patrón de flujo y la diferencia de temperaturas entre el fluido y la superficie del sólido.

Cuando se da un proceso por convección<sup>[23]</sup>, existe una diferencia de temperatura entre la superficie del sólido y la temperatura promedio del fluido. Puesto que la distancia de la superficie del sólido hasta la región del fluido a temperatura promedio es indefinida, la resistencia no se puede computar usando  $R=L/kA$ , con  $k$  para la conductividad del fluido,  $R$  la resistencia a la transferencia,  $L$  distancia y  $A$  el área de transferencia. En su lugar se determina experimentalmente dicha resistencia. Para la convección  $L$  sería la longitud de una capa de fluido ficticia de conducción; como esta longitud no es de mucha utilidad o interés en este caso, es preferible trabajar directamente con el recíproco de la resistencia unitaria, definida como  $h$ , que tiene un origen experimental.

### SISTEMAS CON RESISTENCIA INTERNA DESPRECIABLE<sup>[19]</sup>.

En este tipo de sistemas, la resistencia convectiva en la frontera del sistema es muy grande, comparada con la resistencia interna debida a la conducción. La parte principal de la variación de temperatura espacial ocurre fuera de la frontera convectiva del sistema, con tan sólo una pequeña variación en la temperatura interna.

Haciendo un balance de calor en el sistema, el calor que se pierde por convección es igual al cambio de energía interna.

$$hA(T - T_{\infty}) = -\rho C_p V \frac{dT}{dt} \quad (18)$$

y suponiendo que todas las propiedades térmicas del sólido son constantes en el intervalo que se está manejando, la ec. (18) tiene solución

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = e^{\left(-\frac{hA}{\rho C_p V} t\right)} \quad \text{si } Bi < 0.1 \quad (19)$$

donde se aplicó la condición inicial  $T=T_0$  en  $t=0$ . El número de Biot, definido como

$$B_i = \frac{\text{resistencia interna}}{\text{resistencia externa}} = \frac{hX_1}{k} \quad (20)$$

La ec. (20) establece un límite de validez de la ec (19).

Teniendo la temperatura en el centro del sólido como función del tiempo y todas las propiedades físicas del mismo, se aplican logaritmos a ambos lados de la ec (19), quedando una relación lineal entre la temperatura adimensional y el tiempo. La pendiente contiene al coeficiente convectivo.

$$\ln\left(\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}}\right) = -\frac{hA}{\rho C_p V} t \quad \text{si } Bi < 0.1 \quad (21)$$

donde  $V/A$  es la longitud característica  $X_1$ .

# 2.7

---

**COEFICIENTE DE DIFUSIÓN  
PRINCIPIOS**



## 2.7 DIFUSIVIDAD<sup>[19]</sup>

La relación básica correspondiente a la difusión molecular define el flujo molar relativo a la velocidad media molar,  $j_A$ . La primera ley de Fick define la componente A de la difusión en un sistema isotérmico e isobárico como:

$$J_{A,Z} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (22)$$

o como:

$$j_{A,Z} = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dz} \quad (23)$$

Al flujo molar que resulta cuando la componente molar A circula con el flujo global, este término del flujo se llama "contribución al movimiento global".

$$Y_A (N_A + N_B) = C_A V \quad (24)$$

Los fluxes  $J_A$  y  $j_A$  se utilizan para describir la transferencia de masa en celdas de difusión empleadas para medir el coeficiente de difusión.

### COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.

Las dimensiones del coeficiente de difusión son  $L^2/t$ . En ausencia de datos experimentales sobre el coeficiente de difusión de líquidos y gases a través de sólidos, se han obtenido expresiones semiteóricas que aportan aproximaciones cuya validez es tan buena como la de los valores experimentales debido a las dificultades que existen para la medición de estos últimos. Así mismo, la magnitud del coeficiente de difusión depende de las variables que influyan en la fase de difusión, tales como la temperatura, la presión y la tortuosidad.



# 2.8

---

**ANÁLISIS ESTADÍSTICO  
PRINCIPIOS**



## 2.8 ANÁLISIS ESTADÍSTICO<sup>[16]</sup>.

El objetivo del análisis estadístico puede ser probar una tesis, desarrollar una relación apropiada entre variables, o quizá tomar una determinada decisión. En la vida real muchas de las medidas experimentales suelen variar de un experimento a otro. En algunos casos hay insuficiente información acerca de las variables o una falta de técnica para reunir la información requerida. Y, al final del proceso, la incertidumbre existe ya que el modelo no representa adecuadamente el proceso físico.

Existen dos razones principales de porqué un experimentador hace mediciones repetidas. Una es que el promedio de los resultados individuales es más representativo que cualquier resultado simple. La otra es que la dispersión de los datos puede ser evaluada.

### **VENTAJAS DE UN MODELO.**

EL trabajar con un modelo matemático más que con los datos experimentales, nos proporciona varias ventajas:

- 1) La ecuación en el modelo puede ser establecida y manipulada matemáticamente.
- 2) El modelo concentra la atención en características relevantes del proceso.
- 3) El modelo puede ser usado para inferir lo que pasa en un dominio en el cual no hay información experimental.

Lo que se pretende analizar aquí es:

- 1) La tendencia central de las observaciones de una variable dada.

2) La dispersión de las observaciones alrededor de un valor central.

3) La incertidumbre en estos estimados.

**MEDIA.-** La media de la población es una medida de la tendencia central de una variable aleatoria. Normalmente es la variable determinística usada en el modelo del proceso cuando el error es ignorado. Esta dada por la ecuación:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i n_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{si } n_i = 1 \quad (25)$$

**VARIANZA.-** La varianza es un parámetro que puede ser usado para caracterizar la dispersión o esparcimiento alrededor de la media.

$$S_x^2 = \sigma_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{X})^2 n_i \quad (26)$$

La desviación estándar es:

$$\sqrt{S_x^2}$$

**COEFICIENTE DE CORRELACIÓN.-** Es una medida de la asociación lineal entre dos variables. Sin embargo, hay que observar ciertas precauciones. Es esencial tener en mente que una correlación significativa no prueba que una relación "casual" exista entre las variables.

**DISTRIBUCIÓN t DE STUDENT.-** La distribución de t, o student, es empleada para muestras pequeñas y, entre otras cosas, en el establecimiento de los límites de confianza para la media. Se define como:

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_x}{S_x} \quad (27)$$

**DISTRIBUCIÓN F.-** Llamada también de razón de varianzas. Fue desarrollada por R. A. Fisher para el análisis de varianza y en la construcción del modelo. El valor de F se encuentra tabulado en función del parámetro  $\alpha$  y de los grados de libertad de las varianzas:

225979

$$F(v_1, v_2) = \frac{S_1^2 / v_1}{S_2^2 / v_2} \quad \text{con } v_1 = n_1 - 1 \quad \text{y} \quad v_2 = n_2 - 1 \quad (28)$$

**PRUEBA DE HIPÓTESIS.-** Cuando existe cierta dispersión entre los puntos experimentales y el ajuste propuesto, se somete el problema a una prueba de hipótesis para la varianza; la cual nos dice que si el cociente del error de ajuste con el error experimental es mayor que el valor F,

$$\frac{S_r^2}{S_e^2} > F_{1-\alpha} \quad (29)$$

La hipótesis de que el modelo lineal es adecuado es desechada. Si la razón es menor que el valor de F, la hipótesis de que el modelo lineal es adecuado es aceptada (es un modelo razonable pero no necesariamente el correcto). La varianza para el error de ajuste es:

$$S_r^2 = \frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^n p_i (\bar{Y}_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (30)$$

Y para el error experimental es definido como:

$$S_e^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{p_i} (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n p_i - n} \quad (31)$$

**PROPAGACIÓN DEL ERROR.-** Cuando hemos obtenido datos experimentales,  $X$ , es posible calcular la media y varianza de una variable la cual no puede ser directamente medida.

La media de una población de una función lineal de variables aleatorias es igual a la misma combinación lineal de las unidades medidas respectivas. Así, si  $Y = aX + b$ ,

$$E\{Y\} = aE\{X\} + b \quad (32)$$

y la varianza de la población es:

$$\text{Var}\{Y\} = a^2 \text{Var}\{X\} \quad (33)$$

o, es más comúnmente encontrada como:

$$\left(\frac{\sigma_y}{Y^o}\right)^2 = a_1^2 \left(\frac{\sigma_{x_1}}{X_1^o}\right)^2 + \dots + a_n^2 \left(\frac{\sigma_{x_n}}{X_n^o}\right)^2 \quad (34)$$

**INTERVALO DE ESTIMACIÓN.-** El intervalo de confianza es calculado de las observaciones de la muestra; este intervalo contiene una determinada cantidad de puntos experimentales dentro de sus límites. Para una varianza le corresponden 55%, para dos (2) veces la varianza 75%, y para tres veces la varianza el 91 % de los datos experimentales, aproximadamente. Se define como:

$$\hat{Y} - t_{1-\frac{\alpha}{2}} S_{\hat{Y}} \leq \eta < t_{1-\frac{\alpha}{2}} S_{\hat{Y}} + \hat{Y} \quad (35)$$

---

## **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**



### 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### MÉTODOS EXPERIMENTALES.

La parte experimental para la determinación de las propiedades físicas de polibutadieno, así como el estudio de la cinética de secado, se describen en los siguientes párrafos.

#### 3.1 ESTUDIO DE LA APARIENCIA FISICA EXTERNA.

##### PROCEDIMIENTO:

Muestras de polibutadieno seco, húmedo y parcialmente seco son observadas al microscopio y fotografiadas en sus distintas áreas, mostrando la presencia de humedad, burbujas atrapadas, divisiones interpartículas y transparencia. Las fotografías son mostradas en la sección 4.1.

#### 3.2 ACTIVIDAD DE AGUA.

Pasando enseguida a la forma en cómo se llevo a cabo la medición de la actividad de agua, se tiene lo siguiente:

##### PROCEDIMIENTO:

Las pruebas fueron realizadas a tres temperaturas diferentes, 25, 50 y 75°C. La metodología para las tres temperaturas fue, la misma. Se tomó una determinada cantidad de polibutadieno totalmente húmedo para cada muestra (sin poner especial cuidado en que todas las muestras fueran del mismo peso) y se le registra su peso. Para realizar la prueba se utiliza un medidor de humedad relativa para sólidos y líquidos (Rotronic, nombre comercial con el cual lo llamaremos más adelante). El equipo consiste de una cámara que sella al cerrar y que se encuentra rodeada por una chaqueta que mantiene la temperatura constante con la ayuda de un baño María. La muestra se introduce dentro de la cámara del Rotronic, ver fig. 3-

1. Este se encuentra previamente estabilizado a la temperatura de interés con la ayuda del baño María. El medidor de humedad cuenta con un dispositivo (panel) que despliega los valores de humedad relativa en forma ascendente, partiendo de cero, y temperatura que registra en todo momento. Cuando la muestra ha llegado a un estado 'de equilibrio' (no se sabe hasta este punto es de equilibrio o pseudoequilibrio), enciende una luz verde y se apaga una roja, los indicadores propios del panel lo señalan, en este momento se pueden registrar las mediciones. El tiempo en que tarda en estabilizar el equipo es de aproximadamente 1.5 a 2.0 horas para humedad relativa del aire en la cámara del Rotronic por arriba de 90 %. Para las muestras de menor humedad el tiempo varía de 3 a 4 horas.

Una vez que el Rotronic se ha estabilizado se extrae la muestra, colocando el desecante en la cámara, con la finalidad de absorber toda posible humedad que haya escapado de la muestra y permanezca ahí, y se pesa inmediatamente. Acto seguido, la misma muestra se seca parcialmente en una termobalanza, estufa o al medio ambiente (en el caso en que la siguiente prueba se realice al siguiente día). Una vez que el Rotronic se ha estabilizado, a la temperatura deseada y humedad cero con el desecante en su interior, la muestra se pesa, el desecante se extrae y nuevamente se introduce en la cámara. Esta operación vuelve a repetirse con la misma muestra hasta que el medidor de humedad no registra dato alguno, lo cual, cabe aclarar, no implica que la muestra este totalmente seca.

### **COMPROBACIÓN DEL ESTADO DE PSEUDOEQUILIBRIO.**

Se ha pensado que, debido a que el proceso de salida del agua desde la parte interna de la partícula cuando ésta se encuentra parcialmente seca es sumamente lento, lo que se mide es un valor pseudoequilibrio y no un equilibrio propiamente.

**PROCEDIMIENTO**

Para comprobar esto se llevan a cabo pruebas en donde se introducen partículas de polibutadieno parcialmente secas, y se dejan por tiempos largos, de 3 a 4 días, dentro de la cámara del Rotronic. La temperatura se mantiene constante y se registran mediciones de humedad relativa y temperatura, pero no de peso, en intervalos de tiempo que van de 4 a 6 horas aproximadamente. Se espera que, durante estos intervalos, el valor de humedad relativa varíe de manera ascendente.

**NATURALEZA DEL AGUA EN EL NÚCLEO.**

Una prueba adicional es hecha con este equipo. Se desea investigar si el agua contenida dentro de un núcleo de hule parcialmente seco es agua libre, esto es, permanece dentro en la misma forma que cuando está totalmente húmeda la partícula.

**PROCEDIMIENTO**

Para esto se introduce una muestra totalmente húmeda y se registra su actividad; la muestra se seca parcialmente y nuevamente es medida su actividad. Una vez hecho esto, las partículas de la muestra son divididas a la mitad y colocadas nuevamente en el interior de la cámara. Se obtiene, de nueva cuenta, el valor de humedad relativa y temperatura. Este procedimiento se repite con diferentes porciones de hule hasta que se encuentran casi secas.

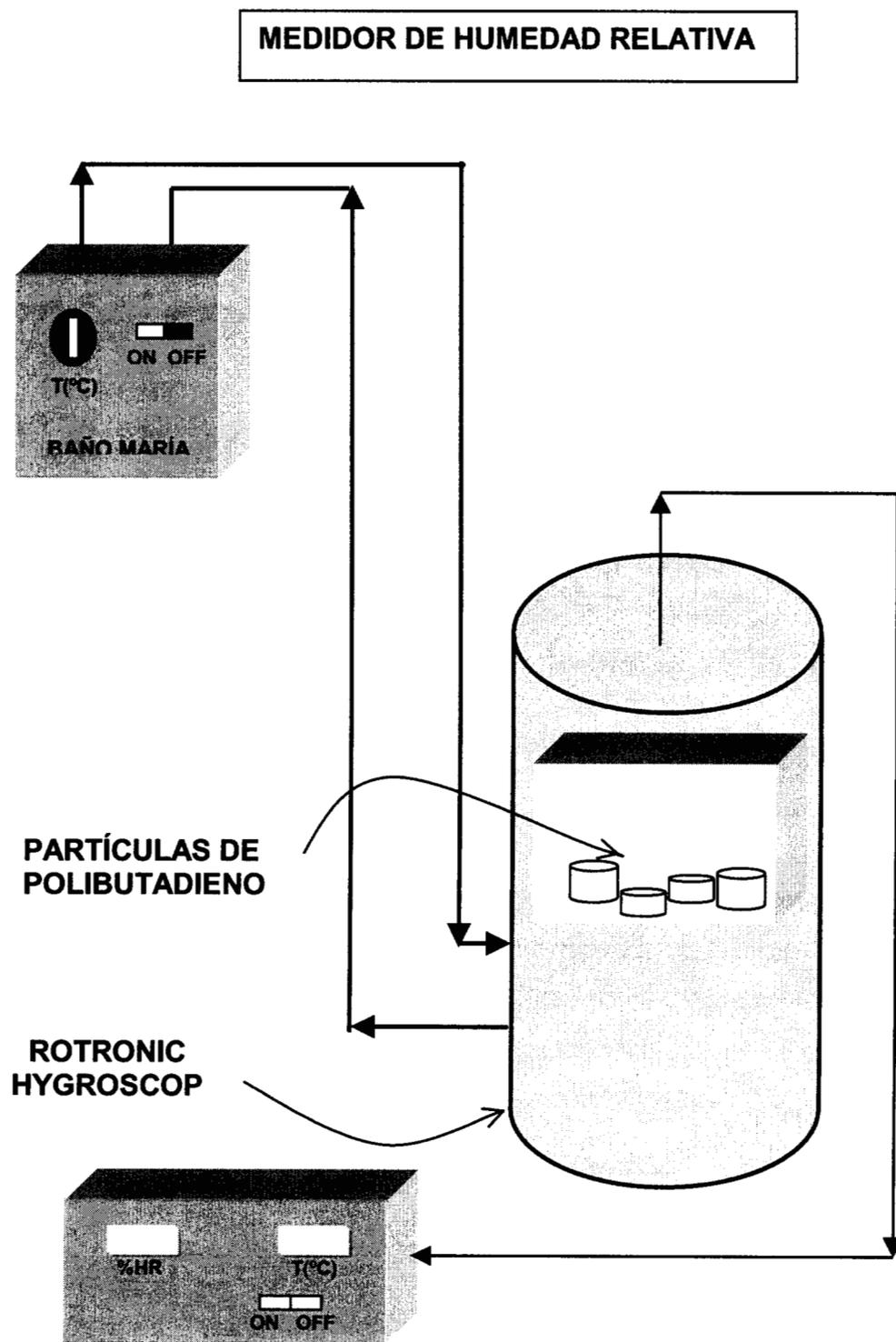


Fig. 3-1.- Equipo y configuración del experimento durante la determinación de la Humedad Relativa o Actividad de Agua del medio con partículas de polibutadieno.

### 3.3 DENSIDAD.

#### PROCEDIMIENTO.

El procedimiento experimental para calcular la densidad es por desplazamiento de volumen. Se pesan muestras secas y húmedas por separado y se sumergen en una bureta con un nivel de agua abajo de su capacidad total. Se agrega un volumen de agua, con otra bureta, suficiente para cubrir las muestras de la primera. La diferencia de volumen es el desplazado por las muestras. El desplazamiento de líquido y el peso de la muestra son relacionados a través de la ecuación siguiente,

$$\rho = \frac{\text{masa de la muestra seca}}{\text{volumen desplazado}} = \frac{m}{V}$$

proporcionan el valor de la densidad. El experimento es mostrado en la fig. 3-2. Las cantidades son expresadas en base húmeda.

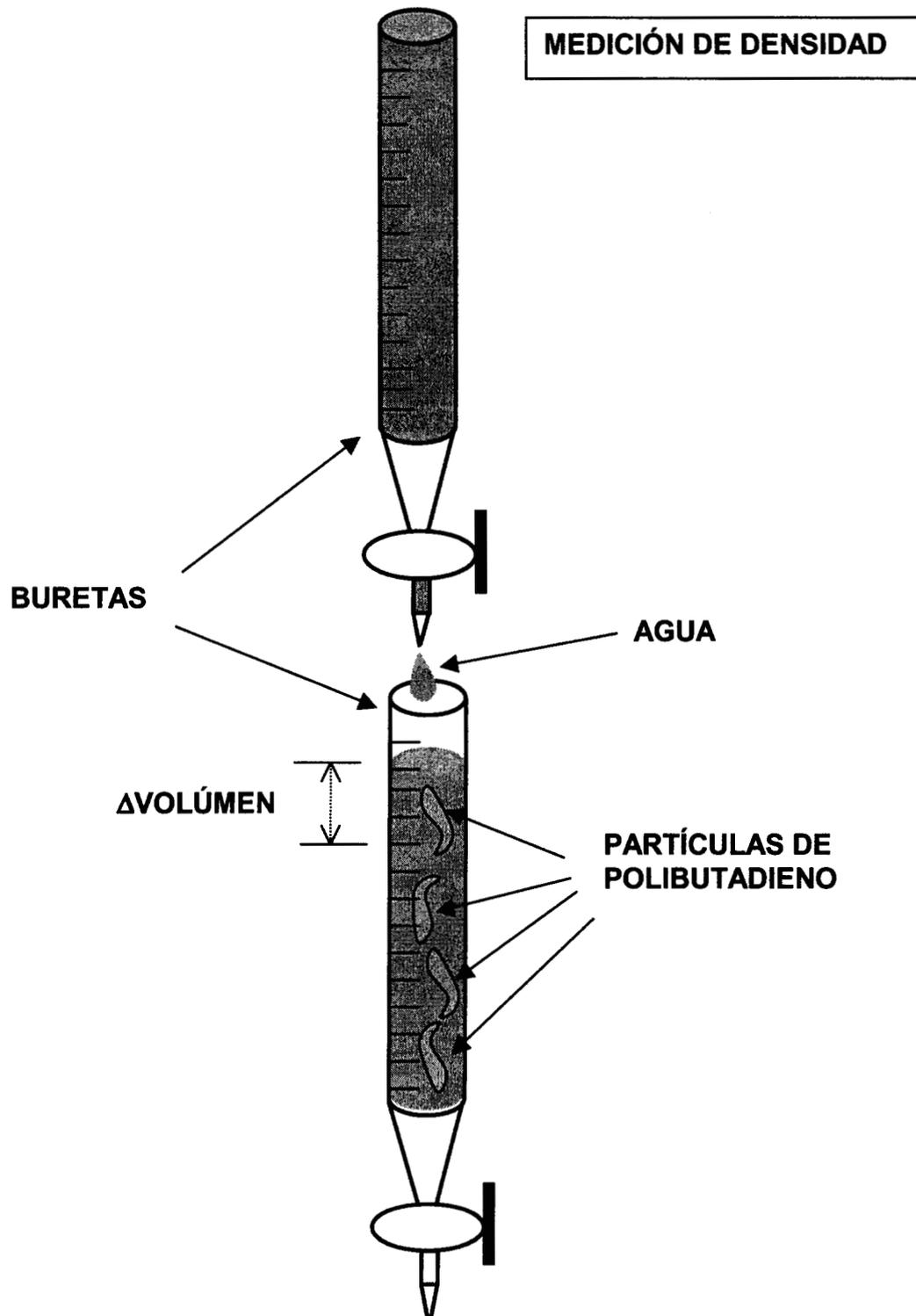


Fig. 3-2.- Equipo y configuración para la determinación de la densidad del polibutadieno.

### 3.4 CALOR ESPECÍFICO.

#### PROCEDIMIENTO:

El procedimiento descrito a continuación es el mismo para el polibutadieno seco como para el húmedo. Se cortan muestras de polibutadieno en forma de pequeños discos, como se muestra en la fig. 3-3, con un peso de **0.0246 g** para la muestra húmeda y **0.0216 g** para la muestra seca. Estas muestras fueron colocadas dentro de la cámara del calorímetro siguiendo el procedimiento descrito en el manual del equipo<sup>[15]</sup>; una a la vez. Cada prueba es realizada en intervalos de 30 °C desde un mínimo de 25 °C y un máximo de 90 °C. El resultado es una gráfica del tipo (B) mostrada en la fig. 3-3. Se hacen tres pruebas repetitivas, tanto para el hule húmedo como para el seco, para cada intervalo de temperatura: de 25 a 50, de 40 a 70, y de 60 a 90 °C. El equipo utilizado para esta prueba es un calorímetro modelo DSC-1B (Differential Scanning Calorimeter). El equipo consiste en una cámara inerte (N<sub>2</sub>), una pequeña balanza en su interior, un control de temperatura y otro de velocidad de calentamiento. Cuenta también con un ploter en donde se envía la señal de respuesta del calorímetro. El material a probar es depositado en unos pequeños recipientes de 5 mm de diámetro y su correspondiente tapa.

El equipo es programado para realizar la prueba a una temperatura inicial y a una velocidad de incremento de la misma.

Cabe mencionar que medir el Cp del material húmedo trae consigo el problema de pérdida de peso durante la prueba, lo cual ya no es contemplado por el alcance del equipo y accesorios utilizados, más sin embargo la prueba se lleva a cabo y los resultados son comparados.

**CÁLCULO DEL CALOR ESPECÍFICO.**

El equipo utilizado proporciona una señal durante la medición, dicha señal es la deflexión que sufre la aguja del plotter durante la prueba. Esta deflexión o amplitud es medida en centímetros y comparada con la deflexión ocasionada por un disco de zafiro y una prueba sin material, a las mismas condiciones. La ecuación proporcionada por el manual del Calorímetro<sup>[15]</sup> es la siguiente:

$$\frac{\text{Amplitud}_{(\text{muestra})}}{\text{Amplitud}_{(\text{zafiro})}} \times \frac{\text{peso}_{(\text{zafiro})}}{\text{peso}_{(\text{muestra})}} \times \text{Cp}_{(\text{zafiro})}$$

El calor específico del zafiro es proporcionado en el manual del equipo. De esta forma, comparando la respuesta para el zafiro con la del polibutadieno, es determinado el Cp.

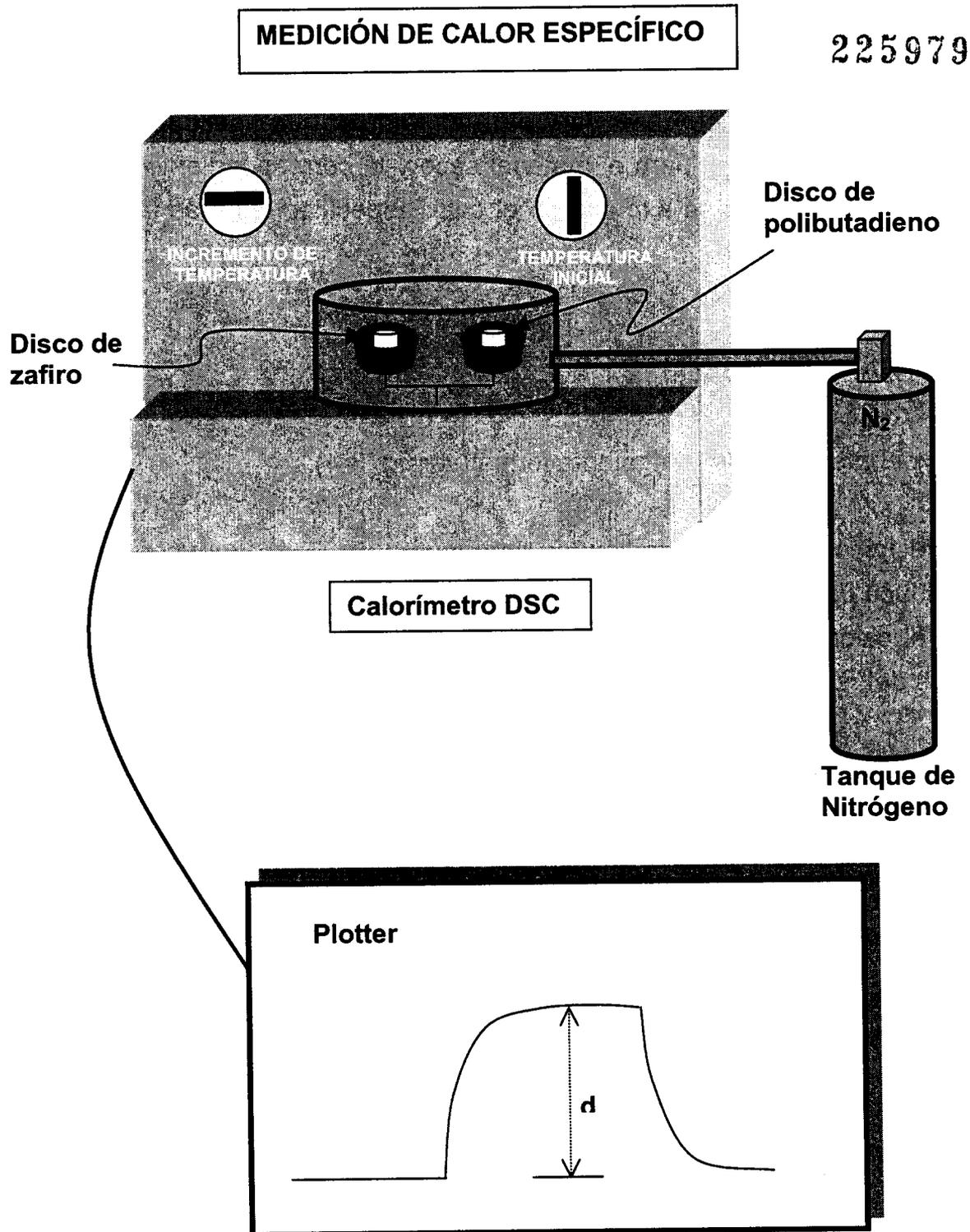


Fig. 3-3.- Equipo utilizado para determinar el calor específico del polibutadieno, tanto húmedo como seco.

### 3.5 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

Las pruebas realizadas en esta parte se realizan utilizando como fluido de transferencia una fase gaseosa y otra fase líquida. La finalidad de esto es poder determinar la  $k$  para el material seco y la correspondiente al material húmedo; tal y como se expresó en el calor específico, es más fácil trabajar con un material seco.

PROCEDIMIENTO:

#### PRUEBAS EN AGUA:

El experimento es de la siguiente forma (ver fig. 3-4):

Un recipiente de cristal es llenado con agua a un 80% de su capacidad, se introduce un agitador y se coloca en una parrilla con agitación. Se comienza con el calentamiento. Se sujeta verticalmente un termómetro en uno de los lados del recipiente.

Por otra parte, el termopar es aislado con cinta de asbesto, a excepción de la punta, y a su vez el asbesto es forrado con cinta de aislar para evitar que se filtre el agua y pueda mojarlo. Se introduce en el cubo de hule con la punta de este aproximadamente en el centro.

Una vez que el agua ha alcanzado la temperatura deseada, se pone en activo la agitación, cuidando de que ésta no modifique la temperatura del medio; de ser así se ajusta con el regulador de temperatura.

El termopar, en uno de sus extremos, es conectado al registrador y el otro extremo junto con el cubo de hule, es sumergido en un recipiente con agua a temperatura ambiente. Una vez que el registrador se ha estabilizado se activa el desplazamiento de la hoja. Transcurrido un minuto, y sin ninguna

perturbación en la aguja del registrador, el termopar es entonces sumergido en el medio con agitación.

Al tiempo que la aguja del registrador ha detectado el cambio, se deja correr hasta que ya no sufre modificación alguna.

Por último, se revisa que no se haya filtrado agua dentro de la tela de asbesto; de ser así, la prueba se repite con un nuevo recubrimiento de asbesto y cinta de aislar.

El resultado obtenido es una variación de la temperatura en el tiempo, en la parte central del cubo.

La prueba es la misma para diferentes tamaños de cubos con aristas de 1.0, 1.5 y 2.0 cm.

#### **PRUEBAS EN AIRE:**

Para la prueba en aire, el procedimiento es similar. El cubo con el termopar es expuesto a una corriente de aire caliente a temperatura y flujo constante.

La corriente de aire caliente es obtenida de un sistema de lecho fluidizado sin plato distribuidor dentro del cual es colocado el cubo de polibutadieno con el termopar en su centro. Se registra la respuesta del termopar durante el lapso en que el cubo alcanza la temperatura del aire caliente en su centro. Una vez que el cubo ha alcanzado la temperatura del aire es retirado y se deja enfriar hasta que retorna a la temperatura ambiente y se repite la prueba nuevamente. El equipo instalado se muestra en la fig. 3-4.

El flujo de aire utilizado se considera lo suficientemente grande para tener convección en la superficie del bloque de polibutadieno.

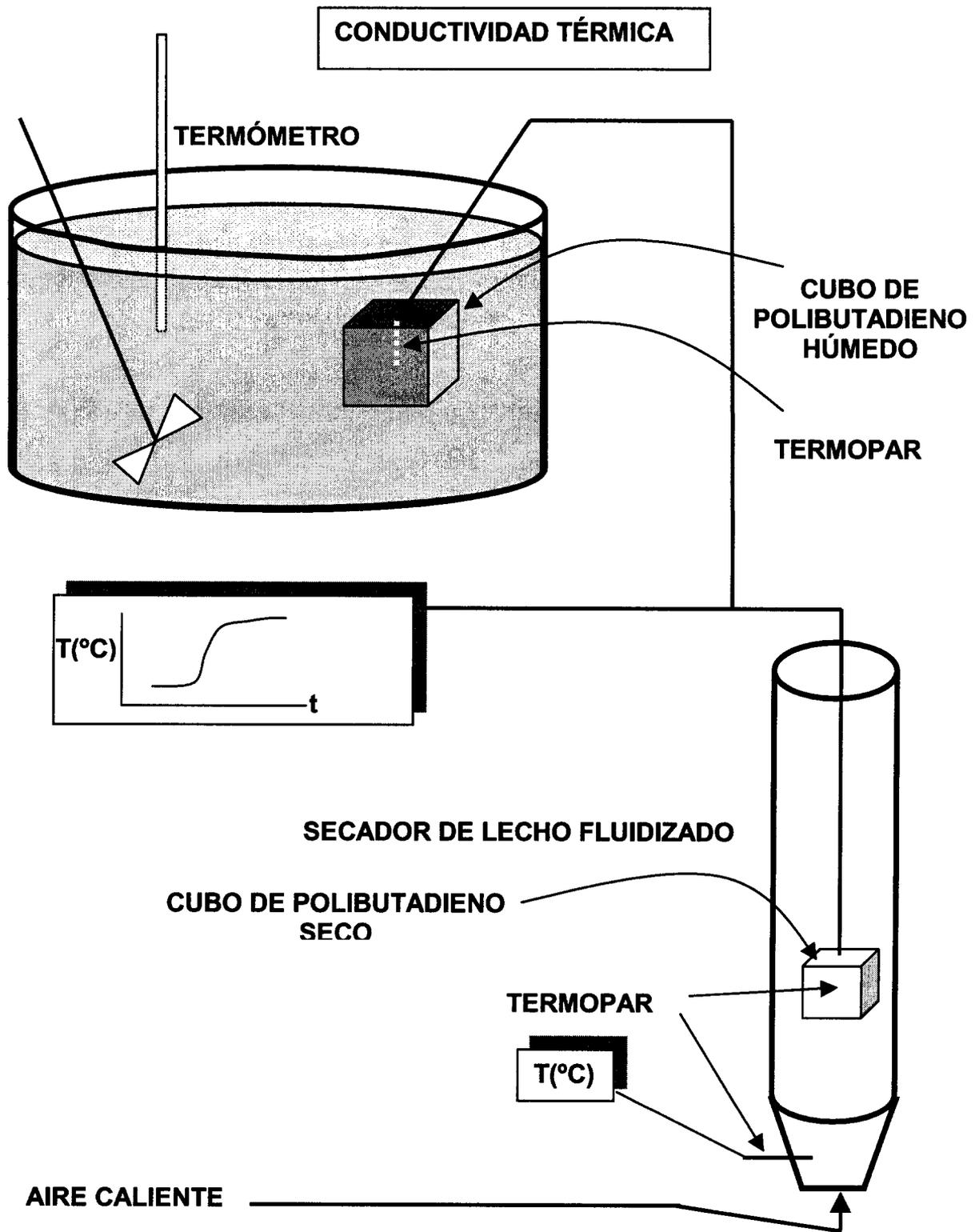


Fig. 3-4.-Equipo utilizado para determinar la conductividad térmica del polibutadieno.

### **3.6 COEFICIENTE CONVECTIVO DE TRANSFERENCIA DE CALOR.**

Como una consecuencia de obtener la conductividad térmica del polibutadieno, es necesario conocer el coeficiente convectivo de transferencia de calor que existe entre el fluido circundante y el cubo de polibutadieno. A continuación se hace una descripción de cómo fue obtenido dicho coeficiente.

#### **PROCEDIMIENTO:**

Para determinar el coeficiente convectivo de transferencia de calor alrededor del cubo de polibutadieno, se usa un cubo de cobre de arista igual a 1.8 cm del cual se tienen conocidas sus propiedades físicas en la literatura y, debido a su alta conductividad, se considera con resistencia interna despreciable. Se coloca un termopar en su centro y es expuesto a la corriente de aire en el sistema de lecho fluidizado y en el sistema de corriente de agua usados en las pruebas con los cubos de polibutadieno seco y húmedo, respectivamente. La prueba se realiza de la misma forma y condiciones. Ver fig. 3-4. Las mediciones realizadas son aplicadas a la ecuación (21).

### **3.7 COEFICIENTE DE DIFUSION.**

#### **PROCEDIMIENTO:**

#### **DIFUSIÓN DE VAPOR**

Para determinar la difusividad del vapor se hace uso de un tubo de ensaye con agua en su interior y con un tapón de polibutadieno seco de 2.0 mm aproximado de espesor; todo esto es sumergido en un baño María a temperatura constante. El tubo de ensaye no se encuentra totalmente lleno de agua, esto para dejar espacio para que se produzca vapor. Se registra la humedad relativa del medio ambiente y se mide la pérdida de peso del conjunto en periodos de 12 horas. aproximadamente. La ley de Fick es aplicada. El experimento es ilustrado en la fig. 3-5.

**CÁLCULOS:****DIFUSIVIDAD DEL VAPOR:**

Para el cálculo del flux difundido a través de la probeta de polibutadieno se divide la pérdida de peso del sistema por el tiempo de registro y área transversal del flujo.

$$J_{\text{vap}} = \frac{[\text{masa de agua evaporada (g)}] / [PM_{\text{agua}}]}{[\text{intervalo de tiempo (h)}] * [\text{área transversal (cm}^2\text{)}]} \quad (36)$$

De la ecuación de Fick, en términos de presiones parciales, se calcula el coeficiente de difusión del vapor:

$$D_{\text{vap}} = \frac{-J_{\text{vap}} I R T}{(P_{\text{vap1}} - P_{\text{vap2}})} \quad (37)$$

donde  $P_{\text{vap1}}$  corresponde a la parte de la membrana que se encuentra en contacto con el vapor generado y es la presión de vapor saturado a la temperatura de trabajo o experimento;  $P_{\text{vap2}}$  corresponde a la parte de la membrana en contacto con la atmósfera y es la presión parcial del agua, en el aire, considerando que se encuentra en equilibrio con el material seco. Ver fig. 3-6(a).

Para el cálculo de  $P_{\text{vap2}}$  se hace uso de la ec. (B-6) del apéndice B, de la cual  $H_s$ , es obtenida de la ref. 21, a la temperatura de bulbo húmedo;  $\lambda$  es obtenido de la ref. 13 a la temperatura de trabajo o experimento y  $hc/k'=0.221$ .

Una vez que es calculado el valor de la humedad absoluta, H (en libras de vapor/libras de aire seco), ésta es transformada a unidades molares y posteriormente se establece en base húmeda. A este nuevo valor se le asigna la variable  $y_{\text{agua/aire}}$  y con la ec. (38) se obtiene  $P_{\text{vap2}}$ :

$$P_{\text{vap2}} = y_{\text{agua/aire}} P_{\text{atm}} \quad (38)$$

**DIFUSIÓN DE AGUA LÍQUIDA.**

Se utiliza también un tubo de ensaye con un tapón de polibutadieno seco y agua en su interior. El tubo es calentado con una resistencia y la temperatura es medida con un termómetro y controlada con un reóstato. A diferentes tiempos se registra la pérdida de peso en aproximadamente 12 horas. Esto proporciona la cantidad de agua difundida a través del polibutadieno. La posición del equipo es ilustrada en la fig. 3-7.

**DIFISIVIDAD DEL AGUA LÍQUIDA.**

El flux de masa es calculado utilizando la ec. (36) y el coeficiente de difusión es calculado con la ecuación de Fick, en término de concentraciones, de la forma:

$$D_{\text{líq}} = - \frac{J_{\text{líq}} l}{C_{\text{ag2}} - C_{\text{ag1}}} \quad (39)$$

donde  $C_{\text{ag1}}$  es la concentración en equilibrio de agua líquida en contacto con polibutadieno seco y  $C_{\text{ag2}}$  es la concentración en equilibrio de vapor de agua, proveniente de la membrana de polibutadieno, con el medio ambiente, ver fig. 3-6(b). Es aquí, en el cálculo de esta última, donde se hace uso de la actividad de agua o humedad relativa medida en la sección 3.2 de este trabajo.

Para el cálculo de  $C_{\text{ag2}}$  se sigue la misma metodología del cálculo de  $P_{\text{vap2}}$  descrita en los párrafos correspondientes a la difusión de vapor. Una vez que es calculado  $P_{\text{vap2}}$ , con la ec. (9) correspondiente a la actividad de agua y definida en la sec. 2.3, escrita de la forma:

$$a_{\text{agua}} = \frac{P_{\text{agua}}}{P^{\circ}_{\text{agua}}} \quad (9)$$

Se sustituye el valor de  $P_{\text{vap}2}$  por el de  $P_{\text{agua}}$  y se divide entre la presión de vapor saturado a la temperatura de trabajo o experimento. De esta forma se obtiene la actividad de agua.

Con el uso de las gráficas de humedad relativa obtenidas en la sec. 4.2, se interpola el valor de la humedad en base seca, correspondiente a la actividad de agua calculada, y se transforma en base húmeda. Para tener las unidades  $\text{g}_{\text{agua}}/\text{cm}^3_{\text{PH}}$ , se hace uso de la densidad del material húmedo calculada en la sec. 4.3:

$$C_{\text{ag}2} = w\rho_{\text{PH}} \quad (40)$$

donde  $w$  es el contenido de agua por unidad de peso del polibutadieno húmedo.

Para obtener el valor de  $C_{\text{ag}1}$  se hace uso de la absorción de equilibrio de probetas inicialmente secas de polibutadieno sumergidas en agua a una temperatura específica.

### **ABSORCIÓN DE EQUILIBRIO DE POLIBUTADIENO SECO EN CONTACTO CON AGUA.**

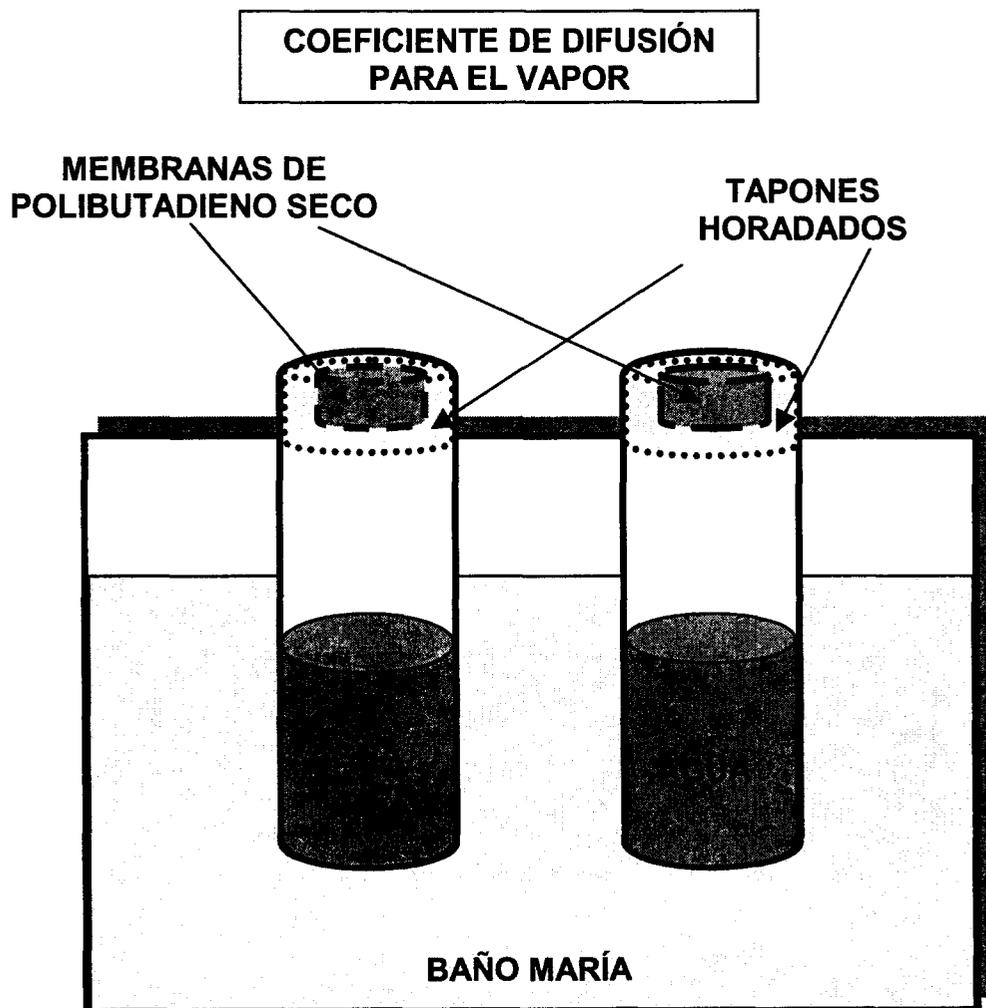
Con el propósito de saber la cantidad de agua absorbida en equilibrio a una determinada temperatura por el material seco, en contacto permanente con agua, se realiza la siguiente prueba:

#### **PROCEDIMIENTO:**

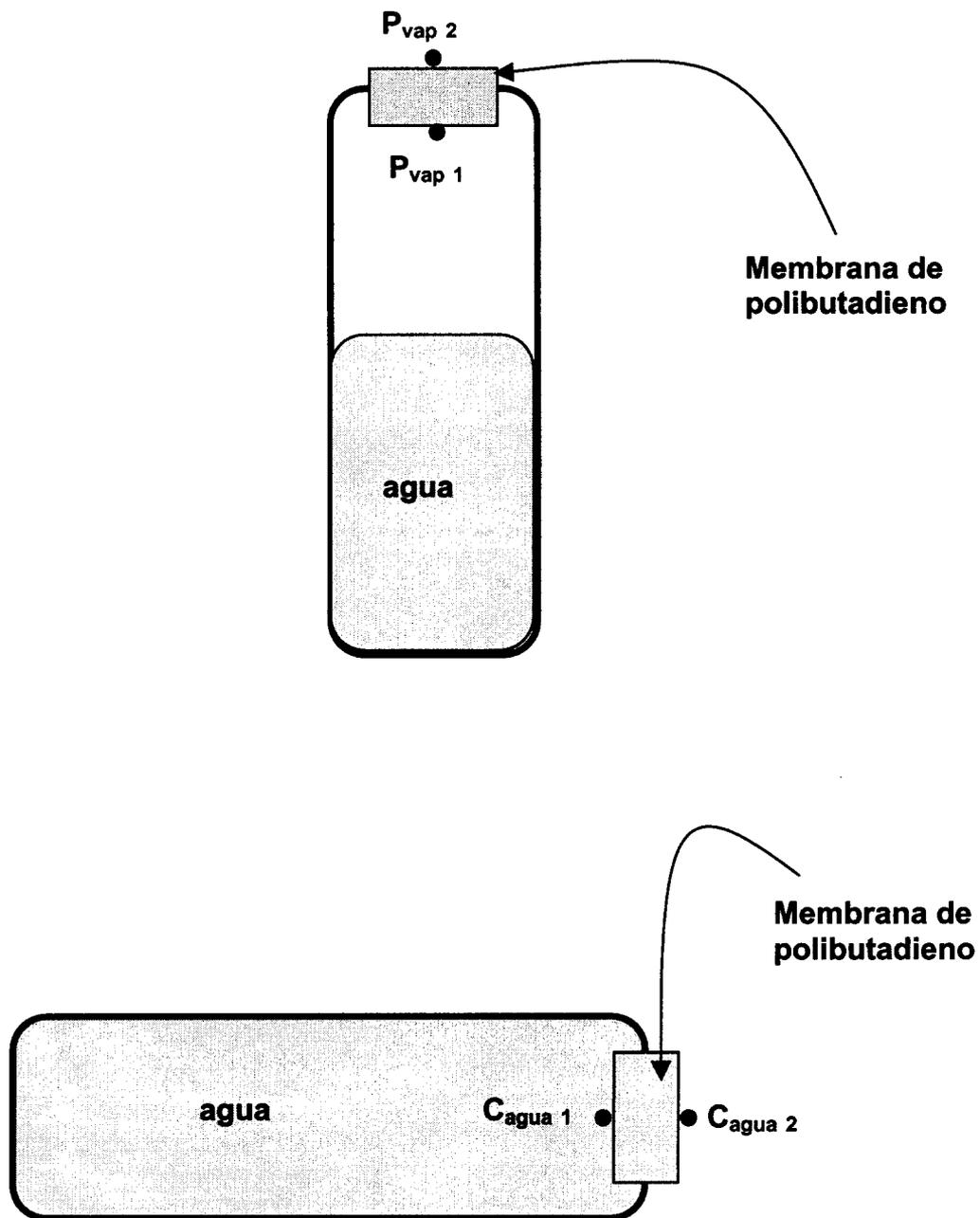
Pequeñas partes rectangulares de polibutadieno seco son sumergidas en un baño María a temperatura constante. Como su densidad es un tanto menor que la del agua, la flotación es evitada reteniendo las probetas dentro de una pequeña malla en el fondo del agua. Se registra el peso inicial y posterior en intervalos de tiempo de 12 horas., finalizando cuando el peso

de las mismas no cambia. Cada vez que son extraídas para pesar, se les elimina el exceso de agua dejándolas reposar en papel absorbente por espacio de 2 o 3 minutos. Las pruebas fueron realizadas a 40 y 70 °C.

Se obtienen resultados de agua absorbida de tres probetas de diferente tamaño, estando dos de ellas en valores de absorción muy similares. La forma en que se determina la absorción de equilibrio es dividiendo el cambio de peso entre el peso final, para tenerlo en base húmeda. Para tener unidades consistentes de concentración este último valor es multiplicado por la densidad del material húmedo.



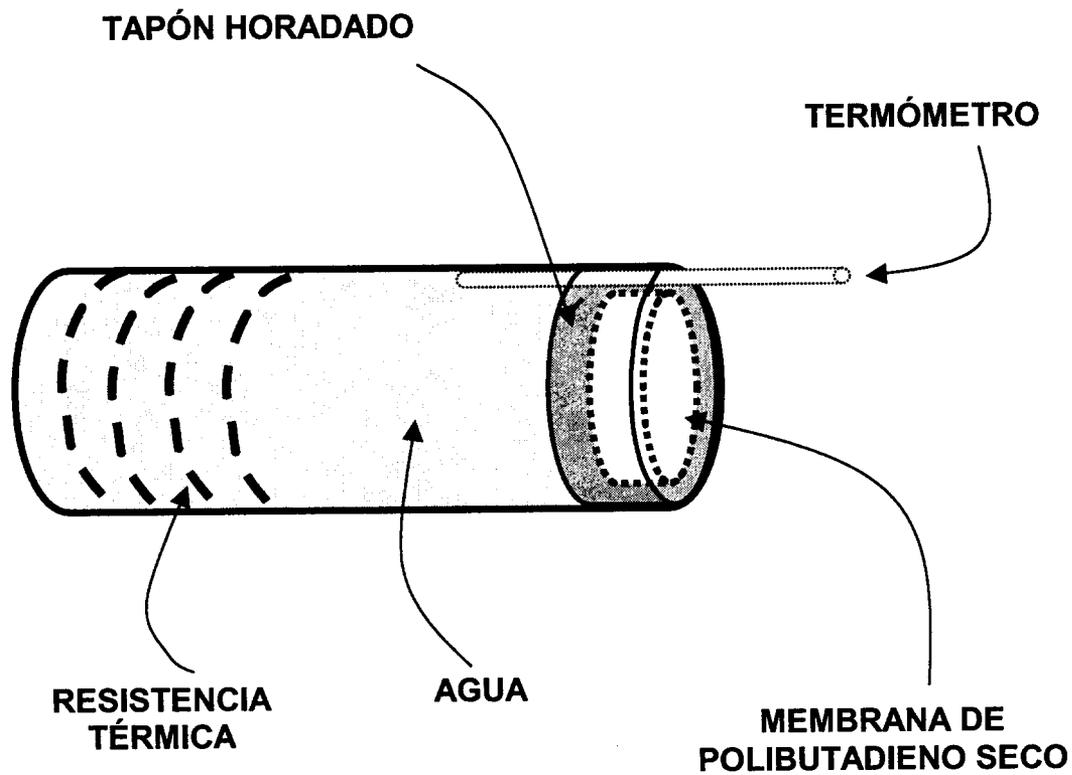
**Fig. 3-5.- Prueba para determinar el coeficiente de difusión a vapor de agua a través de una membrana de polibutadieno seco.**

**DIFUSIÓN DEL VAPOR Y DEL AGUA LÍQUIDA  
CONDICIONES DE FRONTERA**

**Fig 3-6.- Condiciones de frontera para el cálculo del coeficiente de difusividad del vapor (a) y del agua líquida (b), a través de membranas de polibutadieno inicialmente seco.**

225979

**COEFICIENTE DE DIFUSIÓN  
PARA EL AGUA LÍQUIDA**



**Fig. 3-7.- Equipo utilizado para la determinación del coeficiente de difusión de agua líquida a través de membranas de polibutadieno seco.**



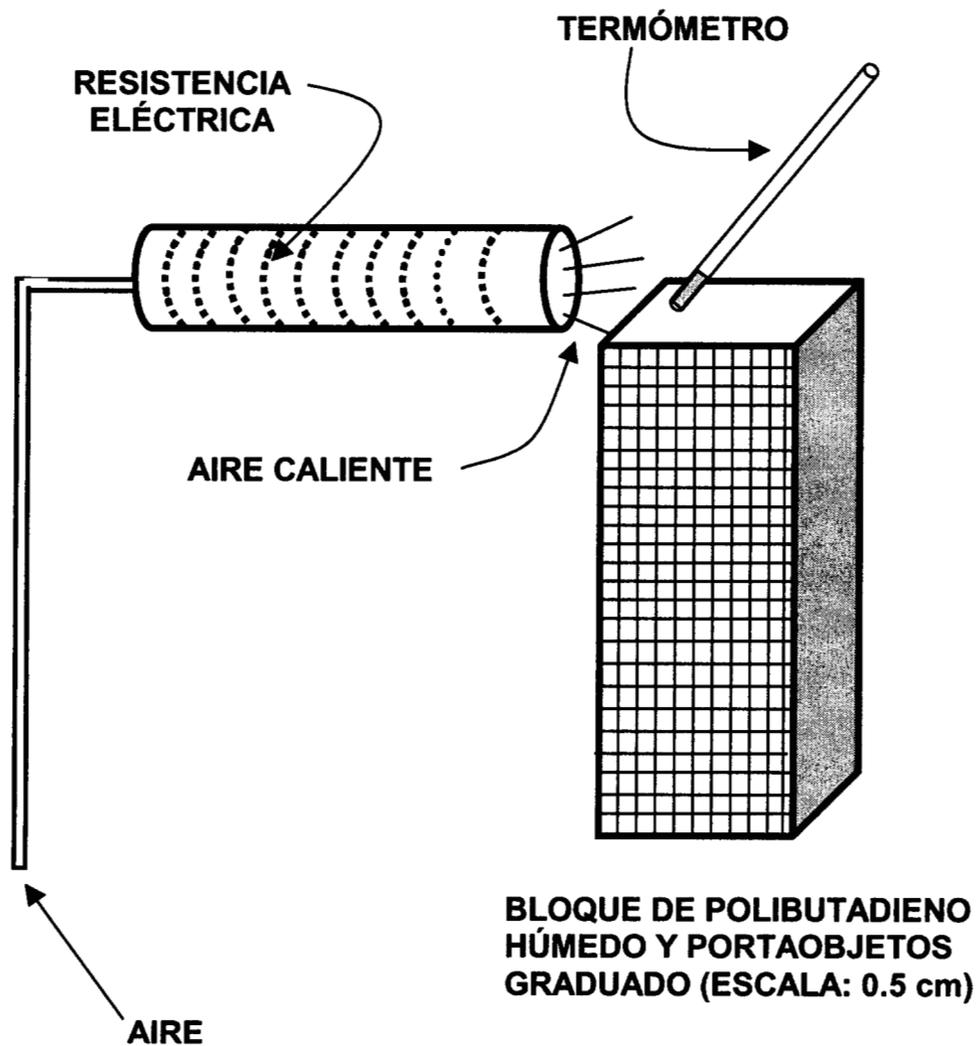
### 3.8 VELOCIDAD DE DESPLAZAMIENTO DEL FRENTE SECO.

#### PROCEDIMIENTO:

Se corta un prisma de forma rectangular de polibutadieno húmedo, se aíslan sus caras, a excepción de una, con cobre y portaobjetos para evitar la pérdida de humedad. A una de las caras grandes se le coloca un portaobjetos graduado, el cual proporciona la distancia de desplazamiento. Posteriormente, se aísla con paredes de unicel para evitar cualquier transferencia de calor hacia adentro o hacia afuera del prisma y se registra su peso inicial.

La cara descubierta es puesta a la corriente de aire caliente en forma paralela a la superficie, se coloca un termómetro sobre la superficie de la cara descubierta, pero sin tocarla, y transversal a la dirección del flujo de aire caliente.

La pérdida de peso registrado y la lectura medida en el portaobjetos son los resultados obtenidos de esta prueba. Inicialmente, se toman fotografías en periodos de 12 hrs, posteriormente de 24, 36 y 48 hrs, debido a que el proceso se vuelve cada vez más lento. La fig. 3-8 muestra la colocación del equipo involucrado.

**VELOCIDAD DE DESPLAZAMIENTO  
DEL FRENTE SECO**

**Fig. 3-8.-** Medición de la velocidad de desplazamiento del frente seco de un prisma rectangular de polibutadieno, inicialmente húmedo, expuesto a una corriente de aire caliente.

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Handwritten text, possibly a signature or date, oriented vertically on the right side of the page.



# 4.1

---

**APARIENCIA FÍSICA**



#### **4.1 ESTUDIO DE LA APARIENCIA FÍSICA DEL POLIBUTADIENO.**

Uno de los primeros estudios realizados en este trabajo, por ser de los aspectos más notables o visibles, es el cambio de la apariencia física que presenta el polibutadieno durante el proceso de secado.

Es claramente notoria la diferencia que existe entre una partícula de polibutadieno húmeda y una seca.

#### **COLOR Y ESTRUCTURA FÍSICA.**

**POLIBUTADIENO HÚMEDO.** En su estado hidratado el polibutadieno presenta un color blanco y uniforme en toda su extensión, como se puede apreciar en las figs. 4.1 y 4.2 en la posición de la flecha no. 1, donde la fotografía es más clara. Su aspecto físico es similar a un aglomerado de pequeñas partículas semiesféricas de hule. Debido al carácter plástico del hule, éste tiende a deformarse lenta pero continuamente. Como consecuencia de ello, las partículas de hule que forman un aglomerado se van compactando unas a otras de manera que se forma un bloque sólido en el que se alcanzan a distinguir a simple vista, las líneas divisorias entre partículas originales que lo forman, tal y como se muestra en las flechas nos. 2, 3 y 4 en ambas fotografías mencionadas arriba. El ancho de las fotografías corresponde a 1cm de material aproximadamente.

**POLIBUTADIENO SECO.** En su estado deshidratado el polibutadieno es totalmente transparente. Su aspecto físico difiere del húmedo, pues en este caso no existen pequeñas partes, sino más bien la superficie de la partícula ha venido a ser totalmente cerrada, uniforme, sin huecos, ni divisiones ni protuberancias. Este aspecto puede ser observado en las partes oscuras de la fig. 4-3 sobre las flechas nos. 5 y 6. Las partes brillantes también son partes secas, solo que la luz del microscopio es reflejada, ver flechas nos. 7 y 8. En esta figura también se observan algunas divisiones que son restos de los límites de los aglomerados en su estado hidratado que aún no terminan de unirse unos con otros y están indicados por la flecha no. 9 y algunas burbujas que son producto de huecos existentes entre partículas en

estado hidratado, estas partes se observan brillantes y en forma ovalada o de una gota de agua indicada en la flecha no. 10. Este cambio no es instantáneo, a medida que el material va perdiendo humedad, lo cual es un proceso lento, la superficie y parte interna del mismo se van modificando.

### **CAMBIOS DURANTE EL PROCESO DE SECADO.**

En las figs. 4-4, 4-5 y 4-6, las cuales fueron tomadas a muestras con diferente contenido de humedad, se puede observar humedad atrapada dentro de las partículas parcialmente secas, indicada en la flecha no. 11; la parte blanca indica presencia de humedad, la más oscura corresponde al material seco, indicado en la flecha no. 12. En estas fotografías también puede observarse la presencia de líneas dentro del material, tal y como se indica en las flechas nos. 13 y 14 y que son los límites de pequeñas partes uniéndose unas con otras. Además de eso, existen burbujas atrapadas dentro del material y se pueden apreciar en todas las fotografías presentadas. Dichas burbujas van desapareciendo a medida que el proceso de secado avanza.

Inicialmente, cuando el secado aún no ha empezado, la partícula de polibutadieno es blanca y formada por pequeños lóbulos aglomerados; conforme pierde humedad, la superficie de la misma empieza a ser transparente y a formar una capa uniforme en forma de cáscara que dificulta que la humedad escape. Esto ocasiona la formación de un núcleo de humedad dentro de la partícula, el cual, durante su existencia, nunca pierde el color blanco y su estructura tampoco. Además de ir disminuyendo su tamaño. Con esto no debe entenderse que la partícula no llegue a secarse nunca, sino que el proceso de secado es cada vez más lento. Posteriormente, se realizan pruebas para estudiar la naturaleza de agua contenida en el núcleo, lo cual ayudará a considerar condiciones límite establecidos en el caso de la difusión de vapor por medio de una ecuación.

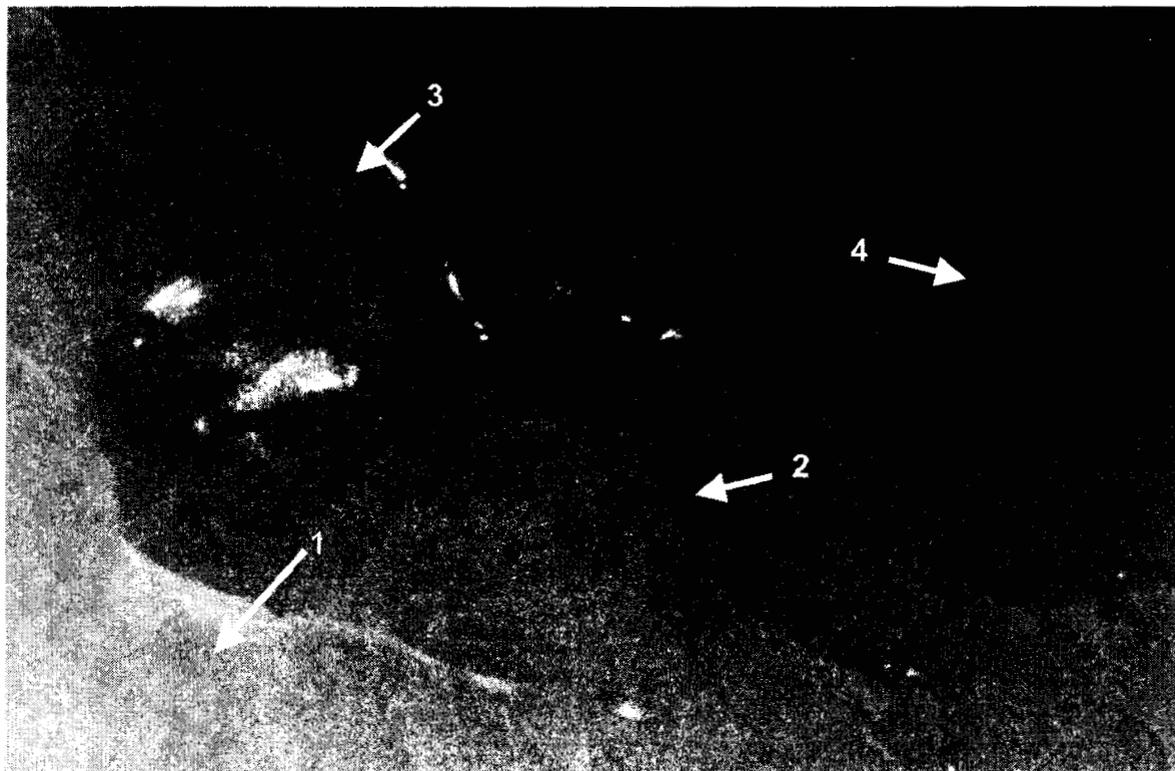


Fig. 4-1.- Fotografía parcial de una partícula de polibutadieno con un contenido de humedad de 0.075Kg agua/KgPH (aproximadamente el 100%)

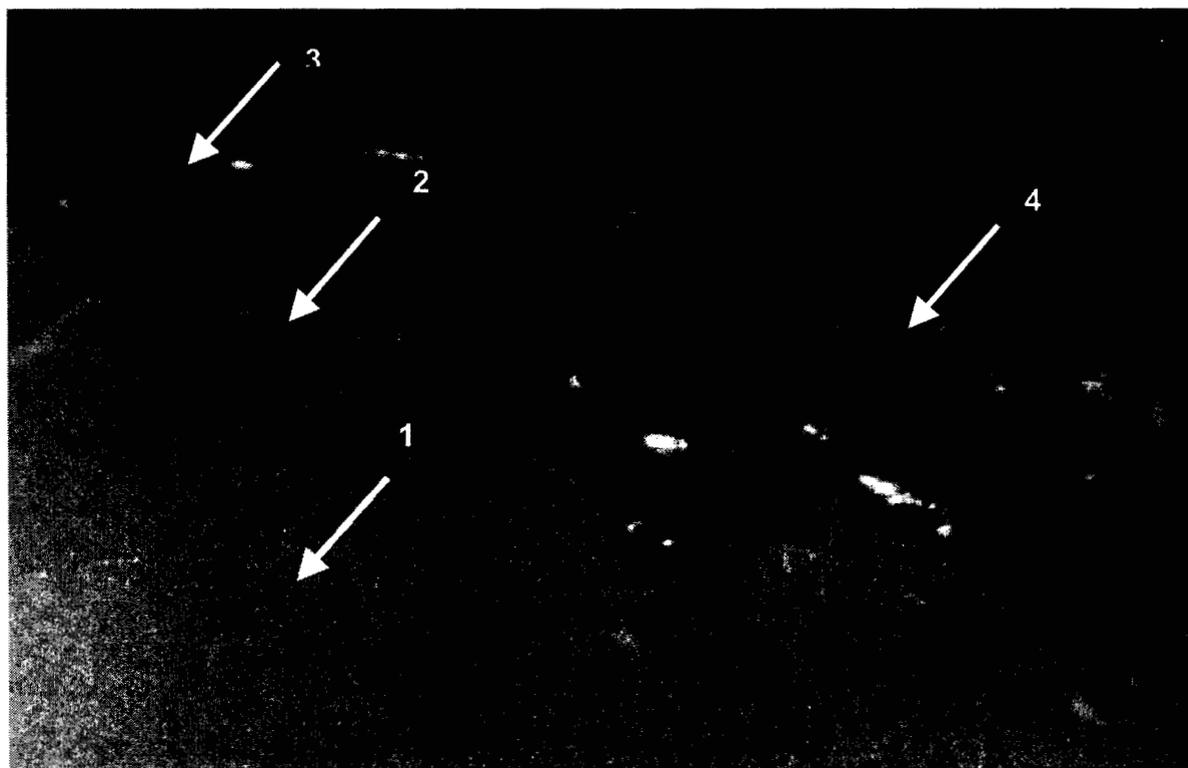


Fig. 4-2.- Fotografía parcial de una partícula de polibutadieno con un contenido de humedad de 0.075Kg agua/KgPH (aproximadamente el 100%)

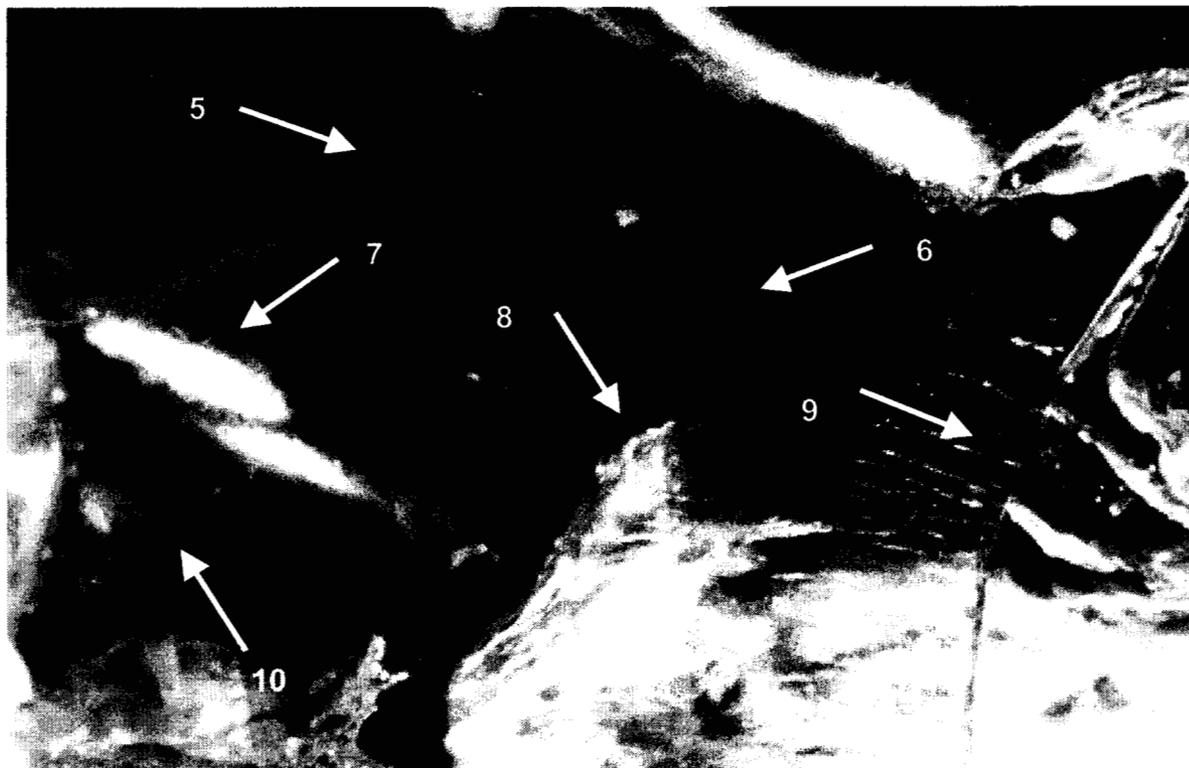


Fig. 4-3.- Fotografía parcial de una partícula de polibutadieno con un contenido de humedad de 0.003Kg agua/KgPH (aproximadamente el 4%)

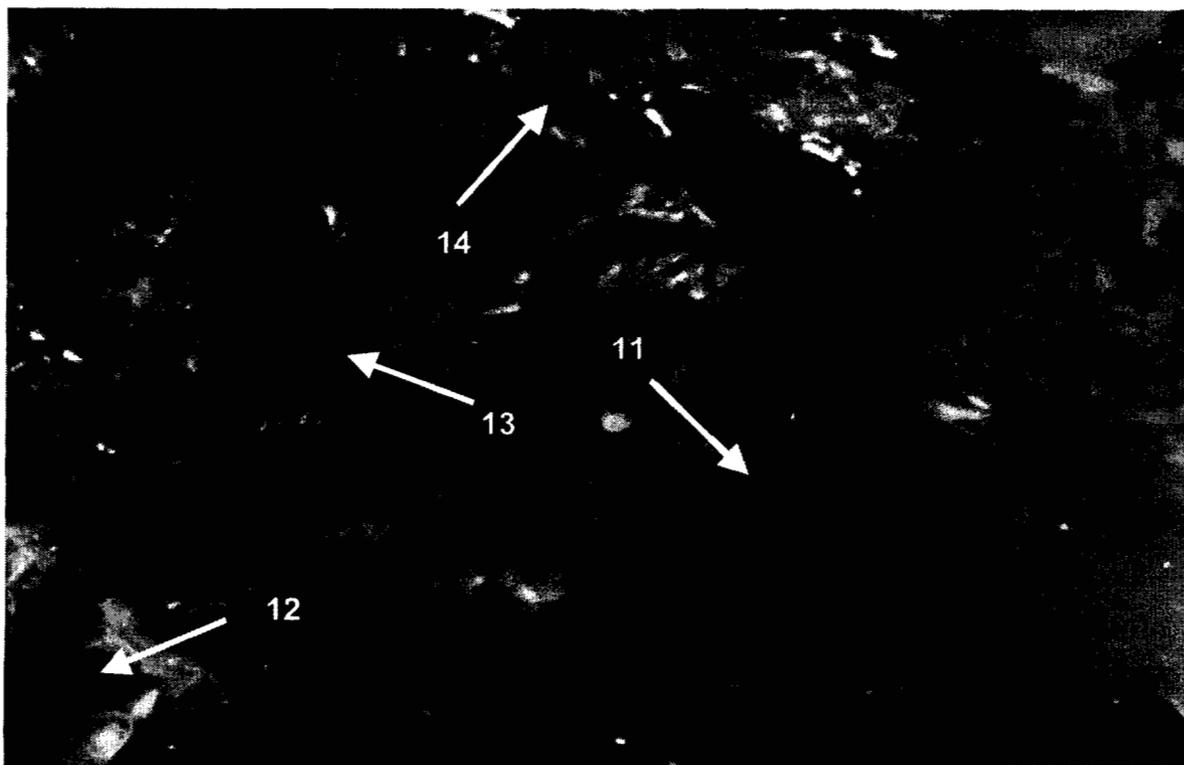


Fig. 4-4.- Fotografía parcial de una partícula de polibutadieno con un contenido de humedad de 0.0117Kg agua/KgPH (aproximadamente el 14.6%).

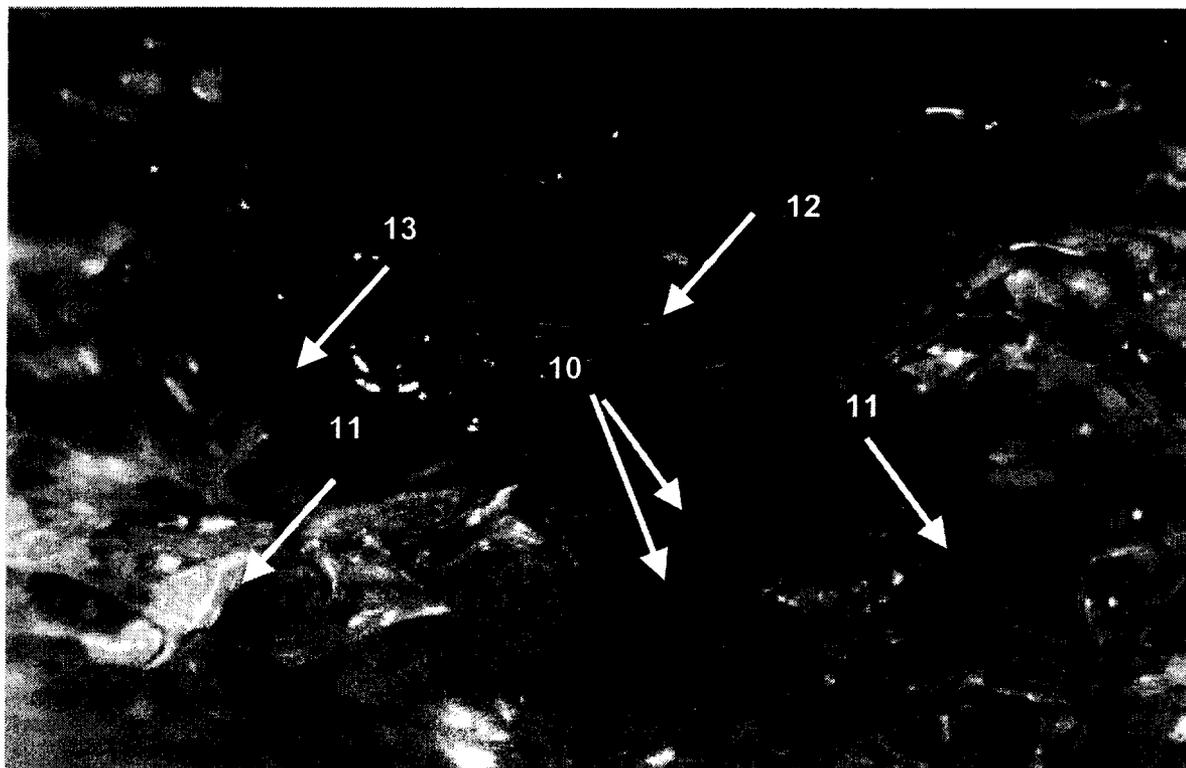


Fig. 4-5.- Fotografía parcial de una partícula de polibutadieno la cual ha perdido muy poca humedad.

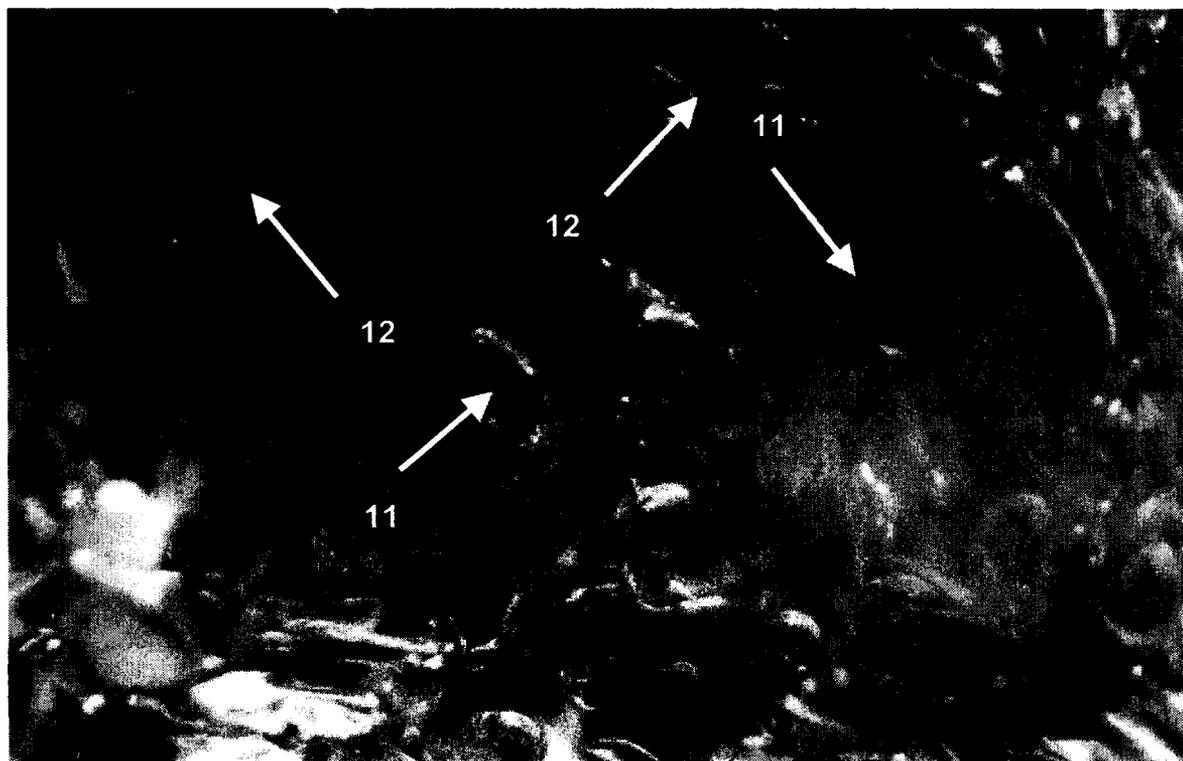


Fig. 4-6.- Fotografía parcial de una partícula de polibutadieno en la cual se puede observar agua atrapada en una porción seca.



# 4.2

---

**ACTIVIDAD DE AGUA**



## 4.2 ACTIVIDAD DE AGUA

La intención de la presente sección es de conocer las características del agua dentro del núcleo de las partículas de polibutadieno. Los resultados obtenidos de esta prueba proporcionarán las bases para establecer las condiciones de humedad presentes en el límite del frente húmedo y considerar los posibles mecanismos de transporte de humedad a través de la partícula. Los resultados aquí presentados son la actividad de agua a diferentes contenidos de humedad de las partículas y a tres diferentes temperaturas de las mismas.

### **ACTIVIDAD DE AGUA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.**

Los resultados experimentales se listan en las tablas A-1, A-2, y A-3 en el apéndice A. Gráficamente se pueden observar para cada temperatura por separado en las figs. 4-7, 4-8 y 4-9.

Observando la tendencia de los puntos y ayudado por el ajuste logarítmico presente, se deduce lo siguiente: el comportamiento de los datos a 25 °C, fig. 4-7, es más uniforme en su tendencia comparada con los correspondientes a la prueba a 50 °C, fig. 4-8, en donde se aprecia una dispersión ligera entre 0.7 y 0.85 de actividad de agua. Esta ligera dispersión se atribuye a que entre las partículas que forman la muestra se encuentran unas más pequeñas que otras, esto es, no son del mismo tamaño; las de menor tamaño liberan pequeñas cantidades de agua por la temperatura a la que se encuentran, ocasionando la presencia de humedad.

Lo anterior no se observa en la fig. 4-9, correspondiente a la prueba a una temperatura de 75 °C. En este gráfico no existen valores de actividad menores de 0.70 aún a contenidos de humedad bajos y esto es debido a que, a esta temperatura, la partícula libera agua continuamente tendiendo a saturar el aire contenido dentro de la cámara. Los valores de actividad a 75 °C para los contenidos de humedad presentes, sugieren que no existe agua

ligada. Sin embargo, llama la atención el que no se tengan valores cercanos prácticamente a la unidad a contenidos de humedad de aproximadamente  $0.12 \text{ Kg}_{\text{agua}}/\text{Kg}_{\text{PS}}$ . A este respecto, se hace notar que las partículas no contienen tanta humedad como las probadas a 25 y 50 °C, además, es probable de que no se diera el tiempo suficiente para estabilizar el medidor de actividad. Más adelante de esta sección se realiza una prueba de equilibrio de lectura para el equipo aquí empleado.

Ya que cada prueba es hecha a temperatura constante resulta útil comparar los resultados de las tres diferentes temperaturas, fig. 4-10. En esta figura no es fácil observar que los datos a 75 °C difieren de los otros dos, pareciera, que siguen la misma tendencia. Sin embargo, si se observa a la fig. 4-11, se puede ver cómo el comportamiento de la actividad a 75 °C difiere de las otras dos, principalmente a bajos contenidos de humedad

Para verificar que se trata de humedad libre se realiza otro experimento que se describe a continuación.

### **NATURALEZA DEL AGUA EN EL NÚCLEO HÚMEDO**

Se ha pensado que, por el aspecto físico del polibutadieno en su estado seco y húmedo, el agua contenida en su núcleo es agua libre. Cuando el material se empieza a secar, la parte seca difiere notablemente en su aspecto de la húmeda, la presencia de un frente móvil es bien definida. La parte seca es transparente, mientras que la húmeda es totalmente blanca. Se prosigue con las pruebas en donde se divide a la partícula de hule por la mitad, cuando esta parcialmente seca, y se registra su actividad.

Estos resultados pueden observarse en la fig. 4-12. De acuerdo al valor de actividad registrado cuando la partícula parcialmente seca es dividida a la mitad es muy próximo a la unidad, tal como una partícula totalmente húmeda, además de la apariencia física del núcleo, que es similar a la del material húmedo. Esto sugiere que el agua contenida dentro de la partícula

esta en un estado cercano a agua libre y que interacciona en forma mínima con el sólido. Las mediciones experimentales se dan en la tabla A-4 del apéndice A.

**PRUEBA DE EQUILIBRIO DEL MEDIDOR DE HUMEDAD: 225979**

Debido a que la estabilidad de medición del equipo depende del tiempo, se realiza otra prueba en donde las partículas de polibutadieno parcialmente húmedas son sometidas a experimentación.

Se considera que los datos anteriormente registrados son de un estado de seudoequilibrio, pues su lectura depende notablemente del tiempo que se encuentre la partícula dentro del equipo. Los resultados pueden observarse en la fig. 4-13 en donde todas las partículas, independientemente de su contenido de humedad, registran una actividad que tiende a 1 (100 % de HR). Este valor es alcanzado a diferentes tiempos para cada grupo, dependiendo del contenido de humedad de las partículas sometidas a prueba.

Esto sugiere que los datos de actividad registrados en los experimentos anteriores corresponden más bien a seudoequilibrio y no de equilibrio propiamente, lo que hay que tener en cuenta para su uso posterior. El hecho de que cada grupo de partículas de polibutadieno alcance el valor de 1 a diferente tiempo, se debe a que, como se mencionaba anteriormente, entre menor agua tenga cada partícula de polibutadieno es más difícil que escape del seno de la misma. Sin embargo, los datos experimentales son útiles para el cálculo, más adelante, de la difusividad efectiva.

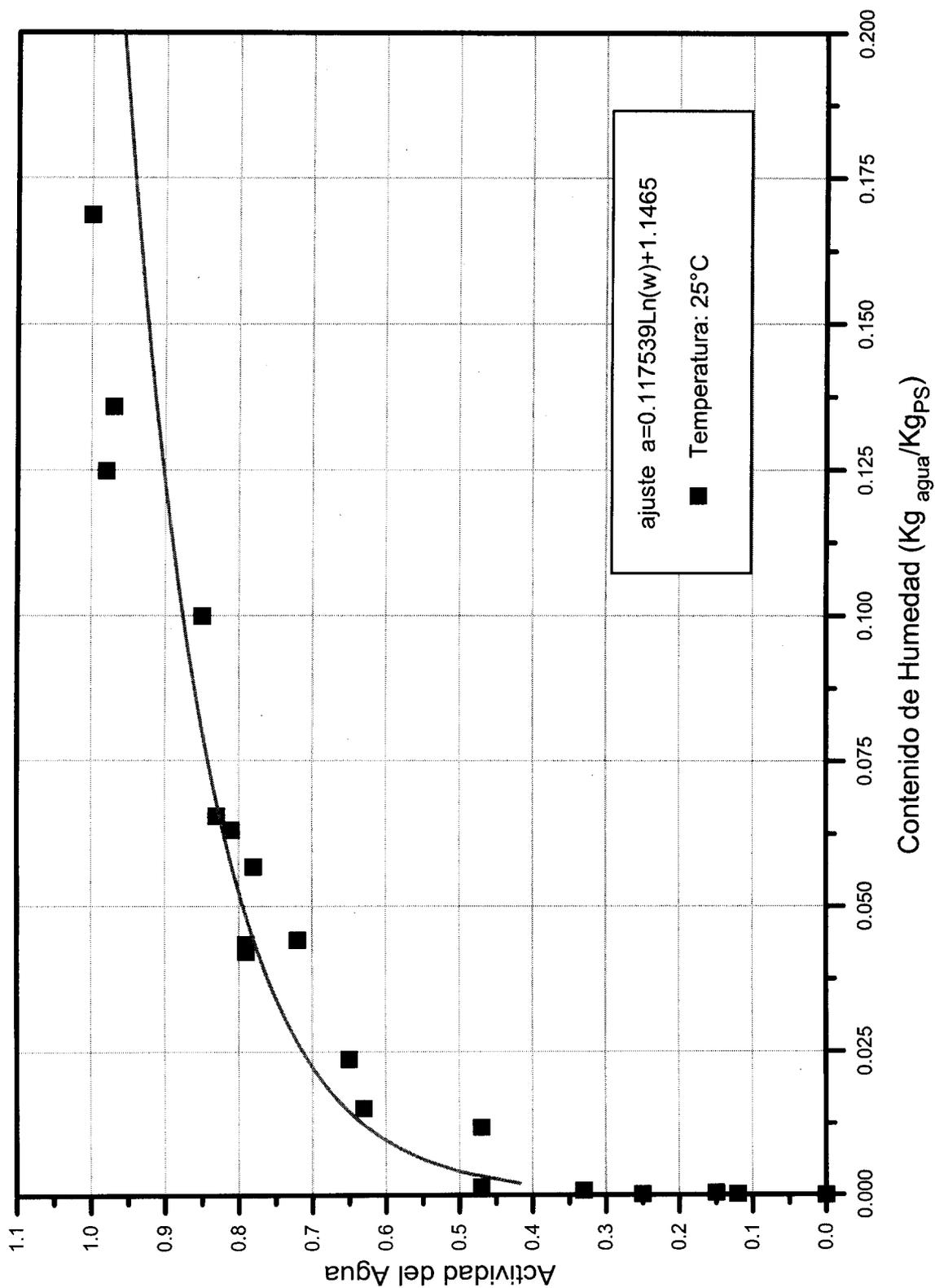


Fig. 4-7.- Actividad de agua medida en partículas de polibutadieno húmedo a una temperatura de 25°C.

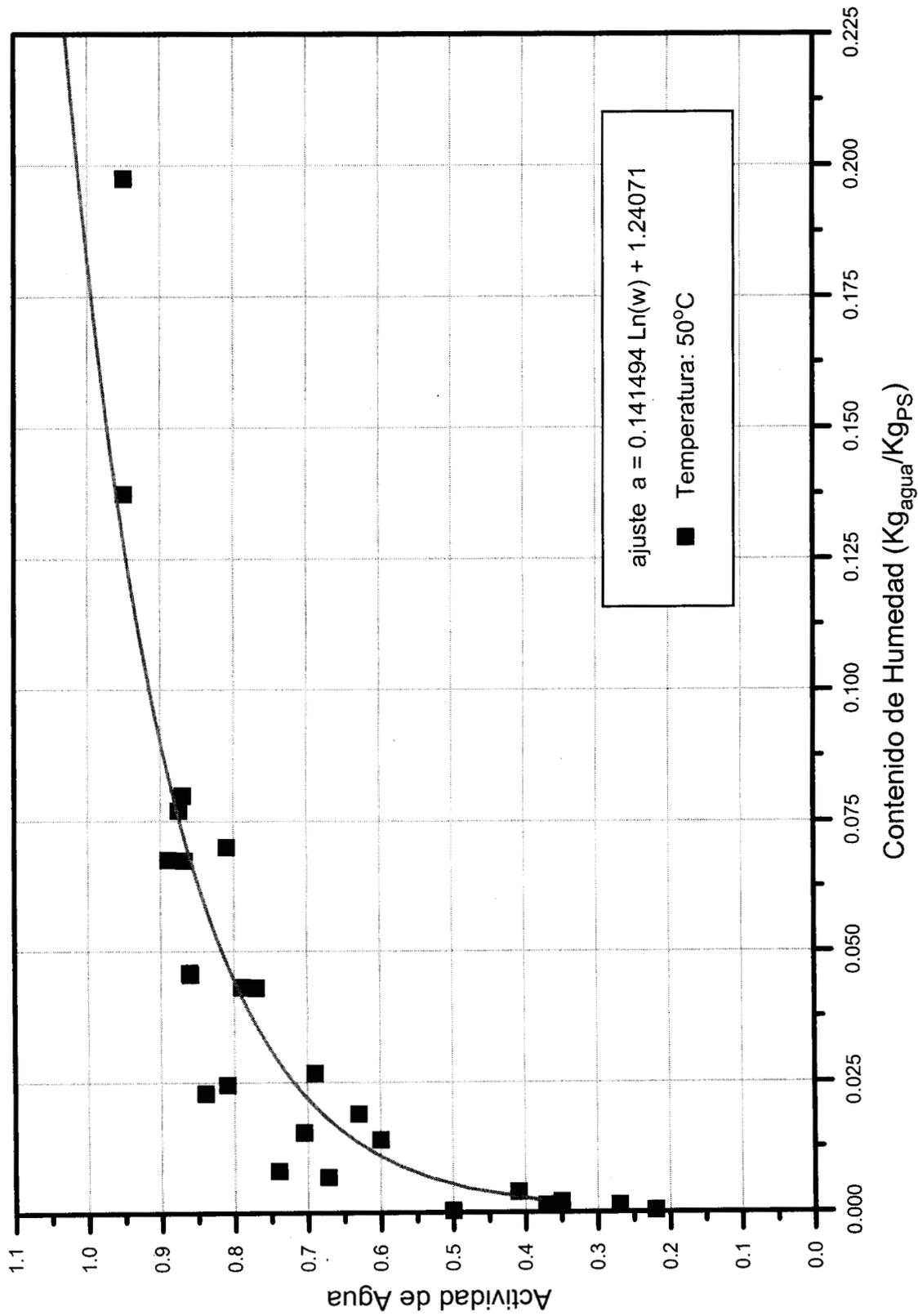


Fig. 4-8.- Actividad de agua medida en partículas de polibutadieno húmedo a una temperatura de 50°C.

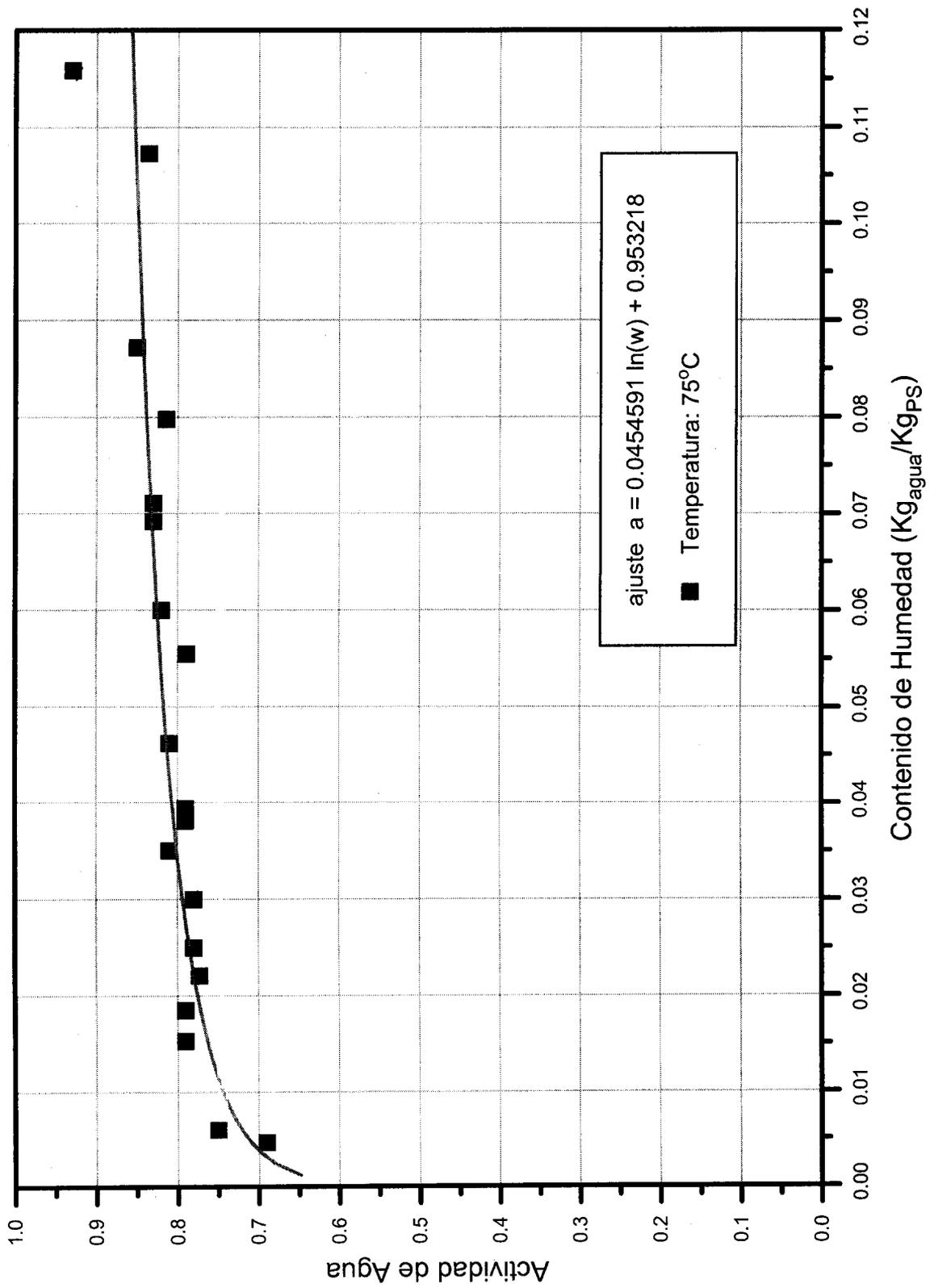


Fig. 4-9.- Actividad de agua medida en partículas de polibutadieno húmedo a una temperatura de 75°C.

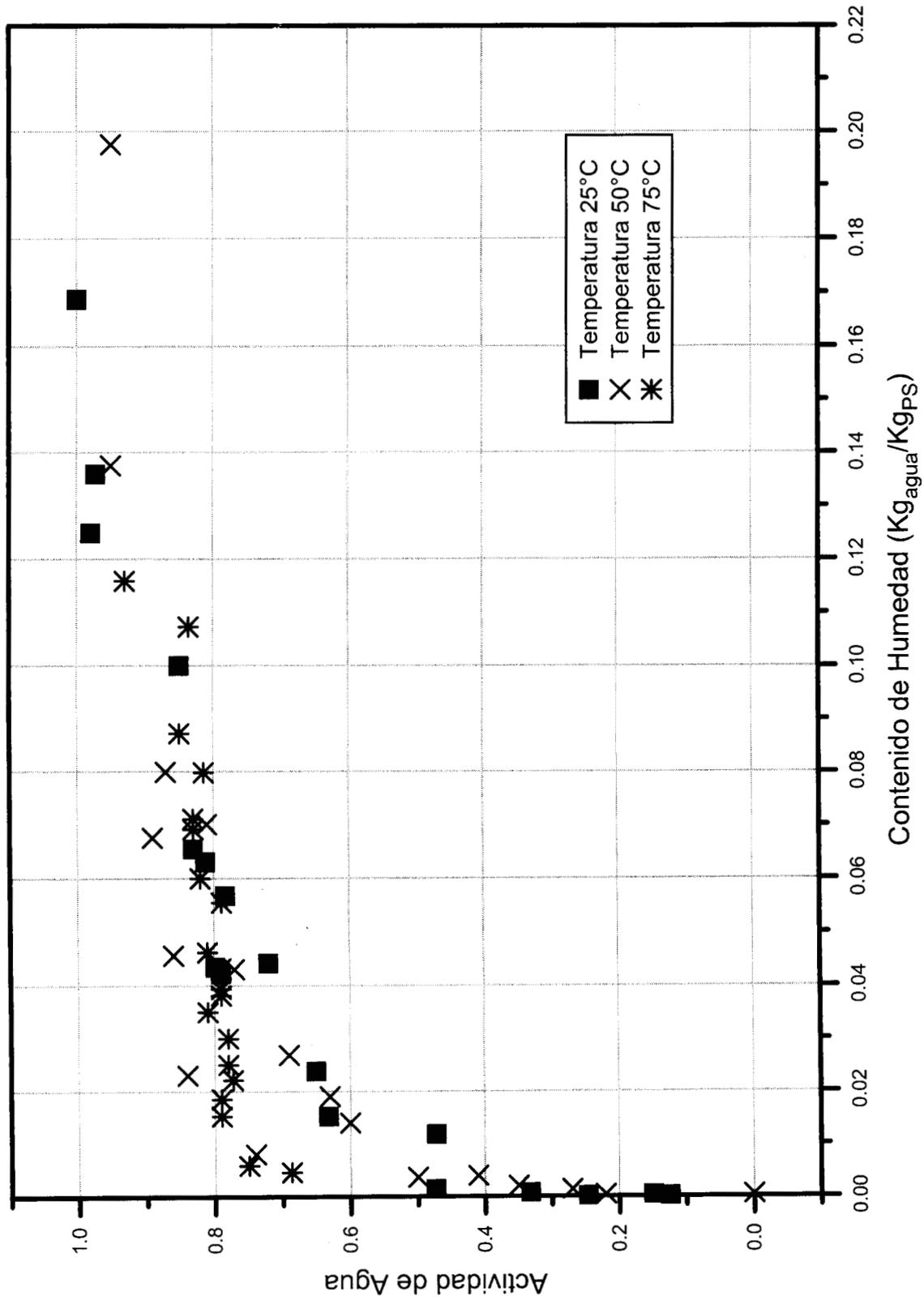


Fig. 4-10.- Comparación de la actividad de agua medida en partículas de polibutadieno a diferentes temperaturas en la cámara del Rotronic.

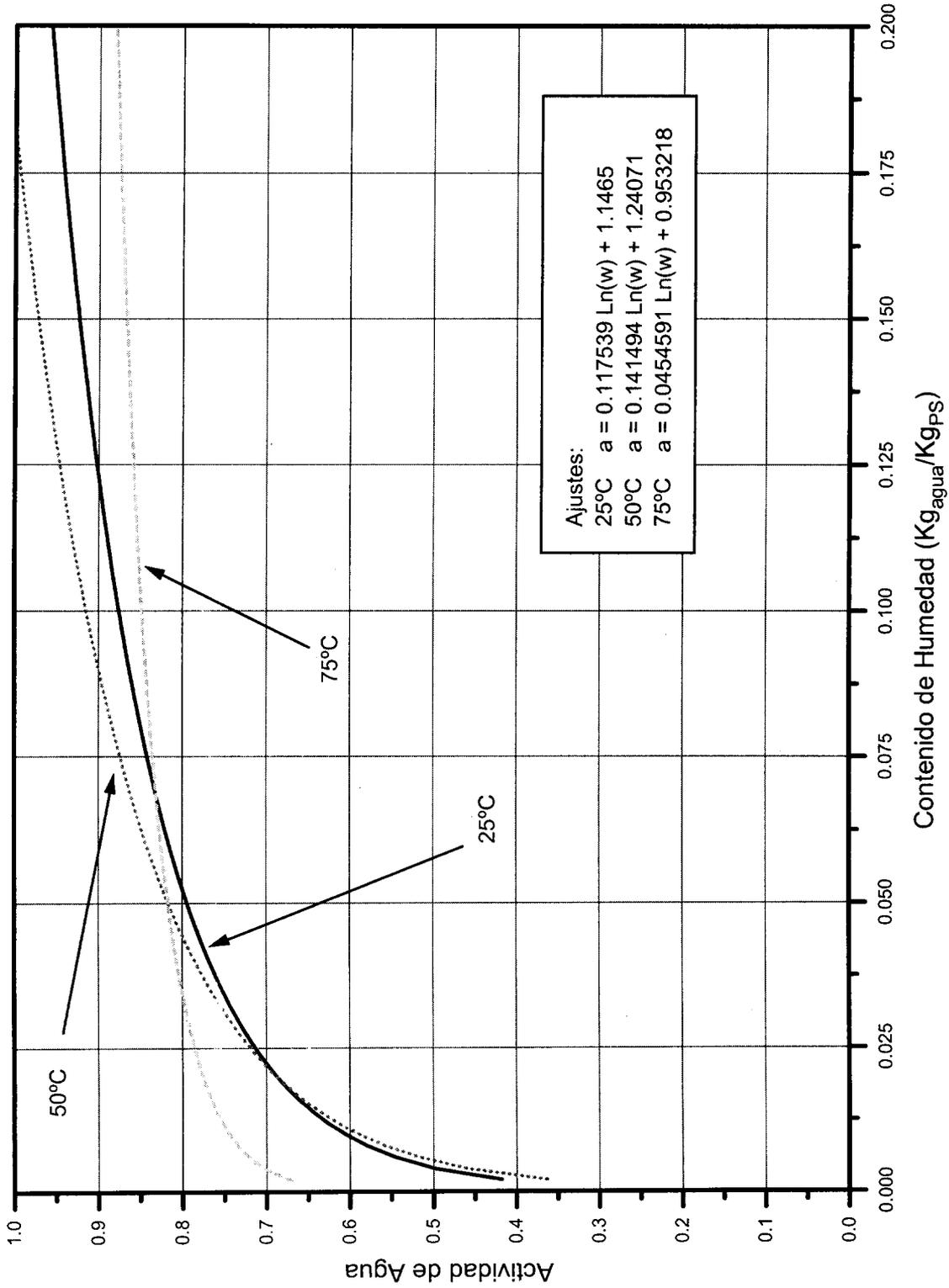


Fig. 4-11.- Comparación de los ajustes de la actividad de agua medida en partículas de polibutadieno, para las diferentes temperaturas en la cámara del Rotronic.

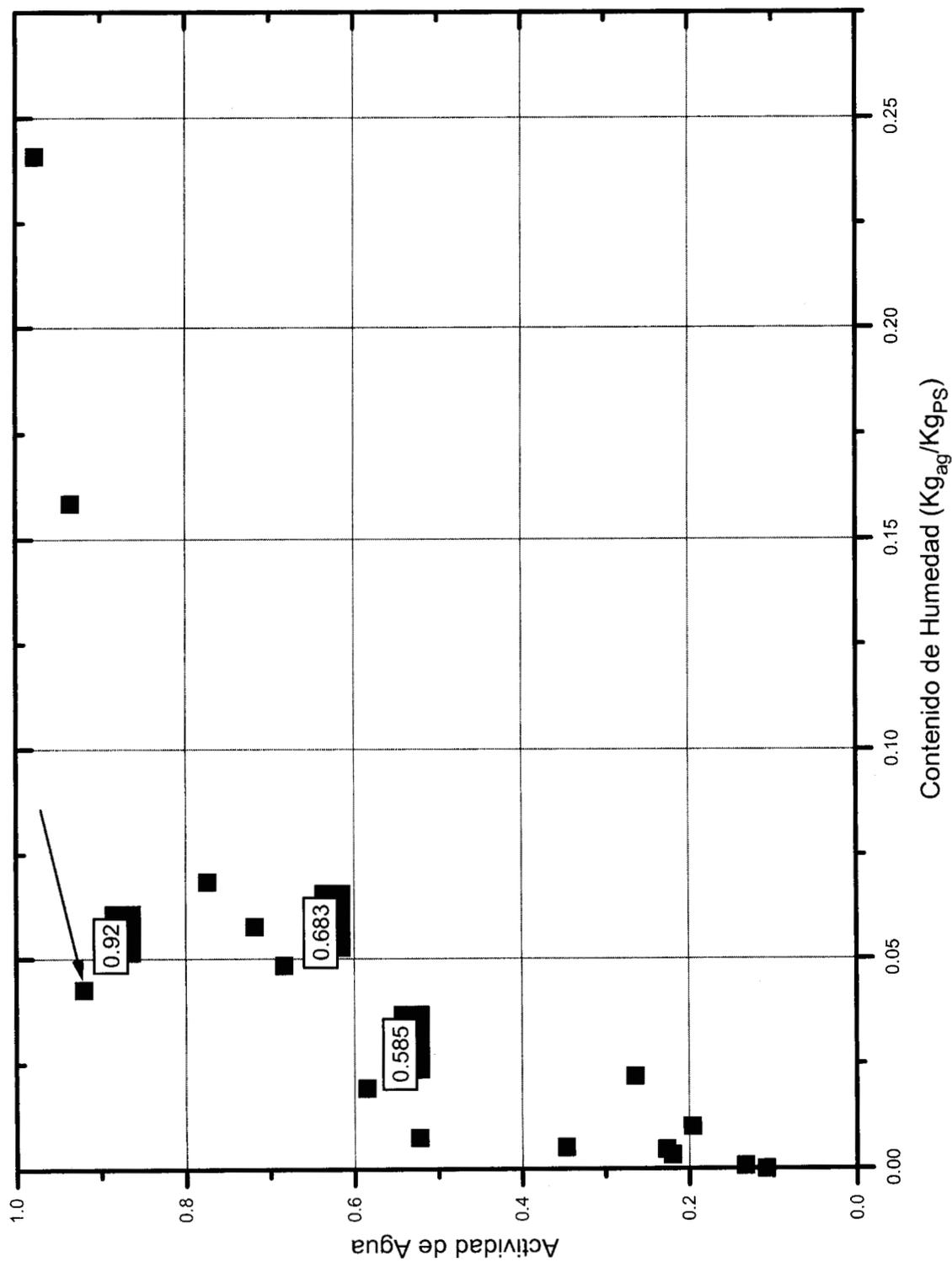


Fig. 4-12.- Medición de actividad de partículas de polibutadieno parcialmente seco, las cuales sufren una división física intencional, mostrando el valor de actividad registrado, el cual se muestra con la flecha. La temperatura de prueba es de 25°C.

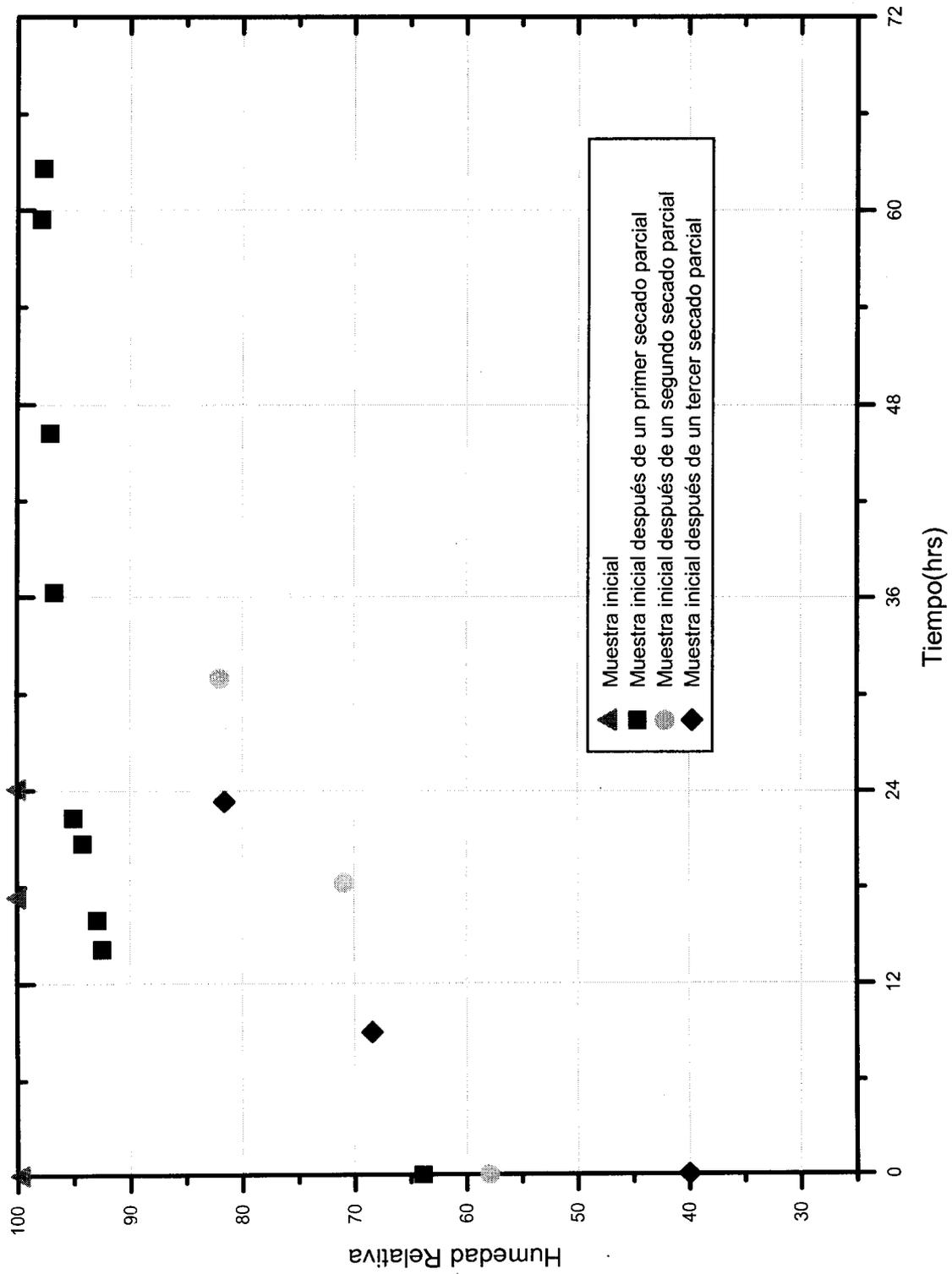


Fig. 4-13.- Prueba de equilibrio del medidor de humedad Rotronic Hygroskop.

# 4.3

---

## DENSIDAD DEL POLIBUTADIENO

COORDINACION DE SERVICIOS  
DOCUMENTALES • BIBLIOTECA



### 4.3 DENSIDAD DEL POLIBUTADIENO

La densidad es una de las propiedades primordiales a conocer en cualquier material y no es la excepción en este trabajo.

Se considera necesario mencionar que el polibutadieno húmedo se encuentra sumergido dentro de agua para evitar que se comience a secar, lo cual hace necesario quitar el exceso de humedad del mismo cuando se desea conocer su peso. Lo anteriormente mencionado y la pérdida continua de peso del material, ocasiona que determinar la densidad del polibutadieno húmedo resulta un poco problemático. Durante su manejo la variación del peso es relativamente significativa y por lo tanto el registro del mismo muy relativo y variado.

Los datos experimentales (en la tabla A-5 del apéndice A) para el material húmedo son comparados con el valor encontrado en la literatura<sup>[22]</sup> que es de **0.89 g/cm<sup>3</sup>** (no se especifica si es polibutadieno seco o húmedo) y la ecuación lineal propuesta por Auria y Cols<sup>[9]</sup>, tomando en cuenta que ya anteriormente se estudia el hecho de que la humedad contenida dentro del material es agua libre, tal y como se comprobó en la sección 4.2. La relación lineal se muestra en la ecuación (42):

$$\frac{1}{\rho_{P.H.}} = \frac{W}{\rho_{\text{agua}}} + \frac{1-W}{\rho_{P.S.}} \quad (42)$$

El valor promedio para el material seco es de **0.889 g/cm<sup>3</sup>** y para el húmedo, con un contenido de humedad de las probetas experimentadas en promedio de **0.0756 g<sub>agua</sub>/g<sub>PH</sub>**, la densidad es de **0.891 g/cm<sup>3</sup>**. En realidad no son muy diferentes entre sí. El valor para la densidad del agua se toma constante e igual a **1 g/cm<sup>3</sup>**. El valor reportado por la ec. (42) para el polibutadieno es de **0.897 g/cm<sup>3</sup>**.

De los resultados se desprende que la densidad para el polibutadieno húmedo no resulta muy diferente del seco, pues así como el material pierde humedad, viene un ligero encogimiento del mismo, la presencia de huecos dentro del material desaparece. La ec. (42) se toma como aceptable ya que la diferencia con el valor experimental es del **0.6 %** y con el valor registrado en la literatura es de **0.8 %**.

# 4.4

---

## CALOR ESPECÍFICO DEL POLIBUTADIENO



#### 4.4 CALOR ESPECIFICO DEL POLIBUTADIENO

Una propiedad más a determinar en las partículas de polibutadieno es el calor específico.

Uno de los objetivos de este trabajo es encontrar la variación del calor específico con la temperatura y la humedad. Primero, se busca una relación matemática que describa los puntos experimentales de la mejor y más sencilla forma en función de la temperatura únicamente. Se proponen ajustes lineales y polinomiales. Posteriormente, se busca relacionar el  $C_p$  del material húmedo con el  $C_p$  del agua pura y el  $C_p$  del polibutadieno seco.

##### **AJUSTE DE LOS PUNTOS EXPERIMENTALES.**

Los datos experimentales son ajustados a una ecuación lineal, una polinomial de segundo grado y a una de tercer grado, de la forma:

$$C_p = \alpha + \beta T$$

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3$$

Donde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  son constantes diferentes para cada ecuación. Ésto puede verse en la fig. 4-14, 4-15 y 4-16 para el hule húmedo y en las figuras 4-17, 4-18 y 4-19 para hule seco.

Los resultados son graficados y ajustados por las ecuaciones mostradas arriba. Cada uno de estos ajustes proporciona una buena relación entre el Calor Específico y la temperatura. A continuación se analiza de manera detallada cada uno de ellos.

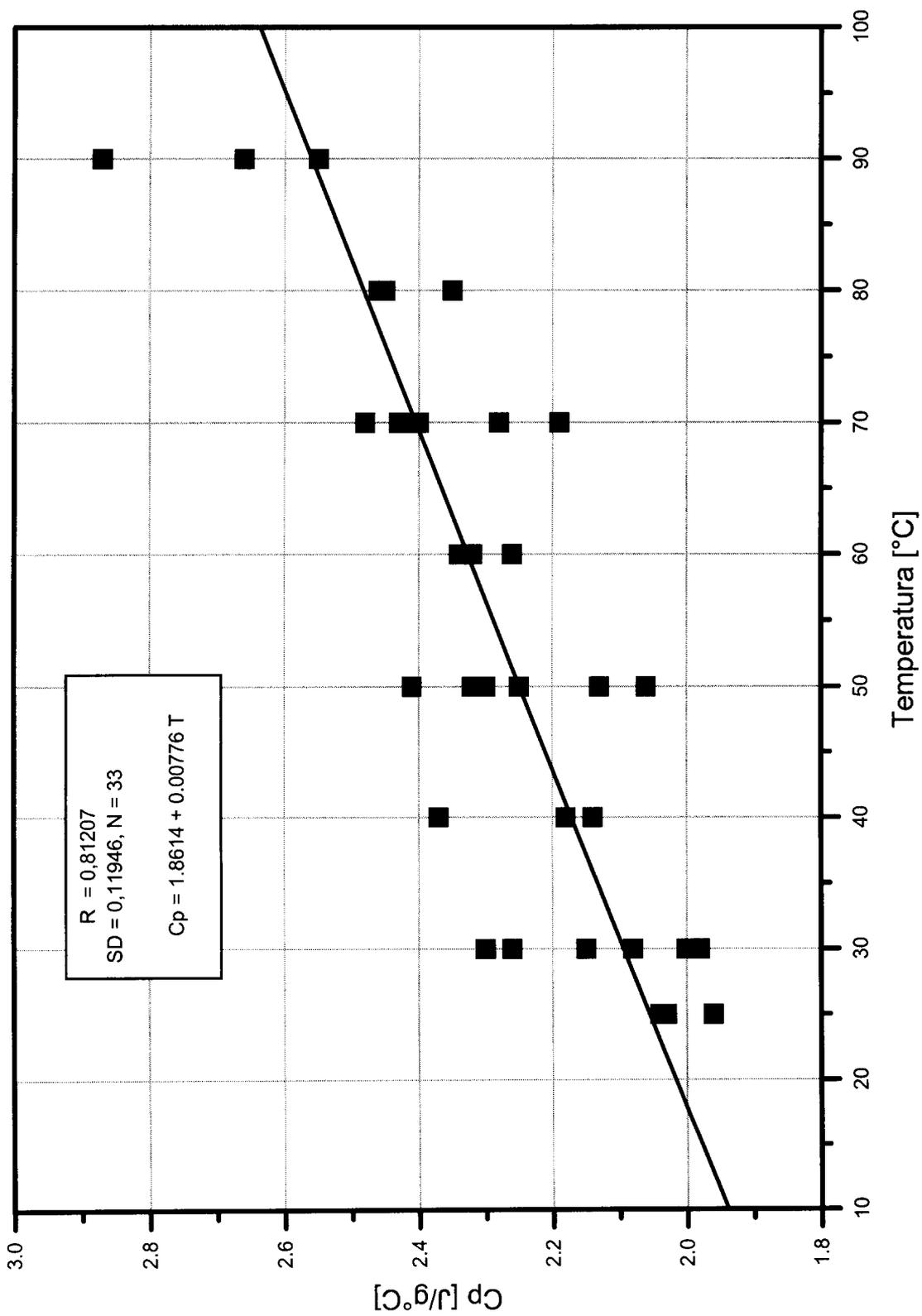


Figura 4-14.- Calor Específico del polibutadieno húmedo. Valores determinados por experimentación. Ajuste lineal.

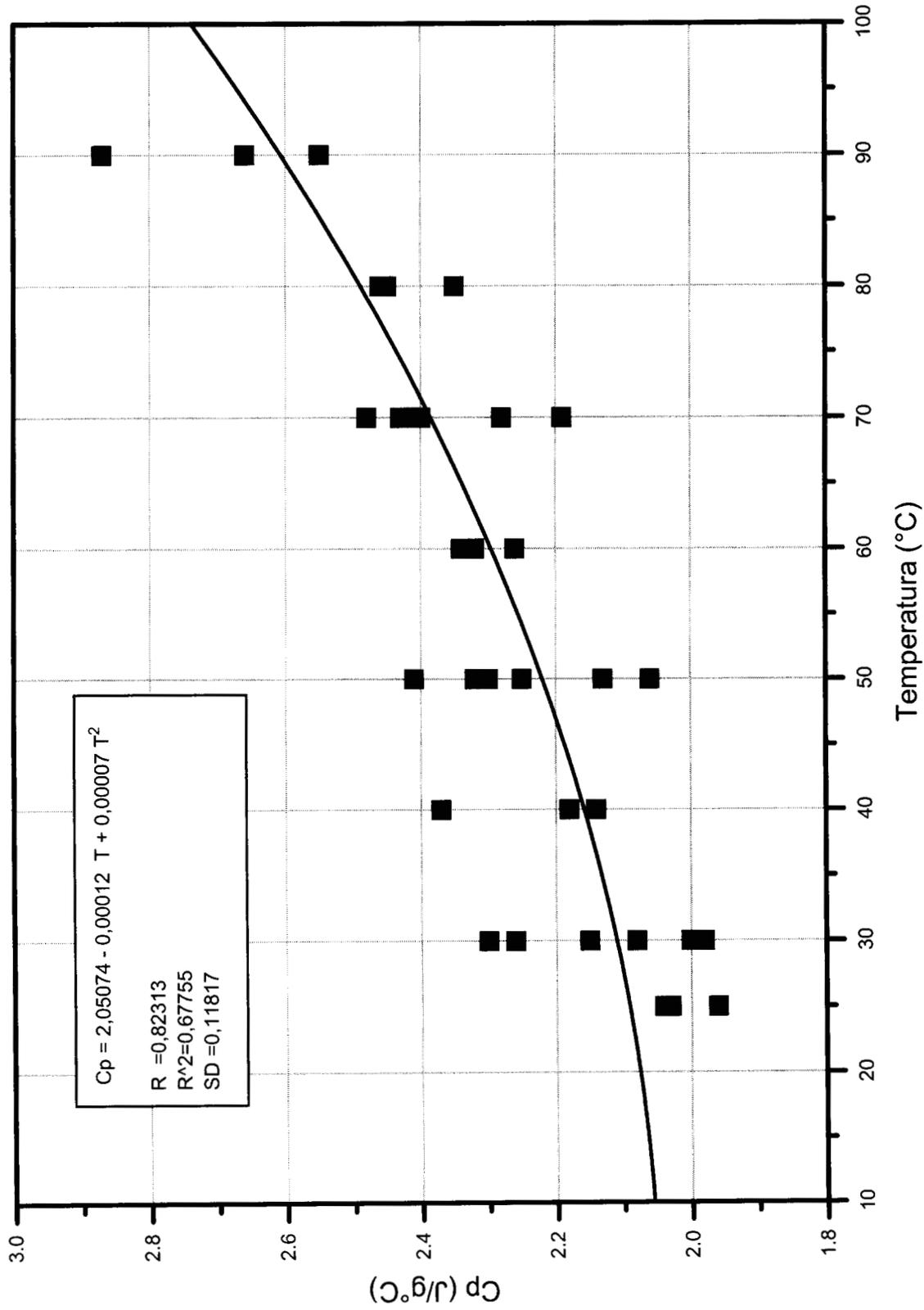


Fig. 4-15- Calor Específico del polibutadieno húmedo. Valores determinados por experimentación. Ajuste polinomial de grado 2.

225979

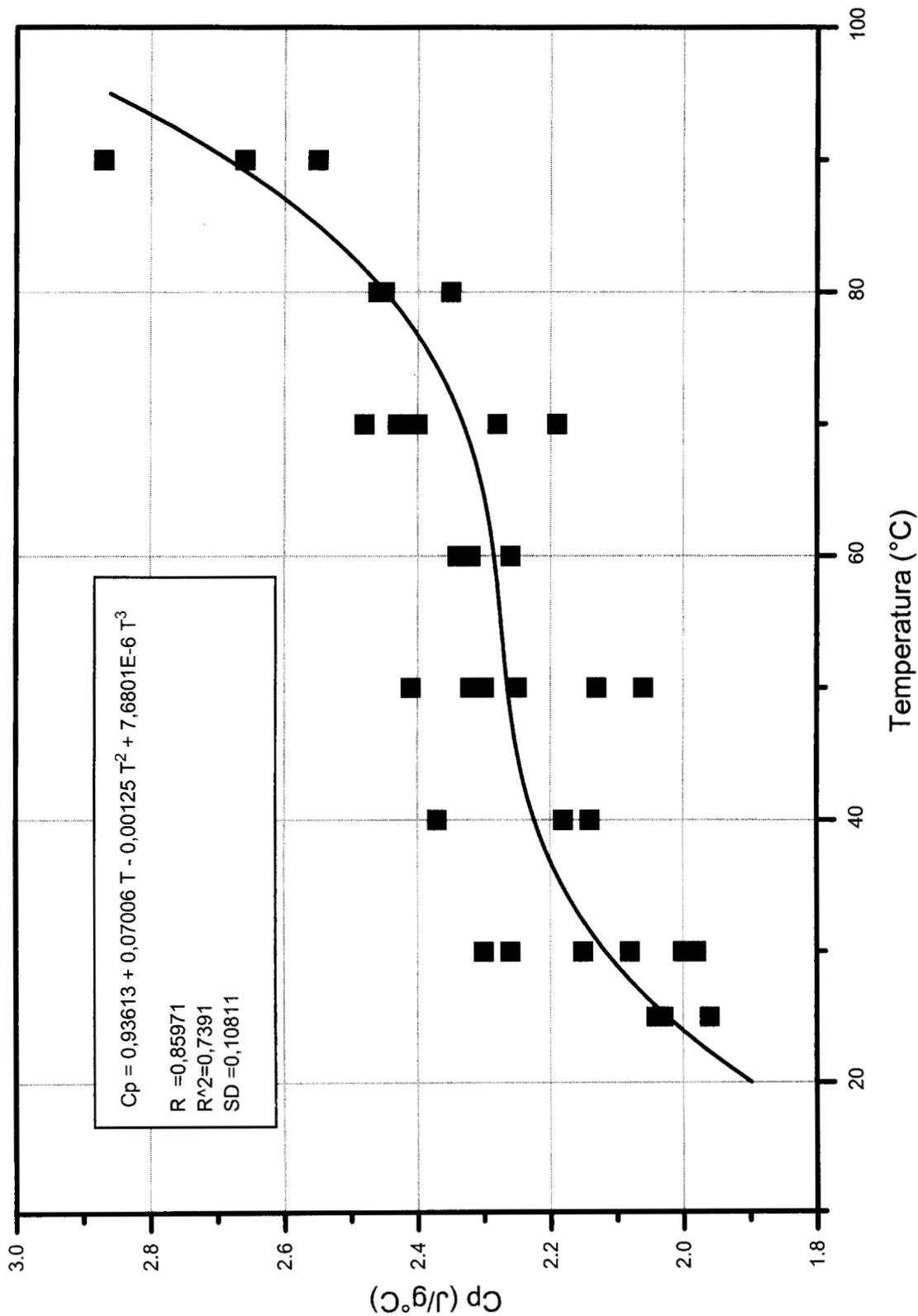


Fig. 4-16.- Calor Especifico del polibutadieno húmedo. Valores determinados por experimentación. Ajuste polinomial de grado 3.

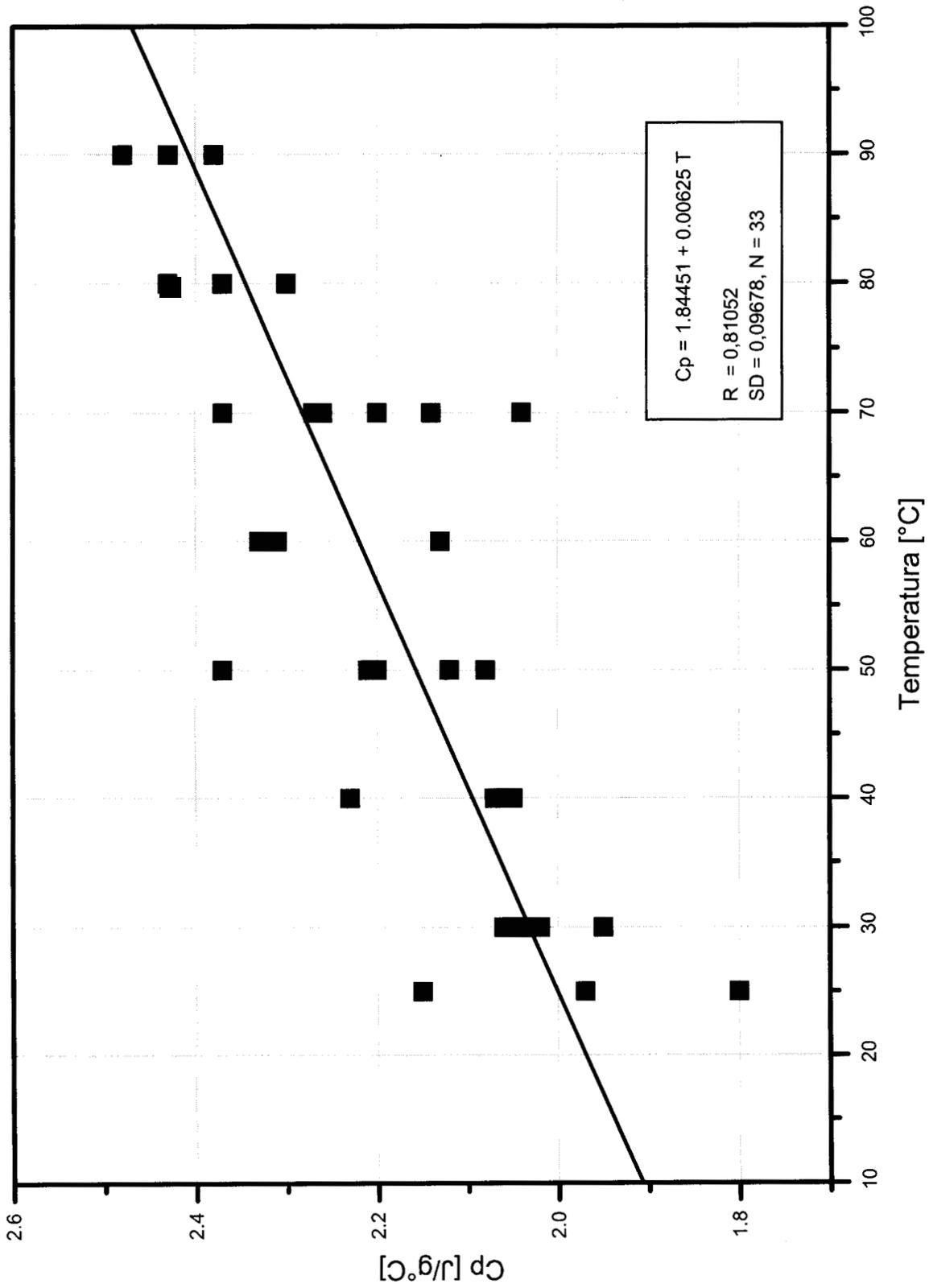


Fig. 4-17. - Calor específico del polibutadieno seco. Ajuste lineal de los datos experimentales.

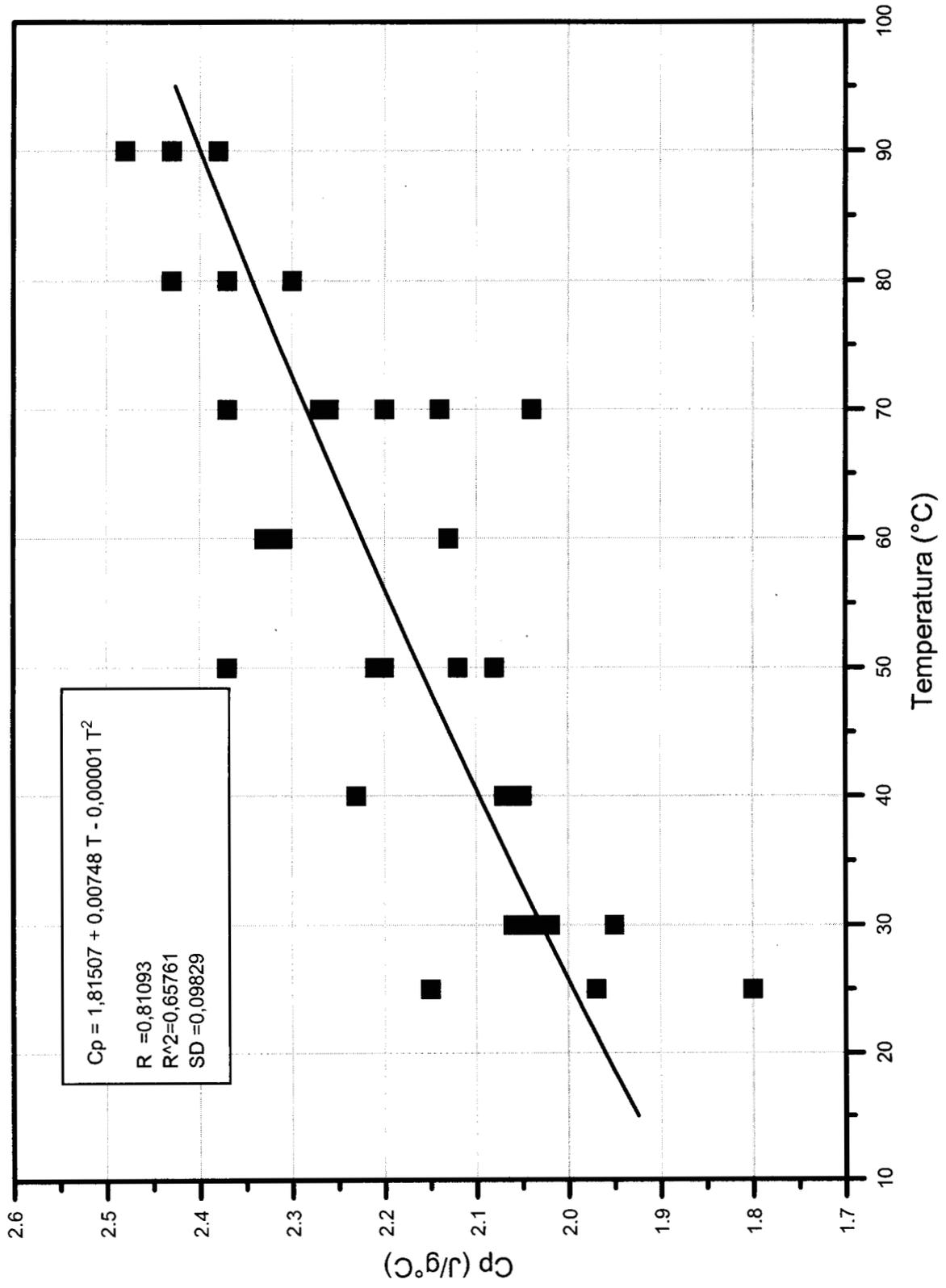


Fig. 4-18- Calor específico del polibutadieno seco. Ajuste polinomial de grado 2 de los datos experimentales.

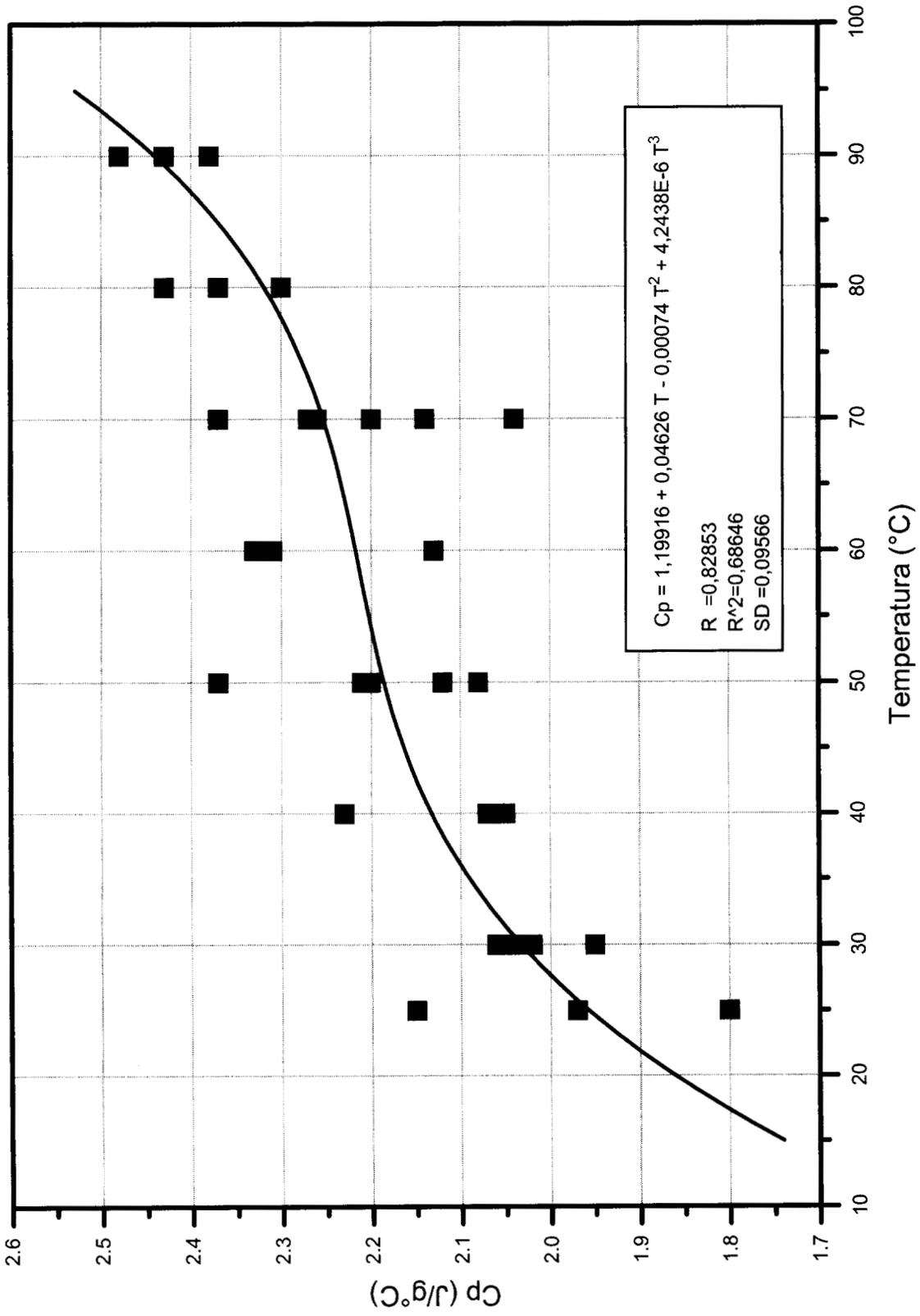


Fig. 4-19.- Calor específico del polibutadieno seco. Ajuste polinomial de grado 3 de los datos experimentales.

**AJUSTE LINEAL.-** Al graficar los resultados experimentales, fig. 4-14 y 4-17, las funciones lineales resultantes son:

$$Cp_{PH} = 0.00776364 T + 1.866073 \quad (43)$$

$$Cp_{PS} = 0.00625293 T + 1.84424 \quad (44)$$

Sin embargo, los resultados experimentales presentan dispersión con respecto a las ecuaciones (43) y (44). Para poder decidir qué tan aceptables son estos ajustes, se aplica un análisis estadístico a dichos resultados.

#### **Análisis Estadístico de la Relación Lineal del $Cp_{PH}$ y $Cp_{PS}$ en Función de la Temperatura.**

Primero para el polibutadieno húmedo; la ec. (43) es sometida a la prueba de hipótesis **F** para la varianza. El cociente de errores experimental y de ajuste, dado por las ecuaciones (29), (30) y (31) de la sección 2.8, resultó ser de **2.21** dado un valor de **F=2.74**. De acuerdo a la teoría, se dice que el modelo lineal es **ACEPTABLE**.

Para los datos del hule seco, el cociente de los errores, calculados por las ecs. (29), (30) y (31) en la sección 2.8, resulta ser de **0.52** para un valor de **F=2.74**, lo cual llega a la conclusión de que el ajuste hecho por la ec (44) es **ACEPTABLE** también.

Este análisis prueba que la varianza del error experimental, de **0.0096** para el material seco y de **0.0078** para el húmedo, resulta ser mayor a la varianza del error de ajuste, de **0.0049** para el material seco y de **0.017** para el húmedo; los cocientes de estas varianzas indican que el ajuste lineal es aceptable.

Además, se determinan los límites de confianza para el ajuste lineal: siguiendo con los límites de confianza para los resultados experimentales

del material húmedo, para tres veces la varianza, ec. (35) de la secc. 2.8, y que se muestra en la fig. 4-20; al evaluar la diferencia entre algún valor de  $C_p$  sobre el límite de confianza inferior o superior y el estimado por la ec. (43) se tiene una diferencia de aproximadamente **10 %** en los extremos y **6 %** en la parte media del intervalo de temperatura. Para el material seco los límites de confianza son graficados en la fig. 4-21; al evaluar la diferencia entre algún valor de  $C_p$  sobre el límite de confianza inferior o superior y el estimado por la ec. (44) se encontró que es del **10 %** en los extremos y en la parte próxima a la temperatura promedio la diferencia es de **5.3 %**, aproximadamente. Estas variaciones muestran que en realidad la dispersión no es muy significativa para los fines que establece este trabajo. Estos límites incluyen el **91 %** de los puntos experimentales.

Por otra parte, el coeficiente de correlación para el polibutadieno húmedo es de **0.94** y para el seco de **0.97**, los cuales son relativamente buenos; sin embargo, un coeficiente de correlación no es suficiente para aprobar un ajuste lineal. Para el material seco el valor del calor específico varía de **2.0** a **2.4 J/g°C** y para el húmedo varía de **2.04** a **2.56 J/g°C**, en un intervalo de temperatura de 25 a 90 °C.

**AJUSTE POLINOMIAL.-** De acuerdo a la teoría, los  $C_p$ 's siempre se han venido representando por una ecuación polinomial de grado  $n$ , principalmente en los sólidos<sup>[13]</sup>. Como se puede observar en las gráficas, fig. 4-15, 4-16, 4-18 y 4-19, entre mayor sea el grado del polinomio, mucho mejor se ajusta a todos los puntos. Sin embargo, eso no es precisamente lo que se busca. El querer ajustarse a todos, o a la mayoría de los puntos experimentales, lleva consigo un ajuste del error experimental también. Por otro lado, el usar un polinomio de grado 2, en el rango de temperatura de interés, en realidad no presenta gran diferencia con una relación lineal. Así mismo para polinomio de grado 3.

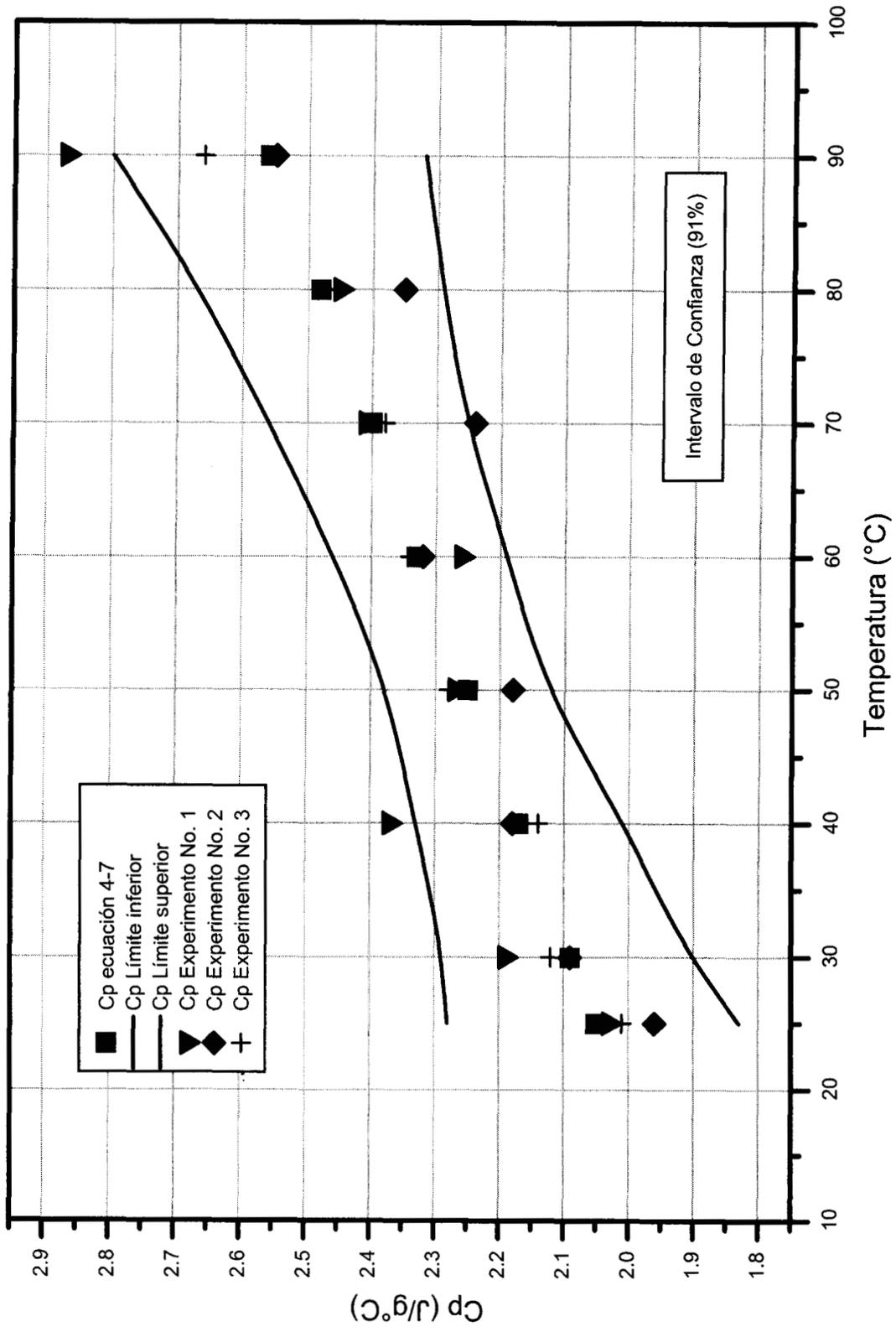


Fig. 4-20.- Límites de confianza para los datos del Calor Específico del polibutadieno húmedo con tres veces la desviación estandar (contiene 91% de puntos).

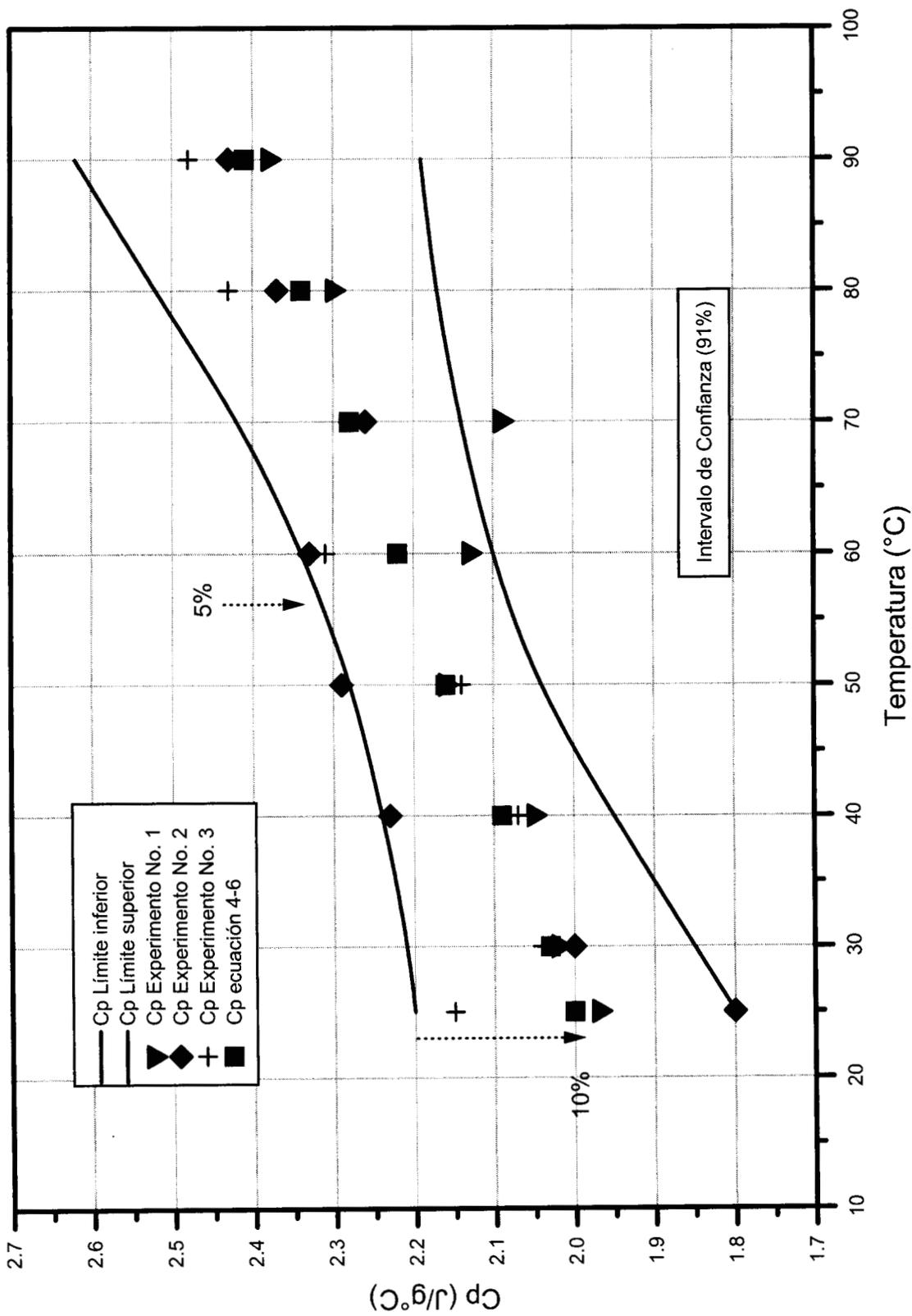


Fig. 4-21.- Límites de confianza para el Calor Específico del polibutadieno seco con tres veces la desviación estándar.

### CALOR ESPECIFICO EN FUNCION DE LA HUMEDAD Y LA TEMPERATURA.

En esta parte se propone una ecuación que es función de la temperatura y la humedad para reproducir los datos experimentales obtenidos del Cp del material húmedo. La ecuación que se propone es una relación lineal entre el Calor específico del material húmedo, del seco y del agua. La forma de esta relación viene soportada por el hecho de que el agua contenida dentro del material es considerada como agua libre; esto ya se menciona en la sección referente a la actividad de agua. En esta ecuación se establece una contribución ideal del agua pura y el hule seco para determinar el Cp del hule húmedo. La ecuación es la siguiente:

$$C_{p_{P.H.}} = WC_{p_{\text{agua}}} + (1 - W)C_{p_{P.S.}} \quad (45)$$

Donde el valor de Cp del agua es tomado como una función de la temperatura<sup>[13]</sup>, el Cp del hule seco es el estimado por la ec. (44) y, **W** es el contenido de humedad en base húmeda. Las pruebas de Cp se hicieron con un material con **W = 0.04939 Kg<sub>agua</sub>/Kg<sub>PH</sub>**.

Los resultados proporcionados por la ec. (45) son graficados en la fig. 4-22 y listados, junto con los resultados de las ecs. (43) y (44), en las tablas A-6, A-7 y A-8 en el apéndice A. Como se puede observar, los resultados de la ec. (45) para el material húmedo son, en realidad, no muy diferentes con los datos experimentales, habiendo una diferencia mayor entre los valores de **2.5 %** aproximadamente. La desviación entre los resultados de las ecuaciones 43 y 45 puede observarse en la fig. 4-23.

Regresando nuevamente al análisis estadístico, se calcula la propagación del error que acarrea el determinar una variable, en este caso el Cp<sub>PH</sub>, que no ha sido directamente medida y que es función de otra, Cp<sub>PS</sub>, que tampoco ha sido directamente medida, y que por lo tanto lleva consigo un

error experimental y uno de ajuste. A partir de la siguiente ecuación<sup>[16]</sup>, la cual determina la propagación del error:

$$\sigma^2_{Cp_{PH}} = (Cp_{PH})^2 (1 - W)^2 \left( \frac{\sigma_{Cp_{PS}}}{Cp_{PS}} \right)^2 \quad (46)$$

donde

$$\sigma^2_{Cp_{PS}} = S_e^2 + S_r^2$$

Los errores experimental y de ajuste para el Cp del material seco son **0.0096** y **0.0049** respectivamente. La propagación del error obtenida para el Cp de la ec.(46) es de  $\sigma^2_{Cp_{PH}} = 0.0048$ , lo cual se traduce, tomando  $3\sigma$ , en un error de **2.1 %** aproximadamente.

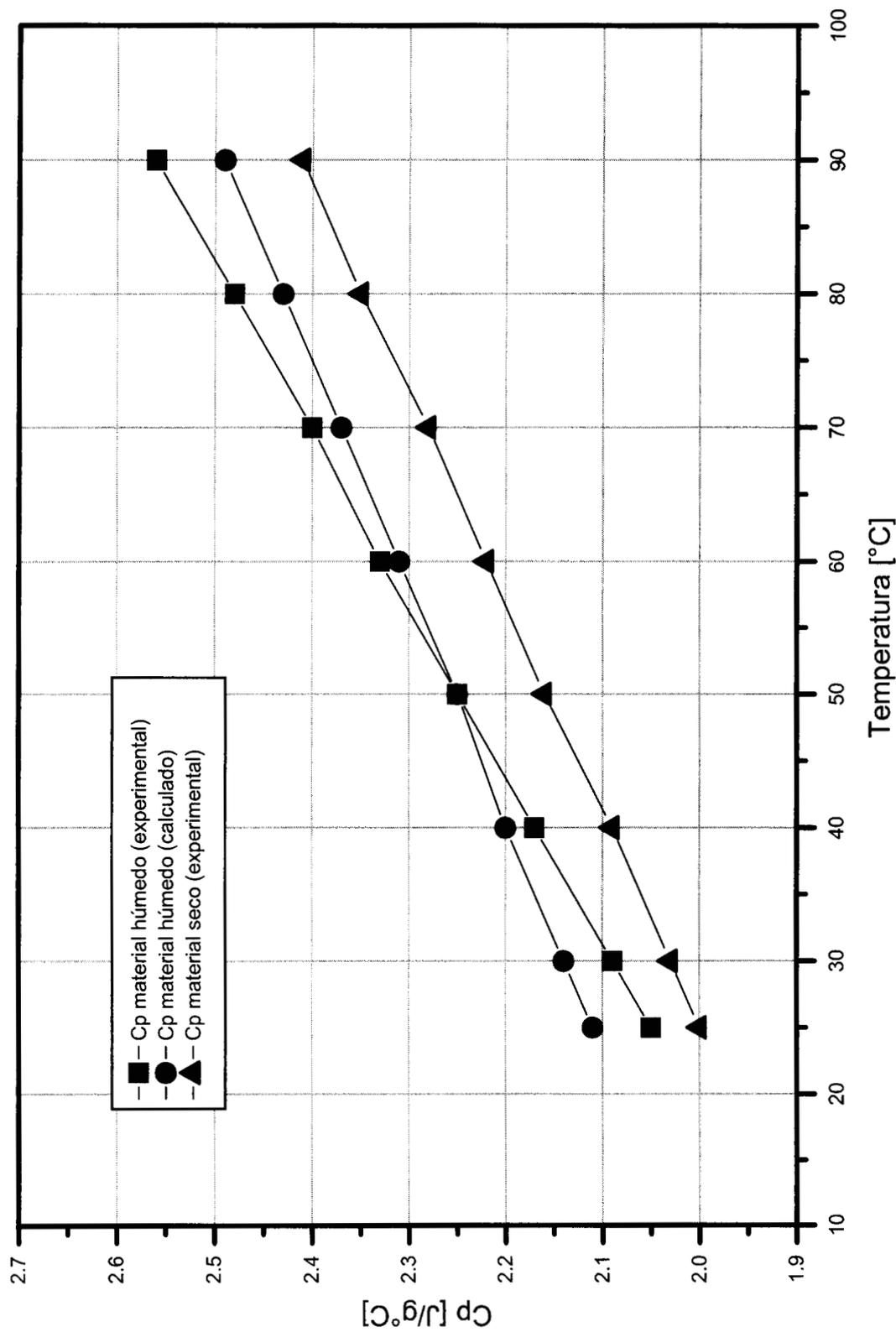


Fig. 4-22.- Relación lineal del Calor Específico del polibutadieno seco y la cantidad de humedad para el cálculo del Calor Específico del polibutadieno húmedo y su comparación con los resultados experimentales.

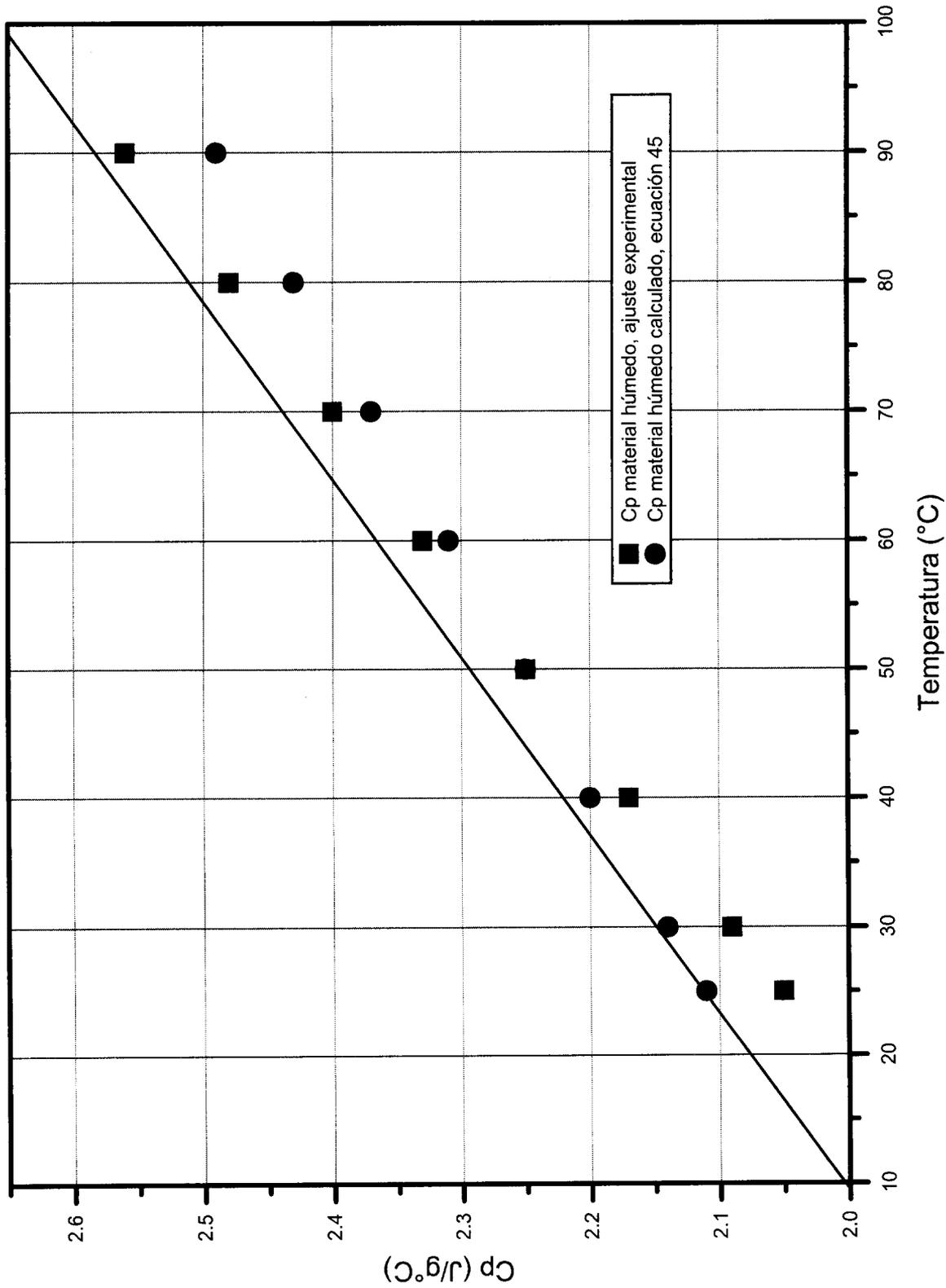


Fig. 4-23.- Comparación del Calor Específico del material húmedo experimental ajustado por la ec. 43 y el calculado por la ec. 45.

La idea de adoptar el ajuste lineal, para describir los puntos experimentales, viene soportada por las siguientes razones: primero, es la manera más simple de relacionar a dos o más variables; segundo, los valores predichos por este tipo de relación son satisfactorios para los propósitos de este trabajo. Tercero, dentro del intervalo de temperatura en el que se trabaja una relación lineal es suficiente. Por último, el estudio estadístico establece que el ajuste lineal es aceptable. Las ecuaciones para el  $C_p$  son:

$$C_{p_{PH}} = 0.00776364 T + 1.86073 \quad (43)$$

$$C_{p_{PS}} = 0.00625293 T + 1.84424 \quad (44)$$

Por todas las pruebas anteriormente mencionadas la relación lineal entre el material seco, el agua libre y el material húmedo es aceptable y suficiente. La diferencia entre los valores dados por la ec. (45) y el ajuste ec. (43) son realmente pequeños; así mismo, tanto el error experimental, el error de ajuste y la propagación del error son valores igualmente pequeños.

$$C_{p_{PH}} = W C_{p_{\text{agua}}} + (1 - W) C_{p_{PS}} \quad (45)$$

# 4.5

---

## CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DEL POLIBUTADIENO



#### 4.5 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE POLIBUTADIENO.

Otra de las propiedades físicas necesarias a determinar es la conductividad térmica. Dentro del balance de energía para una partícula de polibutadieno está presente dicha propiedad, por lo que se desea conocer la variación de ésta con la temperatura y conocer su valor para el material seco y para el material húmedo. Las mediciones de temperatura en la experimentación y los resultados de la aplicación de la ec. 17 de la sección 2.5 se proporcionan en las tablas A-14, A-15, A-16, A-17 y A-18 del apéndice A.

**MATERIAL HÚMEDO.** De acuerdo a los resultados obtenidos de los datos experimentales y los resultados de la ecuación (17) de la secc. 2.5, tanto para el hule seco como para el hule húmedo, el hecho de haber propuesto una conductividad constante con la temperatura no es del todo incorrecta, el valor promedio para cada temperatura se muestra en la tabla siguiente:

Temperatura [°C]	30	40	50	60
Conductividad Térmica [J/ms°C]	0.38	0.357	0.309	0.273

Para obtener estos valores, se prescinde de los resultados obtenidos para el cubo con arista de 2.0 cm. Se obtiene un valor promedio total de **0.329 J/ms°C** con una desviación estándar de **0.084 J/ms°C**. Los puntos experimentales pueden ser vistos en la fig. 4-24.

Los valores medidos para los cubos húmedos de 1.0 y 1.5 cm son razonables si consideramos que la  $k$  para el butadieno acrilonitrilo y para butadieno estireno<sup>[21]</sup> secos es de **0.2475 J/ms°C**. El hecho de tener un valor de conductividad de **0.468 J/ms°C** para el cubo de  $L=2.0$  cm de polibutadieno húmedo y ser relativamente mayor a los otros dos, se atribuye a que el agua (con  $k = 0.6$  J/ms°C) contenida dentro del material en los huecos de la estructura y la del medio fluido contribuyen a aumentar el valor.

**MATERIAL SECO.** En el material seco los valores promedio son de **0.329 J/ms°C** para un cubo de 1.5cm de arista y de **0.3103 J/ms°C** para un cubo de 2.0 cm, siendo éste último el promedio generado si se desechan los valores calculados a 30°C de la tabla A-18 por ser más altos que la mayoría. Los puntos de esta prueba son graficados en la fig. 4-25.

Al igual que en el material húmedo, la variación de la k con la temperatura se ve en la siguiente tabla:

Temperatura [°C]	25	30	35	40	45	50	55
k [J/ms°C]	0.48	0.3463	0.3571	0.3059	0.291	0.2836	0.271

El valor promedio para este intervalo de temperatura es **0.32 J/ms°C** con una desviación de **0.076 J/ms°C**.

Los valores aquí obtenidos se consideran relativamente altos si se considera la conductividad del butadieno acrilonitrilo y para butadieno estireno<sup>[21]</sup>. Se recomienda realizar pruebas de este tipo en mayor número o a través de alguna prueba diferente con al finalidad de verificar el resultado.

**CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD.** Tomando con reserva los valores de k para el material seco, se busca una correlación entre la conductividad del material húmedo, conductividad del material seco, la conductividad del agua y el contenido de humedad del polibutadieno.

En la sección 2.2, entre las investigaciones mencionadas, se encuentra el trabajo realizado por Madamba y colaboradores<sup>[10]</sup>, en donde propone tres modelos empíricos para determinar la conductividad del ajo tomando en cuenta el contenido de humedad.

El modelo paralelo, considera que las fases son térmicamente paralelas al flujo de calor:

$$k = (1 - \varepsilon_x)k_s + \varepsilon_x k_w \quad (47)$$

Donde  $\varepsilon_x$  es la fracción volumétrica de agua,  $k_s$  y  $k_w$  son las conductividad térmica del material seco y del agua respectivamente.

Para el modelo perpendicular, se considera que las fases son perpendiculares al flujo de calor:

$$\frac{1}{k} = \frac{(1 - \varepsilon_x)}{k_s} + \frac{\varepsilon_x}{k_w} \quad (48)$$

Por último, propuso un modelo aleatorio, en donde considera que las fases se encuentran aleatoriamente distribuidas:

$$k = k_s^{(1-\varepsilon_x)} k_w^{\varepsilon_x} \quad (49)$$

En los siguientes párrafos se muestran y analizan los resultados obtenidos de la aplicación de estos modelos partiendo de la  $k$  para el polibutadieno seco. El valor de  $k$  para el polibutadieno seco es  $0.32 \text{ J/ms}^\circ\text{C}$ , la  $k$  para el agua de  $0.6 \text{ J/ms}^\circ\text{C}$  y el contenido de humedad,  $w$ , de  $0.0756 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{P.H.}}$ .

La variable  $\varepsilon_x$  es obtenida como:

$$\varepsilon_x = W \rho_{\text{PH}} / \rho_{\text{agua}}$$

La densidad considerada es la obtenida en la sección 4.3 para el polibutadieno húmedo de  $0.891 \text{ g}_{\text{PH}}/\text{cm}^3$  y la densidad del agua es de  $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ . El valor obtenido para  $\varepsilon_x$  es  $0.0678 \text{ cm}^3_{\text{agua}} / \text{cm}^3_{\text{PH}}$ .

Modelo	$k_{\text{PH}} (\text{J/ms}^\circ\text{C})$ calculado	$k_{\text{PH}} (\text{J/ms}^\circ\text{C})$ experimental	Error
Paralelo ec. 47	0.339	0.329	3.04%
Perpendicular ec. 48	0.330	0.329	0.304%
Aleatorio ec. 49	0.334	0.329	1.52%

Como puede observarse en estos resultados los tres modelos proporcionan aproximaciones aceptables.

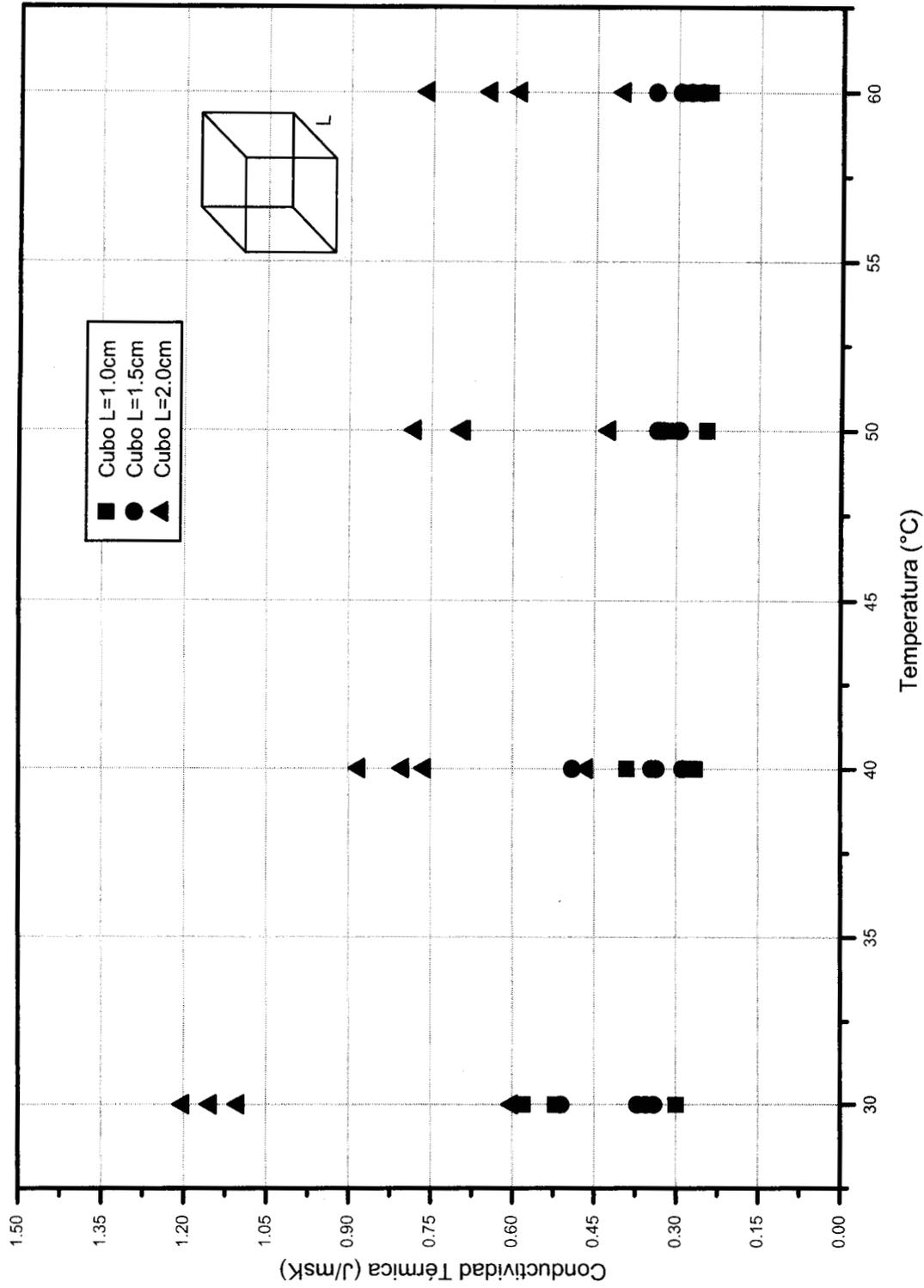


Fig. 4-24.- Conductividad Térmica del polibutadieno húmedo. Las pruebas se realizaron en cubos de polibutadieno de las dimensiones mencionadas en la gráfica.

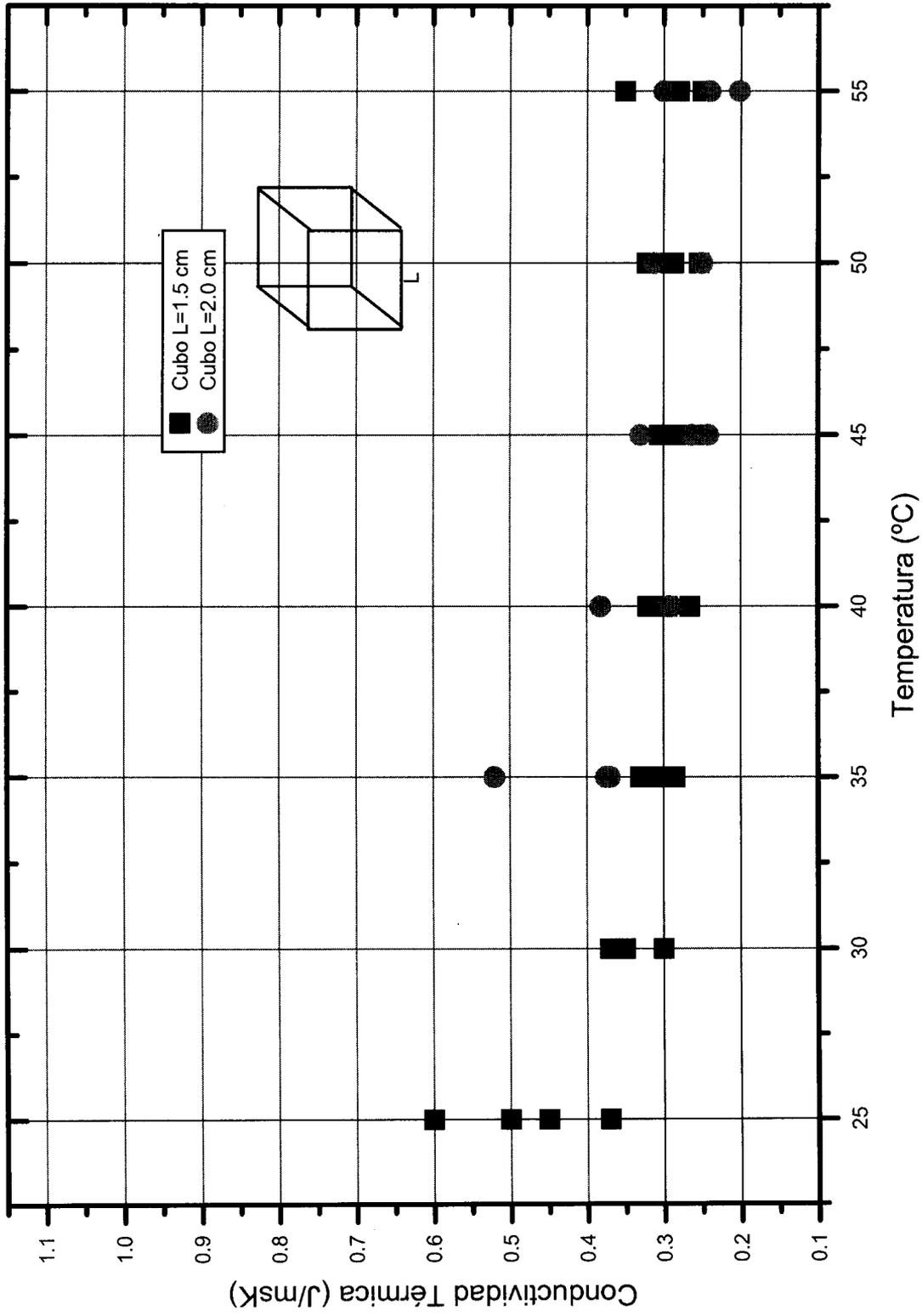


Fig. 4-25.- Conductividad térmica de polibutadieno seco. Las pruebas se realizaron en cubos de polibutadieno de las dimensiones mencionadas en la gráfica.



# 4.6

---

**COEFICIENTE CONVECTIVO DE TRANSFERENCIA  
DE CALOR**



#### 4.6 COEFICIENTE CONVECTIVO DE TRANSFERENCIA DE CALOR.

Como una consecuencia de obtener la conductividad térmica del polibutadieno, es necesario conocer el coeficiente convectivo de transferencia de calor que existe entre el fluido circundante y el cubo de polibutadieno.

Para poder obtener el coeficiente convectivo se hace uso de un cubo de cobre; tal y como se explicó en la sección 2.6, se decidió por dicho cubo debido a que no es una geometría complicada y a que se conocen la propiedades físicas del cobre (se proporcionan en el apéndice A), principalmente su alta conductividad lo cual lo hace tener una resistencia interna despreciable. Los valores registrados experimentalmente son variaciones de la temperatura central del cubo en el tiempo. Se inicia de la hipótesis de que la resistencia interna del cubo de cobre es despreciable con respecto a la externa, esto debido a que la conductividad térmica del cobre es grande.

**PRUEBA EN AGUA.** Los resultados de la experimentación se encuentran en la tabla A-19 del apéndice A. Consultando la tabla A-19 los valores calculados para el coeficiente convectivo de transferencia de calor son muy parecidos, no así para la prueba 1 la cual tiene un valor de  $h$  mayor a los demás, es probable que hubiera una pequeña filtración de agua por alguna parte de contacto entre el cubo y el termopar. Los resultados de la ecuación (21) de la secc. 2.6 son graficados en la fig. 4-26. La pendiente de las rectas es el cociente:

$$-\frac{hA}{\rho C_p V}$$

Aún cuando resulta difícil medir el coeficiente convectivo de transferencia de calor, pues al más mínimo cambio en las condiciones de experimentación el valor cambia, la diferencia entre los valores experimentales no es mayor ,

por lo que, promediando los valores de las pruebas, a excepción del primero, se llega a un valor final de  $h = 1712.6 \text{ J/m}^2\text{sK}$ . Este valor es considerado como satisfactorio para ser utilizado en el cálculo de la conductividad térmica del polibutadieno húmedo.

**PRUEBA EN AIRE.** Al igual que la prueba en agua, los resultados son listados en la tabla A-20 del apéndice A. El primer valor de la prueba experimental es ligeramente más alto comparado con los demás, sin embargo es tomado en cuenta y nuevamente, promediando todos los valores de  $h$  se obtiene el valor de  $449.1 \text{ J/m}^2\text{sK}$ . La gráfica de resultados de la ecuación (21) es la fig. 4-27. Del mismo modo que en la prueba en agua, la pendiente de las rectas incluye al coeficiente convectivo.

Como se puede ver en todos los casos, nunca se rebasa el valor del Biot establecido en la teoría de 0.1 para sistemas con resistencia interna despreciable.

Los valores de las pendientes de las rectas originadas por la ec. (21), tanto para la prueba en aire como en agua, son aceptables considerando que no son muy diferentes entre sí. Dado que los resultados del coeficiente convectivo para cada prueba no originan valores para la conductividad térmica del polibutadieno muy diferentes y el valor para el Biot es muy pequeño con respecto al límite para estos casos, los resultados son tomados como buenos y suficientes para el cálculo de  $k$ .

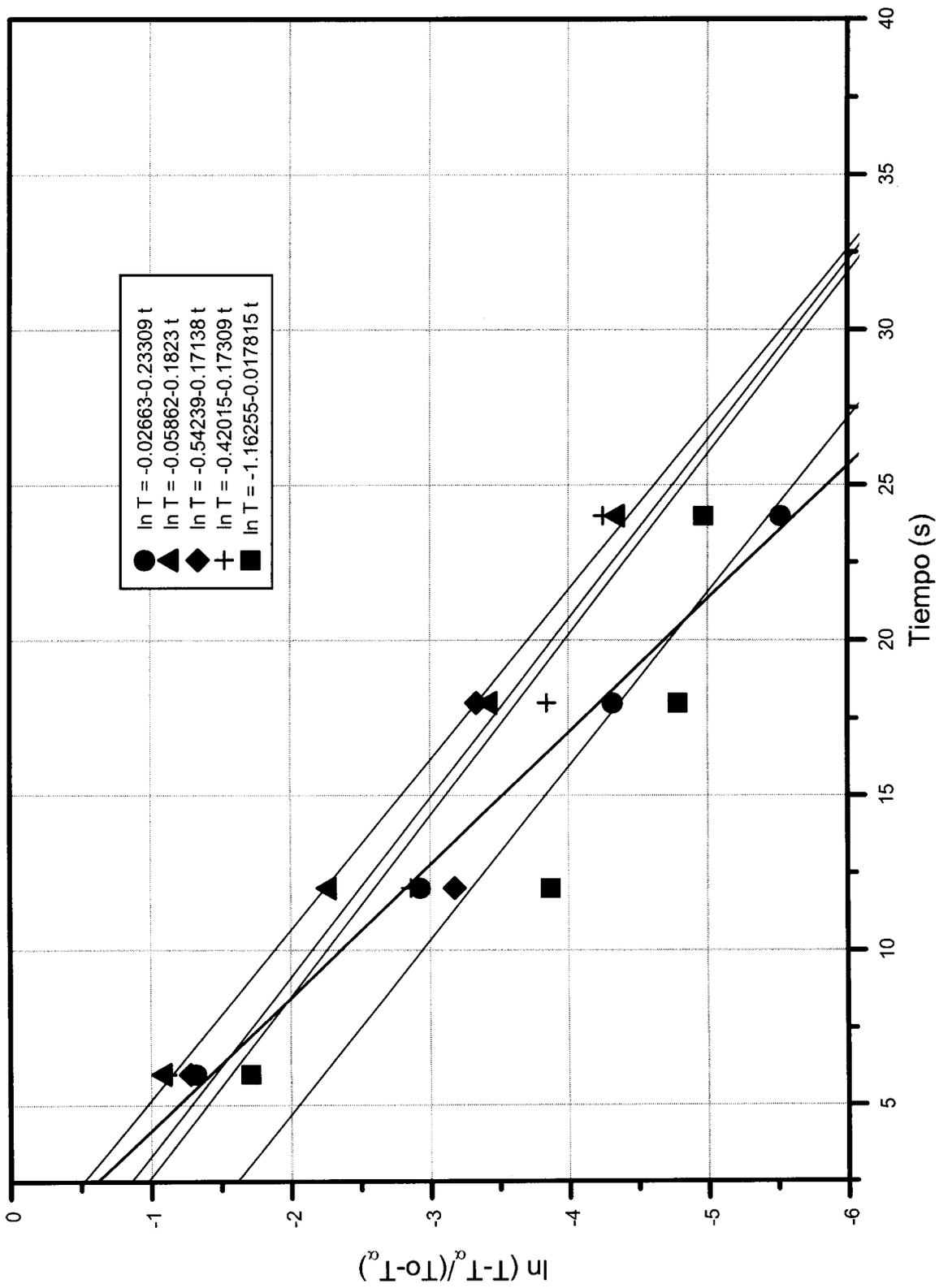


Fig. 4.26.- Coeficiente convectivo de transferencia de calor determinado experimentalmente con un cubo de cobre en un medio de agua agitada.

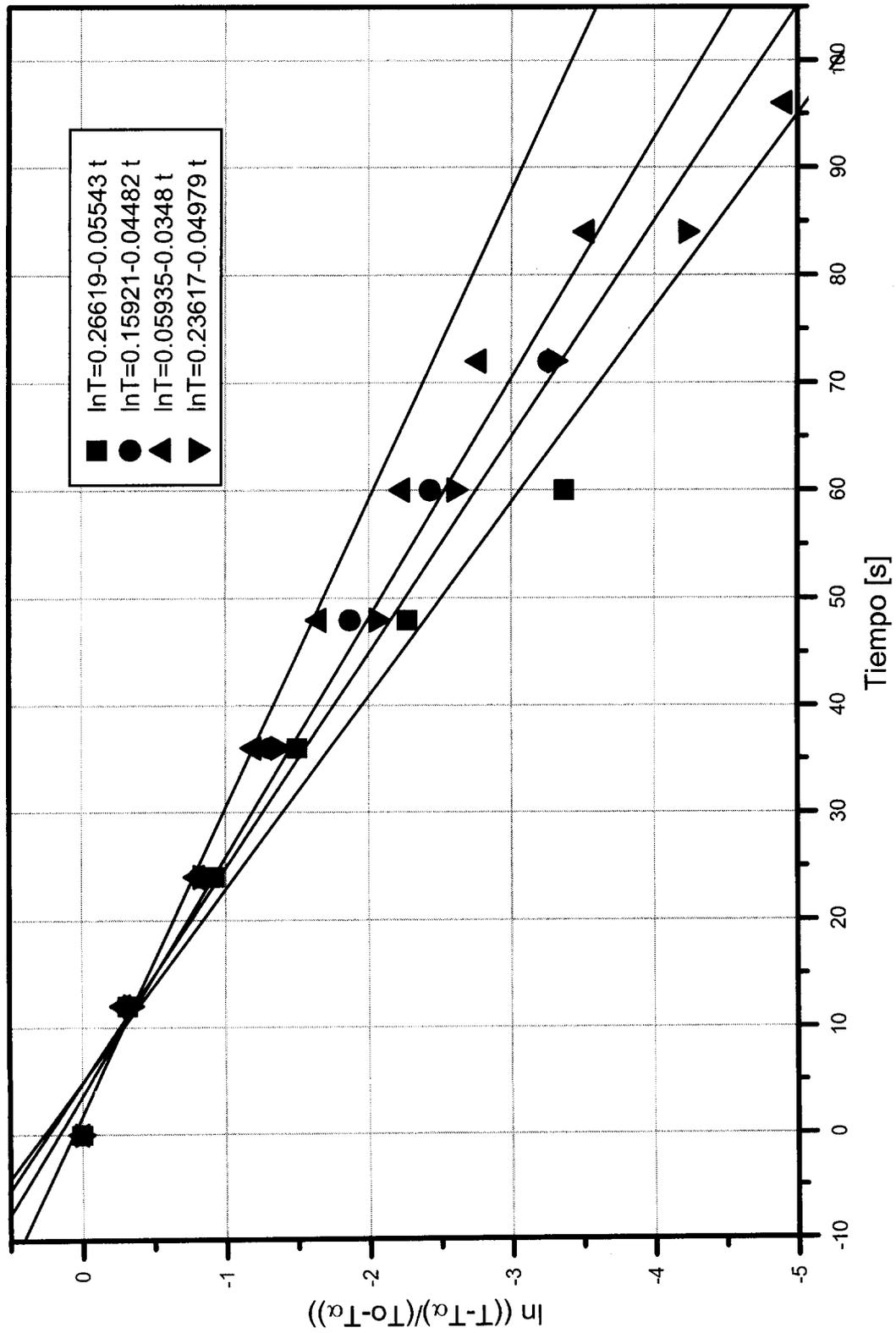
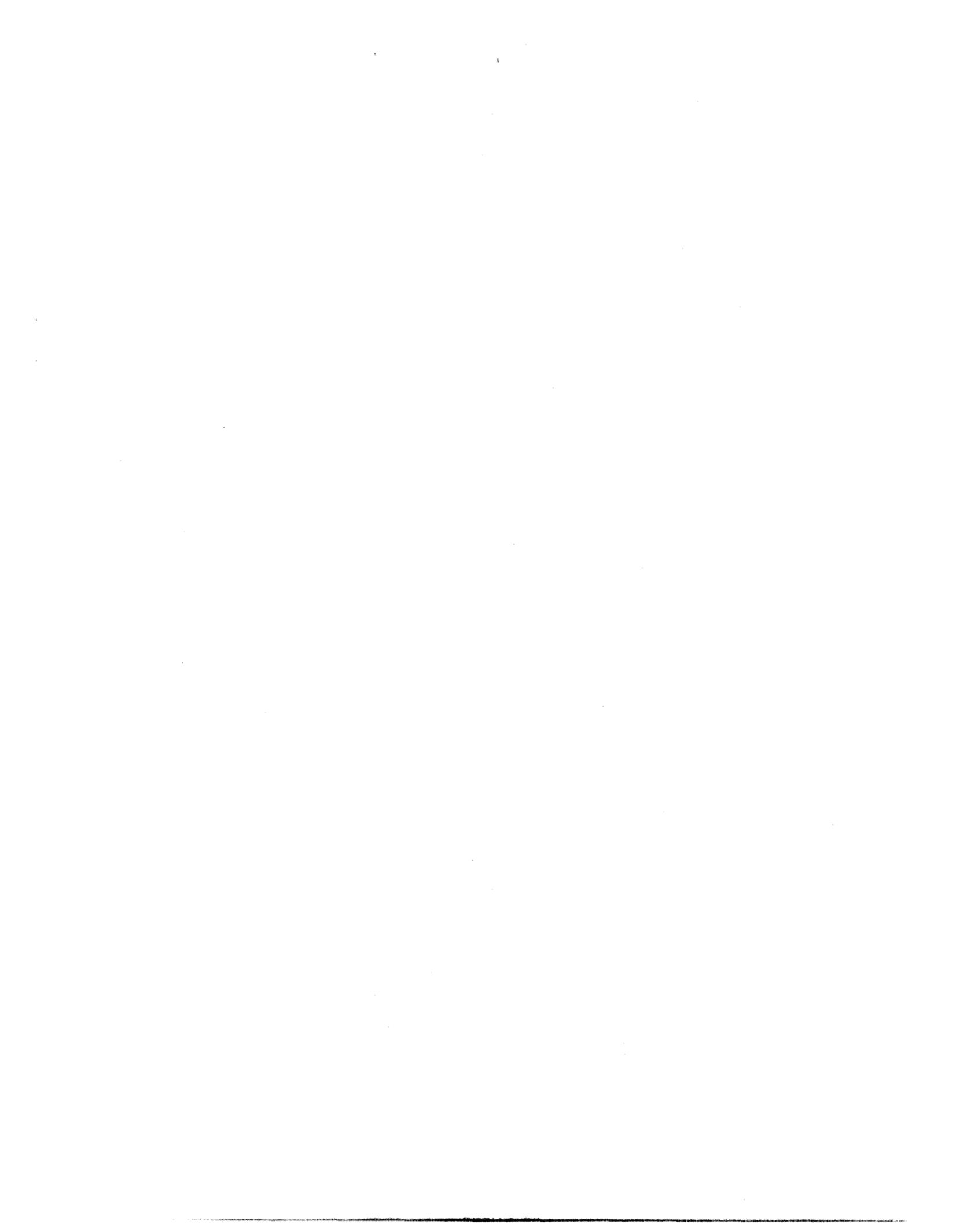


Fig. 4.27.- Coeficiente Convectivo de Transferencia de Calor. Prueba realizada para determinar experimentalmente el coeficiente convectivo de transferencia de calor, utilizando un cubo de cobre en un medio de aire caliente.

# 4.7

---

**COEFICIENTE DE DIFUSIÓN**



## 4.7 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Otra propiedad de importancia es conocer la rapidez con que el agua se transporta desde el interior del polibutadieno hacia el medio ambiente. Esta velocidad de transporte se ve afectada por varios parámetros, tal y como se verá más adelante. Dentro de las hipótesis establecidas en este trabajo para el transporte de masa son:

1. que la humedad se transporta dentro de la partícula en forma de vapor y,
2. sólo una pequeña parte se transporta como agua líquida.

Para comprobar lo anterior se lleva a cabo la experimentación descrita en la sección 3.7, en donde se difunde vapor de agua y agua líquida a través de membranas de polibutadieno seco.

### COEFICIENTE DE DIFUSIVIDAD DEL VAPOR.

Los resultados experimentales obtenidos, pérdida de peso del sistema tubo de ensayo-agua-polibutadieno en intervalos de tiempo, proporcionan el flux de masa de vapor a través de la membrana de polibutadieno en intervalos regulares de tiempo. Estos datos están tabulados en las tablas A-21 y A-22 en el apéndice A. Los resultados del cálculo de flux de masa para 70 y 40 °C son graficados en las figs. 4-28 y 4-29, respectivamente, la humedad del laboratorio en las figs. 4-30 y 4-31 y el coeficiente de difusión en las figs. 4-32 y 4-33.

Si se analiza el comportamiento de las gráficas de flux molar, al inicio del experimento, el flux de masa va disminuyendo con el tiempo hasta alcanzar un valor relativamente estable, aproximadamente a las 24 h de iniciado el experimento, y es justo en este momento que se considera que el sistema ha alcanzado un estado estacionario. A partir de entonces se calcula el coeficiente de difusividad, tal como se describe en la secc. 2.7. Aquí se considera importante notar que el flux de masa a 70 °C para las pruebas 2 (muestra 3 y 4, Tabla A-21), éste se ve ligeramente disminuido con respecto

a las pruebas 1 (muestra 1 y 2, Tabla A-21). Esto puede explicarse si se observa la figura 4-30, en donde existe una diferencia marcada en la humedad del laboratorio, lo cual provoca que la presión parcial de la humedad del aire sea un poco mayor y la transferencia de masa se vea ligeramente afectada. El hecho de tener mayor humedad es atribuido a la presencia de lluvia en el medio ambiente. De la misma forma, para las pruebas 1, a partir de las 36 h se registran temperaturas de bulbo húmedo menores, lo cual impacta en el valor de humedad en el aire, aumentando en el flux de masa, como puede observarse en la fig. 4-28. Tomando los valores del coeficiente de difusión más cercanos entre sí y obteniendo un valor promedio se tiene: para una temperatura de 70 °C, de **0.000253 cm<sup>2</sup>/s**, y para una temperatura de 40 °C, el valor promedio calculado es de **0.00005176 cm<sup>2</sup>/s**.

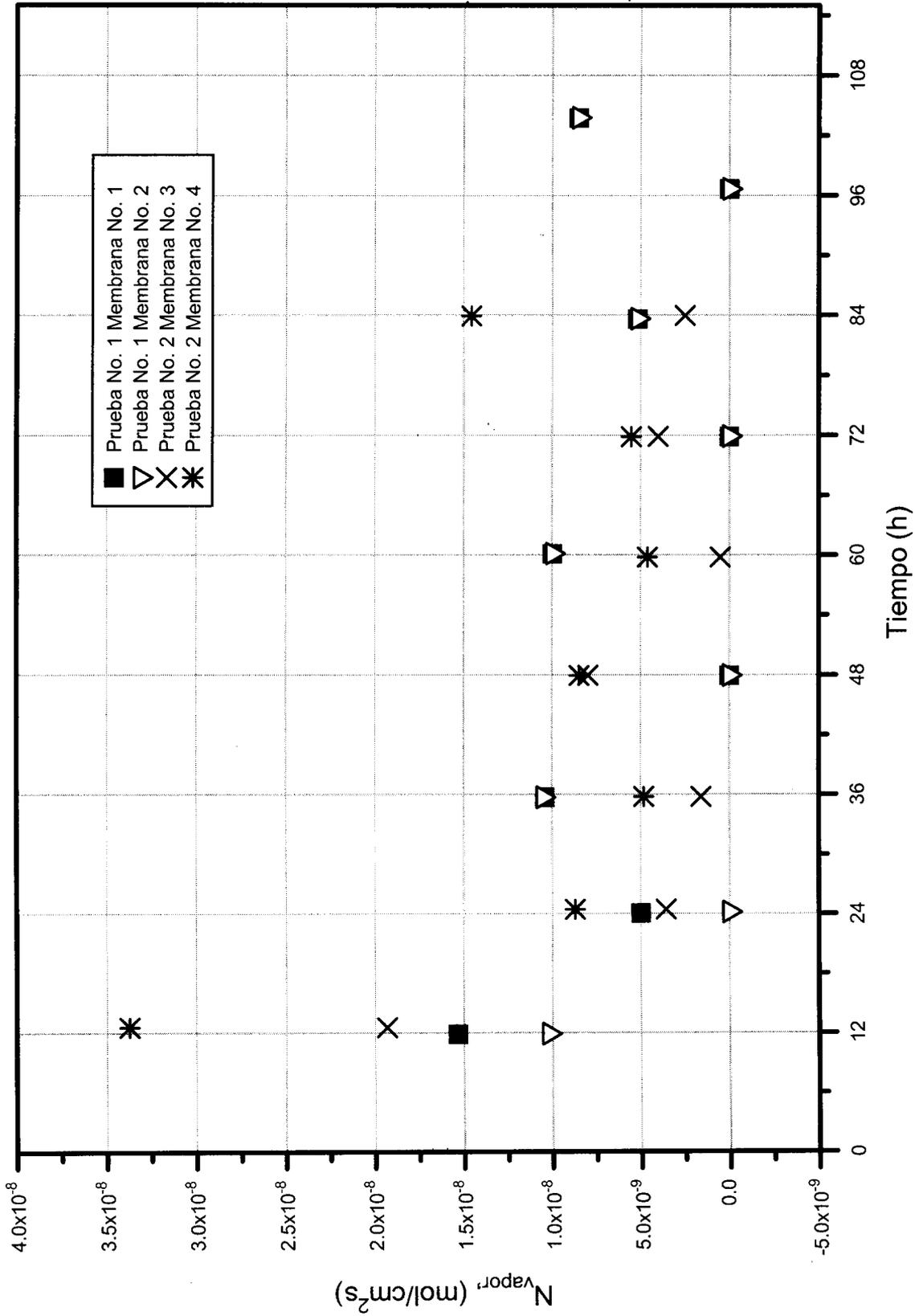


Fig. 4-28.- Flux de vapor de agua a través de una probeta de polibutadieno seco, con temperatura del vapor de 70°C.

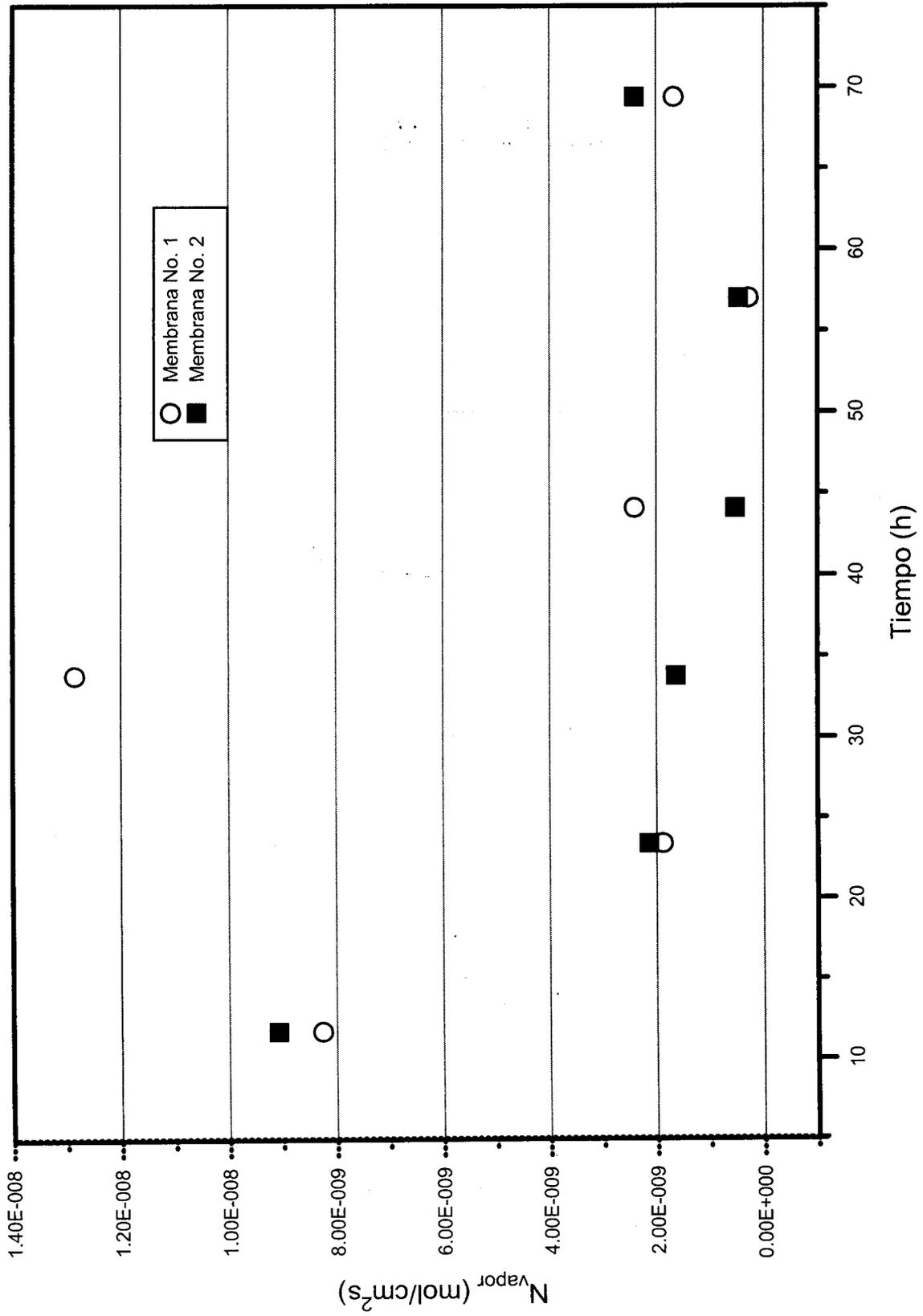


Fig. 4-29.- Flux de vapor a través de dos membranas diferentes de polibutadieno seco a 40°C.

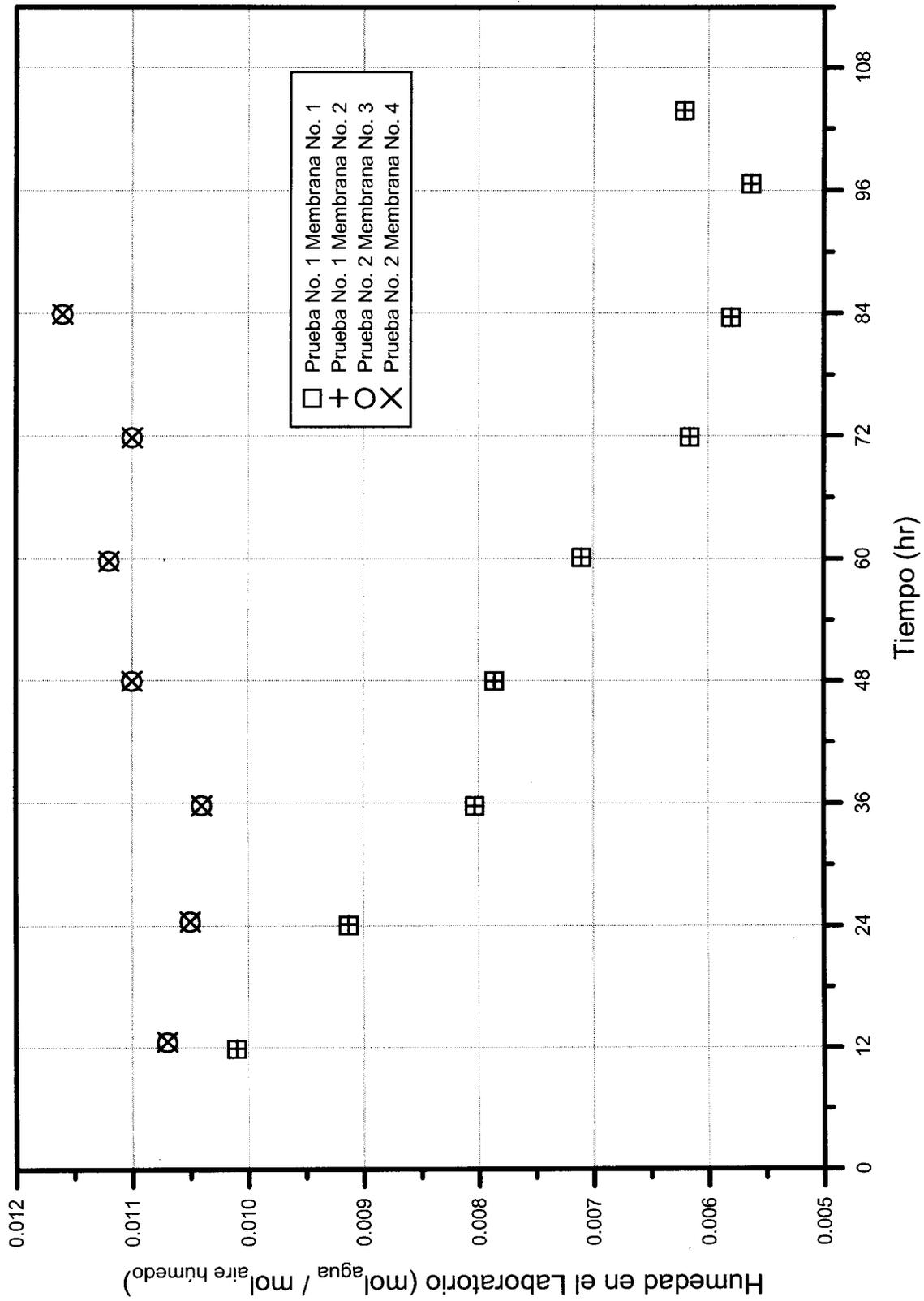


Fig. 4-30.- Contenido de humedad del aire en el laboratorio al realizarse la prueba de difusión de vapor a 70°C.

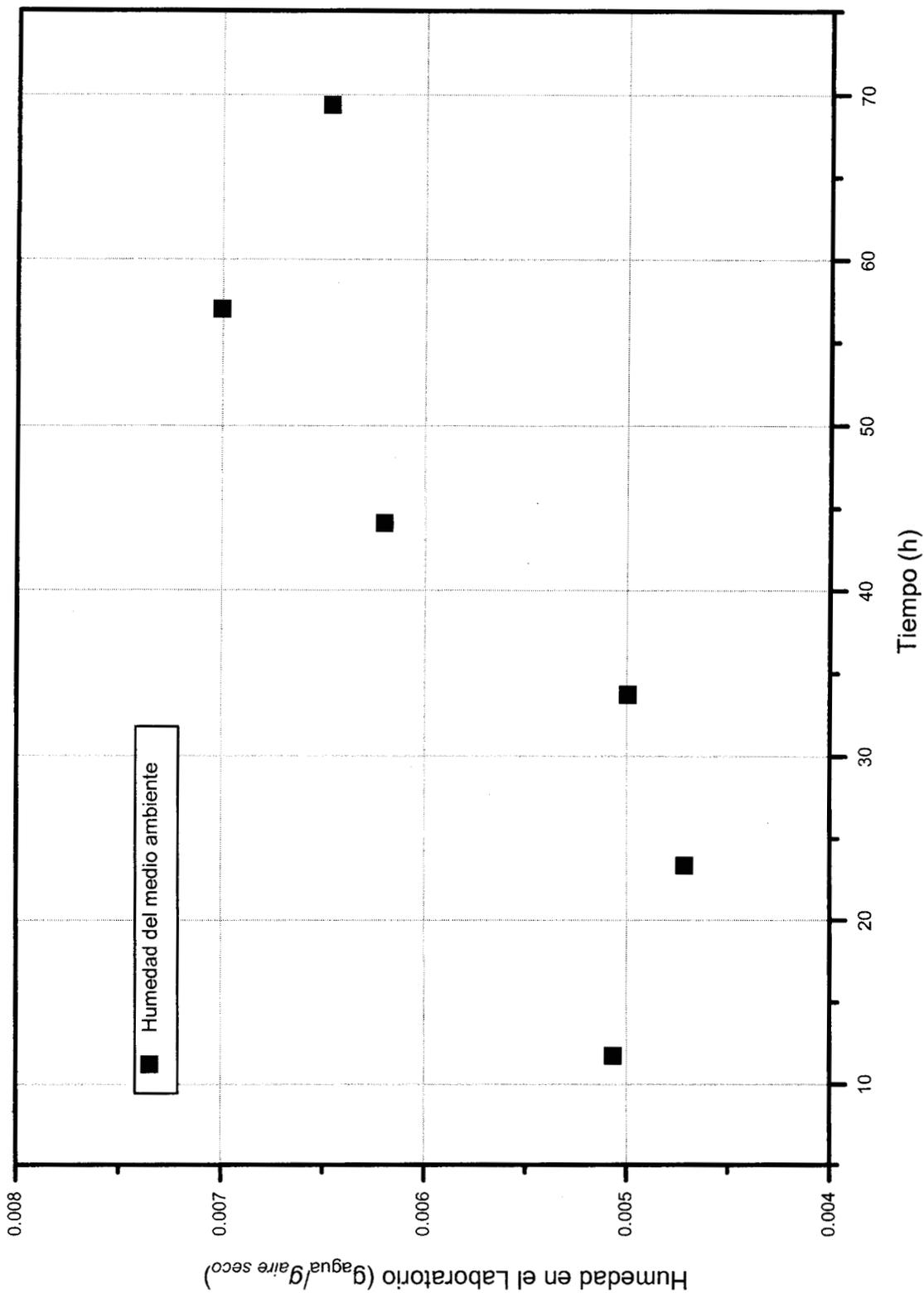


Fig.4-31.- Humedad registrada en el laboratorio en donde se llevó a cabo la difusión de vapor a 40 °C.

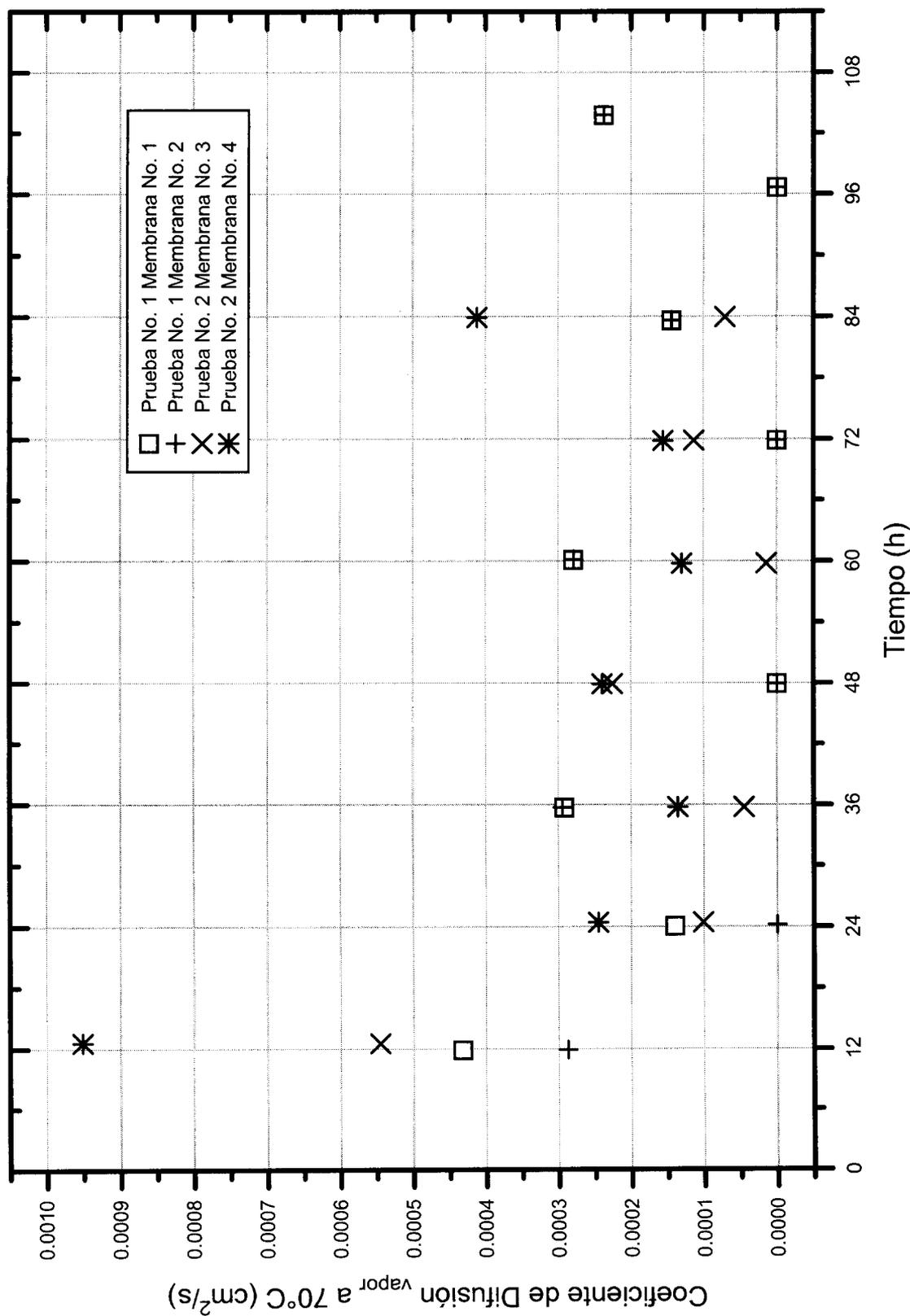


Fig. 4-32.- Coeficiente de difusión de vapor, a 70°C, a través de membranas de polibutadieno seco calculado.

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS - BIBLIOTECA

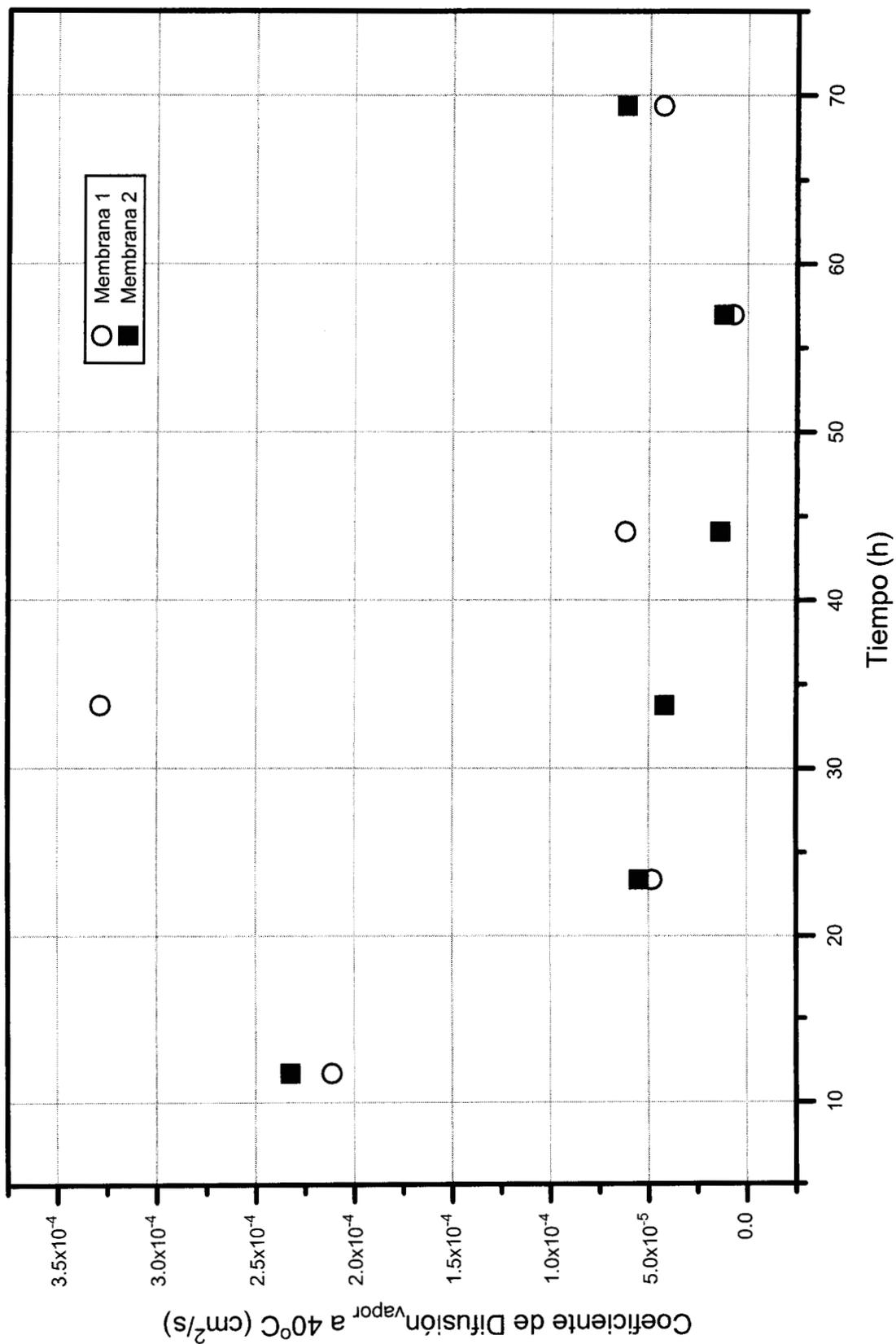


Fig. 4-33.- Coeficiente de difusión de vapor, a 40°C, a través de una membrana de polibutadieno seco.

Considerando que la Difusividad efectiva es un parámetro difícil de medir, los valores aquí encontrados se consideran aceptables. Anteriormente, Ruiz y colaboradores<sup>[3]</sup> reportaron un valor de difusividad efectiva, para una temperatura de 105 °C de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ , siendo el valor obtenido de Difusividad en este trabajo a 70 °C un orden de magnitud menor, lo cual nos lleva a considerarlo como aceptable. Se considera importante que esta prueba sea repetida una o varias veces más teniendo especial control en la humedad del medio ambiente, ya que si se considera la del medio natural, esta tiene una variación relativa a lo largo de los días y la cantidad de masa difundida es pequeña.

### **COEFICIENTE DE DIFUSIVIDAD DE AGUA LÍQUIDA.**

Las pruebas realizadas en esta sección son a una temperatura de 40 °C.

Para el coeficiente de difusividad del agua líquida los resultados de los cálculos se pueden observar en las figs. 4-34 y 4-35. Como puede observarse durante los primeros cinco días del experimento se tiene una fluctuación periódica de los datos, lo cual es atribuido a un control no muy cerrado de la temperatura, se tienen variaciones de  $\pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ , después de evitar esa falta de control se presenta un sistema relativamente estable. El valor para la difusividad registrado entonces, durante el intervalo de 144 a 240 h aproximadamente, es de  $6.352 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  como valor promedio.

Comparando el valor del coeficiente de difusividad y el flux de agua líquida con los del vapor se ve que es demasiado pequeño, lo cual se traduce en que durante el proceso de secado de polibutadieno, y casi desde el principio de éste, es más factible tener difusión de vapor que de agua líquida. Es importante hacer notar la variación de humedad en el ambiente, si esta variable pudiera controlarse el experimento proporcionaría valores que dejarían de depender de una variable y por lo tanto se tendría menos error.

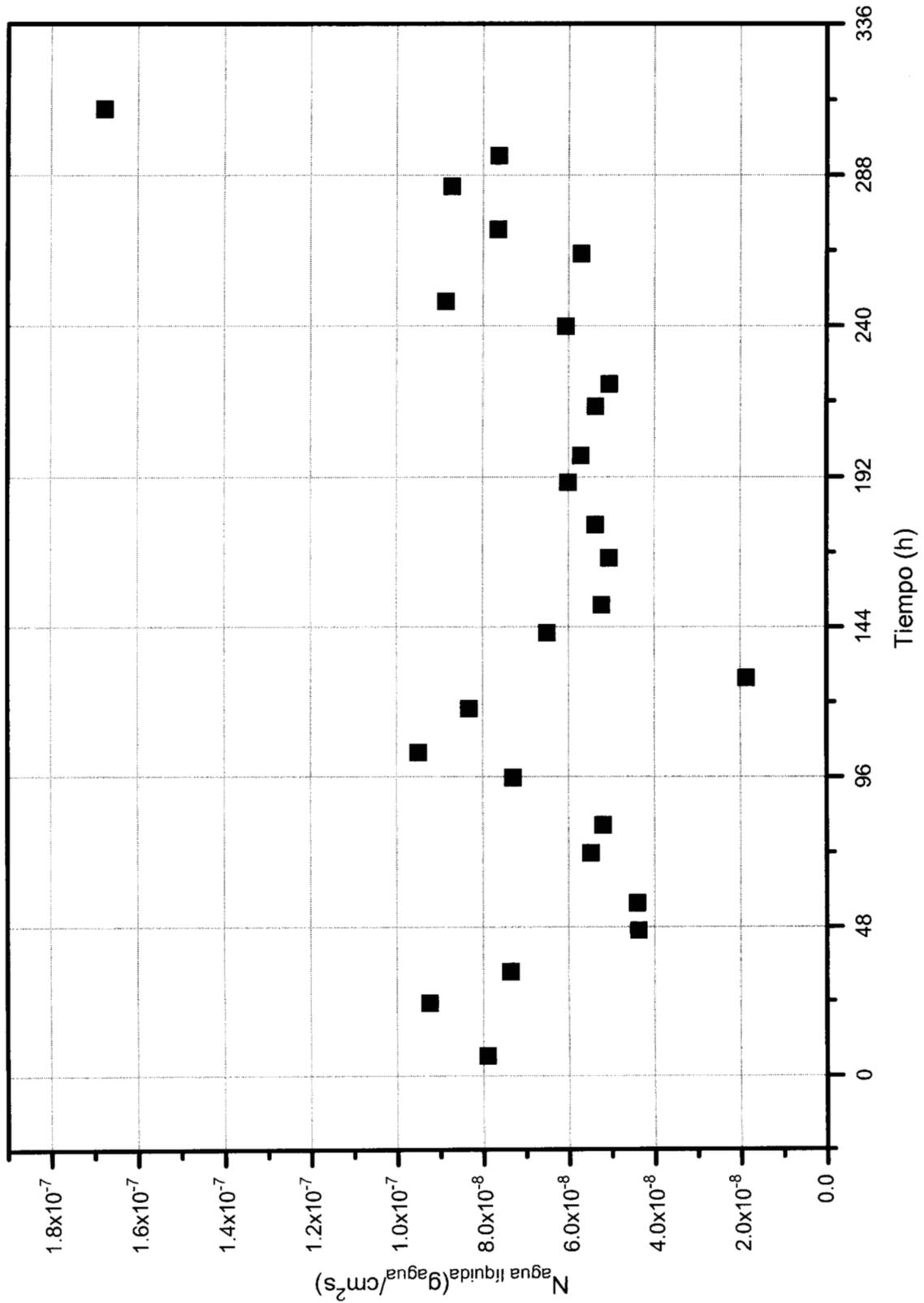


Fig. 4-34.- Flux de agua líquida a través de una membrana de polibutadieno seco a una temperatura del agua de 40°C.

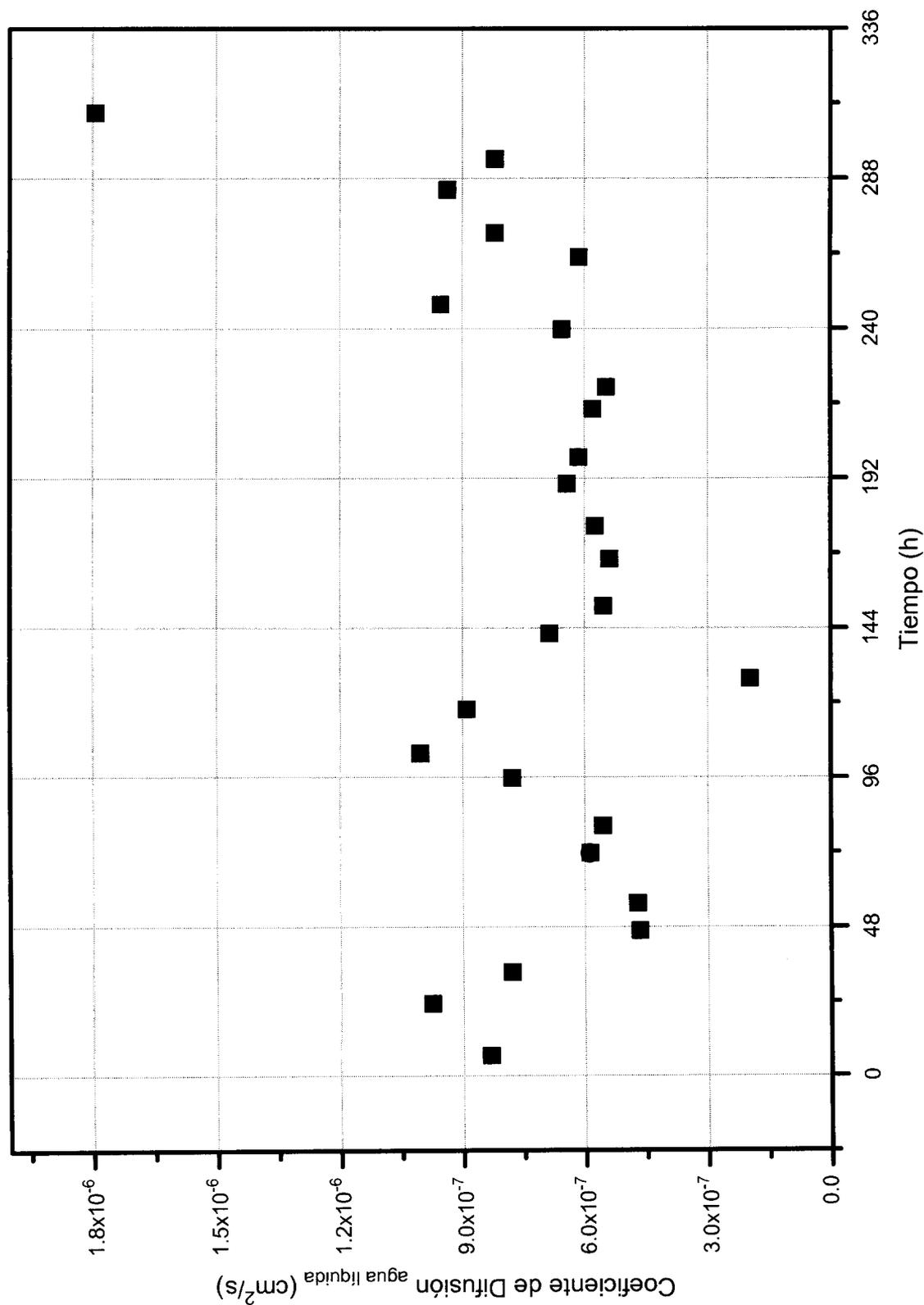


Fig. 4-35.- Coeficiente de Difusión de agua líquida a través de una membrana de polibutadieno seco. Temperatura del agua: 40°C.

**ABSORCIÓN DE EQUILIBRIO DE AGUA EN POLIBUTADIENO SECO.**

Para poder conocer el valor de absorción de equilibrio de agua líquida en contacto con polibutadieno inicialmente seco y conocer el comportamiento de éste sumergido en agua a una determinada temperatura, y poder compararla con la humedad inicial del material, se lleva a cabo una prueba en donde se sumergen probetas rectangulares de polibutadieno seco. En esta prueba se obtiene el valor de agua absorbida en probetas de polibutadieno seco, que se utiliza en el cálculo del Coeficiente de Difusividad del vapor.

Para una prueba con agua, a 40 °C, estos datos son graficados en la fig. 4-36, en donde se puede observar la cantidad de agua absorbida de manera gradual para las tres probetas de diferente tamaño cada una y sumergidas al mismo tiempo durante el mismo intervalo. Las medidas de las probetas son: ancho 1 cm, espesor 4 mm y largo 1.5, 1.8 y 2.2 cm para las muestras 1, 2 y 3, respectivamente. La ganancia de peso para cada una es: **probeta 1: 0.0048 g**, la **probeta 2: 0.0051 g** y la **probeta 3: 0.0111 g**. Comparando el valor del contenido de humedad en estas pruebas  $0.00681 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{PH}}$ , con el del polibutadieno original, esto es, sin sufrir ningún tipo de secado:  $0.075 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{PH}}$ , éste último sigue siendo un orden de magnitud más grande.

El dato más importante de estas gráficas es la ganancia de peso que sufren las probetas, lo cual equivale a la cantidad de agua absorbida. Analizando los resultados obtenidos, es probable que la probeta 3 tuviera un hueco en su interior, dado que se explica en el primer capítulo de este trabajo la estructura interna del material, y que en este lugar se pudiera alojar un poco de agua. El valor obtenido de agua absorbida se toma como aceptable y es utilizado en el cálculo del Coeficiente de Difusión.

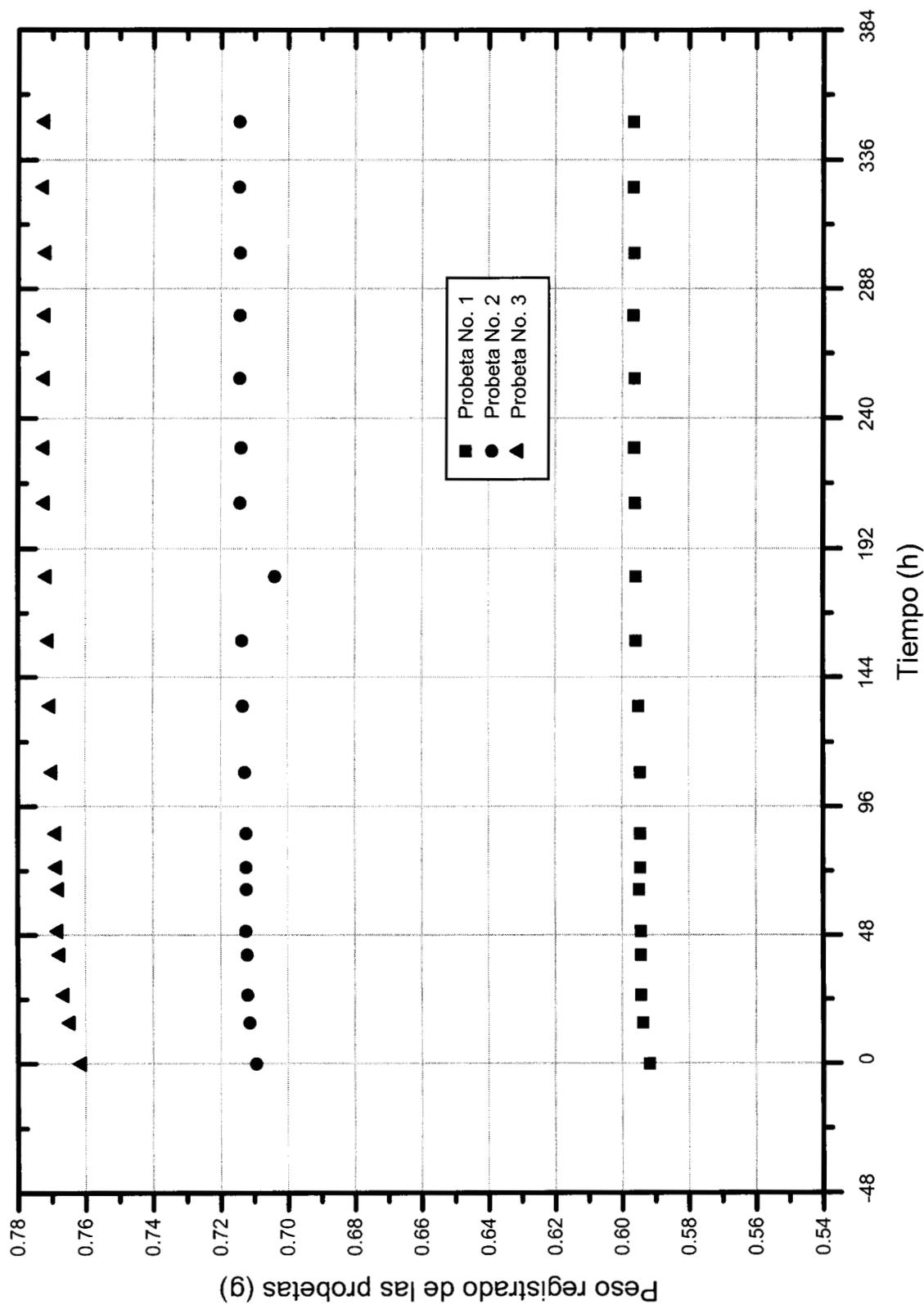
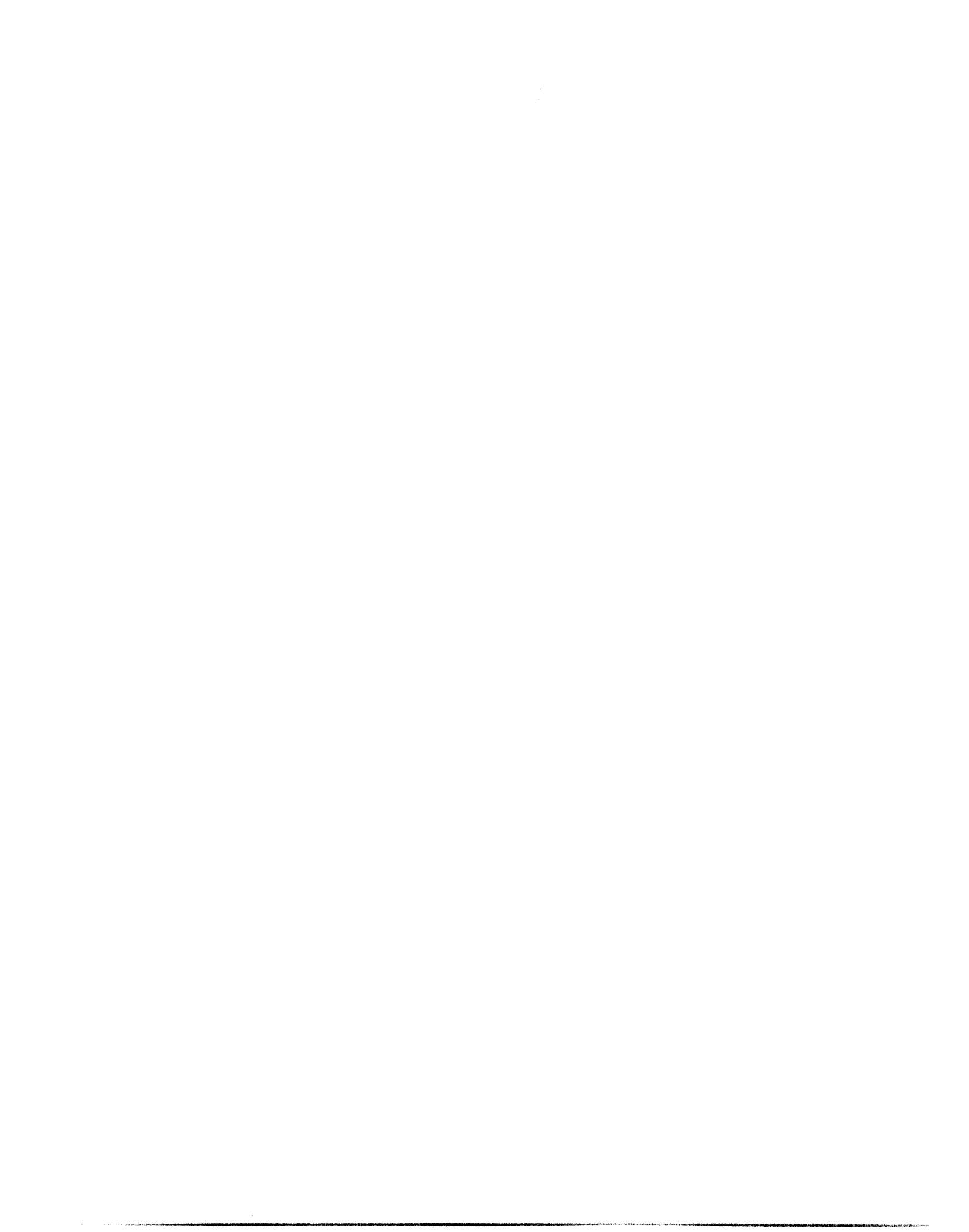


Fig 4-36.- Ganancia de peso de tres probetas rectangulares de polibutadieno, inicialmente secas, sumergidas en agua a una temperatura de 40°C.



# 4.8

---

**VELOCIDAD DE DESPLAZAMIENTO DEL FRENTE  
SECO**



#### 4.8 VELOCIDAD DE DESPLAZAMIENTO DEL FRENTE SECO.

En la sección 4-1 de este trabajo se describe el cambio físico que presentan las partículas de polibutadieno en el proceso de secado. Se habla también de la formación de una “cáscara” de material transparente alrededor del núcleo húmedo de las partículas de polibutadieno. Se menciona que el proceso de secado del polibutadieno es lento.

El propósito de esta sección es determinar la rapidez con la que se desplaza el frente seco de polibutadieno, durante el proceso de secado, en un bloque rectangular inicialmente húmedo.

La medición de esta velocidad de desplazamiento se hizo acompañar del registro del cambio de peso que sufre el bloque, con la finalidad de obtener una razón de secado. El bloque fue expuesto a una corriente de aire caliente a 40 °C.

Las variables medidas en el experimento son: la distancia entre la superficie del bloque y la zona húmeda dentro del mismo; así como su cambio de peso, en intervalos de tiempo regulares. El frente seco se registra continuamente con la ayuda de un portaobjetos graduado.

Los parámetros calculados de este experimento son:

- El desplazamiento del frente seco con la ayuda de un portaobjetos graduado y fotografías tomadas en intervalos de tiempo regulares.
- La pérdida de peso en el tiempo del prisma de polibutadieno por unidad de área de la transferencia,

$$\frac{\Delta m}{A \Delta t} = \text{Flux másico} \quad (50)$$

Estos valores se encuentran tabulados en las tablas A-25 y A-26 del apéndice A y pueden observarse en las gráficas de las figs.4-37 y 4-38. Las fotografías tomadas durante el experimento se muestran en la fig. 4-39.

**Desplazamiento del frente seco.** Al tomar lecturas de desplazamiento se esta consciente de que, al ser de manera visual y distancias pequeñas, éstas involucran un error, el cual puede ser significativo. Asimismo, dada la velocidad lenta de secado que caracteriza a este material, el tiempo que dura este experimento se estima a ser corto y por lo tanto la distancia recorrida por el frente es pequeña y no del todo uniforme.

R.S. Ruiz y colaboradores<sup>[24]</sup> proponen la ecuación (51) para predecir la posición del frente seco en función del tiempo, la difusividad efectiva y una diferencia de presiones. Asumen que el transporte de agua, a través de la membrana de polibutadieno, se debe principalmente al vapor y un balance de masa en estado pseudoestacionario proporciona la posición del frente móvil, l:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{D_{\text{eff}} \bar{M}}{IRT \rho_{\text{PH}}} (P^{\circ}_{\text{agua}} - P_{\text{agua}}) \quad (51)$$

Los resultados de la ecuación (51) puede observarse en la fig. 4-37. Estos resultados se comparan con las lecturas experimentales; asimismo, éstos valores se comparan con las lecturas obtenidas durante el secado de una placa de polibutadineo<sup>[24]</sup>. No obstante lo que se mencionó sobre el error que se pudiera tener al leer distancias pequeñas, las lecturas obtenidas en la presente experimentación son similares a las obtenidas por Ruiz y cols.<sup>[24]</sup>. Se hace notar respecto a las lecturas experimentales que el movimiento del frente seco no es del todo uniforme, presentando un desplazamiento más acelerado en las esquinas del prisma, lo cual es atribuido a un ligero encogimiento del material al irse secando.

Con respecto a la ecuación (51), los valores obtenidos son menores a los medidos experimentalmente y a los obtenidos de la referencia [24], sin embargo, con la aplicación de esta ecuación los errores contemplados son insignificantes con respecto a los que muy probablemente se tienen al leer el desplazamiento del frente seco en el presente experimento.

**Flux másico.** Al igual que en la velocidad de desplazamiento del frente seco, la pérdida de peso es lenta. Como puede observarse en la fig. 4-38 el proceso de pérdida de humedad disminuye considerablemente durante las primeras 96hrs, en los próximos 10 días pareciera que el proceso se mantiene relativamente constante, sin embargo, este va disminuyendo en cantidades pequeñas. Es notorio que las cantidades de masa difundida a través del bloque son valores pequeños; ver tabla A-25. La fig. 4-38 es utilizada en conjunto con la fig. 7 de la referencia [24] para obtener los valores de desplazamiento del frente seco correspondientes.

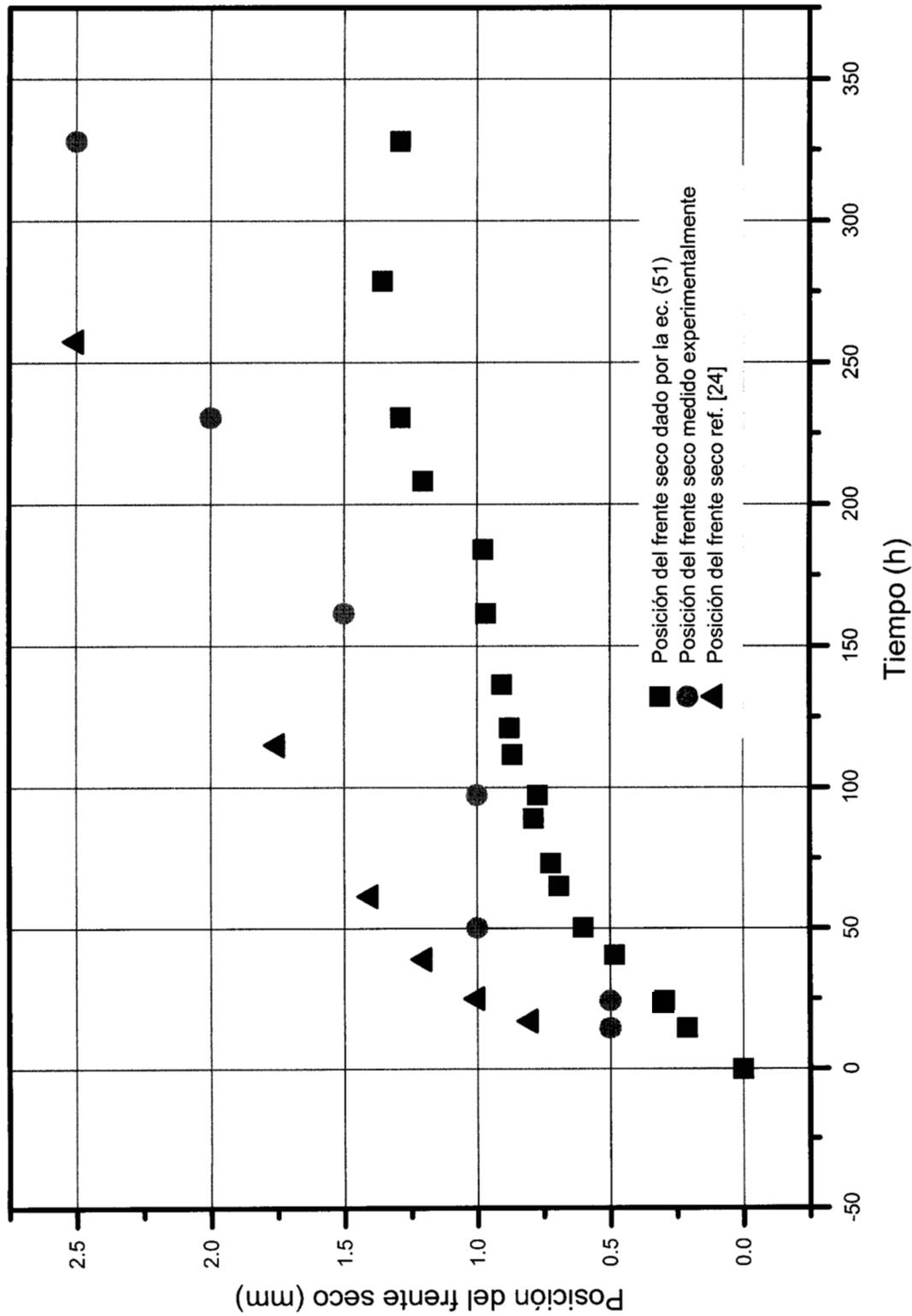


Fig. 4.37.- Posición del frente seco de un cubo de polibutadieno expuesto a una corriente de aire caliente a 40°C y su comparación con los resultados de la ecuación (51) y los obtenidos durante el secado de una placa de polibutadieno<sup>[25]</sup>.

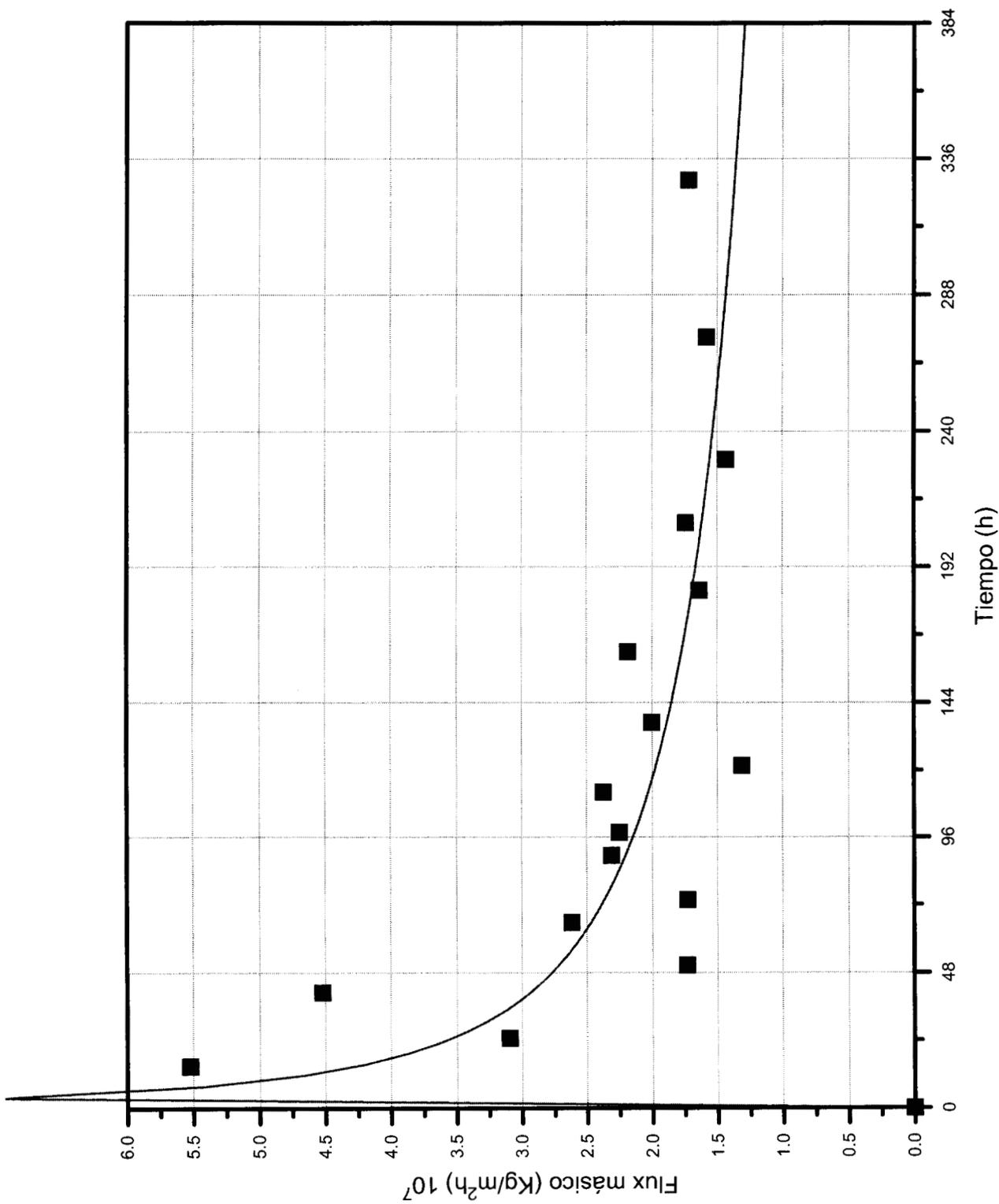
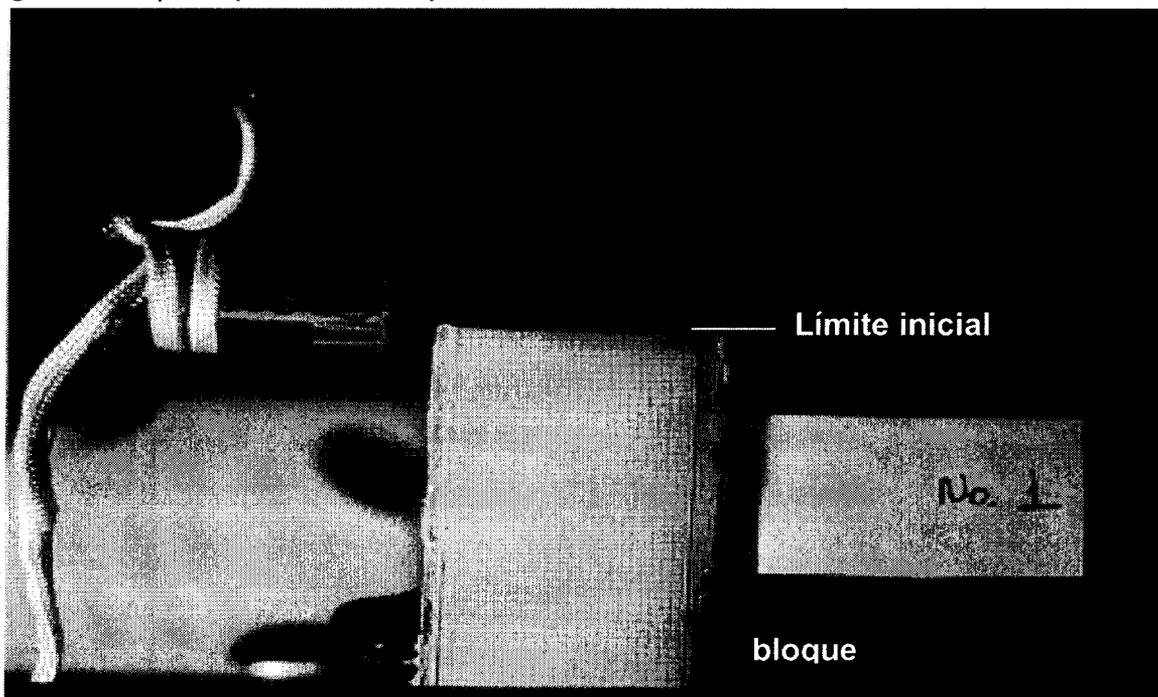


Fig. 4-38. - Flux másico de agua en forma de vapor durante el secado de un prisma rectangular expuesto a una corriente de aire caliente a 40°C.

Fig. 4.39.- a) Bloque en el tiempo  $t=0$  h.



b) Tiempo  $t= 14.9$  h (0,62 días)

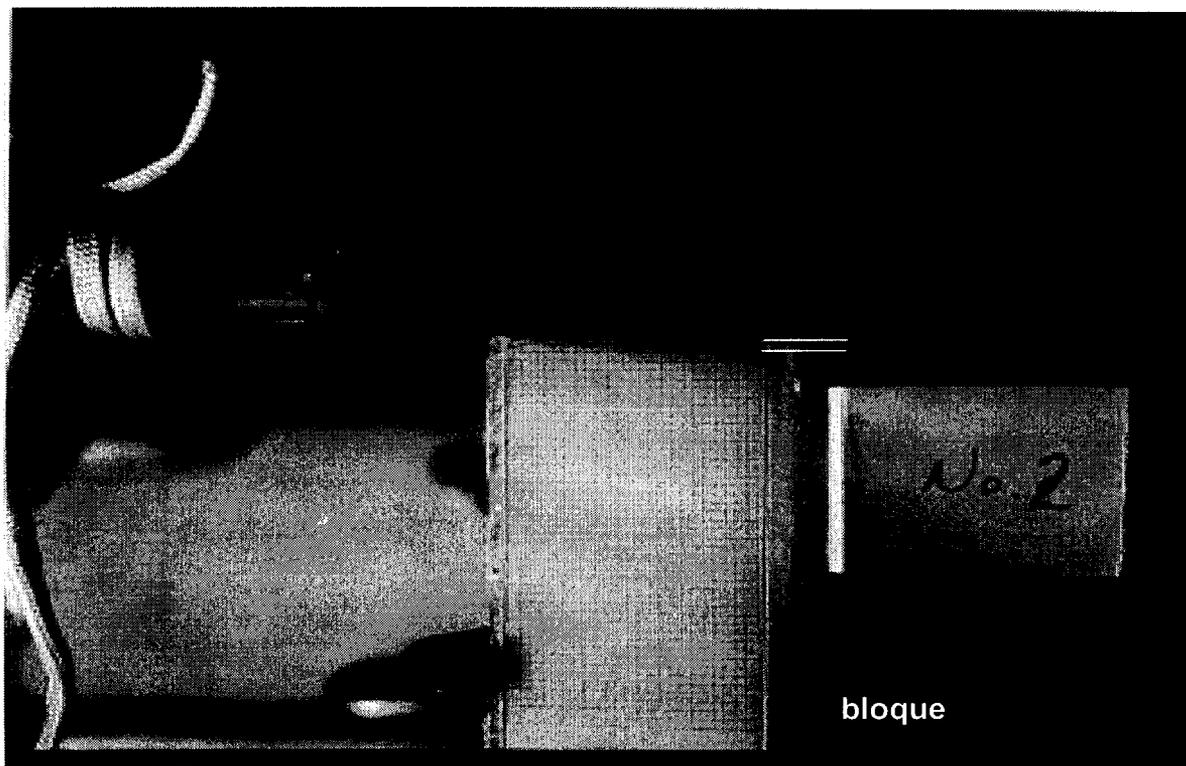
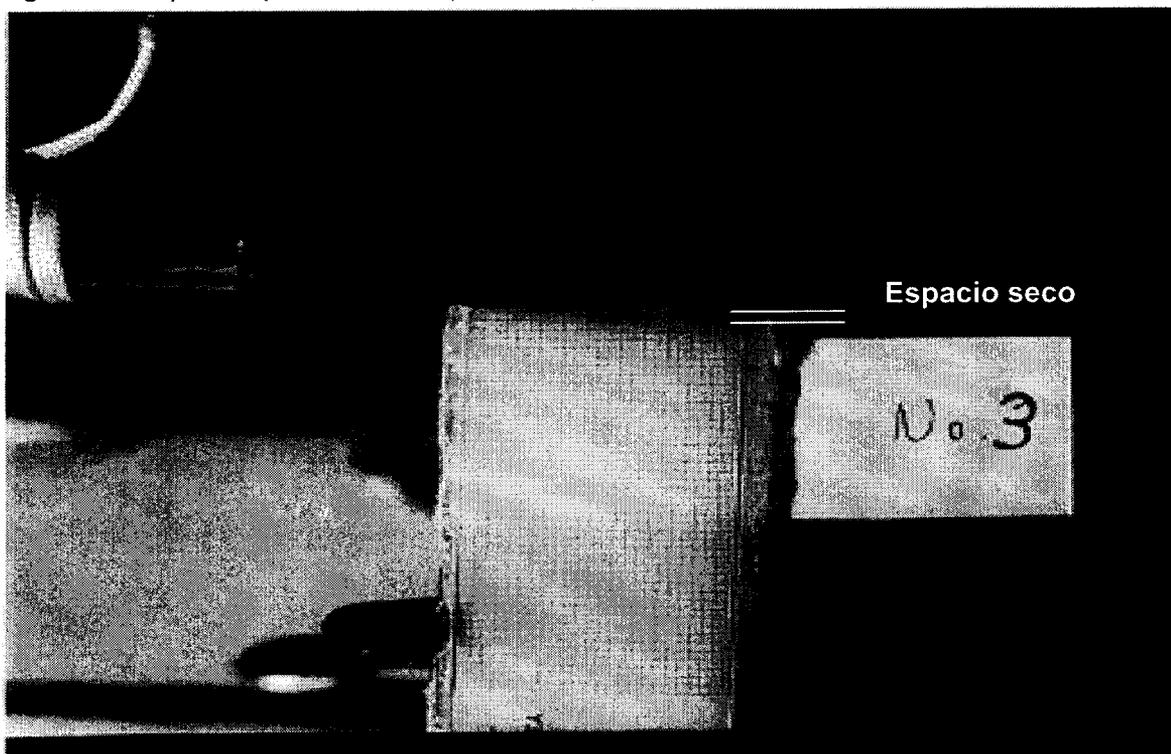


Fig. 4-39.- c) Tiempo  $t = 24.3$  h (1.01 días)



d) Tiempo  $t = 43.3$  h (1.8 días)

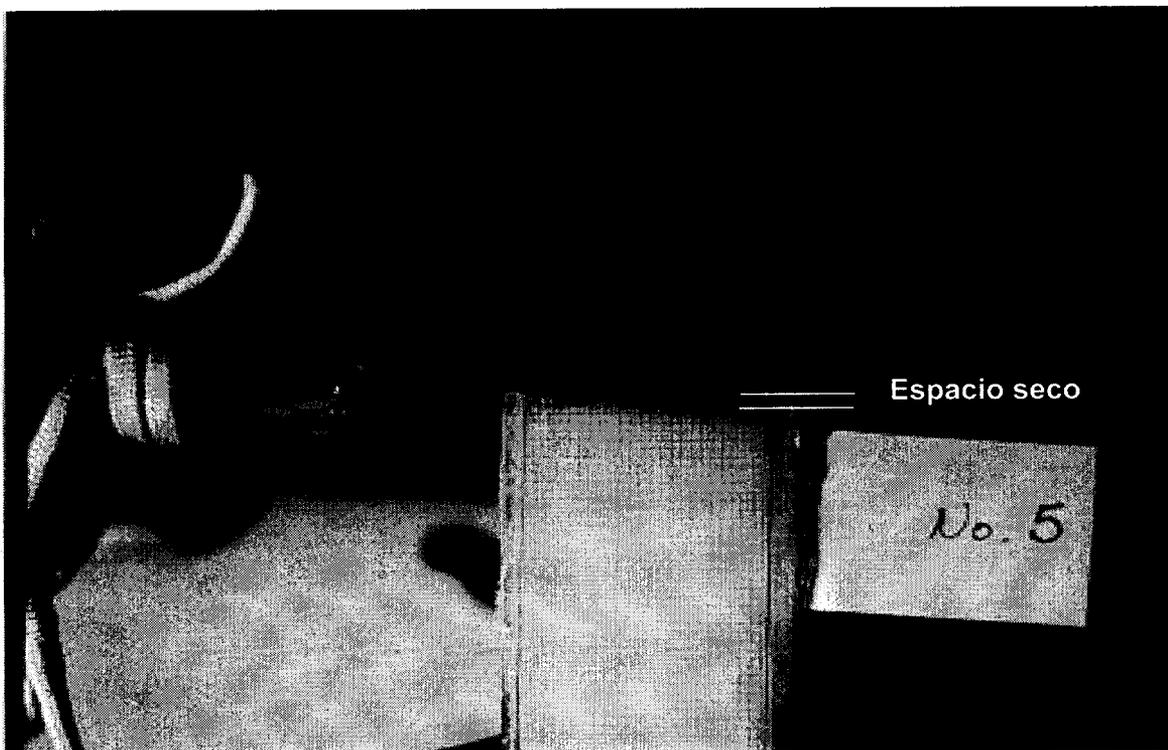
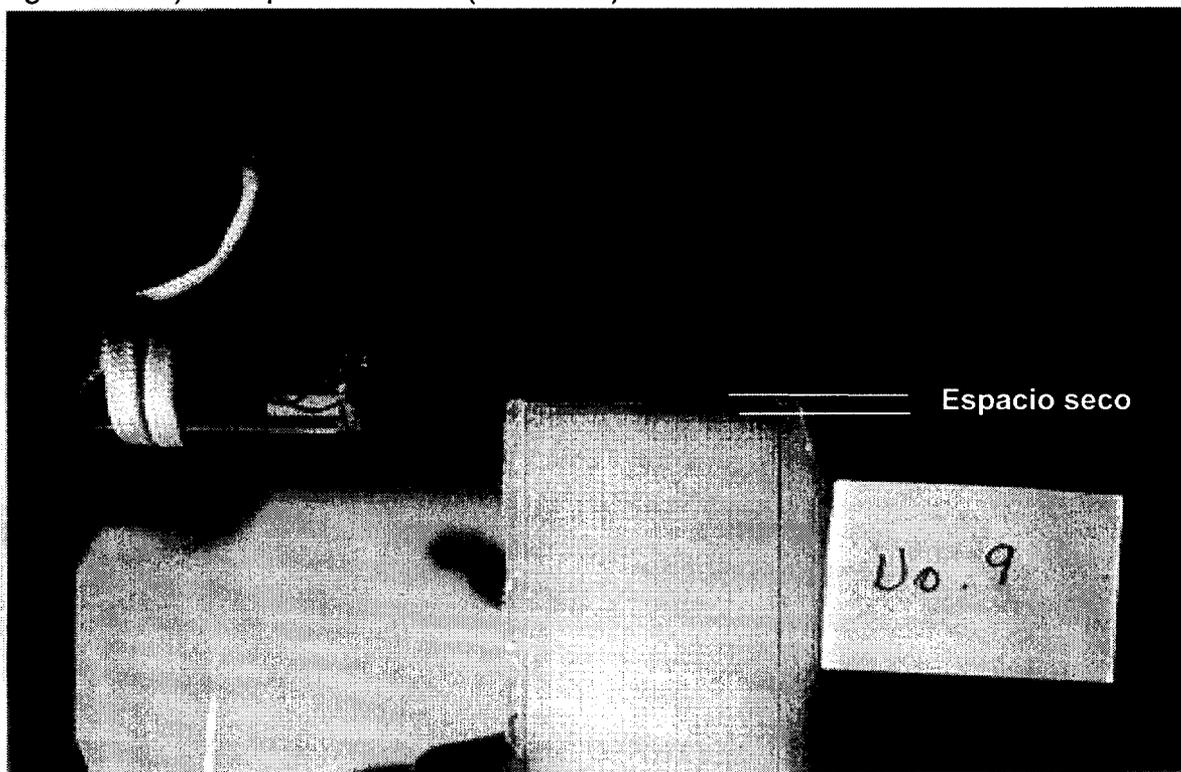


Fig. 4-39.- e) Tiempo  $t= 90.35$  h (3.76 días)



f) Tiempo  $t= 114.14$  h (4.76 días)

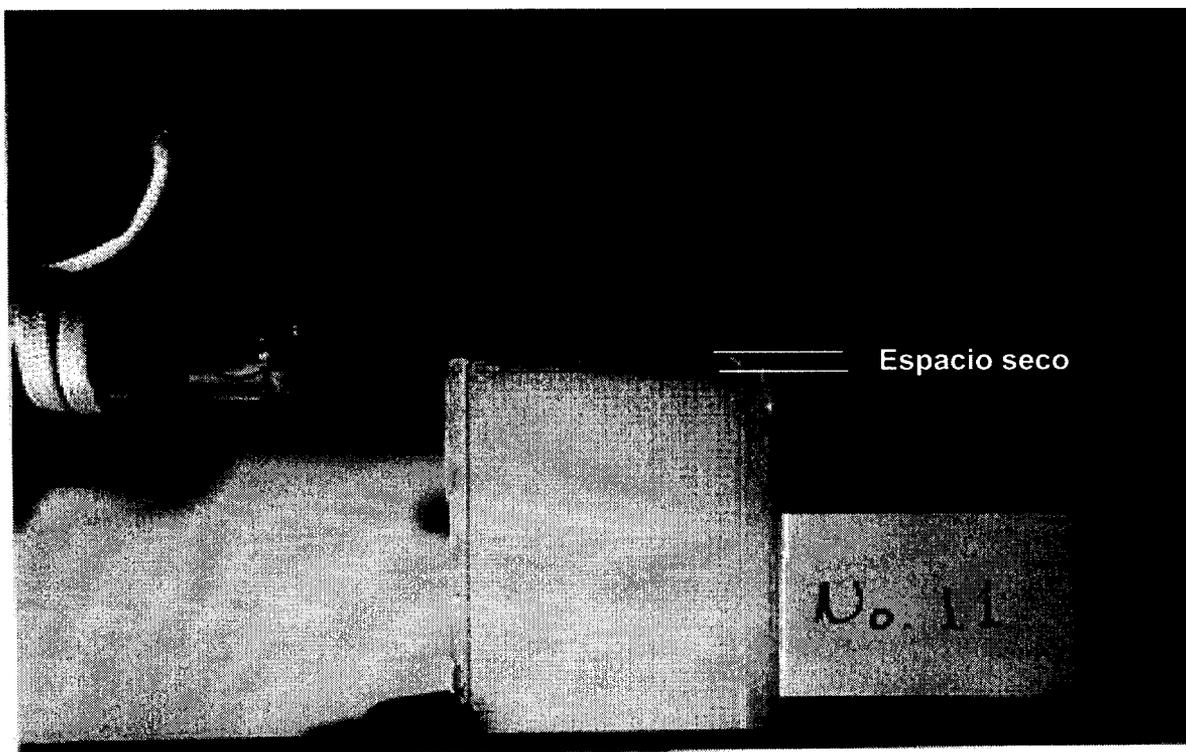
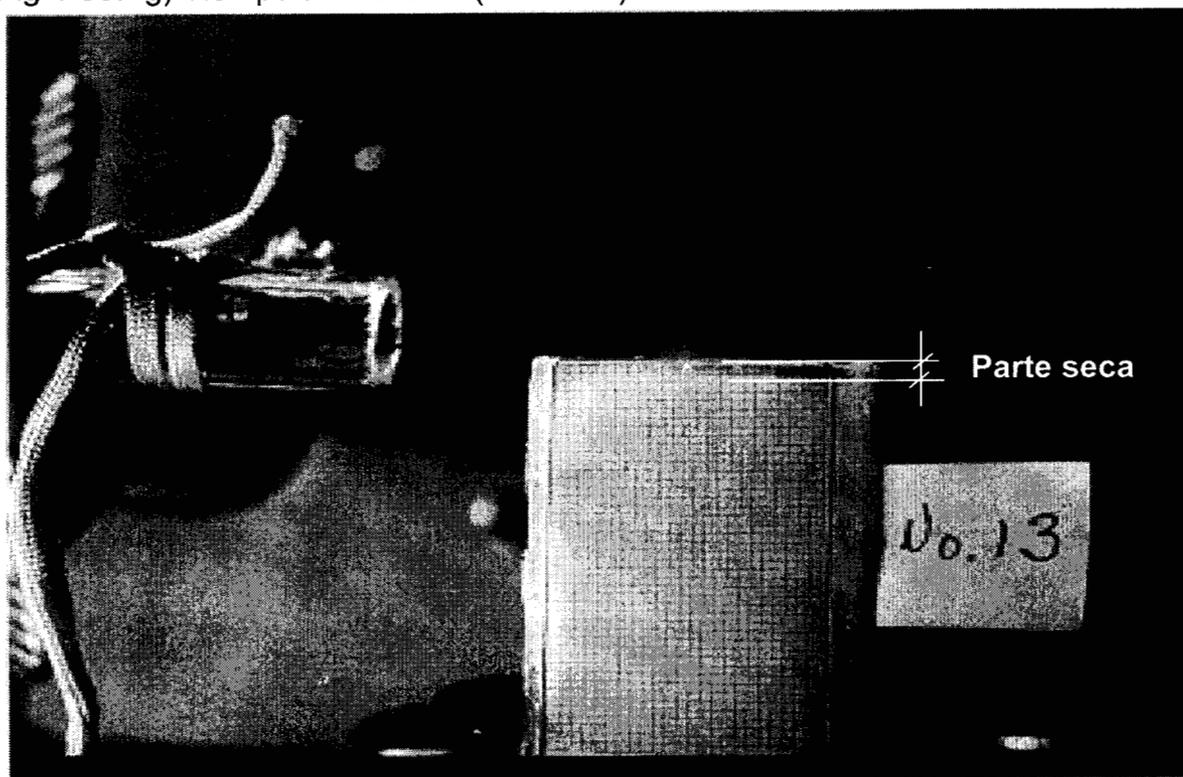


Fig 4-39.- g) Tiempo  $t = 142.56$  h (5.94 días)



h) Tiempo  $t = 187.59$  h (7.81 días)

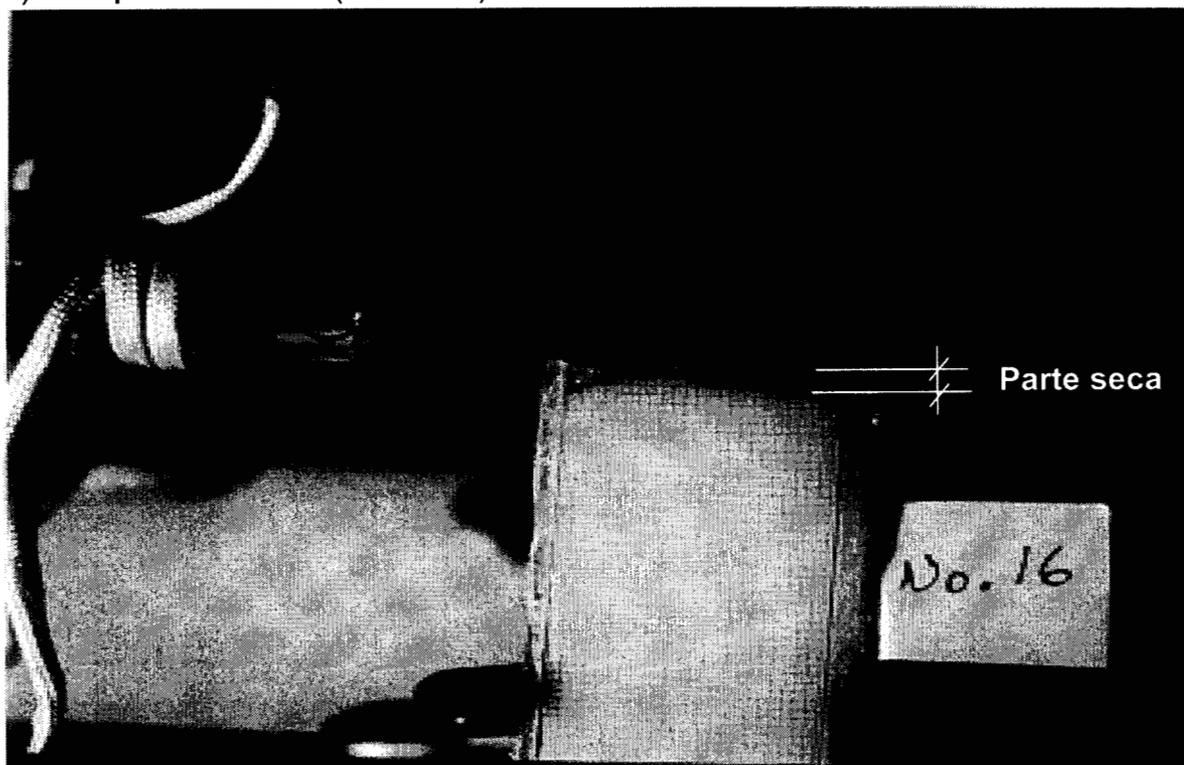
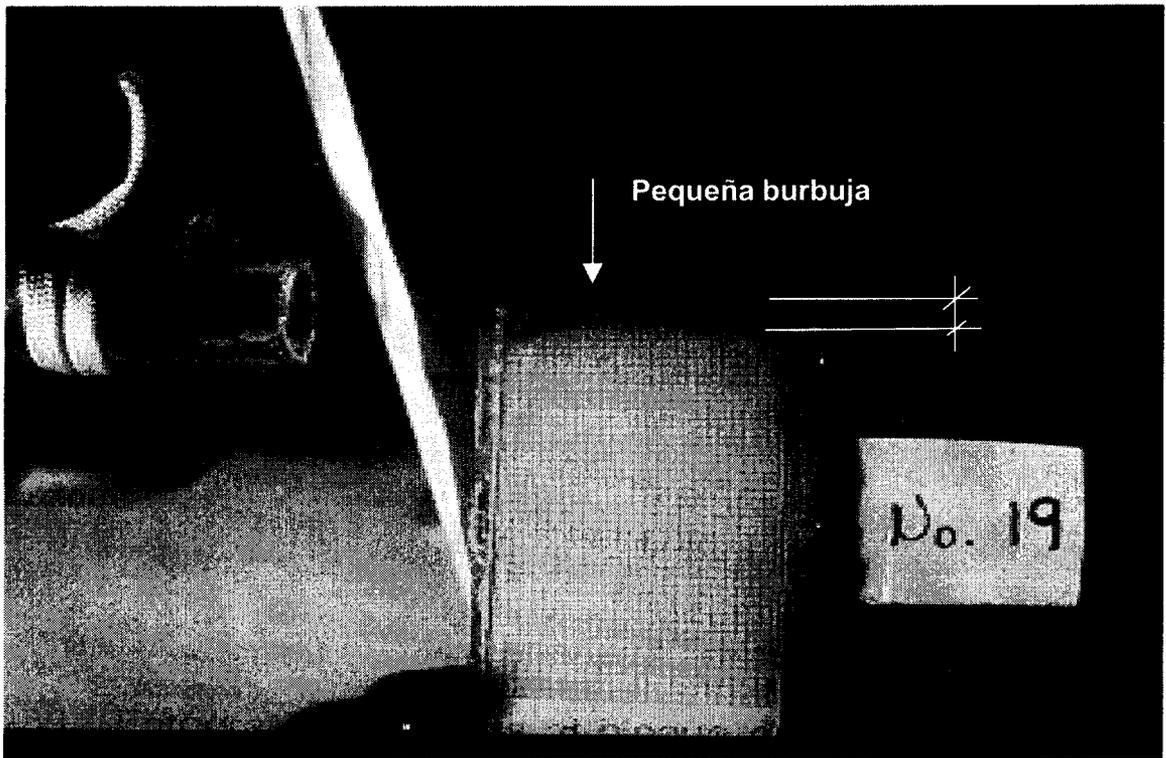


Fig 4-39.- i) Tiempo  $t = 261.0$  h (10.87 días)



---

## CONCLUSIONES



## 5 CONCLUSIONES

El polibutadieno constituye uno de aquellos polímeros que no han sido completamente estudiados. La optimización de su producción y su aplicación requieren del conocimiento de las propiedades físicas fundamentales y algunas más específicas tal como aquellas relacionadas a su proceso de secado.

Las propiedades físicas determinadas en este trabajo son: Densidad, Calor Específico y Conductividad Térmica y la interacción del agua contenida en las partículas de polbutadieno húmedo con éste último a través de la medición de la actividad del agua. El transporte de humedad dentro del polibutadieno húmedo es analizado a través de la Difusividad del vapor y del agua líquida. Por último, como parte de la observación detallada del cambio físico que sufre el material durante el secado, se determina la velocidad de desplazamiento de un frente de polibutadieno seco, en un prisma rectangular de polibutadieno completamente húmedo.

El polibutadieno presenta un color transparente cuando su contenido de humedad es casi cero y cuando contiene agua, su color es blanco. La estructura física del material transparente es lisa y uniforme en su interior, presentando pequeñas burbujas transparentes en algunas ocasiones; la del material blanco no es uniforme, presenta pequeños aglomerados de polibutadieno.

La actividad de agua se determina con el uso de un medidor de humedad relativa a temperatura constante de 25, 50 y 75°C para muestras con diferentes contenidos de humedad. Los resultados muestran que los valores de la actividad aumentan conforme la temperatura de la prueba es mayor. Se realiza una prueba de equilibrio, ya que la estabilidad del equipo presenta variación con el tiempo, encontrándose que, no importando el contenido de humedad inicial de las muestras, la lectura de humedad relativa tiende al 100%. La naturaleza del agua contenida en las muestras

de polibutadieno es agua libre que interactúa de manera no muy fuerte con el sólido.

La Densidad del polibutadieno seco y húmedo se determina por desplazamiento de volumen. Para el material seco se obtiene  $0.889 \text{ gr/cm}^3$  y para el material húmedo de  $0.891 \text{ gr/cm}^3$ . Se calcula la densidad del material húmedo con el uso de la ec. De Auria y cols<sup>[9]</sup> y se tiene una buena aproximación.

Para el calor específico, se determina que la dependencia lineal con la temperatura es aceptable para el intervalo de temperatura estudiado; de la misma forma lo es la relación lineal para determinar el calor específico del material húmedo a partir del calor específico del material seco y el contenido de humedad. Para un rango de temperatura de 25 a 90 °C las ecuaciones (43), (44) y (45) reproducen los resultados experimentales de manera aceptable. Se tomaron en cuenta los errores experimentales y de ajuste.

La Conductividad Térmica no presentan variación significativa con la temperatura, los valores obtenidos son comparados con la conductividad térmica de otros polímeros encontrándose aceptables. Para el polibutadieno húmedo se obtiene  $0.329 \text{ J/ms}^\circ\text{C}$ . Para el material seco el valor promedio obtenido es de  $0.32 \text{ J/ms}^\circ\text{C}$ . Las ecuaciones (47), (48) y (49) para predecir el valor de la conductividad para el material húmedo en función de la conductividad de material seco y la humedad son aceptables.

El cálculo de la conductividad térmica involucra determinar el coeficiente convectivo de transferencia de calor tanto para aire como agua.

Para el Coeficiente de Difusividad se hace uso de la ecuación de Fick. Para la difusión del vapor se determinó un valor de  $0.000253 \text{ cm}^2/\text{s}$  a 70 °C y de  $0.00005176 \text{ cm}^2/\text{s}$  a 40 °C; anteriormente se obtuvo otro valor<sup>[3]</sup> de  $0.001 \text{ cm}^2/\text{s}$  para una temperatura de 105 °C. Para la difusión del agua líquida a

40 °C se obtiene un valor pequeño comparado con los del vapor,  $6.352 \times 10^7$  cm<sup>2</sup>/s. Como resultado de esto último, se concluye que domina la difusión de vapor a través de las partículas de polibutadieno y que esta difusión depende de la temperatura a la cual se lleve a cabo.

Por último, y con la ayuda de las observaciones detalladas del cambio de apariencia del polibutadieno al pasar de su estado hidratado a deshidratado, se determina la posición y el flux másico de un prisma rectangular de polibutadieno húmedo. Esta prueba se acompaña de un registro de pérdida de peso del prisma rectangular de polibutadieno. De los resultados de esta prueba, tanto para el desplazamiento como para el flux másico, se observa un fenómeno lento. Respecto a la posición del frente, la ecuación (51) se proporciona valores menores a los experimentalmente medidos, sin embargo se considera una forma de predecir la posición del frente seco con poco error.

Una vez que han sido determinadas las propiedades físicas principales del polibutadieno, se puede seguir entonces con un estudio de cinética de secado más completo y más profundo de lo que se realizó en el presente.



# A

---

## APÉNDICE A RESULTADOS EXPERIMENTALES



## DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS PARA LA ACTIVIDAD DE AGUA DE POLIBUTADIENO

**TABLA A-1.-** Humedad relativa o actividad de agua de polibutadieno a 25°C.

$w(Kg_{ag}/Kg_{Ps})$	$a$	$w (Kg_{ag}/Kg_{Ps})$	$a$	$w (Kg_{ag}/Kg_{Ps})$	$a$
0.136	0.972	0.168756	1.0	0.1249	0.976
0.04347	0.789	0.10002	0.845	0.06547	0.834
0.015328	0.632	0.06308	0.812	0.0442	0.717
0.001456	0.473	0.05675	0.783	0.02376	0.648
0.0007962	0.332	0.0422	0.787	-----	-----
0.0001516	0.246	-----	-----	-----	-----
0.011855	0.472	-----	-----	-----	-----
0.0002077	0.124	-----	-----	-----	-----

**TABLA A-2.-** Humedad relativa o actividad de agua de polibutadieno a 50°C.

$w (Kg_{ag}/Kg_{Ps})$	$a$	$w (Kg_{ag}/Kg_{Ps})$	$a$	$w (Kg_{ag}/Kg_{Ps})$	$a$
0.04305	0.767	0.0676	0.89	0.077095	0.875
0.026766	0.692	0.0456	0.855	0.0675	0.868
0.01902	0.634	0.02296	0.839	0.04593	0.861
0.01397	0.598	0.00814	0.737	0.02462	0.81
0.0040	0.412	0.003672	0.502	0.01542	0.705
0.002107	0.355	0.0003982	0.00	0.006875	0.672
0.001415	0.266	-----	-----	0.00144	0.371
0.0003613	0.221	-----	-----	-----	-----

TABLA A-3.- Humedad relativa o actividad de agua de Polibutadieno a 75°C.

w(Kg <sub>ag</sub> /Kg <sub>Ps</sub> )	a	w Kg <sub>ag</sub> /Kg <sub>Ps</sub> )	a	w Kg <sub>ag</sub> /Kg <sub>Ps</sub> )	a
0.1159	0.931	0.0711	0.826	0.1073	0.836
0.0872	0.854	0.0350	0.81	0.0798	0.814
0.0692	0.833	0.0185	0.791	0.0555	0.789
0.0600	0.817	0.0347	0.687	0.0394	0.790
0.0462	0.814	-----	-----	0.0221	0.773
0.0381	0.787	-----	-----	-----	-----
0.0300	0.781	-----	-----	-----	-----
0.0250	0.778	-----	-----	-----	-----
0.0153	0.787	-----	-----	-----	-----
0.006049	0.751	-----	-----	-----	-----

TABLA A-4.-Actividad en el núcleo de partículas de Polibutadieno parcialmente seco a 25°C.

W Kg <sub>ag</sub> /Kg <sub>Ps</sub> )	a
0.2409	0.977
0.1585	0.935
0.0684	0.774
0.0577	0.718
0.0484	0.683
<b>LAS PARTICULAS SE DIVIDEN A LA MITAD</b>	
<b>0.0426</b>	<b>0.920</b>
0.0192	0.585
0.0075	0.522
0.0051	0.347
0.0046	0.227
0.0033	0.220
0.0022	0.264
0.0010	0.196
0.0007	0.133
0.0000	0.108

## RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA LA DENSIDAD DEL POLIBUTADIENO

Tabla A-5.- Densidad experimental del Polibutadieno.

PRUEBA	DENSIDAD MATERIAL SECO (g/cm <sup>3</sup> ).	DENSIDAD MATERIAL HÚMEDO (g/cm <sup>3</sup> ).
1	0.8930	0.8907
2	0.8850	0.8903
3	0.8907	0.8888
4	0.8912	0.8958
PROMEDIO	0.8896	0.8916

## RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE CÁLCULO PARA EL CALOR ESPECÍFICO

### POLIBUTADIENO HÚMEDO.

TABLA A-6. - Calor Específico (J/g°C). (W = 0.04939 g<sub>agua</sub> / g<sub>PH.</sub>)

TEMPERATURA (°C)	Cp Prueba1	Cp Prueba2	Cp Prueba3
25	2.02836	1.95983	2.01432
30	2.19180	2.09250	2.12173
40	2.37149	2.18290	2.14329
50	2.27300	2.18100	2.28230
60	2.25593	2.31712	2.34082
70	2.41360	2.23680	2.38240
80	2.44559	2.34808	2.45559
90	2.866082	2.547688	2.663367

**POLIBUTADIENO SECO.****TABLA A-7. - Calor Específico (J/g°C).**

TEMPERATURA (°C)	Cp Prueba1	Cp Prueba2	Cp Prueba3
25	1.97317	1.80040	2.15254
30	2.02140	1.94713	2.05526
40	2.05066	2.22851	2.06706
50	2.19570	2.29220	2.13980
60	2.12881	2.33258	2.31117
70	2.12890	2.26460	2.28370
80	2.29564	2.36520	2.43479
90	2.37505	2.43460	2.47818

**CONTRIBUCIÓN LINEAL ENTRE Cp DEL POLIBUTADIENO HÚMEDO, SECO Y EL AGUA.****Tabla A-8. - Calor específico del polibutadieno húmedo en función de la humedad.**

TEMPERATURA (°C)	Cp ec. (44)	Cp ec. (43)	Cp ec. (45)
25	2.00060	2.05482	2.11
30	2.03189	2.09364	2.14
40	2.09440	2.17127	2.20
50	2.15690	2.24891	2.25
60	2.21950	2.32655	2.31
70	2.28200	2.40418	2.37
80	2.34450	2.48182	2.43
90	2.40710	2.55946	2.49

## RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

**POLIBUTADIENO HÚMEDO ( $w = 0.0756 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g P.H.}$ ).**

**TABLA A-9.-** Variación de la temperatura de un cubo de polibutadieno de 1.0 cm.

TEMPERATURA(°C)	TIEMPO (s) PRUEBA 1	TIEMPO(s) PRUEBA2	TIEMPO (s) PRUEBA 3
30	20	12	11
40	36	25	25
50	60	46	48
60	138	120	130

**TABLA A-10.-** Variación de la temperatura de un cubo de polibutadieno de 1.5 cm.

TEMPERATURA(°C)	TIEMPO (s) PRUEBA 1	TIEMPO. (s) PRUEBA 2	TIEMPO (s) PRUEBA 3	TIEMPO (s) PRUEBA 4
30	36	24	24	36
40	70	54	58	63
50	108	88	96	100
60	264	180	186	288

**TABLA A-11.-** Variación de la temperatura de un cubo de polibutadieno de 2.0 cm.

TEMPERATURA(°C)	TIEMPO (s) PRUEBA	TIEMPO. (s) PRUEBA 2	TIEMPO (s) PRUEBA 3	TIEMPO (s) PRUEBA 4
30	40	21	22	22
40	82	45	48	51
50	138	78	86	85
60	330	180	228	192

## POLIBUTADIENO SECO.

TABLA A-12.- Variación de la temperatura de un cubo de polibutadieno de 1.5 cm.

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (s) PRUEBA	TIEMPO. (s) PRUEBA 2	TIEMPO (s) PRUEBA 3	TIEMPO (s) PRUEBA 4
20	6	0	0	0
25	25	29	22	16
30	43	48	40	37
35	60	64	54	58
40	74	84	72	74
45	95	108	92	96
50	114	137	120	122
55	144	190	168	168
60	300	420	318	444

TABLA A-13.- Variación de la temperatura de un cubo de polibutadieno de 2.0 cm.

TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (s) PRUEBA	TIEMPO. (s) PRUEBA 2	TIEMPO (s) PRUEBA 3	TIEMPO (s) PRUEBA 4
24	0	0	0	0
30	24	24	18	37
35	72	68	48	58
40	114	112	84	74
45	162	156	122	96
50	220	210	168	122
55	360	300	240	168
60	744	660	480	4444

**CONDUCTIVIDAD TÉRMICA. RESULTADOS DE LA EC.(29)****POLIBUTADIENO HÚMEDO ( $w = 0.0756 \text{ g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{P.H.}}$ ).****TABLA A-14.-** Conductividad Térmica de un cubo de polibutadieno de 1.0 cm.

TEMPERATURA (°C)	k (J/msK) PRUEBA 1	k (J/msK) PRUEBA 2	k (J/msK) PRUEBA 3
30	0.300	0.20	0.58
40	0.265	0.39	0.39
50	0.245	0.325	0.31
60	0.242	0.28	0.256

**Promedio: 0.337****TABLA A-15.-** Conductividad Térmica de un cubo de polibutadieno de 1.5 cm.

TEMPERATURA (°C)	k (J/msK) PRUEBA 1	k (J/msK) PRUEBA 2	k (J/msK) PRUEBA 3	k (J/msK) PRUEBA 4
30	0.34	0.355	0.51	0.37
40	0.288	0.49	0.345	0.336
50	0.295	0.335	0.324	0.33
60	0.276	0.295	0.34	0.225

**Promedio:0.345****TABLA A-16.-** Conductividad Térmica de un cubo de polibutadieno de 2.0 cm.

TEMPERATURA (°C)	k (J/msK) PRUEBA 1	k (J/msK) PRUEBA 2	k (J/msK) PRUEBA 3	k (J/msK) PRUEBA 4
30	0.6	1.2	1.1	1.15
40	0.463	0.88	0.8	0.76
50	0.424	0.78	0.69	0.695
60	0.4	0.76	0.59	0.645

**Valores altos****Promedio<sup>1</sup>: 0.468**<sup>1</sup> Promedio sin tomar en cuenta la prueba 2 de la tabla 4-16, por ser valores altos.

## POLIBUTADIENO SECO.

TABLA A-17.- Conductividad Térmica de un cubo de polibutadieno de 1.5 cm.

TEMPERATURA (°C)	k (J/msK) PRUEBA 1	k (J/msK) PRUEBA 2	k (J/msK) PRUEBA 3	k (J/msK) PRUEBA 4
25	0.5	0.370	0.45	0.6
30	0.365	0.300	0.35	0.370
35	0.32	0.285	0.330	0.3
40	0.305	0.266	0.31	0.295
45	0.322	0.255	0.3	0.284
50	0.35	0.255	0.291	0.285
55	0.345	0.25	0.283	0.280

Promedio: 0.329

TABLA A-18.- Conductividad Térmica de un cubo de polibutadieno de 2.0 cm.

TEMPERATURA (°C)	k (J/msK) PRUEBA 1	k (J/msK) PRUEBA 2	k (J/msK) PRUEBA 3
30	1.050	0.88	0.82 <sup>2</sup>
35	0.52	0.37	0.375
40	0.382	0.293	0.29
45	0.33	0.285	0.263
50	0.312	0.242	0.25
55	0.3	0.202	0.24

Promedio: 0.3103

<sup>2</sup> Todos los valores de esta línea o renglón no son utilizados para sacar el promedio de 0.3103, por ser altos al resto de la tabla.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA EL COEFICIENTE CONVECTIVO DE TRANSFERENCIA DE CALOR DE CUBOS DE POLIBUTADIENO

Haciendo uso de la ec.(33) de la secc. 2.6 y de las propiedades del cobre dadas en el siguiente párrafo, se obtienen los resultados de las siguientes tablas.

Las propiedades físicas del cobre son<sup>[21]</sup>:

$$\rho = 8954 \text{ Kg/m}^3$$

$$C_p = 0.3831 \cdot 10^3 \text{ J/KgK}$$

$$X_1 = 0.002833 \text{ m}$$

$$k = 382.5 \text{ (J/msK)}$$

### PRUEBAS EN AGUA CON POLIBUTADIENO HIDRATADO.

**TABLA A-19.-** Coeficiente Convectivo de transferencia de calor.(J/m<sup>2</sup>sK). Prueba en agua.

Prueba No.	Pendiente de la ec.(21)	h	Biot
1	-0.2331	2265.26	0.01312
2	0.1823	1771.59	0.01312
3	-0.1714	1665.47	0.01233
4	-0.1731	1682.08	0.1246
5	-0.1782	1731.26	0.01282

### PRUEBA EN AIRE CON POLIBUTADIENO SECO.

**TABLA A-20.-** Coeficiente Convectivo de transferencia de calor (J/m<sup>2</sup>sK). Prueba en aire.

Prueba No.	Pendiente de la ec. (21)	h	Biot
7	0.05604	538.67	0.00399
8	0.0448	435.56	0.00323
9	0.0349	338.19	0.00251
10	0.04979	483.86	0.00358

## RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA EL COEFICIENTE DE DIFUSIVIDAD DE VAPOR Y DE AGUA LIQUIDA EN PROBETAS DE POLIBUTADIENO SECO

### DIFUSIÓN DE VAPOR.

**TABLA A-21.-** Flux de vapor a través de una probeta de polibutadieno a 70°C.

<b>Membrana 1 Prueba 1</b>		
<b>Tiempo Acumulado (h)</b>	<b>Flux de masa (mol/cm<sup>2</sup>s)</b>	<b>Difusividad (cm<sup>2</sup>/s)</b>
11.8666	1.53314E-08	4.3187E-04
24.0500	4.97764E-09	1.3986E-04
35.7166	1.03962E-08	2.9129E-04
47.8833	0.0	0.0
60.1166	9.96893E-09	2.7865E-04
71.8666	0.0	0.0
83.6000	5.16855E-09	1.4310E-04
96.6333	0.0	0.0
103.7666	8.50154E-09	2.3710E-04

<b>Membrana 1 Prueba 2</b>		
<b>Tiempo Acumulado (h)</b>	<b>Flux de masa (mol/cm<sup>2</sup>s)</b>	<b>Difusividad (cm<sup>2</sup>/s)</b>
12.5500	1.93289E-09	5.4523E-04
24.4000	3.58236E-09	1.0102E-04
35.7666	1.60058E-09	0.4512E-04
47.9333	1.97514E-09	2.2517E-04
59.7666	5.12487E-10	0.14479E-04
71.8500	4.01507E-09	1.1336E-04
83.9333	2.50942E-09	0.70957E-04

TABLA A-21.- Continuación...

<b>Membrana 2 Prueba 1</b>		
<b>Tiempo Acumulado (h)</b>	<b>Flux de masa (mol/cm<sup>2</sup>s)</b>	<b>Difusividad (cm<sup>2</sup>s)</b>
11.9000	1.01923E-08	2.8711E-04
24.1666	0.0	0.0
35.7166	1.05012E-08	2.9423E-04
47.9500	0.0	0.0
60.1333	9.95529E-09	2.7827E-04
71.9000	0.0	0.0
83.6330	5.16853E-09	1.44E-04
96.6500	0.0	0.0
103.783	8.50154E-09	2.371E-04

<b>Membrana 2 Prueba 2</b>		
<b>Tiempo Acumulado (h)</b>	<b>Flux de masa (mol/cm<sup>2</sup>s)</b>	<b>Difusividad (cm<sup>2</sup>/s)</b>
12.5833	3.37359E-08	9.5163E-04
24.4166	8.70003E-09	2.4534E-04
35.7500	4.81587E-09	1.3576E-04
47.9166	8.47359E-09	2.3924E-04
59.7500	4.61238E-09	1.3031E-04
71.8333	5.52072E-09	1.5587E-04
83.9166	1.45546E-08	4.1155E-04

## DIFUSIÓN DE VAPOR.

TABLA A-22.- Flux de vapor a través de una probeta de polibutadieno a 40°C.

<b>Membrana 1 Prueba 1</b>		
<b>Tiempo Acumulado (h)</b>	<b>Flux de masa (mol/cm<sup>2</sup>s)</b>	<b>Difusividad (cm<sup>2</sup>/s)</b>
11.7500	8.258E-09	2.1116E-04
23.3666	1.879E-09	4.7988E-05
33.7500	1.285E-08	3.285E-04
44.0833	2.406E-09	6.181E-05
57.0000	2. 817E-10	7.2599E-06
69.3833	1.6651E-09	4.282E-05

<b>Membrana 2 Prueba 1</b>		
<b>Tiempo Acumulado (h)</b>	<b>Flux de masa (mol/cm<sup>2</sup>s)</b>	<b>Difusividad (cm<sup>2</sup>/s)</b>
11.7500	9.084E-09	2.323E-04
23.3666	2.1404E-09	5.4653E-05
33.7500	1.6354E-09	4.1804E-05
46.0833	5.2819E-10	1.381E-05
59.0000	4.695E-10	1.2099E-05
71.3833	2.3996E-09	6.1709E-05

## HUMEDAD DEL MEDIO AMBIENTE

**TABLA A-23.-** Humedad presente en el laboratorio durante la experimentación con temperatura del vapor de 70°C.

Prueba 1		Prueba 2	
Tiempo acumulado (h)	Humedad (g <sub>agua</sub> /g <sub>aire seco</sub> )	Tiempo acumulado (h)	Humedad (g <sub>agua</sub> /g <sub>aire seco</sub> )
11.9	0.00636	12.58	0.00671
24.16	0.00587	24.42	0.00664
35.71	0.00508	35.75	0.00656
47.95	0.00493	47.92	0.00694
60.133	0.00445	59.75	0.00711
71.9	0.00386	71.83	0.00693
83.63	0.00363	83.92	0.00731
96.65	0.00352	-----	-----
103.78	0.00389		

**DIFUSIÓN DE AGUA LÍQUIDA.****TABLA A-24.-** Flux de agua líquida a través de una probeta de polibutadieno a 40°C.

Tiempo Acumulado (h)	Flux de masa( $g_{\text{agua}}/\text{cm}^2 \text{ s}$ )	Difusividad ( $\text{cm}^2\text{s}$ )
6.5166	7.89152E-08	8.32E-07
23.4166	9.24377E-08	9.7501E-07
33.4500	7.34985E-08	7.7952E-07
46.7833	4.36639E-08	4.6575E-07
55.6166	4.39385E-08	4.7146E-07
71.7499	5.47302E-08	5.8725E-07
80.5333	5.19217E-08	5.5617E-07
95.6999	7.29331E-08	7.7764E-07
103.6666	9.5001E-08	1.0029E-06
117.7833	8.31693E-08	8.8951E-07
127.7000	1.85908E-08	1.9626E-07
142.2000	6.49103E-08	6.8582E-07
151.1166	5.22334E-08	5.5376E-07
166.1166	5.04561E-08	<b>5.3843E-07</b>
176.7833	5.36702E-08	<b>5.7409E-07</b>
190.2000	6.00266E-08	<b>6.4292E-07</b>
198.7000	5.70770E-08	<b>6.1446E-07</b>
214.2500	5.36634E-08	<b>5.8019E-07</b>
221.3666	5.04469E-08	<b>5.4672E-07</b>
239.7833	6.05894E-08	<b>6.5472E-07</b>
247.7833	8.85407E-08	<b>9.5226E-07</b>
262.9333	5.70016E-08	<b>6.1306E-07</b>
270.6833	7.63727E-08	8.1908E-07
284.4833	8.71872E-08	9.3582E-07
294.1500	7.62864E-08	8.1881E-07
309.0166	16.7737E-08	1.7927E-06

Los valores en negrita son los números promediados.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL SECADO DE UN BLOQUE DE POLIBUTADIENO

Pérdida de peso y velocidad de desplazamiento del frente húmedo en un bloque de polibutadieno.

**Tabla A-25.-** Desplazamiento del frente seco.

Tiempo acumulado (h)	Desplazamiento ec. 51(mm)	Desplazamiento medido (mm)	Tiempo <sup>[24]</sup> (h)	Desplazamiento <sup>[24]</sup> (mm)
0	0	0	17	0.8
14.88	0.2112	0.5	25	1
24.72	0.2969	0.5	39	1.2
40.57	0.4833	---	61.5	1.4
50.72	0.6011	1.0	115	1.75
65.21	0.6924	---	257.5	2.5
73.3	0.722	---	----	---
89.13	0.7879	---	----	----
97.769	0.7719	1.0	----	----
111.7	0.8664	---	----	----
121.11	0.8777	---	----	----
136.51	0.9057	---	----	----
162.006	0.9664	1.5	----	----
184.14	0.9765	---	----	----
208.19	1.2042	---	----	----
230.059	1.2889	2.0	----	----
278.74	1.3565	---	----	----
328.479	1.2904	2.5	----	----

**Tabla A-26.** Pérdida de peso del bloque de polibutadieno.

Tiempo acumulado (h)	$\Delta m$ (g)	Flux másico (Kg/m <sup>2</sup> h)
0	0	0
14.88	0.02	5.523e-07
24.72	0.0074	3.0924e-07
40.98	0.0179	4.52e-07
50.72	0.0041	1.731e-07
65.64	0.0095	2.616e-07
73.72	0.0034	1.728e-07
89.55	0.0089	2.3098e-07
97.77	0.0045	2.25e-07
112.14	0.0083	2.373e-07

121.56	0.003	1.309e-07
136.97	0.0075	1.999e-07
162.01	0.0133	2.183e-07
183.61	0.0086	1.636e-07
207.68	0.0102	1.741e-07
230.06	0.0078	1.432e-07
279.23	0.0189	1.5793e-07
328.48	0.0206	1.719e-07

# B

---

## APÉNDICE B PSICROMETRÍA



## PSICROMETRÍA<sup>[21]</sup>

La psicrometría se ocupa de la determinación de las propiedades de las mezclas de un gas y un vapor. El sistema aire-vapor de agua es, por mucho, el que se encuentra con mayor frecuencia. Mientras que la razón psicrométrica (la razón del coeficiente de transferencia de calor al producto del coeficiente de transferencia de masa y calor húmedo) en el caso del sistema aire-vapor de agua, tiene un valor asignado de uno, la razón de otros sistemas generalmente no es equivalente a uno.

### TERMINOLOGÍA

H, humedad absoluta, es igual a las libras de vapor de agua transportadas por una libra de aire seco. Si se supone un comportamiento de gas ideal:

$$H = \frac{M_w p}{M_a (P - p)} \quad (B - 1)$$

Donde  $M_w$  = peso molecular del agua,  $M_a$  = peso molecular del aire,  $p$  = presión parcial del vapor de agua en atm, y  $P$  = presión total en atm.

$H_s$ , humedad de saturación. Cuando la presión parcial del vapor  $p$  de agua en el aire, a una temperatura dada, es igual a la presión de vapor  $p_s$ , a la misma temperatura, el aire está saturado y la humedad absoluta se designa como la humedad de saturación  $H_s$ .

Porcentaje de humedad absoluta (porcentaje de saturación), se define como la razón de la humedad absoluta a la de saturación y está dada por :

$$100 \frac{H}{H_s} = 100p \frac{(P - p_s)}{[p_s (P - p)]} \quad (B - 2)$$

Porcentaje de humedad relativa, se define como la presión parcial del vapor de agua en aire, dividida entre la presión del vapor de agua a la temperatura dada,

$$RH \text{ o } HR = 100 \frac{P}{P_s} \quad (B - 3)$$

Punto de rocío o temperatura de saturación, es la temperatura a la que una mezcla dada de vapor de agua y aire se satura, es decir, la temperatura a la que el agua ejerce una presión de vapor igual a la presión parcial del vapor de agua de la mezcla dada.

Calor húmedo,  $C_s$ , es la capacidad calorífica de la humedad que contiene. Para la mayoría de los cálculos de ingeniería,

$$C_s = 0.24 + 0.45H \quad (B - 4)$$

En donde 0.24 y 0.445 son las capacidades caloríficas del aire seco y el vapor de agua, respectivamente, y se supone que ambas son constantes.

Temperatura de bulbo húmedo, es la temperatura de equilibrio dinámico obtenida por una superficie de agua cuando la velocidad de transferencia de calor por convección, a la misma temperatura, es igual que la velocidad de transferencia de masa que se aleja de tal superficie. Estando en equilibrio y suponiendo un cambio despreciable en la temperatura de bulbo seco, el balance de calor en la superficie es:

$$K_g \lambda (p_s - p) = h_c (t - t_w) \quad (B - 5)$$

En donde:

$K_g$  = coeficiente de transferencia de masa (lb/hft<sup>2</sup>atm),

$\lambda$  = calor latente de evaporación (BTU/lb),

$P_s$  = presión de vapor de agua a la temperatura de bulbo húmedo (atm),

$p$  = presión parcial de vapor de agua en el ambiente (atm).

$h_c$  = coeficiente de transferencia de calor, (BTU/hft<sup>2</sup>°F)

$t$ = temperatura de la mezcla de aire-vapor de agua (temperatura de bulbo seco, °F)

$t_w$ = temperatura de bulbo húmedo (°F).

En condiciones ordinarias, la presión parcial y la de vapor son pequeñas en relación con la presión total, y la ecuación de bulbo húmedo se escribe expresándola como la diferencia de humedad, como sigue:

$$H_S - H = \left( \frac{h_C}{\lambda k'} \right) (t - t_w) \quad (B - 6)$$

En donde  $k' = \text{lb/hft}^2$  (unidad de diferencia de humedad)  $= (M_a/M_w) K_g = 1.6 K_g$ .



# C

---

## **APÉNDICE C MATERIAL DE LABORATORIO Y EQUIPO**



## MATERIAL Y EQUIPO DE LABORATORIO UTILIZADO EN LA EXPERIMENTACIÓN.

### 1. APARIENCIA FÍSICA.

- Polibutadieno seco, húmedo y parcialmente seco,
- Microscopio.

### 2. ACTIVIDAD DE AGUA.

- Muestras de Polibutadieno húmedo,
- Medidor de Humedad Relativa. Rotronic Hygroscopec modelo D-2100,
- Balanza electrónica,
- Baño María de temperatura controlada.

### 3. DENSIDAD.

- Polibutadieno seco y húmedo,
- agua
- 2 buretas y
- Balanza electrónica

### 4. CALOR ESPECÍFICO.

- Calorímetro modelo DSC-1B (Differential Scanning Calorimeter)
- Polibutadieno seco y húmedo ( $w=0.04939g_{\text{agua}}/g_{\text{PH}}$ ).

### 5. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.

#### • PRUEBAS EN AGUA Y AIRE.

- Cubos de polibutadieno húmedo, 1, 1.5 y 2 cm. de arista,  $w= 0.07560 g_{\text{agua}}/g_{\text{PH}}$ ,
- Cubos de polibutadieno seco de 1, 1.5 y 2 cm de arista.
- Un recipiente cilíndrico de cristal,
- Un agitador tipo mosca,
- Una estufa con agitación,
- Un termómetro,
- Un termopar Aeropack tipo K y

- Un registrador de temperaturas.
- Un reactor de lecho fluidizado y
- Aire caliente.

### **5.1. COEFICIENTE CONVECTIVO DE TRANSFERENCIA DE CALOR.**

- Un cubo de cobre,
- Un termopar Aeropack tipo K,
- Un recipiente cilíndrico de cristal,
- Un registrador de temperatura,
- Una estufa con agitación,
- Un agitador tipo mosca y
- Termómetro
- Reactor de lecho fluidizado y
- Aire caliente.

### **6. COEFICIENTE DE DIFUSIÓN.**

#### **i) DIFUSIVIDAD DE VAPOR:**

- Polibutadieno seco,
- 2 tubos de ensaye,
- 2 tapones horadados,
- Baño María y
- Balanza electrónica.

#### **ii) DIFUSIVIDAD DE AGUA LÍQUIDA:**

- Polibutadieno seco,
- Un tubo de ensaye,
- Un tapón horadado,
- Termómetro,
- Resistencia eléctrica y
- Balanza electrónica.

### **6.1. ABSORCIÓN DE EQUILIBRIO DE AGUA LÍQUIDA EN POLBUTADIENO SECO.**

- Polibutadieno seco,
- Baño María y
- Balanza electrónica.

### **7. DESPLAZAMIENTO DEL FRENTE SECO.**

- Prisma rectangular de polibutadieno húmedo
- Aire caliente
- Balanza electrónica
- Termómetro
- Portaobjetos y cubre objetos
- Portaobjetos graduado
- Unisel



# D

---

## APÉNDICE D RECOMENDACIONES



## RECOMENDACIONES

Si bien es cierto que durante la experimentación se percibe una serie de detalles, lo cual puede obligar a repetir la prueba con la finalidad de obtener mejores resultados, no siempre es posible corregir o darse cuenta de éstos, por lo que el objetivo de este apéndice es proporcionar recomendaciones sobre la parte experimental de este trabajo.

### **Apariencia Física**

1. No olvidar colocar una medida de longitud durante la toma de fotografías a las partículas de polibutadieno, de manera tal que se tenga como referencia.
2. Si se desea secar al polibutadieno de una manera rápida, no exponerlo a altas temperaturas, ya que pierde su transparencia adquiriendo un color amarillo, lo cual puede ser indicativo de cambios en su estructura y por lo tanto de sus propiedades (aún cuando presente una alta resistencia a la temperatura como material seco).
3. Tratar de manipular el polibutadieno con guantes de cirujano para evitar contaminación por polvo o grasa.

### **Actividad de Agua**

1. Contar con el equipo necesario en el mismo sitio en donde se encuentre el medidor de humedad relativa, con la finalidad de evitar pérdidas de humedad por traslado.
2. Controlar la humedad dentro de la cámara del medidor de humedad relativa con el desecante, al inicio de cada medición.
3. Tener paciencia, respecto al tiempo, al tomar la lectura.
4. Quitar el exceso de agua de la superficie de las partículas de polibutadieno cuando estén completamente húmedas, con la ayuda de un papel absorbente.

**Densidad**

1. Cuidar que el polibutadieno (seco o húmedo) se encuentre sumergido completamente en el fluido al momento de medir el desplazamiento, dado que tiende a flotar.
2. Evitar la formación de burbujas al sumergir el material en el fluido.

**Calor Específico**

1. Manipular el material con guantes de cirujano,
2. Evitar pérdida de humedad de las muestras húmedas teniendo una balanza granataria cerca del calorímetro o equipo similar utilizado para medir el Cp.
3. Conocer a priori el funcionamiento del equipo de medición para evitar pérdidas de tiempo y diferencias en las lecturas obtenidas.
4. Manipular el material rápido para el caso de probetas húmedas.

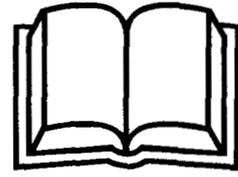
**Conductividad Térmica**

1. Si se trabaja con alguna forma simétrica (cubo, placa, etc) del material, evitar que ésta sufra el contacto de un objeto por un tiempo corto, ya que el polibutadieno tiende a deformarse muy fácilmente.
2. Esta forma simétrica deberá ser lo más uniforme posible en su estructura, esto es, no deberá tener huecos y/o grietas en su exterior e interior. Esto evitará que el fluido de prueba altere las lecturas.
3. Para el polibutadieno seco se recomienda utilizar formas simétricas grandes, ya que con el aire caliente y a alta velocidad, las formas pequeñas (<1cm la dimensión característica) tiende a deformarse, también muy fácilmente.
4. Evitar que entre el fluido de prueba en contacto con el termopar, altera las lecturas.

**Coeficiente de Difusión**

1. Se debe tener un control sobre la humedad del medio ambiente o tener un medio ambiente artificial controlado, ya que éste es el que determina el gradiente de humedad para el transporte de agua.
2. Las membranas de polibutadieno seco usadas deberán ser uniformes en su estructura, no deberán presentar huecos o grietas y deberán estar bien selladas en sus periferia; esto evitará transporte de humedad fuera de la membrana.
3. Tener un control cerrado de la temperatura a la cual se lleve a cabo la prueba.
4. No permitir, en el caso de la difusión de vapor, que se pierda calor en el trayecto del mismo.
5. Cuidar que la membrana no sufra deformación significativa, esto tiende a romperla; de ser posible evitarla.





---

## **BIBLIOGRAFÍA**



**BIBLIOGRAFÍA.**

- 1 *Anuario Estadístico 1997 de la Asociación Nacional de la Industria Química*, preparado por la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ), México D.F., 1997.
- 2 *Directorio de la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ)*, preparado por la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ), México D.F., 1997.
- 3 Ruiz, S., Vizcarra, M. G. and Estrada, A.. "On the Drying Process of Polibutadiene Rubber Cramb". En: 7th Int. Symposium on Transport Phenomena in Manufacturing Processes. Pacific Center of Thermal-Fluids Engineering. Acapulco Guerrero, 1994.
- 4 Pudín, Alfred. *The Elements of Polymer Science and Engineering and Introductory Text for Engineers and Chemist*. Academic Press Inc, 1982.
- 5 Sperling, L. H. *Introductory to Physics Polymers Science*. John Wiley & Sons Inc., 1986.
- 6 Lenz, Robert W. *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*. Interscience Publishers, año 1967.
- 7 Cassidy, P. E., Aminabhavi, T. M., Manyeswar, L. S. and Balundgi, R. H. "Some Recent Findings on Water Permeation Through Elastomers". *Journal of scientific and Industrial Research*. Vol. 45, may 1986, pp. 244-256.
- 8 Shen H. Lin.. "Moisture Desorption in Cellulose Materials". *Industrial Engineering Chemical Research*. No. 30, 1991, pp. 1833-1836.
- 9 Auria, R., Benet, J. C.; Causin; B. and Sainte-Beuve, J. "Drying of Natural Rubber in Sheet Form-Internal Structure and Water Transfer". *J. Nat. Rubber Research*. Vol. 6(4), 1991, pp. 267-280.
- 10 Almubarak, A. A. and Mumford, C. J. "Characteristics of the Receding Evaporation Front in Convective Drying". En: Drying'94- Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Drying Symposium, 1994.
- 11 Madamba, Ponciano S., Driscoll, Robert H. and Buckle, Kenneth A. "Models for the Specific Heat and Thermal Conductivity of Garlic". *Drying Technology*, 13(1&2), 1995, pp. 295-317.
- 12 Naon, B.; Saix, C., Berthomieu, G. and Benet, J. C.. "Modeling Convective Drying of Granular Materials: Application to Natural Rubber". *Drying Technology*, 13(3), 1995, pp. 571-583.

- 13 Smith-Van Ness. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. Mc Graw Hill, 4a. Edición.
  - 14 Salvador Pérez Cárdenas. *Fundamentos de Termodinámica*. Limusa Noriega, 1990.
  - 15 Manual de uso del Calorímetro DSC-
  - 16 Himmelblau, David M. *Process Analysis by Statistical Methods*. Ed. John Wiley & Sons Inc., 1969.
  - 17 Bird, R. B, Stewart, W. E., Lighfoot, E. N. *Fenómenos de Transporte*. Ed. Revert, 1990.
  - 18 Carslaw, H. S. and Jaeger; J. C. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, 2nd Edition.
  - 19 Welty, J. R., Wicks, Ch. E. and Wilson, R. E. *Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa*. Ed. Limusa, 1989.
  - 20 Karlekar, B. V., Resmond, R. M. *Transferencia de Calor*. Ed. Interamericana, 1990.
  - 21 Perry. *Manual del Ingeniero Químico*. McGrawHill Sexta Ed. en Inglés, Tercera Ed. en Español, 1992.
  - 22 Krenelen, Dirk willem Van. *Properties of Polymers, Their Stimation and Correlation with Chemical Structure*. Edit. Elsemer; Amsterdam. 1976.
  - 23 Donald Q. Kern. *Procesos de Transferencia de Calor*. CECSA. Agosto de 1991.
  - 24 Ruiz, R. S., Serrano, L., Vizcarra, M. G. and Martínez, C. "Drying Characteristics of Polibutadiene Rubber". En: *Drying'96 - Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Drying Symposium, (ID's96)*, Krahov, Poland, 30 july - 2 August 1996, vol. B, pp. 1311-1318.
-

*α*

---

**NOMENCLATURA**



## NOMENCLATURA<sup>1</sup>

A	Area de transferencia de calor ec. 30.
$\hat{a}_i$	Actividad del componente <i>i</i> en solución, ec. 8.
$a_{\text{agua}}$	Actividad de agua en el núcleo de la partícula de polibutadieno ec. 9.
Bi	Número de Biot, $hX_1/K$ .
$C_A$	Concentración del componente A en base molar.
$C_p$	Calor específico
$C_{p_{\text{agua}}}$	Calor Específico del agua.
$C_{p_{\text{PH}}}$	Calor específico de polibutadieno húmedo.
$C_{p_{\text{PS}}}$	Calor específico de polibutadieno seco.
D	Coeficiente de difusión.
$D_{AB}$	Coeficiente de difusión del componente A a través de B.
$D_{\text{ef}}$	Coeficiente de difusividad efectiva.
$D_{\text{vap}}$	Coeficiente de difusión de vapor.
$D_{\text{liq}}$	Coeficiente de difusión de agua líquida.
$E\{Y\}, E\{X\}$	Valor esperado de la variable Y, X, ec. 19.
$F(v_1, v_2)$	Función F.
<i>f</i>	Fuerza reactiva, ec. 1.
<i>f</i>	Fugacidad ec. 5.
$f^*_i$	Fugacidad del componente <i>i</i> en solución, ec. 6 y 7.
$f^{\circ}$	Fugacidad del componente <i>i</i> en solución en el estado de referencia ec. 7.

---

<sup>1</sup> Las unidades utilizadas en este trabajo son del Sistema Internacional

$f_e$	Porción energética de la fuerza $f$ ec. 2.
$F_o$	Número de Fourier.
$f_s$	Porción entrópica de la fuerza $f$ ec. 2.
$G$	Energía Libre de Gibbs ec. 5.
$\bar{G}_i, \bar{G}_i^\circ$	Energía Libre de Gibbs molar, ec. 7.
$h$	Coefficiente de transporte de calor externo ec. 26.
$J_{A,Z}, j_{A,Z}$	Flux molar y másico del componente A en la dirección Z.
$j_{vap}$	Flux del vapor a través del polibutadieno seco.
$j_{liq}$	Flux del agua líquida a través del polibutadieno seco.
$k$	Conductividad térmica ec. 23.
$l$	Espesor de la membrana, ec. 37.
$m$	Masa.
$N$	Número de moles totales, ec. 3.
$N_A, N_B$	Flux o flujo del componente A y B respectivamente.
$N_i, N_j$	Número de moles del componente $i, j$ , ec. 3.
$n$	Número de componentes en la mezcla, ec. 3.
$n$	Número total de datos, ecs. 12 y 13.
$n_i$	Número de datos de la variable aleatoria $x_i$ a las mismas condiciones de trabajo.
$P$	Presión.
$p_i$	Número de veces obtenida la variable independiente a las mismas condiciones de experimentación, ec. 17.
$q$	Calor.
$Q$	Calor.
$R$	Constante de los gases ideales, ec. 5, 6 y 7

S	Entropía.
$S_e^2$	Varianza del error experimental, ec. 15, 16.
$S_r^2$	Varianza del error de ajuste, ec. 15, 16.
$S_x^2$	Varianza de la variable aleatoria x, ec. 13 y 22.
T	Temperatura.
T <sub>a</sub>	Temperatura de aire constante.
T <sub>o</sub>	Temperatura inicial ec. 26.
T <sub>∞</sub>	Temperatura del medio.
t	tiempo.
<i>t</i>	Distribución de Student, ec. 25.
U	Energía interna.
V	Volumen, ec. 1 y 30.
x	Variable espacial.
X <sub>1</sub>	Espesor de la placa, ec. 26.
$\bar{X}$	Media de una variable aleatoria, ec.12 y 13.
x <sub>i</sub>	Variable aleatoria, ec. 12 y 13.
X <sub>1,2,3</sub>	Coordenadas espaciales, ec. 27.
y	Coordenada espacial, ec. 23.
$\bar{Y}$	Media de la variable dependiente, ec. 17 y 18.
$\hat{Y}$	Valor estimado de la variable dependiente, ec. 17.
Y <sub>i</sub>	Variable aleatoria dependiente, ec.18
W	Contenido de humedad en base húmeda, ecs. 41 y 45.
w	Contenido de humedad en base seca.
Y	Fracción peso.

Z Dirección de la difusión.

### LETRAS GRIEGAS

$\alpha$	Difusividad térmica, $k/\rho C_p$ ec. 26.
$\rho$	Densidad másica
$\rho_A$	Concentración másica del componente A que se difunde.
$\rho_{\text{agua}}$	Densidad másica real de agua.
$\rho_{\text{PH}}$	Densidad másica del polibutadieno húmedo.
$\rho_{\text{PS}}$	Densidad másica del polibutadieno seco.
$\mu$	Media de la población.
$\mu_i$	Potencial químico del componente i, ec. 3.
$\mu_i^I$	Potencial químico del componente i en la fase I, ec. 4.
$\mu_i^{II}$	Potencial químico del componente i en la fase II, ec. 4.
$\mu_x$	Primer momento aleatorio de la variable x, ec. 14.
$\eta$	Valor esperado de y dado x .
$\sigma, \sigma_y$	Desviación estándar, ec. 21.
$\hat{\sigma}_x$	Desviación estándar de la variable aleatoria x.
$\nu$	Grados de libertad.

### ABREVIATURAS:

PH	Polibutadieno húmedo o hidratado.
PS	Polibutadieno seco o deshidratado.