



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE
REACCIÓN EN LA OBTENCIÓN DE OXALATO
FERROSO MEDIANTE CALORIMETRÍA
DIFERENCIAL DE BARRIDO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A:
ENRIQUE ORTEGA VALENCIA

DIRECTORA DE TESIS:

M. EN C. NORMA ANGÉLICA NOGUEZ MÉNDEZ



Lo Humano Eje
de Nuestra Reflexión

MÉXICO, D.F.

AGOSTO 2005

m350399



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/033/05

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: ORTEGA VALENCIA ENRIQUE
P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	M. en C. Martha Flores Becerril
VOCAL	M. en C. Norma Angélica Noguez Méndez
SECRETARIO	I.Q. Francisco Caballero Domínguez
SUPLENTE	I.I.Q. Alejandro Rubio Martínez
SUPLENTE	I.Q. Everardo Antonio Feria Hernández

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A t e n t a m e n t e
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”
México, D.F., 07 de Junio del 2005.

EL JEFE DE LA CARRERA

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. EN C. ANDRES AQUINO CANCHOLA', written over a horizontal line.

M. EN C. ANDRES AQUINO CANCHOLA

Escuchando pregunto a las razas sagradas
a los hijos de Heimdall, de lo alto y de lo, profundo:
tu deseo, padre Val, de que bien relate
las viejas historias que recuerdo de los hombres antiguos.

Antigua fue la edad en que Ymir vivía;
no había ni mar, ni frescas olas, ni arena
la tierra no era ni los cielos en lo alto,
sólo un claro abierto, sin hierbas en, ningún lugar.

Más tarde los hijos de Bur elevaron el nivel del suelo,
a la poderosa Midgard allí crearon
el sol desde el Sur calentó las piedras de la tierra
y verde fue el suelo, cubierto de hierbas crecientes.

El Sol, la hermana de la luna desde el Sur,
extiende su mano derecha desde el borde del cielo:
ella no sabía cuál era su poder
las estrellas no sabían dónde estaban sus estaciones.

Entonces ocuparon los dioses su sitio en la asamblea
los sagrados mantuvieron consejo
nombraron a la mañana, y a la luna menguante,
y entonces dieron nombre al atardecer y al crepúsculo
a la noche y al amanecer para enumerar los años.

Yo sé dónde esta oculto el ojo de Odín,
en lo profundo del famoso manantial de Mimar;
hidromiel de la prenda de Odín, cada mañana
bebe Mimar, ¿Podrías saber aún más?

Voluspa o Profecía de la Vala
(Edad poética) Mitología Escandinava.

Agradecimientos

Porque siempre has estado a mi lado, responsabilidad, carácter y orgullo son solo una parte de todo el mundo que me has dado, pero sobre todo esa sed de triunfo que sólo con la dedicación honrada se disfruta, Daniel Ortega Gutiérrez, aún quiero ser como tú.

La inspiración, la confianza de creer que todo lo que me proponga lo voy a lograr, lo que un hombre necesita para hacer realidad su más grande sueño, se escribe sólo con cuatro letras, pero en realidad, los ojos más lindos que jamás halla visto. Irma Valencia Aguilar.

A quien siempre está y sabe que estaré incondicionalmente, porque la vida me dio el enorme placer de estar unidos por siempre Danny.

Mis compañeros de juego, de aventuras, con quien puedo soñar lo que me cuesta tanto placer no poder dejar. En ti puedo verme en cada momento de un instante de mi vida, y por ti también quisiera guardar en una cajita ese trocito de felicidad que irradas cada vez que sonríes. Daniel David, Samuel Sahid.

Porque por ustedes deje de querer un hermano, Sergio, Alfonso, Gerardo, Hugo, Luis, Jorge, Héctor, Violeta. Hermanos de corazón.

Por todos los que han formado parte de esto que es el comienzo.

Gracias



INDICE GENERAL	PÁGINA
RESUMEN	1
OBJETIVOS	2
HIPÓTESIS	3
INTRODUCCIÓN	4
CAPITULO I MARCO TEORICO	
1.1 TERMODINÁMICA	5
1.2 CINÉTICA QUÍMICA	
1.2.1 Reacciones y velocidad de reacción	6
Clasificación de las reacciones químicas	6
Variables que afectan la velocidad de reacción	6
Definición matemática de la velocidad de reacción	7
Cinética de las reacciones Homogéneas.	9
1.2.2 Efecto de la concentración en la ecuación cinética.	
Ecuación Cinética	10
Reacciones simples y múltiples.	10
Reacciones elementales y no elementales.	11
Punto de vista cinético de las reacciones elementales	11
Molecularidad y orden de reacción.	13
Coefficiente cinético K	13
Ensayo de modelos cinéticos	14
1.2.3 Efecto de la temperatura en la ecuación cinética.	
Dependencia de la temperatura según la ecuación de Arrhenius	14
Dependencia de la Temperatura según la termodinámica	14
Energía de Activación y dependencia de la temperatura	15
Predicción Teórica de la velocidad de reacción	15
1.2.4 Factores que dependen de la concentración.	15
1.2.5 Factores que dependen de la temperatura	16
1.3 CALORIMETRÍA	16
1.3.1 Métodos Calorimétricos	17
Análisis Térmico y Calorimetría Diferencial de Barrido	



Continuación de Índice General	PÁGINA
1.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido. Introducción y principios básicos	17
Aspectos teóricos	18
Factores que afectan las curvas del DSC	22
Velocidad de reacción	23
Portamuestras	25
Termocupulas	25
Características de las muestras	25
Crítica de los Parámetros operacionales del DSC	26
1.3.3 Descripción del calorímetro empleado para la Calorimetría Diferencial de Barrido, 1020 Series DSC 7 Thermal Analysis System	27
Generalidades del DSC 7	27
Programas de Análisis Térmico DSC 7	28
Cinéticas	28
Fundamento	29
Procesos Isotérmicos	30
Cálculo de la velocidad de reacción, energía de activación y orden de reacción	31
Programa de Purezas	31
Fundamentos	33
1.3.4 Aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido en diversas áreas de investigación	34
Aplicaciones del análisis térmico (DSC) en el área de Materiales Biológicos.	34
Aplicaciones del análisis térmico DSC, en Catálisis.	34
Aplicaciones para materiales Inorgánicos	37
Aplicaciones farmacéuticas.	38
Aplicaciones Industriales del DSC	40
 CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Descripción del desarrollo experimental	41
2.2 Síntesis del Oxalato Ferroso por medio de Gravimetría	43
2.3 Método empleado en el desarrollo de los Barridos Diferenciales de Calor	43
2.4 Generalidades acerca de las especies químicas que serán estudiadas.	44
Oxalato Ferroso	44
Ácido Oxálico	
Sulfato Ferroso	



Continuación de Índice General	PÁGINA
CAPITULO III ANÁLISIS EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	
3.1 Análisis Gravimétrico	46
Síntesis de Oxalato Ferroso por medio de Gravimetría	46
Análisis del Oxalato Ferroso	46
Continuación de Índice General	
Termograma	46
Análisis experimental	47
Resultados	47
3.2 ANÁLISIS DE MATERIAS PRIMAS	48
3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al Ácido Oxálico	48
Termograma	48
Análisis experimental	48
Resultados	48
3.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al Sulfato Ferroso	49
Termograma	49
Análisis experimental	50
Resultados	50
3.2.3 Conclusiones del Análisis Térmico (DSC) aplicado a las materias primas	50
3.3 Análisis del sistema de reacción Acido oxálico-sulfato ferroso en estado sólido por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido.	50
3.3.1 Descripción del sistema de reacción	50
3.3.2 Preparación de la muestra de análisis.	51
3.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso en estado sólido	51
Termograma	51
Análisis experimental	52
Resultados y discusión	52
Cinética de formación del Oxalato Ferroso por Calorimetría Diferencial de Barrido	54
3.3.4 Resultados	54
Parámetros Cinéticos	55
Pureza del Oxalato Ferroso obtenido por Calorimetría Diferencial de Barrido	55
CONCLUSIONES	57
BIBLIOGRAFÍA	58



ÍNDICE DE TABLAS	PÁGINA
1.1 Clasificación de las reacciones químicas.	7
1.2 Parámetros operacionales claves	26
1.3 Síntesis de los parámetros operacionales	27
1.4 Aplicaciones del análisis térmico (DSC Y DTA) en materiales biológicos.	34
1.5 Aplicación del DSC en la exploración de Petróleos	37
1.6 Datos del calorímetro para las diversas transiciones del nitrato de potasio	38
1.7 Aplicaciones de DSC para problemas farmacéuticas.	38
1.8 algunas aplicaciones industriales del DSC	40
2.1 Resultados de las corridas realizadas para el estudio de la reacción ácido Oxálico-Sulfato Ferroso en la obtención de Oxalato Ferroso	55
2.2 Purezas obtenidas en la obtención de Oxalato Ferroso por Calorimetría Diferencial de Barrido	55

ÍNDICE DE FIGURAS	PÁGINA
1.1 Esquema general de un DSC	18
1.2 Curva general de un DSC	22
1.3 Efecto de la velocidad sobre la amplitud de los picos	23
1.4 Diferencias entre atmósferas dinámica y estática	24
1.5 DSC utilizado en la Calorimetría Diferencial de Barrido UAM XOCHIMILCO	27
1.6 Aplicación de un catalizador en una mezcla reaccionante	35
1.7 Caracterización de un aceite combustible	35
1.8 Curvas representativas para la caracterización de carbón en Ohio	36
1.9 Curva típica de un DSC para petróleos ligeros	36
1.10 Aplicaciones del DSC para materiales Inorgánicos	37
1.11 Curvas representativas del DSC del Sulfatiazol con una velocidad de 10°C/min sobre una muestra de 5.11 mg	39
2.1 Diagrama de flujo correspondiente al trabajo experimental	42
2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido, correspondiente al análisis del Oxalato Ferroso	46
2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al análisis térmico del ácido Oxálico	48
2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al análisis térmico del Sulfato Ferroso	49
2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al análisis térmico del sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso	51
2.6 Análisis del sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso	53



Continuación de Índice de Figuras	PÁGINA
2.7 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al análisis térmico de la cinética de formación del Oxalato Ferroso	54
2.8 Gráfica de Van't Hoff correspondiente a la pureza del Oxalato Ferroso en el transcurso de la reacción por Calorimetría Diferencial de Barrido	56



RESUMEN

El Oxalato Ferroso es un compuesto químico utilizado en la industria farmacéutica para el enriquecimiento de hierro en el organismo humano.

En el presente proyecto de tesis, fue estudiado el sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso, con la finalidad de hallar los parámetros cinéticos que son característicos de esta reacción.

Una reacción química es un fenómeno de implicaciones térmicas, por tal razón, una técnica sofisticada de análisis térmico fue empleada para caracterizar el comportamiento cinético que corresponde a la obtención de Oxalato Ferroso, el procedimiento de análisis fue Calorimetría Diferencial de Barrido.

La cinética de una reacción química es importante, porque provee de información valiosa para fijar las condiciones de operación óptimas (presión, volumen y temperatura) para obtener el mayor rendimiento posible en la síntesis de un producto químico de interés.

Además de la caracterización cinética, en este trabajo se exponen las bases teóricas y técnicas, para afirmar que la reacción entre el Ácido Oxálico y el Sulfato Ferroso puede llevarse a cabo en el estado sólido.

Las reacciones en estado sólido constituyen una de las formas más redituables de llevar a cabo un proceso de síntesis, esto es debido a que los rendimientos de reacción se favorecen notablemente al reducir los medios de disolución.



OBJETIVOS

Llevar a cabo la caracterización de la cinética (orden de reacción, energía de activación y velocidad de reacción) de la reacción de obtención de Oxalato Ferroso mediante el análisis del sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso –ambos en estado sólido- por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido.



HIPÓTESIS

Una reacción química es un proceso de magnitudes térmicas, de esta forma la reacción de obtención de Oxalato Ferroso por medio del sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso podrá ser estudiado por medio de una técnica de análisis térmico, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), en donde el análisis de las variaciones de la energía con respecto al tiempo arrojadas por el calorímetro, deberá predecir si la reacción se puede llevar a cabo en fase sólida y caracterizarán cinéticamente la reacción, obteniéndose así la energía de activación, orden de reacción y velocidad de reacción para la formación del Oxalato Ferroso.



INTRODUCCIÓN

El Oxalato Ferroso es un compuesto químico utilizado en la industria farmacéutica para favorecer la asimilación de Hierro en el organismo humano.

La cinética química es una rama de la Fisicoquímica dedicada al estudio de las velocidades de reacción. En el estudio de esta magnitud, también atiende a las variables que pueden afectarla. De esta forma además de la Velocidad de Reacción, la Energía de Activación (que describe la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura) y el orden de reacción (relación de la velocidad de reacción con las concentraciones de los reactivos) son parámetros cinéticos de no menor importancia a la velocidad de reacción.

El estudio del carácter cinético de una reacción constituye la fuente de información más importante para lograr la descripción y rendimiento óptimos de un sistema de interacción de reactivos.

A través de este trabajo de investigación se logró verificar que el Oxalato Ferroso puede ser obtenido a partir de la reacción conformada por el Ácido Oxálico y el Sulfato Ferroso en estado sólido.

Además, sabiendo que una reacción es un proceso de magnitudes térmicas, a través de un método calorimétrico "Calorimetría Diferencial de Barrido", fueron estudiados los parámetros cinéticos que caracterizan la síntesis de la sal Ferrosa.

La elección de la técnica de análisis y el fundamento teórico son mostrados en el desarrollo de esta investigación y los resultados obtenidos son reportados en la conclusión de esta investigación

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO



CAPITULO I MARCO TEORICO

Antes de revisar la metodología y el método empleado para la descripción cinética de la reacción de obtención de Oxalato Ferroso, son explicados a lo largo de este capítulo de forma breve, las bases teóricas necesarias para la interpretación de los resultados arrojados por la presente investigación.

Con esta intención en este capítulo se tratarán los tópicos selectos de:

1. Termodinámica
2. Cinética Química
3. Calorimetría

1.1 TERMODINÁMICA

La termodinámica suministra dos fuentes de información importantes en el estudio de las reacciones; el calor desprendido o absorbido durante la reacción y la extensión máxima posible de la misma.

Las reacciones van siempre acompañadas de liberación o absorción de calor, cuya magnitud debe conocerse para su caracterización térmica completa.



El calor de reacción a la temperatura (T), es el calor transmitido desde los alrededores al sistema reaccionante; de esta forma, de acuerdo a la reacción (1), el calor de esta reacción a la temperatura T , se lleva a cabo cuando a moles de A desaparecen para formar r moles de R y s moles de S a temperatura constante. Para calcularse la magnitud de los efectos calóricos durante la reacción, deben conocerse los calores de reacción, o estimarlos a partir de datos termodinámicos.

La termodinámica permite también el cálculo de la constante K , que es la constante de equilibrio, esta se calcula a partir de la entalpía libre normal G° de las sustancias reaccionantes.

Así, para la reacción (1) tenemos:

$$\Delta G^\circ = rG^\circ_R + sG^\circ_S - aG^\circ_A = RT_0 \ln K \quad (2)$$

En donde ΔG° energía libre de Gibbs

R constante de los gases ideales

T_0 temperatura a la cual la reacción se lleva a cabo

Conocida la constante de equilibrio puede estimarse el rendimiento máximo de la reacción.



1.2 CINÉTICA QUÍMICA

1.2.1 Reacciones y velocidad de reacción

Bajo condiciones apropiadas unas sustancias pueden transformarse en otras especies por medio de una reacción química. Si ocurre esto, simplemente por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas, decimos que se ha efectuado una reacción química.

La cinética química trata principalmente el estudio de la velocidad, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad⁽¹⁾. Entre las razones que hacen importante su estudio, podemos citar

1. Para los químico-físicos, es la herramienta que les permite profundizar en la naturaleza del sistema reaccionante, comprender como se forman o destruyen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabildades.
2. Para los químico-orgánicos, el valor de la cinética es aún mayor porque la forma en que reaccionan los compuestos les sirve de guía para conocer su estructura. La fuerza relativa de los enlaces químicos y su estructura molecular de los compuestos se pueden investigar por estas herramientas.
3. Por otra parte, es la base de las teorías de la combustión y disolución, suministra un método de estudio para el estudio del transporte de calor y materia, y sugiere métodos para tratar fenómenos de velocidad en otros campos.

Debido a que el modo de expresar las leyes cinéticas depende, en gran parte del tipo de reacción, es necesario conocer su clasificación.

Clasificación de las reacciones químicas

Hay muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En la ingeniería de las reacciones químicas probablemente el esquema más útil es el que resulta de dividir las de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas; *sistemas homogéneos y heterogéneos*. Una reacción es homogénea si se efectúa en una sola fase, y es heterogénea, si al menos, se requiere al menos la presencia de dos fases para que transcurra la velocidad con que lo hace.

Superpuestos a estos dos tipos de reacciones tenemos las catalíticas cuya velocidad esta alterada por la presencia de materiales que no son ni reactantes ni productos. Estos materiales llamados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades; los catalizadores actúan en cierta forma, como mediadores, retardando o acelerando la reacción pudiendo sufrir ó no pequeñas variaciones.



En la tabla 1.1, se presenta la forma en que se clasifican las reacciones químicas, también son mostrados algunos ejemplos correspondientes al tipo de reacción al que se hace referencia.

Reacciones	No catalizadas	Catalizadas
Homogéneas	La mayor parte de reacciones en fase gaseosa	La mayor parte de reacciones en fase líquida
	Reacciones rápidas tales como la combustión de una llama	Reacciones en sistemas coloidales Reacciones en sistemas microbilógicos
Heterogéneas	Combustión del carbón Tostación de minerales Ataque de sólidos por ácidos Reducción de minerales	Síntesis de amoníaco Oxidación del amoníaco para dar ácido nítrico Cracking del petróleo Oxidación de azufre

Tabla 1.1 Clasificación de las reacciones químicas.

Variables que afectan la velocidad de reacción

La velocidad de reacción puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión, la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, como están presentes más de una fase el problema será más complejo. En estos sistemas puede ocurrir que los sistemas pasen de una fase a otra durante la reacción, en cuyo caso será importante la velocidad de transporte de materia.

En todos los casos si la reacción consta de varias etapas en serie, la etapa más lenta de la serie, es la que ejerce mayor influencia y podemos decir que es la etapa controlante. Un problema es determinar que variables son la que afectan a cada una de estas etapas y en que grado; solamente cuando conocemos la magnitud de cada factor tenemos una representación clara del efecto de estas variables sobre la velocidad de reacción y solo cuando tenemos esta información la podemos extrapolar a condiciones nuevas y diferentes.

Definición matemática de la velocidad de reacción

Ahora trataremos de definir la velocidad de reacción de forma que sea significativa y útil. Para ello adoptamos una serie de definiciones de velocidades de reacciones relacionadas entre sí, empleando magnitudes intensivas en lugar de extensivas. Seleccionando el componente i , denominaremos a r_i a la velocidad en función de este componente. Si la velocidad de cambio en el número de moles (N) con respecto al tiempo (t) del componente i debido a la reacción es dN/dt , y el volumen es V , entonces la velocidad de reacción en sus diferentes formas se define como:



1. Basada en la unidad de volumen del fluido reactante:

$$r_i = \frac{1}{V} \circ \frac{dN}{dt} = \frac{(\text{molesformados} - i)}{(\text{volumen})(\text{tiempo})}$$

2. Basada en la unidad de masa de sólido en los sistemas sólido fluido:

$$r_i = \frac{1}{W} \circ \frac{dN}{dt} = \frac{(\text{molesformados} - i)}{(\text{masa} - \text{sólida})(\text{tiempo})}$$

3. Basada en la unidad de superficie de la interfase en los sistemas de dos fluidos o basada en la unidad de superficie de sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r_i = \frac{1}{S} \circ \frac{dN}{dt} = \frac{(\text{molesformados} - i)}{(\text{superficie})(\text{tiempo})} \quad (5)$$

4. Basada en la unidad de volumen del sólido en los sistemas gas-sólido:

$$r_i = \frac{1}{V} \circ \frac{dN}{dt} = \frac{(\text{molesformados} - i)}{(\text{volumen} - \text{reactor})(\text{tiempo})} \quad (6)$$

5. Basada en la unidad de volumen del reactor, si es diferente en la unidad de volumen del líquido:

$$r_i = \frac{1}{V} \circ \frac{dN}{dt} = \frac{(\text{molesformados} - i)}{(\text{volumen} - \text{reactor})(\text{tiempo})} \quad (7)$$

En los sistemas homogéneos, el volumen del fluido en el reactor es casi siempre idéntico al volumen reactor, y en estos casos no hay distinción entre V y V_r . En los sistemas heterogéneos resultan aplicables todas las definiciones anteriores de la velocidad de reacción y la forma de la ecuación cinética empleada en cada caso particular es caso solamente de conveniencia.

La velocidad de reacción es función del estado del sistema, es decir:

$$r_i = f(\text{estado del sistema}) \quad (8)$$

La forma de esta relación fundamental es independiente de la definición de la velocidad de reacción. Solamente cambia el coeficiente de proporcionalidad y sus dimensiones, según la definición de la velocidad de reacción. A partir de las ecuaciones (3) y (7) estas definiciones intensivas de la velocidad están relacionadas por:

(Volumen del fluido) $r_i =$	(masa de sólido) r_i (Superficie de sólido) r_i (Volumen de sólido) r_i (Volumen de reactor) r_i	(9)
------------------------------	---	-----



Que también podemos escribir::

$$Vr_i = Wr_i = Sr_i \quad (10)$$

En donde:

V, volumen

W, masa del sólido

S, superficie del sólido

Cinética de las reacciones Homogéneas.

En las reacciones homogéneas todas las sustancias se encuentran en la misma fase: gaseosa, líquida o sólida. Por otra parte, si la reacción esta catalizada, el catalizador deberá estar presente en la misma fase. Aunque la velocidad de reacción puede definirse de diversas formas, en los sistemas homogéneos se emplea casi siempre exclusivamente la variable intensiva basada en la unidad del volumen del flujo reaccionante. De este modo la velocidad de reacción con respecto a un componente cualquiera A se define como:

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_{reacción} = \frac{(moles A)}{(Volumen)(tiempo)} \quad (11)$$

De acuerdo con esta definición, la velocidad será positiva si A aparece como producto, mientras que será negativa si A es un reactante que se esta consumiendo; es decir, $-r_A$ es la velocidad de desaparición del reactante.

Es de esperar que el transcurso de este tipo de reacciones dependa de la composición de las sustancias en la fase considerada, así como de la temperatura y la presión del sistema. No deben influir sobre la velocidad de las reacciones homogéneas; la forma del recipiente, las propiedades de la superficie de los sólidos en contacto con la fase, y las características difusionales del fluido. Por consiguiente, para la velocidad de reacción del componente A, podemos escribir:

$$r_A = f(\text{estado del sistema}) \quad (12)$$

f(temperatura, presión, composición)

Estas variables: presión, temperatura y composición, son independientes, en el sentido de que la presión queda determinada dada la temperatura y la composición de la fase. En consecuencia podemos escribir, sin perder generalidad:

$$r_A = f(\text{temperatura, composición}) \quad (13)$$

Ahora estudiaremos las formas de esta relación fundamental, y basados en la teoría química considerando sucesivamente la influencia de la composición y la



temperatura sobre la velocidad de reacción, así como la predicción de las velocidades de reacción.

1.2.2 Efecto de la concentración en la ecuación cinética.

Ecuación Cinética

Para encontrar la relación entre la velocidad de reacción y la concentración, podemos empezar por distinguir los tipos de reacciones más sencillas; esta ecuación se basa en la forma y el número de las ecuaciones cinéticas utilizadas para describir el transcurso de la reacción. Como estamos considerando el factor de la ecuación cinética que depende de la concentración, debemos suponer que la temperatura del sistema permanece constante en el transcurso de la reacción.

Reacciones simples y múltiples.

En primer lugar, cuando las sustancias reaccionan para formar productos, suele resultar sencillo decir, por su estequiometría, si la reacción es simple ó múltiple, sobre todo si se conoce la temperatura a más de una temperatura.

Decimos que la reacción es simple cuando el transcurso de la misma se puede representar por una sola ecuación estequiométrica y una sola ecuación cinética. Tenemos reacciones múltiples cuando para representar los cambios observados se necesita más de una ecuación estequiométrica, necesitándose entonces más de una expresión cinética para seguir las variaciones de la composición de cada uno de los componentes de la reacción.

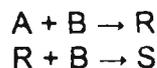
Las reacciones simples, pueden clasificarse en:
Reacciones en serie:



Reacciones en paralelo:



Estrictamente hablando, esta interdependencia solamente es aplicada en el equilibrio; sin embargo, al no suponer de una hipótesis mejor suponemos que también se cumple en los sistemas que, aún no estando en equilibrio, no cambian muy rápidamente. Y esquemas mas complicados, como por ejemplo:





Aquí la reacción transcurre en paralelo con respecto a B y en serie con respecto a R.

Reacciones elementales y no elementales.

Consideremos una reacción simple con ecuación estequiométrica:



Si la hipótesis del mecanismo que controla la velocidad de reacción implica la colisión o interacción de una sola molécula de A con una sola molécula de B, entonces el número de colisiones de las moléculas de A con B es proporcional a la velocidad de reacción. Como a una temperatura dada el número de colisiones es proporcional a la concentración de los reactantes en la mezcla, la velocidad de desaparición de A vendrá dada por:

$$-r_A = kC_A C_B \quad (14)$$

Este tipo de reacciones en las que la ecuación cinética corresponde a una ecuación estequiométrica se denominan *reacciones elementales*.

Las reacciones elementales se explican suponiendo que las observamos como reacciones simples, en realidad, el efecto global de una sustancia de reacciones elementales. El hecho de encontrar solamente una reacción simple en lugar de dos o más reacciones elementales, se debe a que en la cantidad de productos intermedios formados es despreciable y no puede detectarse.

Punto de vista cinético de las reacciones elementales

Consideremos la reacción elemental y reversible:



La velocidad de formación de R para la reacción de izquierda a derecha, o reacción directa es:

$$r_R = kC_A C_B \quad (15)$$

Y su velocidad de desaparición esta dada por la reacción de derecha a izquierda, o reacción inversa es:

$$-r_R, \text{ directa} = kC_A C_B \quad (16)$$

En el equilibrio no hay formación directa de R, por consiguiente:

$$r_R, \text{ directa} - r_R, \text{ inversa} = 0 \quad (17)$$

$$K_C = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (18)$$



Por otra parte, para esta reacción K_C estará definida por la expresión:

$$K_C = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad (19)$$

Dado que K_C como k_1/k_2 son constantes independientes de la concentración e iguales para la concentración de equilibrio, han de ser iguales para cualquier concentración. Ahora bien las ecuaciones (18) y (19) se cumplen solamente para las condiciones de equilibrio, por consiguiente, para la ecuación elemental considerada:

$$K_C = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B} \quad \text{Se cumplen solamente en el equilibrio} \quad (20)$$

Para reacciones no elementales no podemos relacionar de este modo sencillo las expresiones de equilibrio, las velocidades de reacción y las concentraciones.

Por consiguiente, la cinética considera el equilibrio como un estado estacionario dinámico que implica un cambio constante de moléculas a reactantes y productos, y no como una situación estática con todo el sistema en reposo.

Podemos estudiar el equilibrio desde los tres puntos de vista siguientes:

1. Termodinámicamente decimos que un sistema está en equilibrio con sus alrededores a una temperatura y presión dada, si la energía libre alcanza su valor más bajo posible. Por lo tanto para cualquier alejamiento del equilibrio:

$$(\Delta G)_{p,r} > 0$$

2. A partir de la mecánica estadística, el equilibrio es el estado del sistema que consta de mayor número de configuraciones moleculares análogas, que no se distinguen microscópicamente y pueden considerarse idénticas. Por lo tanto microscópicamente, se denomina estado de equilibrio al estado del sistema que tiene mayor probabilidad de ocurrir.
3. Cinéticamente el sistema está en equilibrio si son iguales las velocidades directas e indirectas de todas las especies reaccionantes.

Estos tres criterios dependen, en cada caso, de consideraciones energéticas, probabilísticas y cinéticas. En realidad, los puntos de vista probabilístico y termodinámicos son enunciados del mismo teorema expresados en diferentes términos. Sin embargo el punto de vista cinético tiene implicaciones más profundas, ya que requiere el conocimiento del mecanismo de reacción para los sistemas que no están en equilibrio. Por consiguiente, para comprender los hechos resulta más adecuado el punto de vista cinético.



Molecularidad y orden de reacción.

La molecularidad de una reacción elemental es el número de moléculas que intervienen en la reacción, y se ha encontrado que puede valer uno, dos y ocasionalmente tres. Obsérvese que la molecularidad se refiere solamente a una reacción elemental.

Frecuentemente encontramos que la velocidad con que transcurre una reacción en las que intervienen las sustancias A, B, ..., D, puede darse aproximadamente por una expresión del tipo siguiente:

$$r_A = k C_A^a C_B^b C_D^d \dots \dots \dots n \quad (21)$$

donde *a*, *b*, ..., *d* no han de estar necesariamente relacionadas como los coeficientes estequiométricos. El orden de reacción es el exponente al cual están elevadas las concentraciones. Así la reacción anterior es de:

- orden *a* con respecto a A
- orden *b* con respecto a B
- orden global *n*

Como el orden se refiere a expresiones cinéticas determinadas experimentalmente, no tiene porque ser un número entero, mientras que la molecularidad de una reacción ha de expresarse como número entero, ya que se refiere al mecanismo de una reacción y puede aplicarse solamente a una reacción elemental.

Coefficiente cinético *K*

Cuando una expresión cinética para una reacción química homogénea esta escrita en la forma (21) las dimensiones del coeficiente cinético *k* para una reacción de orden *n* son:

$$(\text{tiempo})^{-1} (\text{concentración})^{1-n} \quad (22)$$

Representación de la velocidad de reacción

Para expresar una velocidad, en lugar de emplear una concentración, podemos emplear cualquier otra magnitud proporcional a ella, por ejemplo las presiones parciales de los componentes, en cuyo caso

$$r_A = k P_A^a P_B^b \dots \dots \dots P_D^d \dots \dots \dots n \quad (23)$$

El orden es el mismo cualquiera que sea la magnitud que empleemos: sin embargo afectará el coeficiente cinético *k*



Como para esta reacción $K = K_c = [R]/[A] = K_1/K_2$, podemos escribir la ecuación de Van't Hoff en la forma:

$$\frac{d(\ln K_1)}{dt} = \frac{d(\ln K_2)}{dt} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (27)$$

Aunque no sea necesariamente cierto, el hecho de que las derivadas sea igual a $\Delta H_r/RT^2$ sugiere la posibilidad de que cada una de las derivadas pueda igualarse a un término, o sea:

$$\frac{d(\ln K_1)}{dt} = \frac{-E_a}{RT^2} \quad (28) \quad \text{y} \quad \frac{d(\ln K_2)}{dt} = \frac{-E_a}{RT^2} \quad (29)$$

donde:

$$E_1 = E_2 = \Delta H_r \quad (30)$$

Energía de Activación y dependencia de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción viene dado por la energía de activación y por el nivel de la temperatura.

De esta manera podemos deducir lo siguiente:

1. Si se cumple la ecuación de Arrhenius, representando $\ln k$ frente a $1/T$ se obtiene una recta de pendiente grande, si E es grande y de pendiente pequeña, si E es pequeña.
2. Las reacciones con energía de activación grandes son muy sensibles a la temperatura; las reacciones con energías de activación pequeñas son muy poco sensibles a la temperatura.
3. El efecto de la temperatura sobre una reacción es mucho mayor a temperatura baja que a temperatura elevada. Se deduce de la ecuación de Arrhenius, que el factor de frecuencia k_0 no afecta a la influencia de la temperatura sobre la reacción. En una reacción real puede haber una pequeña influencia de la temperatura sobre este factor, sin embargo es muy pequeña y puede despreciarse.

Predicción Teórica de la velocidad de reacción

La expresión cinética es función, en general, de dos factores: los que dependen de la temperatura y los que dependen de la concentración. Consideramos sucesivamente la predicción de estos factores.

1.2.4 Factores que dependen de la concentración.

Si una reacción puede seguir distintos caminos, de hecho los seguirá todos, principalmente el que presente menor resistencia, que suele ser el dominante.



Sólo el conocimiento de las energías de todos los productos intermedios permitirá la predicción del mecanismo dominante y su correspondiente expresión cinética. Como a priori no se obtiene esta información, no es posible la predicción de la forma del factor que depende de la concentración. Efectivamente, la forma de la expresión cinética encontrada experimentalmente constituye frecuentemente la guía utilizada para investigar las energías de los productos intermedios de una reacción.

1.2.5 Factores que dependen de la temperatura

Suponiendo que ya conocemos el mecanismo de reacción, ya sea o no elemental, podemos entonces proceder a la predicción del factor de frecuencia y de la energía de activación del coeficiente cinético

Las predicciones del factor de frecuencia a través de la teoría de la colisión o del estado de transición, conducen a valores comprendidos entre el valor correcto y valores que difieren de aquel en un factor de 100; sin embargo en determinados casos de predicción se puede presentar una desviación mayor.

Aunque las energías de activación pueden estimarse a partir de la teoría de las colisiones, los resultados son deficientes y lo mejor es estimarlos experimentalmente.

1.2 CALORIMETRÍA

En la historia de la física el término calor ha sido asociado con varios conceptos. Hoy en día podemos hablar de forma general de la existencia de diferentes tipos de energías; como lo son la energía calorífica de un cuerpo, eléctrica y energía cinética. De acuerdo a la visión moderna hay solo una energía y puede cambiar en una gran variedad de formas. De acuerdo con esto, la forma de energía conocida como calor puede solo ser concebida como parte de una forma de intercambio de energía. El calor esta siempre asociado con el flujo de calor. El concepto de flujo o intercambio de energía entre dos sistemas, enfatiza en la naturaleza cuantitativa de energía en general y de calor, como una forma de energía particular. En otras palabras, el calor es la cantidad de energía intercambiada sobre un intervalo de tiempo, es decir, es simplemente un flujo de calor. Para la medición del flujo de calor los calorímetros son los instrumentos comúnmente usados.

Por ejemplo la medición del calor de reacción la podemos concebir de la siguiente forma.

El calor de reacción es el calor intercambiado entre una sustancia y sus alrededores en el curso de una reacción química. La descomposición espontánea de una sustancia esta asociada con el desprendimiento de calor y su intercambio con los alrededores. El flujo de calor es determinado por la



Ensayo de modelos cinéticos

En la búsqueda del mecanismo correcto de reacción se presentan dos problemas:

1. La reacción puede transcurrir por varios mecanismos, por ejemplo por radicales libres o por iones, con distintas velocidades relativas según las condiciones de operación
2. Los datos cinéticos experimentales pueden estar de acuerdo con más de un mecanismo

La resolución de estos problemas es difícil y requiere de un amplio conocimiento de las sustancias consideradas:

1.2.3 Efecto de la temperatura en la ecuación cinética.

Dependencia de la temperatura según la ecuación de Arrhenius

Para muchas reacciones, y en particular, la expresión de la velocidad puede escribirse por medio de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición:

$$\begin{aligned} r_A &= f_1(\text{temperatura}) f_2(\text{composición}) \\ &= k \cdot f_2(\text{composición}) \end{aligned} \quad (24)$$

Para la inmensa mayoría de estas relaciones se ha encontrado que el factor dependiente a la temperatura se ajusta a la expresión de Arrhenius:

$$K = K_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (25)$$

En la que k_0 , se denomina factor de frecuencia y E_a , es la energía de activación de la reacción. Esta expresión se ajusta bien en un intervalo amplio de temperaturas, y desde diferentes puntos de vista, se considera como primera aproximación adecuada para el estudio del efecto de la temperatura sobre la ecuación cinética.

Dependencia de la Temperatura según la termodinámica

La influencia de la temperatura sobre la constante de equilibrio en reacciones elementales reversibles tales como:



Viene dada por la ecuación de Van't Hoff

$$\frac{d(\ln K)}{dt} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (26)$$



medición del gradiente de temperaturas por la conducción de calor entre la muestra y el calorímetro empleado, si conocemos la capacidad calorífica del calorímetro y el tiempo en el cual se llevo a cabo la transferencia de calor podremos hallar la cantidad de calor desprendido durante el curso de la reacción de estudio.

1.3.1 Métodos Calorimétricos

Los calorímetros empleados en los laboratorios analíticos están basados en un principio llamado de compensación térmica, el cual esta fundamentado en mantener una diferencia mínima de temperaturas entre la muestra que se esta analizando térmicamente y una celda de referencia térmicamente neutra.

El calor que es liberado como flujo de calor por una muestra dentro del calorímetro, causará un cambio de temperatura dentro de éste sistema, éste efecto térmico es continuamente contrareestado por el flujo de compensación de calor del cual esta basado el equipo.

La medición del calor liberado o absorbido durante un proceso de análisis térmico puede hacerse por tres formas.

1. Por la compensación por una transición de fase y la medición de la masa de una sustancia reactiva.
2. Por enfriamiento eléctrico (efecto Peltier) o calorífico (efecto Joule) y la medición de la energía eléctrica.
3. Por la compensación de un calor de reacción químico conocido

La medición del calor intercambiado por la medición de una diferencia de temperaturas, puede realizarse por uno de los siguientes métodos:

1. Medición de una diferencia térmica dependiente del tiempo y de una capacidad calorífica.
2. Medición de una diferencia local de temperaturas y de un factor de calibración.

1.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido. Introducción y principios básicos

La Calorimetría Diferencial de Barrido es una técnica de análisis térmico, basada en un principio óptimo de compensación térmica, en donde dos celdas, una que contiene al material de la muestra y otra en donde se encuentra un material de referencia, son calentadas a un flujo de calor constante, registrando las transiciones que en la muestra son llevados a cabo, en función del comportamiento térmico de la celda de referencia; de esta forma, las compensaciones térmicas que sufren ambas celdas y que son producto de los



procesos de transición (absorción o emisión de energía), son registradas en un termograma.

Los cambios de temperatura en la muestra son realizados por transiciones entálpicas endotérmicas o exotérmicas o reacciones que hacen cambios de fase, fusiones, inversiones cristalinas de estructuras, ebulliciones, sublimaciones y evaporaciones, reacciones de hidratación, reacciones de descomposición o disociación, reacciones de oxidación o reducción, destrucción de estructuras cristalinas, y otras reacciones químicas. En general, transiciones de fase, hidrataciones, reducciones, y algunas reacciones de descomposición que producen efectos endotérmicos, también la cristalización, oxidación y algunas reacciones de descomposición que producen efectos exotérmicos.

Los cambios de temperatura que ocurren durante estos cambios físicos o químicos son detectados por el calorímetro, si las temperaturas de la muestra y la referencia son respectivamente T_s y T_r , entonces la diferencias de temperaturas $T_s - T_r$, es la función que será registrada en el termograma. La figura 1, muestra un esquema general de un DSC.

Aspectos teóricos

Un gran número de teorías han sido expuestas concernientes a la interpretación de las curvas de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Todas estas teorías describen, de alguna manera, el área bajo la curva diferencial en el pico para los diversos parámetros de la muestra y del equipo.

Las ecuaciones de estos parámetros fueron desarrolladas a través del uso de relaciones convencionales de la transferencia de calor y de la geometría de la muestra y el porta muestras, la derivación de cada una de estas teorías, esta más allá del ámbito de esta investigación, y solo serán representadas las expresiones matemáticas finales.

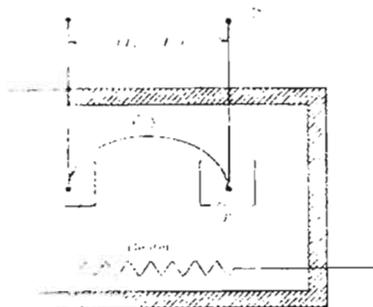


Figura 1.1 Esquema general de un DSC

En la teoría desarrollada por Speil⁽³⁾ y modificada por Kerr y Kulp⁽⁴⁾, el área encerrada por la curva diferencial es:

$$\frac{m(\Delta H)}{gk} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (31)$$

Donde m , es la masa del reactivo en la muestra, ΔH es el calor de reacción, g es una constate geométrica, constante para cada aparato, k es la



conductividad térmica de la muestra, ΔT es la temperatura diferencial, y t_1 y t_2 son los límites de integración de la curva diferencial. Esta ecuación es quizá una de las más simples y describe al calor de reacción de la muestra para el área del pico, por medio del uso de constantes de proporcionalidad como g y k .

La ecuación (31), contiene los términos diferenciales y los gradientes de temperatura en la muestra y también considera el área del pico como independiente del calor específico. Esta es una buena aproximación.

Vold⁽⁵⁾ derivó la expresión:

$$\frac{\Delta H}{C_s} \left(\frac{df}{dt} \right) = \left(\frac{dy}{dt} \right) + A(y - y_s) \quad (32)$$

Donde C_s es la capacidad calorífica de la celda más el contenido, f es la fracción de la muestra transformada, y es la temperatura diferencial, y_s es el valor del estado estacionario de la temperatura diferencial alcanzado al tiempo suficiente después de las condiciones iniciales, $y = y_1$ a $t = t_1$, y A es una constante

Las limitantes inherentes a esta teoría son,

1. Asumir que el calor específico de la muestra permanece constante y
2. Asumir que la temperatura de la muestra es uniforme a través de cada instante.

El calor específico de la muestra, es la suma del calor específico de la celda más el contenido transformado de la muestra más el contenido de la muestra que no fue transformada. En la práctica, sabemos que el calor específico de la muestra es variable, esta fluctuación no es conierada.

Usando una muestra de una conductividad térmica muy alta como el níkel, en donde la geometría del porta muestra es cilíndrico, Boresma⁽⁶⁾ encontró que el área del pico es igual a :

$$\int_{t_1}^{t_2} dT dt = \frac{qa^2}{4\lambda} \quad (33)$$

Donde t_1 y t_2 son los tiempos de inicio y final del pico, q es el calor de transformación por unidad de volumen, ΔT es la temperatura diferencial, a es la cavidad del contenedor de la muestra, y λ es la conductividad térmica del material de la muestra.

Para un contenedor esférico de la muestra:

$$\int_{t_1}^{t_2} dT dt = \frac{qa^2}{6\lambda} \quad (34)$$



En las ecuaciones precedentes con el DSC, la muestra es usada para dos propósitos:

1. Para un procedimiento de calentamiento
2. Como una medición de la resistencia calorífica en donde el flujo de calor desarrolla una diferencia de temperaturas que será medida.

Para separar estas dos funciones, *Boresma y col.*⁽⁶⁾ recomendó el uso de una muestra metálica y una referencia en donde la diferencia de temperaturas fue medida desde afuera de la muestra y el material de referencia. El área del pico que depende del calor de reacción:

$$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{mq}{G} \quad (35)$$

Donde m es la masa de la muestra, y G es el coeficiente de transferencia de calor entre la celda de níquel y los alrededores.

Lukaszewski⁽⁷⁾, en una serie de 11 artículos, discutió el problema complejo de la transferencia de calor, en varios tipos de sistemas de DTA. Los problemas fueron simplificados en tres categorías:

1. La transferencia de calor entre, el emisor de calor (calorímetro u horno) y la celda del calorímetro por conducción, convección, y mecanismos de radiación.
2. La conducción de calor entre la celda del calorímetro y algún medio dentro de éste (referencia o material de la muestra).
3. La actividad de la muestra puede sufrir periódicamente fenómenos de absorción de calor (endotérmicas) o generación de calor (exotérmicas), como función del tiempo, la temperatura, y la posición del medio. Esto involucra una compleja transferencia de calor entre la muestra y el calorímetro, en donde las propiedades físicas de la muestra pueden sufrir cambios rápidos.

Los problemas (2) y (3) pueden ser presentados matemáticamente por:

$$C_s \phi_s \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \text{div} k_s \text{ grad } T \pm A_s(P, t) \quad (36)$$

Donde C_s y ϕ_s son los calores específicos y la densidad de la muestra respectivamente, el término de generación o el calor absorción puede ser representado por:

$$A_s(P, t) = Qb(1 - \alpha)^n \quad (37)$$

Donde Q es el calor de reacción, b es la constante de velocidad $Z \exp\left(\frac{-ER}{T}\right)$, α es la fracción de la muestra transformada, y n es el orden de reacción.



Imponiendo la condición que k_s es la ecuación de la posición. –temperatura independiente- a:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_s = d_s \nabla^2 T \pm \left(\frac{A_s(P,t)}{C_s}\right) \quad (38)$$

donde d_s , es la difusividad térmica de la muestra y C_s es la capacidad calorífica de la muestra por unidad de volumen. De forma similar, para el material de referencia, cuando no exhibe efectos de absorción o generación [donde $A(P,T)=0$] la ecuación es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_r = d_r \nabla^2 T \quad (39)$$

donde d_r es la difusividad térmica del material de referencia.

Una teoría general para describir las curvas del DSC, fue desarrollada por Gray⁽⁸⁾.

$$\frac{dH}{dt} = C_s \left(\frac{dT_s}{dt}\right) - \frac{dq}{dt} \quad (40)$$

(1) La temperatura de la muestra T_s , es uniforme e igual a su contenedor, C_s y el controlador de la resistencia térmica, R , es constante en el rango de temperatura de interés, y

(2) La generación de calor para la muestra por unidad de tiempo, dH/dt , es positiva, y la absorción de calor es negativa.

En donde:

T_s es la temperatura de la muestra y su contenedor

R , es la resistencia térmica del calorímetro

dH/dt , es la cantidad de calor que genera o absorbe la muestra

En algún instante, la muestra genera calor a la velocidad dH/dt . La generación de calor por la muestra puede también incrementar la temperatura de la muestra o cederla a los alrededores. Debido a que el calor se conserva, la suma de estos dos efectos será igual a dH/dt .

La pérdida de calor por los alrededores es controlada por la resistencia, y la diferencia de temperaturas entre la muestra y los alrededores de acuerdo a la ley de Newton:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{T_p - T_s}{R} \quad (41)$$

y sustituyendo en la ecuación (37)

$$\frac{dH}{dt} = C_s \left(\frac{dT_s}{dt} \right) + \frac{T_p - T_s}{R} \quad (42)$$

Factores que afectan las curvas del DSC

El análisis térmico diferencial es una técnica de temperatura dinámica, en donde un gran número de factores afectan el desarrollo de las curvas. Si las curvas son analizadas para efectos de cuantificación, la posición de la pendiente, y el número de picos endotérmicos y exotérmicos es importante. Para un simple cambio de condiciones, digamos, velocidad de calentamiento o la atmósfera, las posiciones (con referencia al eje de las temperaturas serán cambiadas, y quizá el número de picos también. Para estudios de cuantificación, el área encerrada debajo de la curva, es de gran interés. La figura 1.2 muestra una curva característica de un DSC.

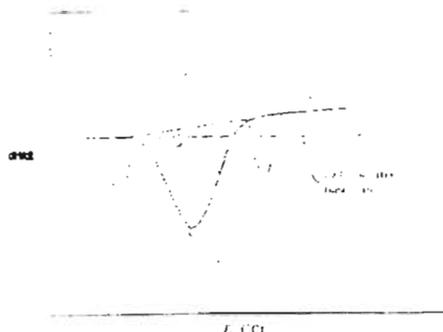


Figure 1.2 Curva general de un DSC

En general las curvas del DSC y DTA dependen de dos factores, (1) factores instrumentales y (2) las características de la muestra.

1. Factores Instrumentales.

- a. Atmósfera del Calorímetro
- b. Tamaño y forma del Calorímetro.
- c. Material del porta muestras
- d. Geometría del porta muestras
- e. Fuente del calentamiento y tamaño de la termocupula.
- f. Velocidad de calentamiento
- g. Rápidez del instrumento de registro
- h. Localización de la muestra en la termocupula.

2. Características de la muestra.

- a. Tamaño de la partícula
- b. Conductividad térmica
- c. Capacidad calorífica
- d. Densidad de la muestra
- e. Contenido de la muestra
- f. Efecto del diluyente
- g. Descomposición cristalina

Velocidad de reacción

Para el área del pico en un termograma, el efecto de la velocidad de calentamiento depende de la temperatura a la cual se llevo a cabo el calentamiento. Si se gráfica la diferencia de $T_S - T_R$ contra T_S , el área del pico será proporcional a la velocidad de calentamiento, si esta permanece constante durante la reacción. Si el área del pico es medida como $T_S - T_r$ contra el tiempo, esta será independiente de la velocidad de calentamiento. Una alta velocidad de reacción disminuirá la resolución de dos picos adyacentes, por medio de eso oscurecerá a uno de los picos. A muy bajas velocidades de calentamiento, el área del pico es muy pequeña o no existe, depende de los instrumentos empleados⁽²⁾

Kissinger^(9 y 10) fue quien mostró que la diferencia de las temperaturas en los picos depende de la velocidad de calentamiento de acuerdo a:

$$\frac{d\left[\ln\left(\beta/\Delta T_{\min}^2\right)\right]}{d\left(1/\Delta T_{\min}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (43)$$

donde β es la velocidad de calentamiento, ΔT_{\min} es evaluado desde la temperatura mínima del pico, E es la energía de activación, y R es la constante de los gases ideales. Un gráfico de $\beta/\Delta T_{\min}^2$ contra $1/\Delta T_{\min}$ mostrará la pendiente E/R . La dependencia de ΔT_{\min} sobre la velocidad de calentamiento fue confirmada por *Melling*⁽¹¹⁾ pero la determinación de E/R no es válida experimentalmente.

Otro efecto de la velocidad de calentamiento es realizar la amplitud del pico, como muestra la figura 3.

Atmósfera del horno.

En el caso de una reacción que involucra la emisión o absorción de un componente gaseoso, la temperatura del pico y la pendiente del pico será afectada por la presión del gas del sistema. Si el medio gaseoso es idéntico a la emisión o absorción de gas, los cambios serán más pronunciados, como puede demostrarse termodinámicamente. Las relaciones entre las temperaturas de transición y la presión son expresadas por la bien conocida ecuación de *Clapeyron* donde

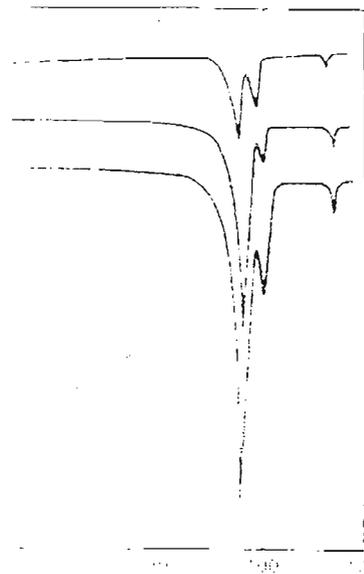


Figure 1.3 Efecto de la velocidad sobre la amplitud de los picos



se da el cambio de velocidad de la presión de vapor con la temperatura:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (44)$$

Donde p es la presión de vapor, ΔH es el calor de transición, y ΔV es el cambio de volumen después de la transición. Para un proceso de volatilización reversible, algunas suposiciones son hechas de la ecuación de *Clapeyron*:

$$\ln p = \frac{\Delta H_v}{RT} + C \quad (45)$$

Donde p es la presión de vapor en atm, ΔH_v es el calor de vaporización en cal/mol, R es la constante de los gases, T es la temperatura y C es la constante de transición de la entropía.

La ecuación de *Claussius-Clapeyron* puede considerarse un caso especial de la ecuación más general de *Van't Hoff*.

$$\frac{d \ln k_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (46)$$

Donde k_p es la constante de equilibrio para procesos reversibles e ideales.

Generalmente se emplean dos tipos de atmósferas:

- (1) Una atmósfera gaseosa estática; usualmente en sistemas cerrados y
- (2) Una atmósfera gaseosa dinámica en donde el flujo de gas se mantiene entre el calorímetro y la muestra.

El primer tipo de atmósfera es el más difícil de mantener ya que el sistema no puede ser aislado completamente debido a la emisión y convección de calor. Bajo condiciones controladas la atmósfera dinámica es la más fácil de crear.

En estudios comparativos los resultados obtenidos de la atmósfera estática y dinámica se ha demostrado que proceden de forma diferente en los sistemas reaccionantes, esto es visualizado en la figura 1.4.



Figure 1.4 Diferencias entre atmósferas Dinámica y Estática



Portamuestras

Las pendientes de las curvas son influenciadas por la transferencia de calor de la superficie a la muestra y por la velocidad de generación o absorción de calor a la muestra reactiva, el porta muestras juega un papel muy importante en los experimentos

A altas temperaturas la transferencia de calor se da por radiación:

$$\frac{dH}{dt} = f(T_1 - T_2)^4 \quad (47)$$

Pero este calentamiento será muy rápido. Esto es equivalente a reducir la difusión de la muestra.

La geometría del porta muestras tiene una gran influencia en la intensidad del pico y las áreas de los picos obtenidas

En general, un portamuestras, construido por un material de conductividad térmica muy baja graficará picos de más alta resolución para una reacción endotérmica que un portamuestras construido con un material de mayor conductividad térmica.

Termocupulas

Boressma y col.⁽⁶⁾ mostró por consideraciones teóricas que la pérdida de calor de la generación de calor generado a lo largo de la termocupula tiene efectos sobre el área del pico obtenido. La temperatura en el centro de la muestra es medida por mediciones realizadas en desde la termocupula, parte del calor producido en la muestra es llevada a la termocupula por la transferencia de calor.

Características de las muestras

De acuerdo a varias teorías del análisis térmico, el área bajo la curva del pico es proporcional al calor de reacción o de transición, y por lo tanto a la masa de la muestra. En general, el área es inversamente proporcional a la conductividad térmica, k ; directamente proporcional a la densidad ϕ , y al calor de reacción ΔH ; y es independiente del calor específico, la relación puede ser expresada por:

$$A \propto \frac{\phi r^2 \Delta H l}{k} \quad (48)$$

Donde, A es el área del pico, r es el radio de la muestra que ocupa la muestra (radio del contenedor), y l es la altura de la muestra.



Entonces:

$$A = \frac{\phi V \Delta H}{k} \quad (49)$$

donde, V es el volumen de la muestra, y entonces:

$$A = \frac{Gm\Delta H}{k} \quad (50)$$

donde G es un factor de corrección y m es la masa de muestra.

Crítica de los Parámetros operacionales del DSC

Los parámetros operacionales claves para el DSC son dados por *Sarasohn*⁽¹²⁾, están listados en la tabla 1.2

Para grandes cantidades de muestra, se requieren bajas velocidades de calentamiento son requeridas. Como resultado el ΔT decaerá la resolución de los picos.

Tamaño de Muestra	Observaciones
Grande	Usados para detectar bajos niveles de transición. Uso de muestras no homogéneas: mala resolución de picos y decaimiento de la temperatura. Requiere bajas velocidades de calentamiento
Pequeño	Buena resolución de picos y curvas. Buena localización de picos, las temperaturas de transición necesitan valores de equilibrio para reacciones de orden cero. Permite velocidades de reacción altas.

Tabla 1.2 Parámetros operacionales claves

Cuando es seleccionado un tamaño de muestra grande, lo ideal es utilizar velocidades de calentamientos bajas, de esta forma, disminuimos la sensibilidad de la variación de temperaturas y aumentamos la resolución del pico. En general, es recomendable usar intervalos de pesado pequeños, esto también permite que se puedan usar altas velocidades de calentamiento y así obtener mejores resoluciones de picos. Un resumen de estos parámetros son mostrados en la siguiente tabla.

Parámetros	Resolución máxima	Sensibilidad máxima
Tamaño de la muestra	Pequeños	Grande
Velocidad de calentamiento	Bajo	Fácil
Portamuestras	Block	ISOLATED CONTAINER

Continuación de tabla

Superficie/volumen de la muestra	Largo	Pequeño
Atmósfera	Alta k^a (He, H ₂)	Bajo K^a

Tabla 1.3 Síntesis de los parámetros operacionales.

1.3.3 Descripción del calorímetro empleado para la Calorimetría Diferencial de Barrido, 1020 Series DSC 7 Thermal Análisis System

Generalidades del DSC 7

El Calorímetro Diferencial de Barrido, *DSC 7*, es un instrumento de laboratorio que cuenta con un computador controlado (*1020*), que opera bajo el poder compensador térmico diseñado por *Perkin-Elmer*. Con su sistema de control, el *DSC 7* permite la medición calorimétrica directa, caracterización y análisis de las propiedades térmicas de los materiales. Bajo el sistema de control *1020*, el *DSC 7* esta programado para analizar desde una temperatura inicial a una temperatura final, las transiciones térmicas que se llevan a cabo en una muestra como, transiciones cristalinas, transiciones del estado sólido, o cristalizaciones. El Calorímetro utilizado en la presente investigación es mostrado en la figura 1.5

El *DSC 7*, esta programado para realizar el análisis térmico de una muestra en un rango de temperatura determinado, por medio del calentamiento constante (lineal), este procedimiento esta enfocado para la identificación y el estudio de reacciones endotérmicas o exotérmicas, que en el proceso se llevan cabo.

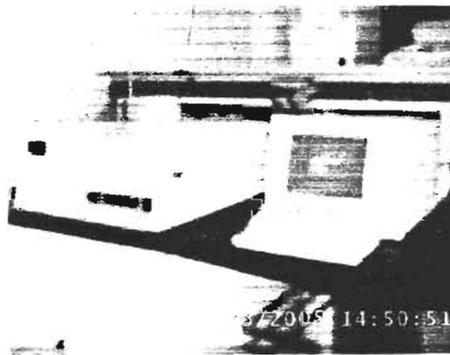


Figura 1.5 DSC utilizado en la Calorimetría Diferencial de Barrido UAM IZOBILCO

Para operaciones de calentamiento, el *DSC 7* puede ser operado desde 25 hasta 750 °. También cuenta con accesorios para su operación en el modo *subambiente*, que permite alcanzar temperaturas menores a -170 °C.

El aparato consta de tres partes:

1. Horno
2. Computador
3. Impresora

Para iniciar cualquier tipo de análisis, primero prendemos los aparatos periféricos: horno e impresora y después el computador.



En función del análisis que se quiera analizar, puede utilizarse el tanque de gas oxígeno, para inducciones de oxidación; o el tanque de gas nitrógeno, para atmósferas inertes.

Como anteriormente se ha indicado la presión de gas óptimo, es de 20 psi.

Para el análisis térmico por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido, el DSC 7 consta de los siguientes programas:

1. *DSC 7 Multitasking*. Calentamiento o enfriamiento de una muestra.
2. *DSC 7 Isothermal*. Análisis en los que la temperatura permanece constante y se verifica su comportamiento térmico a través del tiempo.
3. *DSC 7 Specific Heat*. Permite calcular el calor específico de una muestra.
4. *DSC7 Automode*. Programa automático, sirve para crear y almacenar métodos.

Cada uno de los programas anteriores tiene una aplicación, diferente.

El DSC 7, reporta como resultados de la Calorimetría Diferencial de Barrido, un termograma, en el cual se encuentra ubicado en el eje de las ordenadas el poder compensador del calorímetro en *mW (miliwatts)* contra la temperatura de la muestra en el eje de las abscisas. De esta forma las transiciones energéticas exotérmicas son identificados como picos máximos y las transiciones energéticas endotérmicas se reportan como picos mínimos.

Debido a los objetivos de análisis de la reacción de estudio, los programas de cinéticas y purezas fueron utilizados, ambos se encuentran en el menú de análisis del modo de operación Multitasking. A continuación se describen ambos de forma general y se presenta el fundamento teórico que respalda a ambos programas del calorímetro DSC 7.

Programas de Análisis Térmico DSC 7

Cinéticas

El controlador 1020 del DSC 7 contiene un programa de cinéticas dentro del menú de análisis de datos. Este complemento de análisis permite el cálculo de los parámetros cinéticos de una reacción, que previamente ha sido identificada en el termograma.

Los siguientes parámetros pueden ser estudiados empleando el programa de cinéticas:

1. Determinación del calor de reacción (J/g)
2. Determinación de los parámetros cinéticos de una reacción (factor preexponencial, energía de activación y el orden de reacción)
3. Cálculos Isotérmicos
4. Cálculos adiabáticos



Fundamento

Para entender el origen de las ecuaciones empleadas para determinar los parámetros cinéticos, a continuación se explica la deducción teórica de los modelos matemáticos empleados por el programa de Cinéticas.

Cuando observamos un pico o transición sobre el termograma del DSC, se puede asumir que la transición observada corresponde a la conversión de un reactivo que puede representarse como



Donde A , es el material antes de la conversión, B es el material después de la conversión, esta reacción se lleva a una velocidad de reacción constante k y ΔH es el calor de reacción liberado o absorbido durante el proceso

Para los cálculos cinéticos, nos interesa el valor del cambio de A con respecto al tiempo y su relación con la temperatura. Para reacciones químicas la ecuación de velocidad se asume que tiene la siguiente forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (51)$$

donde α , es la conversión, k es la constante de velocidad de reacción, n es el orden de reacción y da/dt es la derivada de la conversión con respecto al tiempo. La velocidad de reacción depende de la temperatura según la correlación de *Arrhenius* por la ecuación:

$$k = A \exp(-Ea / RT) \quad (52)$$

donde A es el factor preexponencial, Ea es la energía de activación de la reacción, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta en $^{\circ}K$.

Combinando (2) y (3) obtenemos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-Ea / RT)(1 - \alpha)^n \quad (53)$$

de donde obtenemos una variable independiente, dos variables dependientes y tres constantes conocidas Ea , R y n además de una constante universal R .

La ecuación (4) tiene tres grados de libertad ó tres variables. Para obtener la solución a esta ecuación, podemos asumir una variable constante o colocar una variable en términos de otra. Por tres caminos diferentes podemos obtener



una solución: llevar a cabo el experimento isotérmicamente, adiabáticamente o controlando la temperatura.

Puesto que la correlación de *Arrhenius* predice que la Energía de Activación depende principalmente de la velocidad de reacción evaluada a distintas temperaturas, el modo isotérmico constituye el modo que nos interesa para resolver la ecuación (4). A continuación se realiza el análisis del seguimiento cinético de una reacción a temperatura constante.

Procesos Isotérmicos

Integrando la ecuación (4) considerando T (temperatura) constante:

Cuando $n = 1$

$$\ln(1 - \alpha) = (-k_0 \exp(-Ea/RT))t \quad (54)$$

o bien:

$$\alpha = 1 - \exp[-(k_0 \exp(-Ea/RT))t] \quad (55)$$

Cuando $n > 1$

$$\frac{1}{(1 - \alpha)^{n-1}} - 1 = (n-1)(k_0 \exp(-Ea/RT))t \quad (56)$$

Cuando $n < 1$

$$1 - (1 - \alpha)^{(1-n)} = (1-n)(k_0 \exp(Ea/RT))t \quad (57)$$

En Calorimetría Diferencial de Barrido el cambio de temperatura es controlado de forma que sea proporcional al cambio del tiempo, esto es:

$$t = \beta(T - T_0) \quad (58) \quad dt = \beta dT \quad (59)$$

Donde t es el tiempo, T es la temperatura y β es la constante de proporcionalidad

Combinando (9) y (10) con (4):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta k_0 \exp(-Ea/RT) (1 - \alpha)^n \quad (60)$$

Esta ecuación representa la pendiente teórica de la curva del DSC, que es identificada a través del análisis cinético del pico correspondiente al termograma.



A través del programa de Análisis que se encuentra en el menú principal se puede acceder al subprograma de cinéticas.

Cálculo de la velocidad de reacción, energía de activación y orden de reacción

Después de que la curva ha sido elegida del termograma, esta puede ser analizada por las ecuaciones (53) o (11) que son equivalentes.

El valor de α es obtenido mediante el calor parcial ΔH a un tiempo t o a la temperatura T , por medio de la siguiente expresión:

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{parcial}}}{\Delta H} \quad (61)$$

Debido a que son tres las variables desconocidas k_0 , Ea , n , pueden determinarse mediante una regresión multilineal de la ecuación (4), que puede ser reducida a su forma lineal de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[k_0] - Ea/RT + n \ln[(1-\alpha)] \quad (62)$$

Una regresión lineal se utiliza para encontrar

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right] = -1/T \quad (63) \quad \text{y} \quad \ln(1-\alpha) \quad (64)$$

Que son variables que el programa de cinéticas del DSC calcula, para posteriormente resolver para k_0 , Ea y n .

Programa de Purezas

La determinación de la pureza de un compuesto por DSC esta basada en el hecho bien conocido que menciona que pequeñas impurezas alteran las propiedades coligativas del material analizado.

El análisis sustantivo de la pureza de un material requiere el conocimiento de tres parámetros de la muestra.

1. *Punto de fusión*
2. *Calor de fusión*
3. *Análisis de la pendiente del pico*



La medición directa proporcionada por el DSC acerca de la energía absorbida o emitida por la muestra es, dq/dt , se puede calcular por medio de la siguiente expresión:

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dT_s}{dt} \right) \left(\frac{dq}{dT_s} \right) \quad (65)$$

En donde dTS/dt , es la velocidad del barrido, dq/dTS , es la capacidad calorífica de la muestra ó la energía que acompaña a la transición.

El término de la capacidad calorífica en esta expresión provee de información importante acerca de la pendiente del pico de la transición por tal motivo es el término más importante.

Por medio de la ecuación de *Vant'Hoff* que describe la velocidad de la transición en función de la temperatura de la muestra, podemos obtener relaciones importantes para el análisis de la pureza de un compuesto. Las relaciones son las siguientes:

$$\frac{dq}{dT_s} = \frac{\Delta q(T_0 - T_m)}{(T_0 - T_s)^2} \quad (66)$$

Donde:

Δq , es el calor total de la transición de la muestra

T_0 , es la temperatura de transición total de la muestra

T_m , es el punto de fusión de la muestra

$(T_0 - T_m)$, corresponde a la depresión de la transición ocasionada por las impurezas

T_s , es la temperatura de la muestra

La depresión del punto de fusión de la muestra $(T_0 - T_m)$, puede ser expresada como sigue:

$$(T_0 - T_m) = \frac{RT_0^2 X_2}{H_f} \quad (67)$$

Donde:

R , es la constante de los gases, X_2 es la fracción molar de las impurezas y

ΔH_f es el calor molar de fusión



Por medio de estas relaciones básicas de *Vant'Hoff*, la teoría de la determinación de las impurezas puede deducirse.

Fundamentos

Para deducir el algoritmo que nos permita analizar la pureza de una muestra, primero integramos la ecuación (2), esta expresión describe la fracción del material que sufrió la transición (fundió en el caso de la pureza) a una temperatura de la muestra:

$$F = \frac{T_0 - T_m}{T_0 - T_m} \quad (68)$$

Reordenando (68):

$$T_s = T_0 - \frac{(T_0 - T_m)}{F} \quad (69)$$

Donde:

F , es la fracción de la muestra que sufrió la transición

T_s , es la temperatura de la muestra

Sustituyendo la ecuación (3), que define la depresión del punto de fusión realizada por las impurezas en la ecuación (5), podemos obtener una expresión lineal para la determinación de purezas por *DSC*.

Debido a que (6) es una ecuación lineal, la gráfica de esta ecuación que corresponde a la temperatura de la muestra contra el recíproco de la fracción que sufrió la transición, será una línea recta en donde la pendiente corresponde a la depresión de la transición:

$$\frac{RT_0^2 X_2}{H_f}$$

y la intersección con el eje de las ordenadas es T_0 . La gráfica obtenida es la gráfica de *Vant'Hoff*. La fracción del material fundido a una temperatura dada es calculada de forma directa por calorimetría diferencial de barrido por el programa de purezas y esta es proporcional al área bajo la curva.



1.3.4 Aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido en diversas áreas de investigación

Aplicaciones del análisis térmico (DSC) en el área de Materiales Biológicos.

La gran mayoría de los estudios de Materiales Biológicos tienen su principal aplicación en el DSC. Quizá esto se deba a la gran complejidad y heterogeneidad de éstos materiales. Mientras que el DSC también tiene grandes aplicaciones, principalmente en la determinación de la capacidad calorífica. También se han estudiado estabilidad térmica de 19 aminoácidos, por medio del ΔT_{min} de la descomposición de ácidos. A continuación son presentadas algunas aplicaciones del análisis térmico, específicamente del DSC en el estudio de materiales biológicos.

Materiales	Técnicas
Grasas, aceites y ceras	DTA, DSC
Huesos humanos y hemoglobina	DTA
Tabaco	DTA
Polineoclotidos	DTA
Denaturación de proteínas	DSC
Piel y sus constituyentes	DTA
Biopolímeros	DTA
Criobiología, levaduras y sangre	DTA
Bacterias y activomicetos	DTA
Materia orgánica de suelos	DTA
Celulosa	DTA
Colesterol	DTA, DSC
Lactosa	DSC
Material de plantas frescas	DTA

Tabla 1.4 Aplicaciones del análisis térmico (DSC Y DTA) en materiales biológicos.

Aplicaciones del análisis térmico DSC, en Catálisis.

Por medio del DSC se realizan estudios de tendencias de envenenamiento de sustancias adicionadas a gases y catálisis desde 1960 se empezaron a realizar estos estudios.

Más recientemente se realizaron estudios de actividades catalíticas en procesos. La técnica es usada para optimizar el desarrollo de un sistema catalítico; para el estudio de los efectos de las variables que afectan la composición del catalizador; la temperatura, y las velocidades del flujo de gas sobre las velocidades de reacción; y para encontrar los efectos de envenenamiento sobre la actividad catalítica.

En reacciones de *hidrogenación*, en celdas presurizadas en *DSC*, fue usado un método para la determinación de Paladio o Platino en varios catalizadores. Cerca de 5 mg son introducidos en una pota muestras del *DSC* y la celda es presurizada a 150 psig con Helio. La temperatura se incrementa a 75° C y el gas Helio es remplazado por Hidrógeno a 200 psig. Es verificado el pico del *DSC* como un cambio entálpico y el contenido de Helio y Platino puede ser cuantificado.

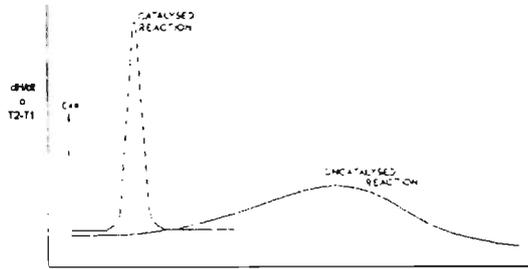


Figura 1.6 Aplicación de un catalizador a una mezcla reaccionante

En el *DSC* a altas presiones, ha sido usado para evaluar la actividad catalítica. El Hidrógeno gaseoso fue adicionado a la celda que contenía un catalizador PdO/carbón en el *DSC*, previamente presurizado a 150 psig con Helio. Como el Hidrógeno reemplaza al gas de Helio, una reacción exotérmica fue observada, y el área del pico es proporcional al Calor de reacción.

Aplicaciones en Combustibles

La caracterización de aceites fueron caracterizadas usando *DSC*: una curva típica de *DSC* de un aceite "Green River" es mostrado en la figura 1.7.

El pico endotérmico en el rango de temperatura de 250-450 °C corresponde a la descomposición térmica del aceite keroseno. El área bajo éste pico, el valor de la entalpía, se encontró que es directamente proporcional al contenido de Kerogen en el combustible, en ausencia de los

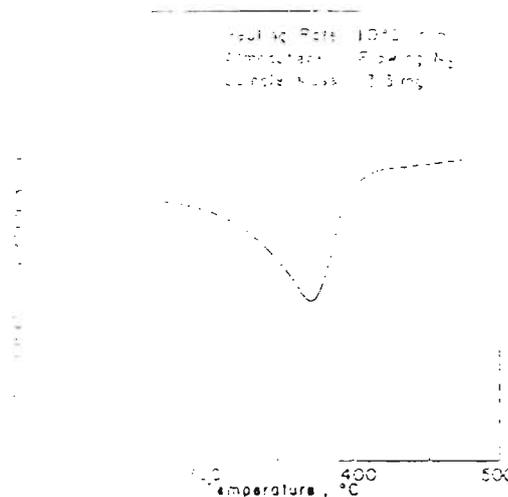


Figura 1.7 Caracterización de un aceite combustible

minerales que son térmicamente activos en este rango de temperatura. Una expresión adecuada para ΔH fue obtenida experimentalmente siguiendo la ecuación:

$$\Delta H = -0.90 + 0.25(OY)$$

donde *OY* es el contenido de aceite en el combustible. Fue estimado que la precisión en el contenido de aceite es de $\pm 8\%$ métricos aproximadamente.

También fue usado el *DSC* para determinar los calores de combustión de aceites combustibles "Colorado" (237)



Las curvas típicas de un petróleo que tienen bajas temperaturas de ligeros de 152 °C, son ilustrados en la figura. Un pico endotérmico en la vecindad del punto Tg (temperatura de transición) se encontró. En una segunda corrida de la muestra, después de enfriar rápidamente desde 240-10 °C, se sigue mostrando la Tg a la temperatura de 83 °C. Además de que el pico endotérmico ya no fue tan visible en la curva.

Rosenbold⁽¹⁷⁾ uso el DSC para el estudio de la descomposición térmica de 21 bituminosos en muestras de carbón en Ohio. Muestras representativas de carbón son presentadas en la fig. 1.4. Se observan tres regiones de reacciones endotérmicas (1) un pico de dihidratación en el rango de 25-150 °C; (2) un segundo pico muy endotérmico en el rango de 150 hasta 400 y 500 ; y (3) sigue un pico endotérmico a la temperatura de 550 °C. La reacción alcanzada desde 150-500 °C probablemente corresponde a la fragmentación pirolítica del carbón de la estructura cristalina del carbón en carbón con los tres picos endotérmicos se llevan a cabo reacciones de cracking de los productos emitidos en los procesos de pirolisis. El área neta del pico de 150-500 °C son relacionados con la cantidad de materia volátil de el carbón.

También se realizan caracterizaciones en muestras de carbón en DSC.

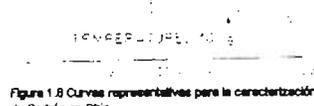


Figura 1.4 Curvas representativas para la caracterización de Carbón en Ohio

El análisis térmico diferencial ha sido aplicado para el estudio de la descomposición de hidrocarburos líquidos, y también ha sido propósito de control de grasas. Ha sido mostrado que el DSC puede ser usado para la caracterización de petróleo y que los resultados pueden ser relacionados con algunas pruebas del ASTM.

Las ventajas del DSC sobre pruebas utilizadas para la caracterización de petróleos son las siguientes:

1. La información es obtenida fácil y reproduciblemente.
2. Muestras muy pequeñas son requeridas (miligramos)
3. El equipo tiene múltiples usos con respecto a los equipos utilizados en las pruebas.
4. La información es fundamental y empíricamente baja

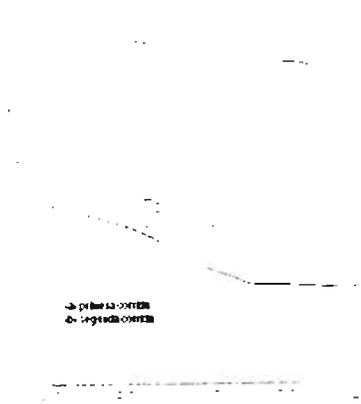


Figure 1.5 Curve típica de un DSC aplicado a petróleos ligeros



5. Una breve reseña a cerca de las aplicaciones de la Calorimetría Diferencial de Barrido son mostradas en la tabla 1.5

A. Tipos de estudios	
Temperaturas de fusión y ebullición	
Transiciones de hidrocarburos	
Calores de fusión ΔH_F	
Determinación de purzas usando la ecuación de Vant'Hoff	
Nucleación homogénea de hidrocarburos	
Calores de vaporización ΔH_V	
Transiciones vitreas de hidrocarburos	
Reacciones de Oxidación	
Descomposición Térmica	
Formación compleja	
Calores de mezclado	
Calores de Sublimación	
Temperaturas críticas	
B. Materiales estudiados	
Hidrocarburos de todos tipos	
Catálisis	
Asfaltos	
Grasas de petróleos	
Combustibles	
Aceite de crudos	
Aceites lubricantes	

Tabla 1.5 Aplicación del DSC en la exploración de Petróleos

Figura 1.10 Aplicaciones del DSC para materiales Inorgánicos

Aplicaciones para materiales Inorgánicos

Las aplicaciones del DSC para compuestos inorgánicos son similares a las aplicaciones que ya hemos relatado en las compuestos inorgánicos. Los picos endotérmicos y exotérmicos son causados por transiciones de fase (fusión, ebullición, cambios polimorfos), dihidrataciones, disociaciones, isomerizaciones, reacciones de oxidación-reducción, y otras más.

Como un ejemplo de la aplicación del DSC en el estudio de compuestos inorgánicos, citaremos las transiciones fase que sufre el nitrato de potasio a través de la calorimetría diferencial de barrido. El calor de transición de el cambio de fase I \rightarrow II a 129.7 °C, es dependiente de la historia térmica de la muestra, ya que esta involucra dos pasos, II \rightarrow III y





III → I, en dos intervalos de descomposición. La estructura. II tiene una estructura ortorrómbica, mientras que la fase I tiene una estructura trigonal, Las curvas del nitrato de potasio fueron obtenidas en un *Perkin-Elmer DSC-2*, y son ilustradas en la figura 1.5. La curva (1) corresponde a la primer corrida experimental de la muestra que registro un ΔH de 11.89 cal/g. Recalentando la muestra, la curva (2) registra un pico cerrado. Después de la fusión del nitrato de potasio, enfriando, y después recalentando la muestra, la curva (3) se obtuvo un pico cerrado con un área cercana al 50% de los otros dos picos. El ΔH de esta transición fue cercano a 5.9 cal/g y corresponde a la transición metaestable de I → III. Enfriando la muestra de 142-25 °C, y recalentando obtenemos la curva (4). El área de la curva del pico fue muy parecida al área de la curva (3). La transición corresponde al cambio de II → I con un ΔH de 11.9 ± 0.1 cal/g.

La tabla 1.6 muestra los resultados obtenidos durante el estudio realizado al Nitrato de Potasio

Transiciones	Temperatura (°C)	Método I	Método II
II → I	129.7	11.82 ± 0.008 cal/g	1291 ± 13 cal/mol
III → I	128.8	5.96 ± 0.005	
I → III	120	-6.02 ± 0.15	720 ± 7
I → ebullición	334.4	23.50 ± 0.22	
III → II	94		571 ± 6

Tabla 1.6 Datos del calorímetro para las diversas transiciones del nitrato de potasio

Aplicaciones farmacéuticas.

El *DSC* ha sido aplicado en numerosos problemas de la ciencia farmacéuticas, en la siguiente lista se muestran algunos ejemplos.

Aplicaciones
Temperaturas de ebullición
Determinación de purezas por temperaturas de ebullición
Polimorfismo
Determinación de mezclas
Interacciones fármacos-excipientes
Determinación de compuestos inorgánicos
Estabilidad climática

Tabla 1.7 Aplicaciones de *DSC* para problemas farmacéuticas.

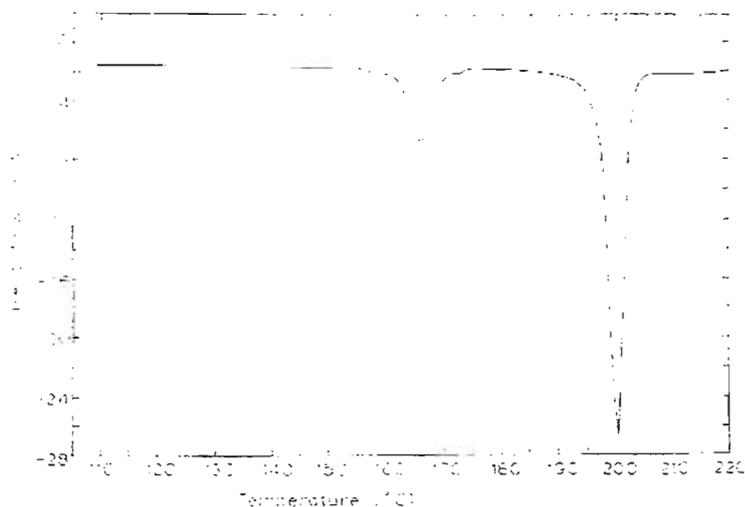


Figura 1.11 Curva DSC representativa del Sulfathiazol. Con una velocidad de calentamiento de 10°C/min sobre una muestra de 5.11 mg

Para citar un ejemplo *Khatab* ⁽⁵⁾ investigó el comportamiento térmico de la fenacetina, el colesterol, el miristato, el sulfatiazol, la sulfatiazol, el sulfamerazinc, y otros más, por medio del DSC. La curva del sulfatiazol es ilustrado en la siguiente figura. Esta curva presenta dos picos endotérmicos, uno de ellos a 166.4 y el otro 200.2 °C.



Aplicaciones Industriales del DSC

Para determinar o evaluar	Cerámicos	Químicos	Elastómeros	Explosivos	Química forense	Combustibles	Vidrios	Tintas	Metales	Minerales	Pinturas	Farmacos	Plásticos	Jabones
Identificación	x		x	x	x	x		x	x	x		x	x	x
Composición	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x	x	x
Diagramas de fase	x	x					x		x	x			x	x
Retención de Solvente		x	x	x	x						x	x	x	x
Hidrataciones	x	x			x			x		x		x	x	
Estabilidad térmica		x	x	x		x				x	x	x	x	x
Estabilidad oxidativa		x	x	x		x		x	x		x	x	x	x
Polimerización			x			x		x			x		x	
Pureza			x	x	x							x	x	x
Reactividad		x					x		x	x	x	x	x	x
Actividad catalítica	x	x				x	x		x	x	x			
Transición vítrea			x	x									x	
Efectos radioactivos	x				x	x	x		x	x	x		x	
Constantes Termoquímicas	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Tabla 1.8 algunas aplicaciones industriales del DSC

CAPITULO II
DESARROLLO EXPERIMENTAL



CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

Puesto que una reacción química es un proceso de magnitudes térmicas, el método que fue empleado para la caracterización cinética de la reacción de obtención de Oxalato Ferroso, fue la calorimetría Diferencial de Barrido que es una técnica de análisis térmico. Esta técnica fue descrita en el capítulo I.

La reacción química por la cual el Oxalato Ferroso se obtiene, de acuerdo al Index Merck es la siguiente:



El Oxalato Ferroso, además de ser el producto de interés en esta reacción y el motivo de la investigación desarrollada en este proyecto, es de una importancia superlativa en el seguimiento experimental que se marco en el inicio de la experimentación.

Dentro de las técnicas más sofisticadas de análisis, la presencia de un reactivo estándar es muy importante. La necesidad de contar con una especie química de esta calidad, es determinante en el análisis calorimétrico cuando es analizado un sistema de reacción.

2.1 DESCRIPCIÓN DEL DESARROLLO ESPERIMENTAL

Haciendo un recuento de los objetivos que perseguimos en esta investigación podemos resumirlos en dos puntos:

1. Comprobar que el Oxalato Ferroso puede obtenerse a partir del sistema de reacción conformado por el Ácido Oxálico y el Sulfato Ferroso ambos en estado sólido.
2. Hallar la Velocidad de reacción, Energía de Activación y Orden de reacción – parámetros cinéticos- característicos de la reacción de obtención de Oxalato Ferroso.

La propuesta experimental que se planteo para cubrir los objetivos que nacieron con esta investigación, está basada en Calorimetría Diferencial de Barrido.

La metodología consiste en analizar térmicamente por separado las materias primas y el Oxalato Ferroso, con el objetivo de llevar a cabo la reacción en el estado sólido por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido.

Con el conocimiento del comportamiento térmico de cada especie que este presente en el sistema de reacción, se logró identificar cada proceso que en el transcurso de la reacción se llevo a cabo.



La identificación de la transición térmica correspondiente a la reacción fue de vital importancia, primero para corroborar que por medio de análisis térmico la reacción puede llevarse a cabo en el estado sólido y segundo porque por medio de un programa de Cinéticas que se incluye en el DSC, fue posible obtener los parámetros cinéticos que caracterizan la reacción. De forma breve es descrita la metodología por medio de la siguiente figura. Cada punto se verá de forma desglosada en el próximo capítulo.

La figura 1.12 muestra un diagrama de flujo en el cual se explica la secuencia experimental que se desarrollo en la etapa experimental de la investigación

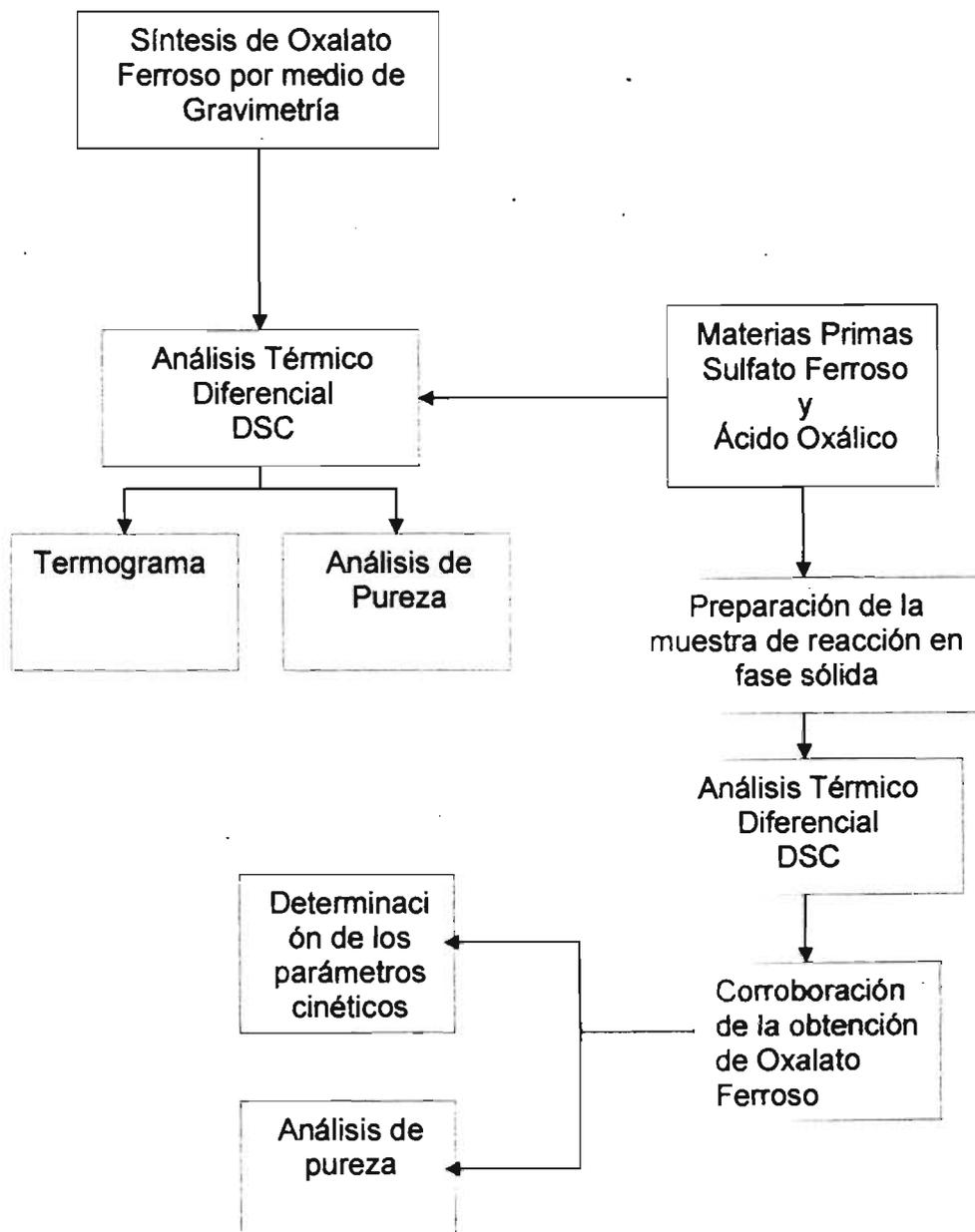


Figura 2.1 Diagrama de flujo correspondiente al trabajo experimental



2.2 Síntesis del Oxalato Ferroso por medio de Gravimetría

De acuerdo a la siguiente reacción:



Y conociendo la escasa solubilidad del Oxalato Ferroso en medio acuoso, se prepararon una solución de Ácido Oxálico al 23%(p/p) y una solución de Sulfato Ferroso al 70%(p/p), ambas soluciones fueron mezcladas en un vaso de precipitados provisto de agitación constante.

Una vez que fue separado de sus aguas madres por medio de un proceso de digestión del precipitado, posteriormente fue llevado a la estufa durante 24 horas a una temperatura de 45 °C una vez seco se almaceno en un desecador.

El Oxalato Ferroso se caracteriza por su escasa solubilidad en medio acuoso y por su color específico amarillo palo, de esta forma logro verificarse la reacción en forma cualitativa, para una inspección más rigurosa las pruebas de espectrofotometría ($\lambda=512$ nm) y punto de fusión, complementaron el análisis. La pureza fue determinada por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido, en donde también se obtuvo el termograma, que es la comportamiento térmico del reactivo, a través de la técnica de análisis empleada.

2.3 Método empleado en el desarrollo de los Barridos Diferenciales de Calor

En el DSC 7, el método es identificado como las condiciones de operación bajo las cuales se lleva a cabo la Calorimetría Diferencial de Barrido. El método empleado fue el siguiente.

Debido a que el análisis térmico que se verifico es una cinética química de formación, fue utilizado el programa Multitasking. que como anteriormente fue descrito, analiza el comportamiento térmico de una muestra a través de un calentamiento o enfriamiento.

Además fue elegido éste programa porque en él, se encuentra en el menú de análisis, el subprograma de cinéticas. El método empleado fue el siguiente.

Condiciones de operación del equipo

Parámetros

Temperatura final: 220 °C

Temperatura de inicio: 20 °C

Velocidad de Barrido: 10 °C/min

Escala de energía: 100 mW

Peso de la muestra: 3-5 mg



Condiciones

Condiciones finales: regreso a la temperatura de carga

Temperatura de carga: 20 °C

Velocidad para regresar a la temperatura de carga: 300 °C/min

Evento de tiempo 1: 0 min

Evento de tiempo 2: 0 min

Tiempo que se mantiene a temperatura inicial: 0 min

Tiempo que se mantiene a temperatura final: 0 min

Valor inicial de energía: 20 mW

Las condiciones de operación más importantes en el estudio de la calorimetría realizada son: la velocidad de calentamiento, el intervalo de temperaturas de análisis y el peso de la muestra

El método empleado fue idéntico para el desarrollo de todas las corridas realizadas en este proyecto de investigación, esto se debió a que el método empleado, es el más riguroso para las técnicas de análisis.

2.4 Generalidades acerca de las especies químicas que serán estudiadas.

Para lograr realizar una descripción adecuada de el compartamiento térmico de un material es necesario conocer las propiedades físicas y químicas del material que se desea analizar, estas propiedades son muy importantes, por lo que si no son conocidas será necesario estimarlas ya sea por medio de correlaciones matemáticas o por medio de técnicas de análisis alternas.

A continuación se muestra la información fisicoquímica necesaria acerca del Ácido Oxálico, Sulfato Ferroso y Oxalato Ferroso que conforman el sistema de reacción, con el objeto de realizar la descripción correcta de las transiciones que serán registradas en el termograma de la Calorimetría Diferencial de Barrido.

Oxalato Ferroso

Descripción

Ferrox

Peso molecular: 143.86 g/gmol

Dihidrato, amarillo palo, d 2.28, descompone a 150-160 °C sobre calor en aire, soluble en ácidos minerales diluidos, ligeramente soluble en agua.



Acido Oxálico

Descripción

Ácido Etanodioico,

Peso molecular (g/gmol): 90.04

d^{20}_4 (g/cm³) 1.653

mp (°C) 101.5 en una atmósfera de oxígeno

Presente en muchas plantas y vegetales.

Un gramo se disuelve en 7 ml de agua, prácticamente insoluble en benceno y cloroformo

Sulfato Ferroso

Descripción

Peso molecular (g/gmol): 151.91

D^{20} (g/ml) 1.897

mp (°C) 560

En la naturaleza se encuentra hidratado, se oxida en el aire formando un ligando café de sulfato férrico básico. Forma trihidratos a 56.5 °C, y monohidratos a 65 °C, soluble en agua, prácticamente insoluble en alcohol, las soluciones en frío son oxidadas lentamente y rápidamente si son calientes.

Usando esta información como base a continuación realizaremos la interpretación de los resultados obtenidos por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido.

CAPITULO III
ANÁLISIS EXPERIMENTAL Y
RESULTADOS



CAPITULO III ANÁLISIS EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

3.1 Análisis Gravimétrico

Síntesis de Oxalato Ferroso por medio de Gravimetría

El rendimiento obtenido durante el proceso gravimétrico fue del 95%. Las pruebas de análisis fueron repetidas en cuatro instancias.

Análisis del Oxalato Ferroso

Una vez sintetizado el Oxalato Ferroso por medio de Gravimetría, el análisis de la pureza se desarrollo por medio de DSC.

De acuerdo a las condiciones de operación expuestas en el método empleado para la Calorimetría Diferencial de Barrido; el termograma obtenido para el análisis correspondiente al Oxalato Ferroso fue el siguiente.

Termograma



Figura 2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido, correspondiente al análisis del Oxalato Ferroso



Análisis experimental

- A 39 °C comienza un cambio de línea base que concluye a 52 °C la nueva línea base se mantiene hasta 76 °C en donde recupera la antigua línea base
- A la temperatura de 118 °C comienza la formación de un pico exotérmico que tiene un máximo a 142.6 °C
- Una vez alcanzado el máximo recupera la línea base a 171.28 °C

Resultados

La pureza obtenida de acuerdo al programa de purezas fue del 93.73%

Conclusiones del Análisis Térmico (DSC) aplicado al Oxalato Ferroso

El desarrollo de este termograma fue importante ya que la temperatura de descomposición del Oxalato Ferroso es desconocida en una atmósfera inerte y es importante conocerla para corroborar que el análisis del sistema de reacción entre el Ácido Oxálico y el Sulfato Ferroso está produciendo el reactivo que deseamos.



3.2 ANÁLISIS DE MATERIAS PRIMAS

El análisis correspondiente a las materias primas que intervinieron en el sistema de reacción se expone a continuación.

3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al Ácido Oxálico

Termograma

Figura 2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al análisis térmico del ácido Oxálico

Análisis experimental

A la temperatura de 51.6 °C, se comienza a formar una transición exotérmica que culmina en un pico que tiene un máximo a 91.11

Una vez alcanzado el punto máximo la curva regresa a la línea base a la temperatura de 100.52 °C

A la temperatura de 105 °C la línea base es desplazada por una transición exotérmica indefinida que se extiende indefinidamente a las condiciones de operación estudiadas.



Resultados

El pico exotérmico localizado a 91.11 °C corresponde a la temperatura de descomposición del Ácido Oxálico en Nitrógeno como atmósfera.

La curva exotérmica que inicia a los 105 °C corresponde a la sublimación de los cristales de carbono producto de la descomposición del Ácido Oxálico.

3.2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al Sulfato Ferroso

Debido a que el Sulfato Ferroso tiene una temperatura de descomposición muy elevada y en un diagrama de fases sólidas se demuestra que a temperaturas mayores de 500 °C forma una aleación con el Aluminio -que es el material del cual esta formado el portamuestras-, en el análisis de esta sal ferrosa solamente se verificaron las transiciones energéticas que sufre, que corresponden a las pérdidas de agua. Debemos recordar que el compuesto esta heptahidratado. La confiabilidad de la muestra esta basada en estas transiciones térmicas y en la calidad *Baker* del reactivo.

Termograma

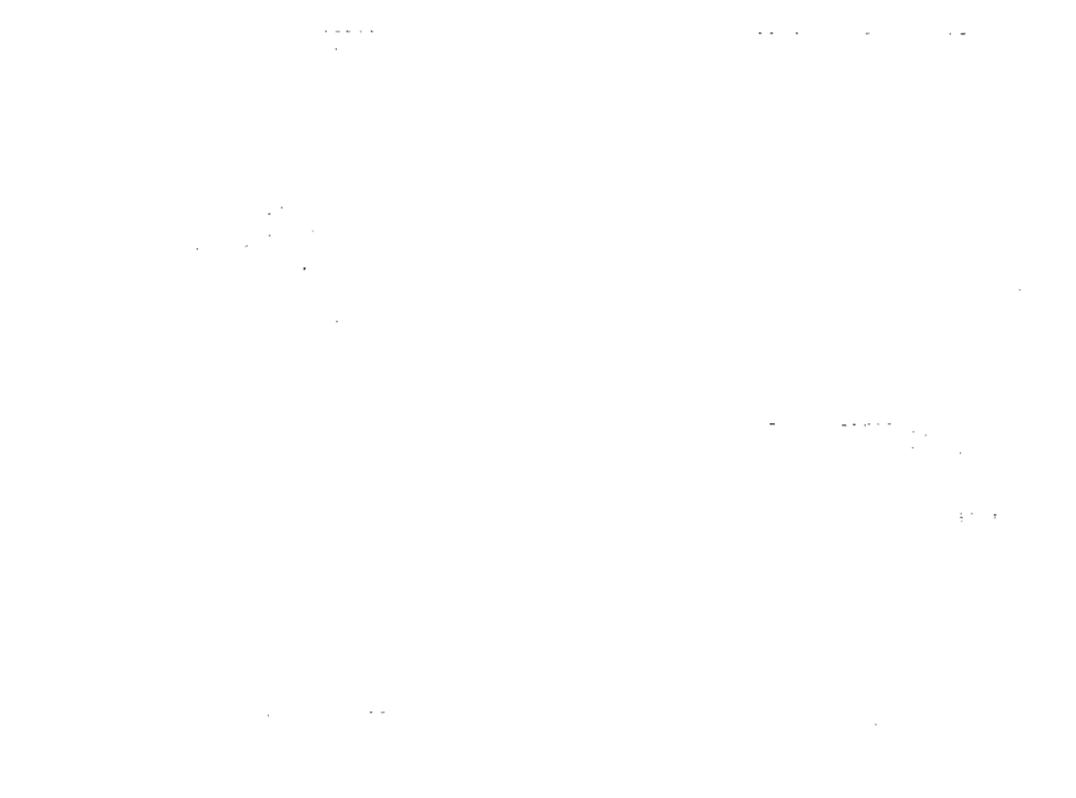


Figura 2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al análisis térmico del Sulfato Ferroso



Análisis experimental

El termograma correspondiente al sulfato ferroso muestra en todos los picos las evaporaciones de agua correspondientes a la sal que se encuentra heptahidratada.

Resultados

La temperatura de fusión del Sulfato Ferroso se encuentra por encima de los 500 °C y el calorímetro no fue calentado a esta temperatura debido a que a esta temperatura el Hierro de la sal y el Aluminio del portamuestras tienen una interacción.

3.2.3 Conclusiones del Análisis Térmico (DSC) aplicado a las materias primas

El análisis térmico del Sulfato Ferroso, solo muestra las continuas pérdidas de agua de la sal -como se había previsto-, el punto de fusión no fue identificado ya que el intervalo de muestreo se encuentra muy alejado de su temperatura de fusión. La razón por la cual no fue analizado hasta los 560 °C es debido a que a esas temperaturas el Hierro puede interaccionar con el Aluminio, material de la capsula que soporta a la muestra y podría formar alguna aleación que dañaría el portamuestras y por consiguiente el DSC.

La transición térmica correspondiente a la descomposición del Ácido Oxálico fue verificada a 91.11 °C en una atmósfera inerte de Nitrógeno.

Debido principalmente a la temperatura de descomposición del Ácido Oxálico, la interacción de los reactivos en el proceso de reacción debe esperarse a una temperatura menor a 91.11 °C, ya que por encima de esta temperatura la presencia del Ácido Oxálico será nula.

3.3 Análisis del sistema de reacción Acido oxálico-sulfato ferroso en estado sólido por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido.

3.3.1 Descripción del sistema de reacción

Es bien conocido que una sal ferrosa tiene una afinidad muy elevada al ión oxalato. De esta forma la interacción del Ácido Oxálico con el Sulfato Ferroso - que conforma el sistema de reacción- puede ser verificada en la obtención de Oxalato ferroso. Como antes habíamos indicado, la reacción de obtención del Oxalato Ferroso, es:



Que corresponde a una reacción de sustitución simple. Esta reacción será estudiada en el estado sólido por Calorimetría Diferencial de Barrido.



3.3.2 Preparación de la muestra de análisis.

La muestra se preparo mezclando las cantidades equimolares de Ácido Oxálico y Sulfato Ferroso como lo indica la estequiometría de la reacción. De esta manera fueron mezclados 0.356 g de Ácido Oxálico y 0.7721 g de Sulfato Ferroso -que previamente fueron macerados para incrementar el área de contacto-.

3.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso en estado sólido

Posteriormente se tomo la muestra representativa correspondiente, para la Calorimetría Diferencial de Barrido, que de acuerdo al tipo de análisis que se realiza, debió estar entre el rango de 3 a 5 mg de la mezcla de reactivos preparada.

Termograma

La gráfica que a continuación es mostrada, representa la Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso en estado sólido.

Figura 2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al análisis térmico del sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso



Análisis experimental

- A 40 °C es observado un proceso exotérmico que modifica la línea base hasta 46 °C
- A 46 °C la línea base es modificada desde 46 °C hasta 54 °C
- A partir de 54 °C se manifiesta un proceso de enfriamiento que culmina a los 59.68 °C
- A la temperatura de 59.68 °C se manifiesta el inicio de un pico exotérmico que tienen un máximo a 78.86 °C
- Inmediatamente comienza un proceso de estabilización de la línea base que no es alcanzado por la formación de un nuevo pico exotérmico localizado a 97 °C
- Una vez alcanzado el pico máximo a 97 °C, comienza un proceso de tendencia a regreso de línea base que nuevamente es intervenido por la formación de un nuevo pico exotérmico a 116 °C
- La curva sigue la tendencia de regreso que culmina a 129.06 °C en donde se empieza a formar un pico exotérmico con un máximo a la temperatura de 138.24 °C
- Posteriormente la línea decae hasta la temperatura de 142.42 °C en donde inicia una nueva transición muy pequeña con pico exotérmico a 150 °C y que se estabiliza a la línea base 1.5 °C después.
- A la temperatura de 151.5 °C comienza a formarse un pico exotérmico con máximo a 180 °C que finalmente termina a 186 °C

Resultados y discusión

Para obtener los resultados correspondientes al análisis térmico de la reacción estudiada por DSC entre el ácido Oxálico y el Sulfato Ferroso, la figura 2.5 muestra los barridos realizados a las sustancias reaccionantes (figuras 2.2 y 2.3) así como al oxalato ferroso producto de esta reacción (figura 2.1) con el objetivo de justificar los picos obtenidos en el sistema reaccionante estudiado.



La figura 2.5 muestra los análisis térmicos del Ácido Oxálico, Sulfato Ferroso, Oxalato Ferroso y al sistema reaccionante superpuestos por Calorimetría Diferencial de Barrido

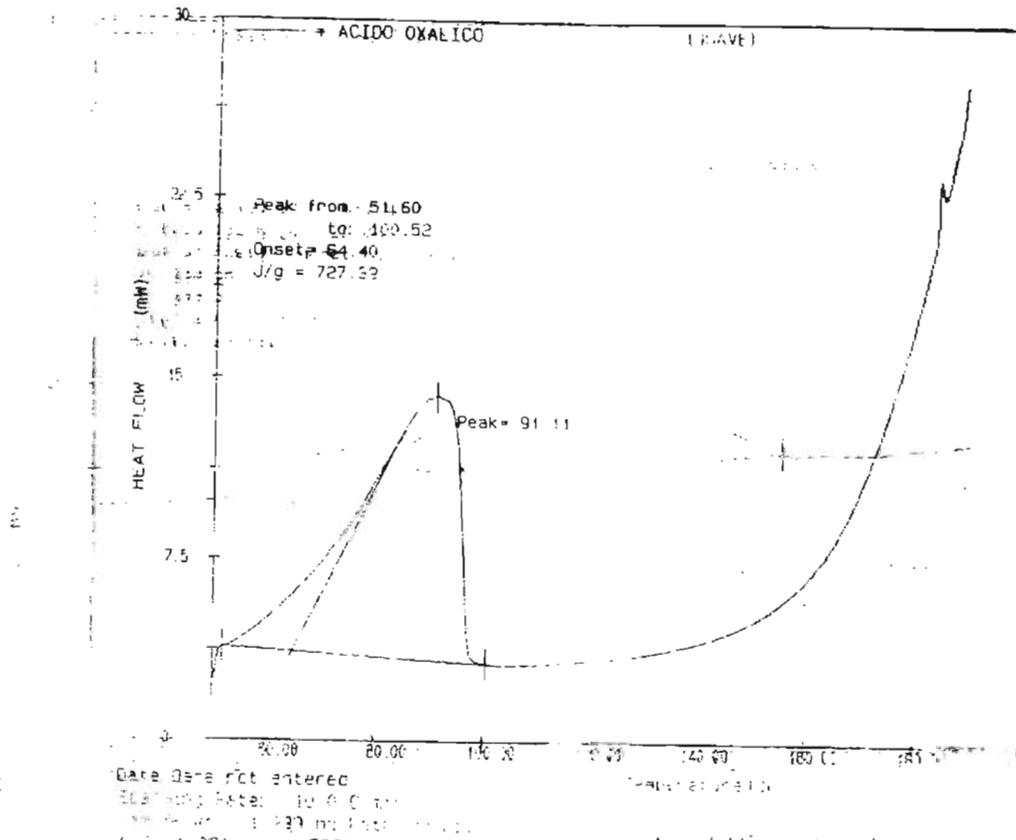


Figura 2.6 Análisis del sistema de reacción Ácido Oxálico-Sulfato Ferroso

En la figura 2.5 puede ser observado lo siguiente:

- El pico exotérmico a 91.11 °C corresponde a la descomposición del Ácido Oxálico que no reacciona en el proceso de interacción con el Sulfato Ferroso, la existencia del Oxalato Ferroso después de la reacción es entendible al ser el reactivo en exceso de la reacción.
- La evidencia de la existencia de la reacción llevada a cabo entre el Ácido Oxálico y el Sulfato Ferroso es corroborada con la transición exotérmica llevada a cabo a la temperatura de 138 °C que corresponde precisamente a la temperatura de descomposición del Oxalato Ferroso, que es el producto de reacción de la reacción que deseamos justificar y el reactivo de interés.
- El pico localizado a 116 °C corresponde a la pérdida de agua de la sal de hierro formada en la reacción y los excesos de ésta en el medio de reacción
- El pico que corresponde a la interacción de los reactivos es entonces el pico exotérmico que tiene el máximo a 78.86 °C, y por lo tanto, el



análisis de este pico es de donde será extraída la información concerniente a la caracterización cinética de la obtención de Oxalato Ferroso

Cinética de formación del Oxalato Ferroso por Calorimetría Diferencial de Barrido

Figura 2.7 Calorimetría Diferencial de Barrido correspondiente al análisis térmico de la cinética de formación del Oxalato Ferroso

3.3.4 Resultados

El pico señalado en el termograma anterior corresponde a la reacción del Ácido Oxálico y el Sulfato Ferroso, esto es evidente ya que como habíamos previsto con anterioridad esta interacción debía darse antes de 91.11 °C que es la temperatura de descomposición del Ácido Oxálico y también sabemos que una sal ferrosa en presencia de Ácido Oxálico forma Oxalato Ferroso, la elección del pico se hace señalando la formación y el último punto representativo de él como si fuera el único pico que existiera.



Parámetros Cinéticos

La cinética fue calculada desde el programa de Cinéticas correspondiente al menú de Análisis del DSC 7. La curva fue repetida en tres ocasiones arrojando los siguientes resultados

Corrida	Peso de la muestra pesada (mg)	Orden de reacción	Energía de Activación (Kj/mol)	Velocidad de reacción
1	4.420	0.91±.01	106.5±2.3	32.18±0.69
2	4.095	0.91±.01	164.94±3.56	53.75±1.16
3	4.258	0.97±.02	163.44±3.53	53.21±1.14

Tabla 2.1 Resultados de las corridas realizadas para el estudio de la reacción ácido Oxálico-Sulfato Ferroso en la obtención de Oxalato Ferroso

Pureza del Oxalato Ferroso obtenido por Calorimetría Diferencial de Barrido

La pureza del Oxalato Ferroso fue obtenida por medio de la gráfica de Van't Hoff (figura 2.7) que es utilizada por el programa de purezas del DSC, para la obtención de resultados. La siguiente tabla muestra el análisis de pureza correspondiente a tres experimentos.

Corrida experimental	Pureza del Oxalato Ferroso por DSC
1	98.76
2	99.9
3	98.98

Tabla 2.2 Purezas obtenidas en la obtención de Oxalato Ferroso por Calorimetría Diferencial de Barrido



En la siguiente gráfica se ilustra la pureza del oxalato ferroso de acuerdo a la ecuación de Van't Hoff

Figura 2.8 Gráfica de Van't Hoff correspondiente a la pureza del Oxalato Ferroso en el transcurso de la reacción por Calorimetría Diferencial de Barrido



CAPITULO VII CONCLUSIONES

La reacción de obtención del Oxalato Ferroso puede llevarse a cabo en fase sólida, a través de la Calorimetría Diferencial de Barrido aplicada al sistema de reacción conformado por el Ácido Oxálico y el Sulfato Ferroso. Además la pureza del Oxalato Ferroso obtenido a partir del análisis térmico, tiene un porcentaje por encima del 98%, es decir, es de grado analítico

La Cinética de formación del Oxalato Ferroso a partir del Ácido Oxálico y el Sulfato Ferroso ambos en el estado sólido, es de orden 0.93, tiene una energía de activación de 14.96 kJ/mol y una constante de velocidad de 3.8368 seg^{-1} . Estos valores fueron estimados como valores promedio de las corridas realizadas.



CAPITULO VIII BIBLIOGRAFIA

- (1) Octave Levenspiel. Ingeniería de las reacciones químicas. 3ª ed., Limusa-Weley
- (2) Wendlant. Thermal Análisis. 3ªed., Ed Jhon Wiley and Sons, 1974
- (3) Speil, S., L.H. Berkelhalmer, J.A. Pask, and B Davis, U.S. Mins Tech Papers, 664 (1945)
- (4) Smikatz-Kloss, Diferntial Termal Análisis, Springer-Verlag. Berlin (1974)
- (5) Vold, M. J., Anal. Chem, 21, 683 (1949)
- (6) Boresma. S. L., J. Am. Ceram. Soc., 38, 1281 (1955)
- (7) Lucaszewzki. G. M. Lab. Pract. 15, 75, (1966)
- (8) Gray, A. P. In Analytical Calorimetry. R. F. Porter and J. M. Jonson., eds. Plenum, New York, 1968, P 209
- (9) Kissinger, H. E., J. Res. Nat. Bur. Stand. 57, 217 (1956)
- (10) Kissinger. Anal Chem. 29, 1702 (1957)
- (11) Melling. R. F. W., Wilburn and R. M. Mcintosh. Anal Chem. 41, 1275 (1969)
- (12) Sarasohn. i.m. acs. Short course, American Chem. Soc. Washington D.C. 1969
- (13) O'Neill. M.J. Anal Chem. 36, 1938 (1964)
- (14) Flym. J.H. In Statusof Termal Análisis. O Mains, ed., NBS Special Publication, 338, U.S. Govt Printting office Washington D.C. Oct. 1970 p 119
- (15) Balmer Marianne E. and Sulzberger Barbara, Environ., Sci. Technol. 1999, 33, p 2419.
- (16) Herminger W. Calorimetry; Fundamentals and practice
- (17) Sophie-Dorothee. Differential scanning calorimetry: applications in drug development. PSST Vol 2, No. 8, Agosto 1998
- (18) Mauro Migini. Evidence of Iron(III) oxalato complex formation in aqueous solution from X-ray diffraction. Chemical Physical Letters. Volume 78, number 1. Casaccia, Roma Italia.
- (19) Perkin-Elmer Co. Users Manual 1020 Series DSC 7 Thermal Análisis System. October 1993.