

**EVALUACION TERMICA DE COMPUESTOS ORGANICOS
MEDIANTE CALORIMETRIA DIFERENCIAL**

*Felipe Pachano Rivera
Escuela de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
U.L.A.*

RESUMEN

Se usa la calorimetría diferencial de barrido para determinar la pureza de naftaleno contaminado con 1-naftol. Dicho sistema exhibe un eutéctico y una solución sólida, lo que limita la aplicación de los métodos convencionales. Se interpretan los resultados experimentales.

I.-- INTRODUCCION.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se ha convertido en una técnica útil en el campo de la medición de purezas mediante evaluación de las propiedades térmicas de los materiales (1).

El objeto de este trabajo fue el desarrollo de un método para determinar la pureza de un sistema de naftaleno contaminado con impurezas entre 1- 10 % de 1-naftol, usando la calorimetría diferencial de barrido.

El sistema 1-naftol-naftaleno presenta ciertas características que impiden la aplicación de los métodos convencionales para determinación de pureza por medio de DSC (2).

II.-- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO.

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) es un instrumento para la medida y caracterización de propiedades térmicas de los materiales. El operador usando un panel de control coloca la temperatura promedio de las muestras a una temperatura inicial deseada, selecciona un programa de velocidades, y programa el cambio de la temperatura promedio hasta una temperatura inicial deseada, selecciona un programa de velocidades, y programa el cambio de la temperatura promedio hasta una temperatura final elegida. (3).

El DSC mantiene la muestra y el material de referencia a una velocidad de calentamiento lineal. Esta condición se obtiene mediante el uso de hornos individuales para la muestra y el material de referencia.

La celda del calorímetro diferencial de barrido contiene un recipiente para la muestra y otro para el material de referencia. Bajo estos recipientes se localizan resistencias de platino individuales (sensores) y hornos individuales. El módulo de

control del aparato genera un programa lineal que corresponde a los termómetros de resistencia de platino conduciendo una velocidad de calentamiento o enfriamiento lineales.

La potencia se suministra a los hornos de tal manera que los termómetros de resistencia de platino permanecen en balance uno con respecto al otro.

Durante una transformación endotérmica cuando el proceso tiende a ser isotérmico, se suministra potencia adicional al horno que está debajo de la muestra. Durante una transformación exotérmica, se suministra menos potencia al horno que está bajo la muestra. La diferencia de potencia requerida para mantener el recipiente de la muestra a la misma temperatura que el recipiente de referencia durante la transición, se registra en forma de pico.

La abcisa en la carta indica la temperatura de transición y el área bajo el pico indica el total de energía transferido o recibido de la muestra.

Esta diferencia de potencia se lee directamente en milicalorías por segundo sobre la carta.

Un cambio o deflección en la línea base significa alguna desigualdad entre la muestra y el material de referencia con respecto a la capacidad calorífica o a la velocidad de consumo de calor. Basado en las convenciones de análisis térmico (ver Fig. II-1) las transiciones endotérmicas y los incrementos en capacidad calórica, se representan por cambios hacia arriba respecto a la línea base. Las reacciones exotérmicas son representadas por cambios hacia abajo desde la línea de base. De acuerdo a éstas convenciones el recipiente colocado a la izquierda es siempre usado para el material de muestra y el de la derecha para el material de referencia solamente.

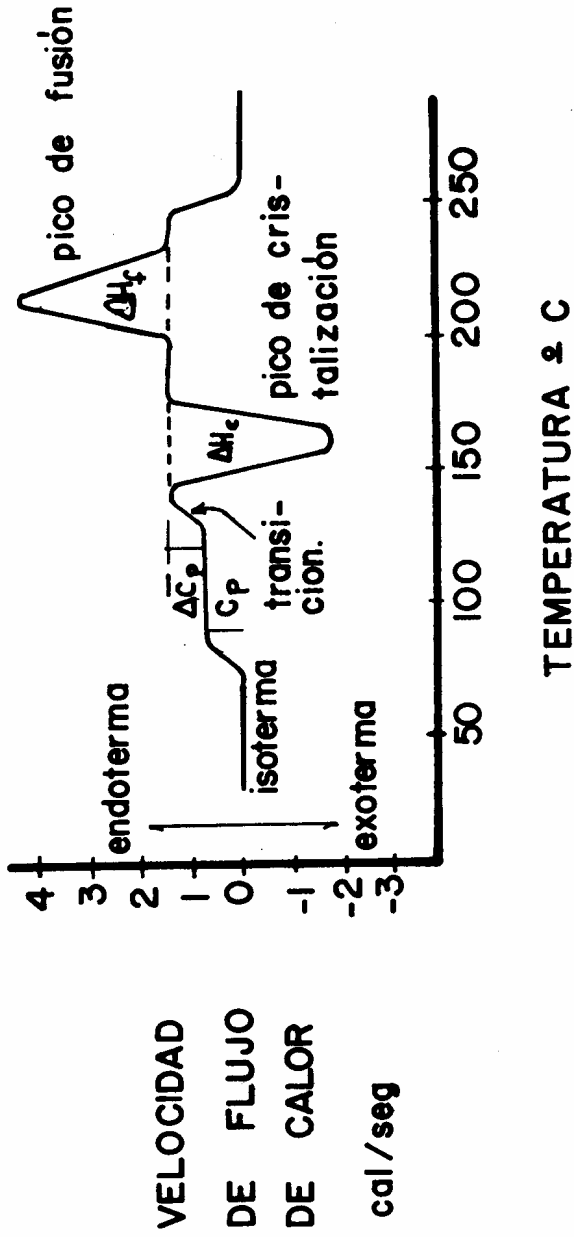


FIG. II-1 CONVENCIONES PARA PRESENTACION DE DATOS EN ANALISIS TERMICO.

III.- TRABAJO EXPERIMENTAL.

III.A. - CONDICIONES GENERALES

Este trabajo comenzó con ensayos de algunas muestras de materiales estandar, tales como Indio y fenacetina, con el objeto de familiarizarse con el equipo para determinar la pureza se usó el método Perkin-Elmer-DSC para sustancias altamente puras.

Varias pruebas se hicieron a continuación con muestras de naftaleno contaminado con 1-naftol. Estas pruebas se hicieron para determinar un método conveniente de ensayo el cual incluyó la selección de las siguientes condiciones:

Velocidad de calentamiento (°C/min).
rango de operación (mcal/seg),
límite (máximo y mínimo) de temperatura,
velocidad de la carta registradora (mm/min).
límite para el peso de las
muestras, y Número de ensayos para asegurar la
reproducibilidad de los experimentos.

Después de establecidas las condiciones de operación se hicieron numerosos ensayos con muestras de naftaleno que contenían diferentes concentraciones de 1-naftol. El análisis de éstas pruebas indicó que aquellas muestras que contenían más del 2.4 % en peso de 1-naftol registraban un pico eutéctico y un pico naftalénico. Por otra parte las muestras que contenían menos del 2.3 % en peso de 1-naftol registraban solamente el pico naftalénico (correspondiente a la solución sólida) y el pico eutéctico desaparecía o se hacía despreciable.

Basados en éstos resultados fueron desarrollados 2 métodos para estimar las impurezas de 1-naftol en las muestras: Método para bajas concentraciones y método para altas concentraciones.

III.B. METODOS PARA DETERMINACION DE PUREZA

III.B.1. *Método para altas concentraciones*

El sistema en estudio 1-naftol-naftaleno muestra una mezcla eutéctica y una solución sólida por arriba de 2.4 % en peso de 1-naftol. Dos picos fueron registrados sobre las cartas. El primero "El pico eutéctico" corresponde a la mezcla eutéctica y tiene un punto de fusión cercano a 60°C. El segundo de "pico naftalénico" corresponde a la solución sólida y tiene un punto de fusión cercano a 80°C. Cada uno de los picos representa un estado de transición y las áreas bajo los picos el total de energía transferida a las muestras.

Para las mismas condiciones de operación (velocidad de calentamiento, rango, velocidad de la carta registradora) el área de los picos depende del tamaño de la muestra (peso de la muestra) y de la concentración de naftol presente.

Para muestras de igual tamaño, si aumenta la concentración de 1-naftol, aumenta también el área del pico eutéctico (Como se muestra en la fig. III.1).

Se realizaron experimentos bajo las mismas condiciones de operación del DSC para observar si ocurrían cambios como resultado del calentamiento de las muestras.

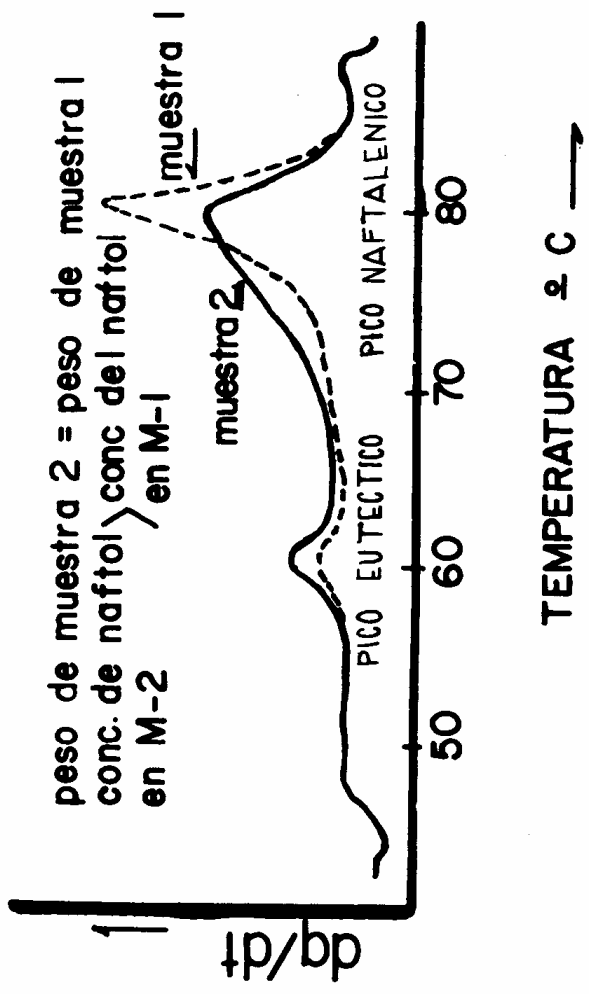


FIGURA III-1

METODO PARA DETERMINACION DE PUREZA.

Se encontraron cambios en el área de los picos entre diferentes ensayos de la misma muestra; estos cambios ocurrieron principalmente en el pico eutéctico. En general los cambios observados en muestras que contenían más de 2.4% en peso de 1-naftol fueron los siguientes:

- Primer ensayo: (Hasta 65°C)
Mostraba un pico eutéctico grande pero algo deforme.
- Segundo ensayo: (Hasta 85°C)
Mostraba un pico eutéctico más pequeño que el inicial y un pico naftalénico deforme.
- Tercer ensayo: (Hasta 85°C)
Daba un pico eutéctico algo más pequeño y un pico naftalénico de mejor forma.
- Ensayos 4,5 y 6: (Hasta 85°C)
Resultados similares al número 3
(Ver Fig. III-2)

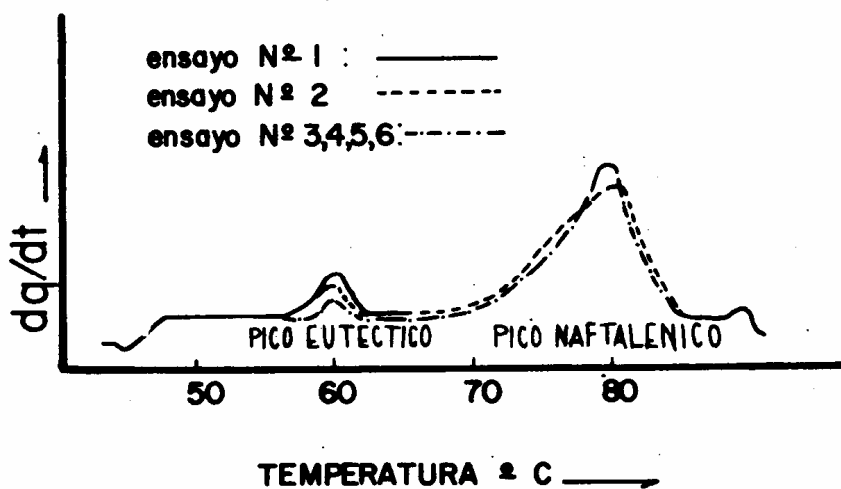


FIGURA III-2

Por ejemplo cuando se probó una muestra con 7.88 % en peso de 1-naftol ocurrieron los cambios siguientes:

Peso de la muestra = 1.956 mg
 % en peso de 1-naftol = 7.88

N° de ensayo	Límite de Temperatura (°C)	Area (U.S)* Pico eutéctico	Area (U.S)* pico naftalénico	Area (U.S)* total
1	45 — 65	0.09	-----	-----
2	45 — 85	0.08	0.39	0.49
3	45 — 85	0.045	0.41	0.455
4	45 — 85	0.045	0.415	0.46
5	45 — 85	0.045	0.415	0.46
6	45 — 85	0.045	0.415	0.46

Velocidad de calentamiento = 5°C/min
 Rango de Operación = 5 m cal/seg
 Velocidad de la carta registradora = 160 mm/min
 Peso final (después de los 6 ensayos) = 1.950 mg

Tabla III.1.— Esta tabla muestra los datos para una muestra de más del 2.4 % en peso de 1-naftol.

Se usó un planímetro "Allbrit" para calcular el área bajo las curvas registradas. Para mayor precisión estas áreas pueden ser calculadas promediando varias medidas.

El planímetro fué calibrado de acuerdo a la siguiente escala:

1.0	revoluciones	(1.U.S) -----	98 cm ²
0.5	"	(0.5 U.S) -----	49 cm ²
0.10	"	(0.10 U.S) -----	9.8 cm ²

donde:

U.S. = Unidades de superficie

RESULTADOS:

% en peso de 1-naftol	Peso de la muestra (mg)	Area (promedio) del pico eutéctico (U.s)	Area del P.E. x 10 ³ peso de la muestra
2.5	2.308	0.003	1.3
3.0	2.008	0.005	2.5
4.17	1.924	0.015	7.8
5.66	2.330	0.028	12.0
6.00	1.820	0.030	16.5
6.89	2.056	0.036	17.5
7.88	1.956	0.045	23.0
8.90	1.872	0.050	26.7
10.10	1.784	0.057	32
11.00	1.596	0.055	34.5

Tabla III.2.— Esta tabla muestra los resultados obtenidos para muestras con más de 2.4 % en peso de 1-naftol en naftaleno. El area bajo el pico eutéctico fué obtenida promediando las areas correspondientes a los ensayos 3,4, 5 y 6.

Basados en los datos de esta tabla (III.2) se hizo un análisis de regresión (basado en el principio de los mínimos cuadrados) para determinar:

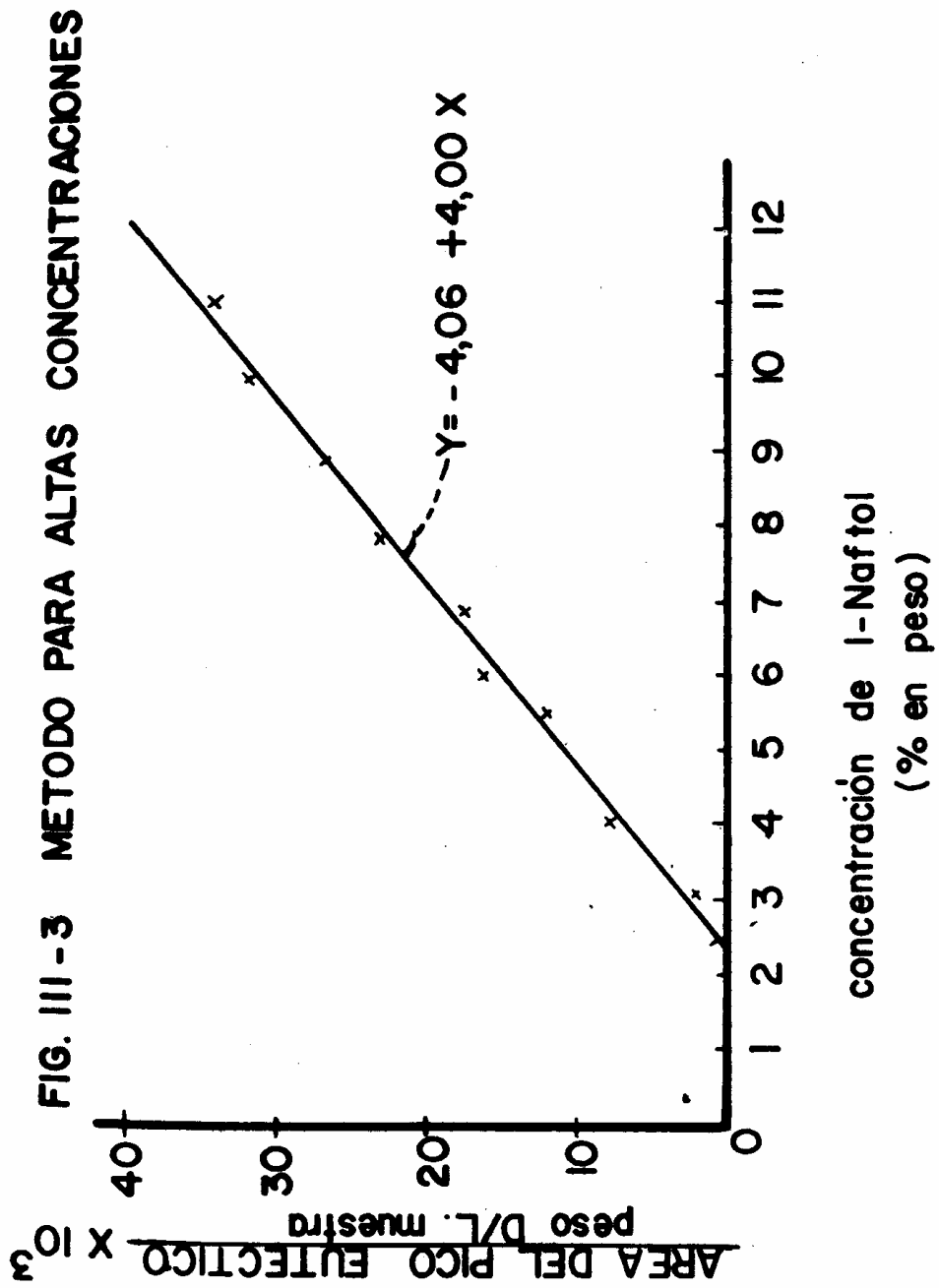
- a.— El coeficiente de correlación (r) el cual explica el grado de correlación entre las variables concentración en peso de 1-naftol y area del eutéctico.
- b.— La ecuación de la línea recta ($y = a + bx$) que predice una de las variables dada la otra.

De aquí se obtuvo:

- a'.— Coeficiente de correlación $r = 0.99$
Esto implica que hay una alta correlación entre las variables y que los puntos caen en una recta de pendiente positiva.
- b'.— La ecuación de la línea recta:

$$Y = 9.06 + 4.00 X \quad Y = \frac{\text{area del pico eutéctico}}{\text{peso de la muestra}} \times 10^3$$

(ver fig. III-3) $X = \% \text{ en peso de 1-naftol.}$



III-B-2 *Método para bajas concentraciones.*

Las muestras que contenían menos de 2.4% de 1-naftol mostraron un solo pico en la carta registradora, el cual representa el pico naftalénico (pico de la solución sólida). El pico eutéctico desapareció o se hizo despreciable a bajas concentraciones. Por consiguiente debió ser empleado un método diferente al de altas concentraciones (el cual se basa en el área del pico eutéctico).

Se ensayaron unas treinta muestras de 8 concentraciones diferentes (ver tabla III-4). Estas mostraron que a medida que la concentración de 1-naftol aumentaba desde cero a 2.4% en peso, el punto de fusión de la muestra disminuía. La pureza de éstas muestras se determinó de acuerdo al método de la disminución del punto de fusión, usando la figura III-6, la cual predice la concentración de 1-naftol en la muestra como una función de su punto de fusión. (4).

La temperatura de fusión se obtuvo de la siguiente manera:

- 1.-- Se hace un ensayo con una muestra de Indio Ultrapuro bajo las mismas condiciones de operación para obtener la pendiente del pico estandar (como se muestra en la figura III-4).
- 2.-- La pendiente estandar del pico de Indio se superpone en el punto máximo (M) del pico registrado de la muestra. El punto de intersección (P) entre la pendiente del Indio y la línea base de la solución 1-naftol-naftaleno se toma como punto de fusión de la muestra.
- 3.-- El punto de intersección (P) es extrapolado verticalmente hasta la línea escalar de temperatura para leer directamente el punto de fusión en °C (como se muestra en la fig. III.4 y III.5).

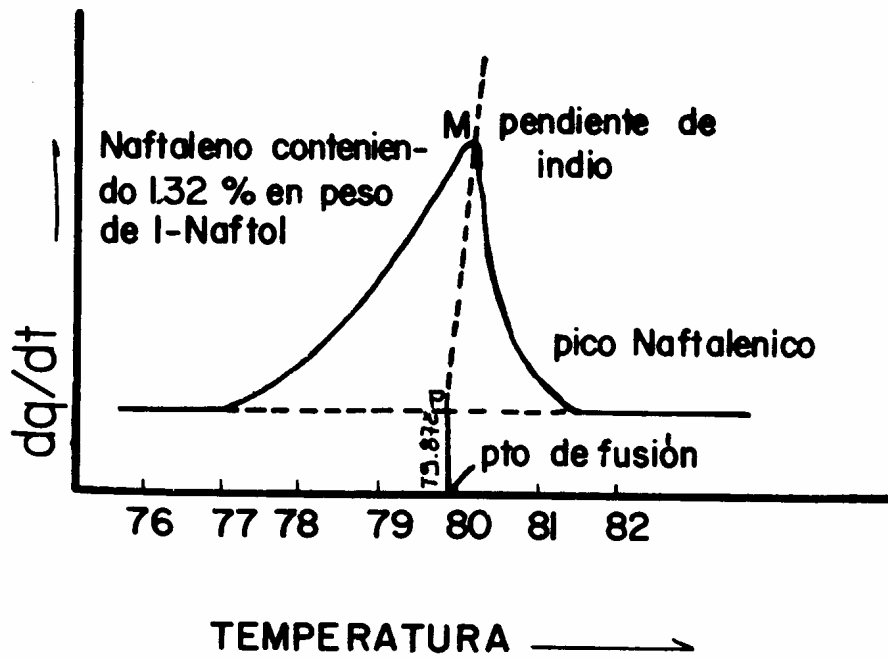
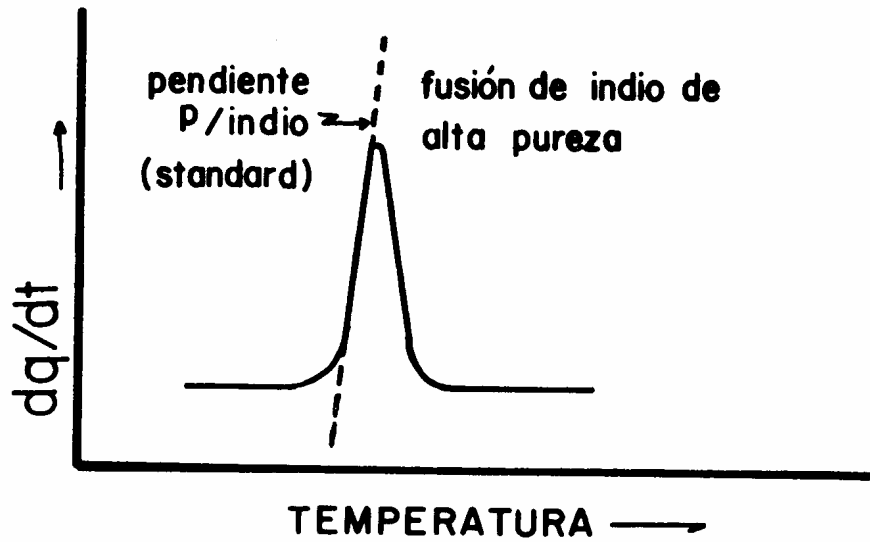


FIGURA III - 5

RESULTADOS

Conc. de 1-naftol % en peso	Nº de muestras Analizadas	Nº de ensayos analizados para c/u de las mues- tras.	Punto de fusión Promedio (°C)
0	*	*	80.3
0.3	2	3,4,5,6	80.21
0.5	2	3,4,5,6	80.15
0.88	1	3,4,5,6	80.03
1.32	1	3,4,5,6	79.87
1.5	2	3,4,5,6	79.71
1.78	2	3,4,5,6	79.56
2.0	2	3,4,5,6	79.37
2.1	1	3,4,5,6	79.3

* Punto de fusión de naftaleno puro
(valor encontrado en la literatura).

Tabla III-4: Esta tabla muestra los resultados obtenidos para muestras con % en peso de 1-naftol entre 0 y 2.4.

IV.— DISCUSION DE RESULTADOS.

El método para altas concentraciones ha mostrado resultados que conducen a dos puntos importantes:

1. - La decisión de ensayar seis veces cada una de las muestras se fundamentó en los cambios ocurridos entre los ensayos 1,2 y 3. Por lo tanto era necesario realizar los ensayos de cada muestra seis veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

El primer ensayo se hizo hasta 65°C y dió un pico eutéctico grande pero muy deforme. Esto ocurrió debido a que la solución sólida aún no estaba formada y todo el 1-naftol presente en la muestra contribuyó a la formación del pico eutéctico.

Durante el segundo ensayo (hasta 85°C) la muestra fundió completamente y por lo tanto mostraba los dos picos. Aparecía un pico naftalénico muy deforme y un pico eutéctico algo más pequeño y mejor formado que el anterior, debido a que parte del 1-naftol contribuyó a la formación del pico naftalénico como una solución

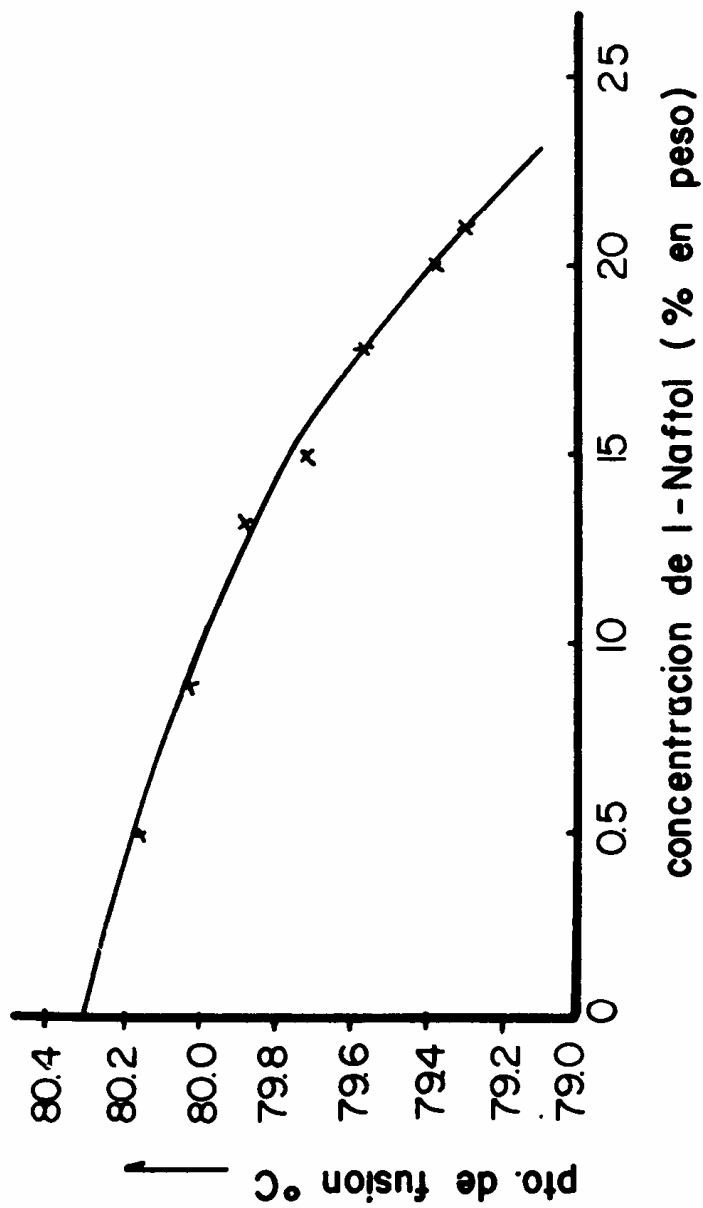


FIG. III-6 METODO PARA BAJAS CONCENTRACIONES

sólida parcialmente constituída.

El tercer ensayo mostró un pico eutéctico más pequeño y un pico naftalénico mejor formado. Este pico naftalénico representa la solución sólida completamente constituída. Una posible explicación de éstos resultados se debe a que la mezcla ya había sido fundida completamente en el 2º ensayo y el material se redistribuyó para dar el pico eutéctico final (en términos de área) y el pico de la solución sólida.

La homogeneidad de la muestra después del 3er ensayo fué probada con la reproducibilidad de estos resultados en los ensayos 4,5 y 6. En éstos ensayos no se sucedieron cambios apreciables en el área y la forma de ambos picos; por lo tanto el promedio de los resultados de los ensayos 3,4,5 y 6 fué tomado como el resultado del experimento descartando los ensayos 1 y 2.

2.— Los resultados de muestras con más del 2.4% en peso de 1-naftol mostraron una alta correlación entre el cociente área del pico eutéctico dividido por el peso de la muestra y la concentración de 1-naftol (% en peso). Por consiguiente esos resultados se usaron para determinar la pureza de las muestras como una función del área del pico eutéctico.

Las muestras de bajas concentraciones de 1-naftol mostraron diferentes características. Las muestras que contenían hasta 0.7 % en peso de 1-naftol no dieron un pico eutéctico detectable mientras que aquellas que contenían alrededor del 2.0 % de naftol mostraron inicialmente un pico eutéctico. Sin embargo, este pico desaparecía durante los ensayos 1 y 2, y no se observó durante los ensayos 3,4,5 y 6.

Se encontró que el criterio de pureza de la disminución del punto de fusión (de acuerdo al método Perkir-

Elmer) era el más sencillo y adecuado para determinar la pureza del sistema a bajas concentraciones de soluto.

V.— CONCLUSIONES

El sistema naftaleno- 1 -naftol mostró un eutéctico y una Solida por arriba de 2.4% en peso de 1-naftol. Los métodos convencionales para determinación de pureza usando el DSC no son aplicables a nuestro sistema (2).

Estos métodos se ven limitados ante la formación de una solución sólida. Por lo tanto el cálculo de pureza para nuestro sistema usando los datos experimentales no fué satisfactorio; a partir del trabajo experimental fué encontrada una correlación entre el cociente área del pico eutéctico dividido por peso de la muestra y la concentración de 1-naftol. A partir de ésta correlación se desarrolló un nuevo método para la estimación de pureza en éstas muestras.

Este criterio podría ser usado para desarrollar una técnica precisa para determinar la pureza en sistemas que presentan características similares.

VI.— REFERENCIAS.

- 1.— G.L. Driscoll, I.N. Duling and F. Magnotta.
“Purity Determinations Using Differential Scanning Calorimeter”, sun Oil Company.
- 2.— A.P. Gray:
“Thermal Analysis Application Study” (No. 3 and 10).
Perkin—Elmer Corporation.
- 3.— Perkin—Elmer Corporation:
“Model DSC—2 differential Scanning Calorimetry Instruction Manual”
- 4.— “Thermal Analysis Newsletter”, Perkin—Elmer Corporation (No 5 and 9)
- 5.— M. Zief:
“Purification of Inorganic and Organic Materials”
Marcel Decker.