



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
PUEBLA**

Facultad de Ciencias Químicas

**“Determinación de las entalpías de combustión y formación de
una poliacrilamida”**

**Tesis Profesional para obtener el título de
LICENCIADO EN QUIMICA**

Presenta

María de los Angeles Ramírez Sánchez

Director de Tesis

María Patricia Amador Ramírez

Puebla, Pue.



Noviembre 2014

Contenido

Resumen.....	1
Introducción	2
Objetivos.....	5
General.....	5
Particulares.....	5
Capítulo I.....	6
Antecedentes.....	6
1.1 Poliacrilamidas (PAM).....	6
1.1.1 Aplicaciones de PAM.....	6
1.2 Estudio termoquímico de polímeros.....	7
1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	8
1.3.1 Constante de calibración.....	10
1.3.2 Determinación de las capacidades caloríficas.....	11
1.3.3 Termogravimetría.....	13
1.4 Calorimetría de combustión.....	15
1.4.1 Tipos de calorímetros.....	16
1.4.2 Equivalente calorimétrico.....	17
1.4.3 Termograma de combustión.....	19
1.4.4 Energía de combustión estándar.....	21
1.4.5 Entalpías estándar de formación.....	25
1.5 Espectroscopía.....	26
1.5.1 Espectroscopía infrarroja.....	27
1.5.2 Resonancia magnética nuclear.....	28
Desarrollo Experimental	30
2.1 Síntesis de la poliacrilamida (PAM).....	30
2.2 Purificación.....	31
2.3 Resonancia Magnética Nuclear	32
2.4 Infrarrojo.....	33
2.5 Determinación de la densidad.....	34
2.6 Estudios por calorimetría diferencial de barrido y Termogravimetría.....	35

2.6.1 Calibración del DSC.....	35
2.6.2 Determinación de capacidades caloríficas	36
2.6.3 Termogravimetría	37
2.7 Calorimetría de combustión.....	39
2.7.1 Descripción y funcionamiento del calorímetro isoperibólico de bomba estática.....	39
2.7.2 Descripción de experimentos de combustión	40
Resultados y Discusión.....	44
3.1 Caracterización del polímero.....	44
3.1.1 ¹ H RMN de PAM.....	44
3.1.2 IR de PAM.	45
3.2 Estudios por DSC.....	47
3.2.1 Capacidad Calorífica a 298.15 K.	47
3.2.2 Temperatura de Transición Vítrea.....	50
3.3 Energía y entalpía estándar de combustión.....	51
3.4 Estimación de la entalpía de polimerización.....	56
Conclusiones.....	57
Apéndice A	57
Bibliografía.....	57



BUAP

M.C. JOSE DE GPE. QUIROZ OROPEZA
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
P R E S E N T E

Los que suscriben, integrantes de la Comisión Revisora de la Tesis del alumno de la carrera de QUIMICO
RAMIREZ SANCHEZ MARIA DE LOS ANGELES

realizada en el area de Físico-Química, comunican a Ud. la aprobación de la misma con la siguiente redacción:


DETERMINACIÓN DE LAS ENTALPIAS DE COMBUSTIÓN Y FORMACIÓN DE UNA POLIACRILAMIDA

Se extiende la presente, para los usos que al interesado convengan, a los 13 días del mes de Octubre de 2014

Atentamente

"Pensar bien para vivir mejor"





DR. HENOC FLORES SEGURA



DRA. VALERIA JORDANA GONZALEZ CORONEL



DR. RAMON GUDINO FERNANDEZ


C.c.p. Archivo

Facultad
de Ciencias
Químicas

Av. San Claudio y 14 sur,
edif. 179, Col. San Manuel,
Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72592
01 (222) 229 55 00 Ext. 7390 y 7391



Resumen

En el presente trabajo se determinó experimentalmente la energía molar estándar de combustión de una poliacrilamida: PAM, para lo cual se utilizó calorimetría isoperibólico de bomba estática. El calorímetro de combustión fue calibrado con ácido benzoico estándar (material de referencia) obteniéndose la energía equivalente de $\epsilon_{\text{calor}} = 10.1510 \pm 0.0049$ kJ·K⁻¹. La energía molar estándar de combustión, $\Delta_c U_m^\circ(\text{cr}, T = 298.15\text{K})$ que se tuvo experimentalmente es: $-(7102.38 \pm 10.2)$ kJ·mol⁻¹. A partir de la correspondiente energía de combustión se calculó la entalpía molar estándar de formación en estado cristalino $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, T=298.15\text{K})$, dando el valor de: $-(3154.59 \pm 10.45)$ kJ·mol⁻¹. También se determinó la capacidad calorífica y temperatura de transición vítrea por DSC.



Introducción

La química es una ciencia que estudia la interacción entre materia-energía, así como los cambios que se originan en la estructura interna de la materia acompañados de cambios en la energía. Uno de los objetivos de la química es la obtención de materiales semejantes a los naturales, pero con mejores propiedades y más baratos. [1]

En los últimos años el estudio y utilización de los polímeros se ha desarrollado drásticamente, ya que las aplicaciones son numerosas y variadas, como sucede en la industria petrolera, industria aeroespacial, en la ingeniería, en la medicina, sin dejar de mencionar que están en nuestro alrededor como en el suelo, las plantas tienen un gran parte polimérica. Por lo tanto, podemos decir que tenemos polímeros de origen natural, sintéticos y biopolímeros por ello las características difieren del tipo de polímero y de la unidad monomérica.

Por otro lado un buen diseño de equipos para procesos poliméricos nuevos o mejora de rendimientos, requiere del conocimiento de diversas propiedades de los monómeros y polímeros, entre ellas las termoquímicas son de fundamental importancia. [2]

La termoquímica es una rama de la termodinámica que se encarga de estudiar a detalle los fenómenos asociados a la transferencia de energía en reacciones químicas, cambios de estado de la materia y de algunos procesos físicos que se encuentran relacionados con éstos; también propone leyes experimentales y establece teorías basándose en la fisicoquímica con la finalidad de que los fenómenos que involucran cambios de energía sean comprensibles. Es tarea de la termoquímica encontrar alguna relación entre las características de la estructura de las moléculas y la energía.

Las propiedades macroscópicas de las sustancias son reflejo de su estructura interna y sus características microscópicas; es en este punto donde la



termoquímica cobra importancia ya que una propiedad termoquímica es el producto de una gran cantidad de eventos microscópicos que se promedian estadísticamente. La determinación de una propiedad termoquímica puede realizarse de manera teórica con ayuda de la Mecánica Cuántica y la Mecánica Estadística, sin embargo hasta ahora los valores más confiables de las propiedades termoquímicas son los obtenidos por métodos experimentales precisos y exactos. El conjunto de métodos experimentales empleados para medir directamente la cantidad de energía en forma de calor involucrado en un proceso determinado forman la calorimetría.

Entre las propiedades termoquímicas más importantes se encuentra la entalpía molar estándar de formación, la cual para una sustancia pura, se define a una temperatura T , como la variación de entalpía para el proceso en el que se forma un mol de la sustancia en su estado estándar a la temperatura T , a partir de sus elementos separados, en sus estados estándar a la temperatura T . Para la mayoría de compuestos estas reacciones de formación, son reacciones ideales y no se pueden efectuar experimentalmente, sin embargo se pueden determinar a partir de los valores de energía de combustión experimentales, de otras reacciones o por cálculos teóricos. Por este último método la entalpía de formación corresponde a la fase gaseosa. La información que proporcionan las entalpías estándar de formación es esencial a nivel industrial, ya que con base en éstas y otras propiedades fisicoquímicas de los compuestos que intervienen en una reacción (por ejemplo constantes cinéticas), se pueden diseñar y desarrollar nuevos procesos u operaciones, así como optimizar tecnologías existentes. En el área de investigación estas energías permiten determinar por ejemplo energías de enlace, la contribución energética de un grupo funcional a una molécula determinada, etc. Así también es posible correlacionar las propiedades estructurales y energéticas de compuestos, tal que estas correlaciones son esenciales por ejemplo, en el diseño de fármacos o de nuevos compuestos con propiedades específicas.



Las energías de formación se pueden obtener mediante varios métodos como son: a partir de energías de combustión obtenidas experimentalmente (calorimetría de combustión), por calorimetría de disolución, por cálculos teóricos, o por estimaciones. De todos estos métodos, el que proporciona los valores más confiables y exactos de la entalpía de formación es la determinación experimental de la energía de combustión por medio de la calorimetría de combustión, siempre y cuando se garantice la exactitud del método y el compuesto tenga una alta pureza. Para entalpías de formación de compuestos en fase acuosa, el método que se utiliza es la calorimetría de disolución. [3]

En el presente trabajo se presenta el estudio termoquímico de un polímero que pertenece al grupo de poliacrilamidas las cuales tienen aplicaciones importantes.



Objetivos

General

Determinar la energía de combustión y formación de la poliacrilamida PAM

Particulares

- Sintetizar y purificar la poliacrilamida PAM.
- Caracterizar el polímero por medio de las técnicas espectroscópicas: ^1H -RMN (Resonancia Magnética Nuclear de protón) e IR (Infrarrojo).
- Determinar las condiciones óptimas de combustión.
- Obtener el valor experimental de la energía molar estándar de combustión $\Delta_c U^\circ$ a través de calorimetría de combustión de PAM
- Calcular la entalpía molar estándar de combustión $\Delta_c H^\circ$ y formación $\Delta_f H^\circ$ en fase cristalina a partir del valor experimental de la energía molar estándar de combustión ($\Delta_c U^\circ$).
- Realizar el estudio térmico del polímero por TG/DSC.
- Determinar la dependencia de la capacidad calorífica (C_p) del polímero con la temperatura, en un intervalo específico.
- Estimar la Entalpía de la reacción de polimerización del polímero.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Poliacrilamidas (PAM).

Las poliacrilamidas (PAM) son polímeros orgánicos hidrófilos con alta masa molecular, están conformadas primordialmente por subunidades del monómero acrilamida la cual tiene una fórmula molecular C_3H_5NO (Figura 1.1). Comercialmente se clasifican en no iónicos y fuertemente aniónicos. [4] Éste tipo de polímeros (PAM) son moléculas de cadena lineal capaces de formar enlaces tipo puente de hidrógeno a través de los grupos amida en soluciones acuosas. [5]

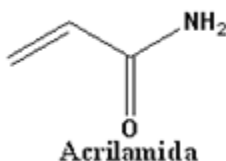


Figura 1.1 Estructura de la acrilamida

La PAM tiene características y propiedades de especial interés por ejemplo: es un polímero amorfo, tiene gran afinidad por el agua ya que es completamente miscible en la misma. Además de que posee baja toxicidad y es de bajo costo. [6]

En las últimas tres décadas, muchos polímeros solubles en agua se han convertido en un campo de estudio atractivo, debido a la propiedades que confieren a la solución. Una pequeña cantidad de estos polímeros introducido en una mezcla acuosa, por ejemplo, puede producir un aumento sustancial de la viscosidad. [7-8]

1.1.1 Aplicaciones de PAM.

Las poliacrilamidas son polímeros que tienen diversas aplicaciones, por ejemplo, durante décadas las poliacrilamidas se han empleado en la fabricación de lentes



de contacto, en investigación biomédica como material de implante (para cirugías estéticas y malformaciones congénitas, con un grado de satisfacción en los pacientes alrededor del 93 %), en la producción de modelos tisulares, en biología molecular para la separación de proteínas y como transportadores de hormonas y fármacos en estudios animales. Se introdujo originalmente para su uso como una matriz de soporte para la electroforesis en 1959. [9]

Uno de los principales usos de las PAM se encuentra en flocular o coagular sólidos en un líquido, tal como en la industria de tratamiento de aguas residuales, por ser un agente espesante. Por este último uso comenzó el interés por las poliacrilamidas en otras aplicaciones al ser un producto no tóxico para los humanos. [10] Un uso reciente es el tratamiento de aguas residuales en las tequileras, realizando un tratamiento primario por coagulación/floculación a vinazas tequileras; para ello se utilizó una poliacrilamida catiónica (PAM) como floculante. [11] Otro uso común de PAM es en la recuperación de petróleo. Se utiliza para aumentar la viscosidad del agua. La solución de PAM es inyectada y ayuda al empuje del aceite encerrado en un depósito hacia una bomba de producción. El resultado es una mayor eficiencia de barrido volumétrico, es decir, más petróleo es producido para un volumen dado de agua inyectada en el pozo. [12]

1.2 Estudio termoquímico de polímeros.

Los estudios termoquímicos en polímeros no son muy comunes y la falta de datos sobre las propiedades termodinámicas de los polímeros y de las características termodinámicas de las reacciones de polimerización son a menudo un obstáculo para la aplicación del análisis termodinámico, que hace que sea posible estimar la posibilidad de formación de polímeros, además de encontrar las condiciones óptimas para su preparación, procesamiento y uso práctico. [13]

Las reacciones de polimerización generalmente son exotérmicas y se pueden estudiar directamente por calorimetría de reacción, utilizando diversos tipos de calorímetros, como es el de tipo Calvet, para así obtener las entalpías de polimerización. [14] Otra opción para calcularlas es a partir de las entalpías



estándar de formación experimentales de todos los reactantes, es decir de los monómeros precursores y del polímero. En la revisión bibliográfica efectuada se encontraron publicaciones de estudios termoquímicos donde se determina la entalpía de polimerización a partir de este último método, como son las de los polímeros poli (2-metil trimetilen uretano) (PMTU), [15] poli (2-etilhexil acrilato), [16] poli (pentameten uretano) y el poli (hexameten uretano). [17] En todos estos trabajos las propiedades termodinámicas molares de los polímeros se expresan en función de la unidad monomérica del polímero.

1.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis térmico (TA) es un conjunto de técnicas en las cuales alguna propiedad física de una sustancia o sus productos de reacción, se miden como función de la temperatura cuando la sustancia se somete a un calentamiento programado y TA se utiliza con frecuencia para describir las técnicas experimentales de análisis que investigan este comportamiento, tales como calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico diferencial (DTA), termogravimetría (TG), entre otras. [18]

El término calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), se acuñó en 1963, cuando el primer instrumento comercial de este tipo llegó a estar disponible. Este aparato era fácil de operar, activar experimentos rápidos, y requiere sólo pequeñas cantidades de muestras (normalmente, de 5-10 mg). Se encuentran disponibles dos tipos generales de DSC, que se diferencian en el principio de la operación, se dispone de: DSC de flujo de calor; y DSC de compensación de potencia. [19]

El que se utiliza para este trabajo es el de compensación de potencia, en el cual la muestra y los soportes de crisol de referencia consisten en dos pequeños hornos, A_S y A_R , cada uno equipado con un sensor de temperatura (ver figura 1.2), B_S o B_R , y una fuente de calor, C_S o C_R . Los hornos se encuentran dentro de una celda D cuya temperatura no se controla. Conectado a un ordenador para la programación de los experimentos, la adquisición de datos y análisis de datos.

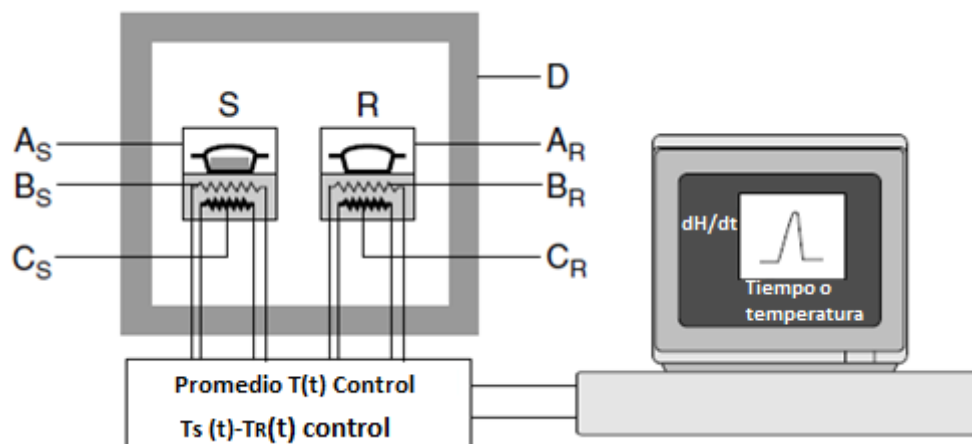


Figura 1.2 Esquema del DSC de compensación de potencia.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica que permite calentar una muestra y una referencia y medir la diferencia de energía necesaria para mantener ambas a la misma temperatura, independientemente de las transformaciones físicas y químicas que ocurran en la muestra. [18] Para hacer este tipo de análisis utilizamos el equipo que lleva el mismo nombre que la técnica. Este equipo fue diseñado para obtener la entalpía o la energía interna de los procesos y también para medir las propiedades dependientes de la temperatura de sustancias, tales como la capacidad calorífica. [19]

Watson y colaboradores, aparentemente fueron los primeros en utilizar la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para describir la técnica instrumental desarrollada (1963) por Perkin Elmer Corporation. La curva obtenida por DSC es una representación del flujo de calor, $\frac{dH}{dt}$ o $\frac{dH}{dt}$ (cal/g·s), en función de la temperatura. El termograma característico del DSC es la representación de un pico de curva endotérmico y exotérmico. (Ver figura 1.3) [20]

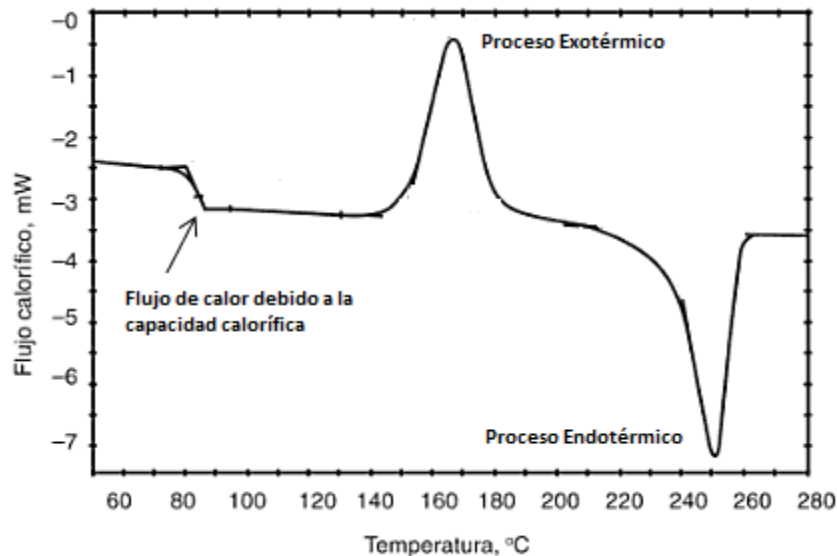


Figura 1.3. Termograma de proceso exotérmico y endotérmico

El parámetro registrado es la diferencia de aporte de energía a los calentadores. $\frac{dH}{dt}$. En el DSC, el área encerrada por el pico de curva A_c es directamente proporcional a la variación de entalpía de fusión $\Delta_{fus}H$ por su masa m , excepto que K es independiente de la temperatura y es conocida como constante de calibración.

$$A_c K = \Delta_{fus} H \cdot m \quad 1.1$$

La señal obtenida en el termograma es proporcional a la capacidad calorífica del sistema $\frac{dH}{dT}$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \frac{dT}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad 1.2$$

1.3.1 Constante de calibración.

Antes de realizar alguna medida, el calorímetro debe calibrarse para obtener la constante de calibración y así obtener valores experimentales confiables. La constante de calibración está relacionada con la geometría y conductividad térmica los portaceldas.



El material que se utiliza para llevar a cabo la calibración debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Tener alta pureza
- Ser estable químicamente durante el proceso
- Que su temperatura y entalpía de fusión sean conocidos
- Tener una presión de vapor baja

Entre las sustancias estándar que se pueda utilizar como referencia para efectuar la calibración del equipo, se encuentra el Zinc, Aluminio, Plata, Estaño, Plomo, etc. La constante de calibración es determinada a partir de la ecuación 1.1.

1.3.2 Determinación de las capacidades caloríficas.

La capacidad calorífica es una de las propiedades básicas para determinar cantidades termodinámicas como las entalpías de combustión. Se define como la cantidad de energía requerida para que una unidad de masa aumente su temperatura en una cantidad infinitesimal. La capacidad calorífica, a presión constante es una propiedad importante para calcular la energía de combustión en estado estándar y su definición matemática se presenta en la ecuación 1.3

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad 1.3$$

Donde C_p es la capacidad calorífica a presión constante, H es la entalpía y T la temperatura.

Con esto nos damos cuenta que el termograma obtenido por DSC como se puede apreciar en la ecuación 1.2 es proporcional a la capacidad calorífica del sistema.

La capacidad calorífica se determinó mediante el método absoluto de los dos pasos.

En este método se realiza una calibración en energía y una calibración en temperatura usando como material de referencia zafiro sintético ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de alta pureza. Con esta calibración se determinará un factor de calibración que depende



de la temperatura $K_{\phi}(T)$. Una vez conocido el valor del factor de calibración se realizan dos barridos:

1.- **Línea base:** Se colocan en el portaceldas de muestra y de referencia dos celdas de aluminio vacías y de igual masa, se inicia el método de calentamiento y se registra el flujo de energía en forma de calor de la línea base Φ_0 .

2.- **Línea de muestra:** En la celda de muestra se coloca una cantidad del compuesto a analizar, mientras que la celda de referencia se mantiene vacía. Se repite el calentamiento bajo las mismas condiciones que en la línea base, y el equipo registra el flujo de energía en forma de calor Φ_{muestra} .

La capacidad calorífica puede ser determinada entonces por la ecuación:

$$C_p(\text{muestra}) = \frac{K_{\phi}(T) \cdot (\Phi_{\text{muestra}} - \Phi_0)}{\beta \cdot m_{\text{muestra}}} \quad 1.4$$

Donde Φ_0 es el flujo de energía en forma de calor de la línea base; Φ_{muestra} es el flujo de energía en forma de calor de la muestra, β es la velocidad media de calentamiento y m_{muestra} es la masa de la muestra empleada en el experimento. En estos experimentos debe haber flujo constante de un gas inerte.

Un termograma típico obtenido con este procedimiento se muestra en la figura 1.4.

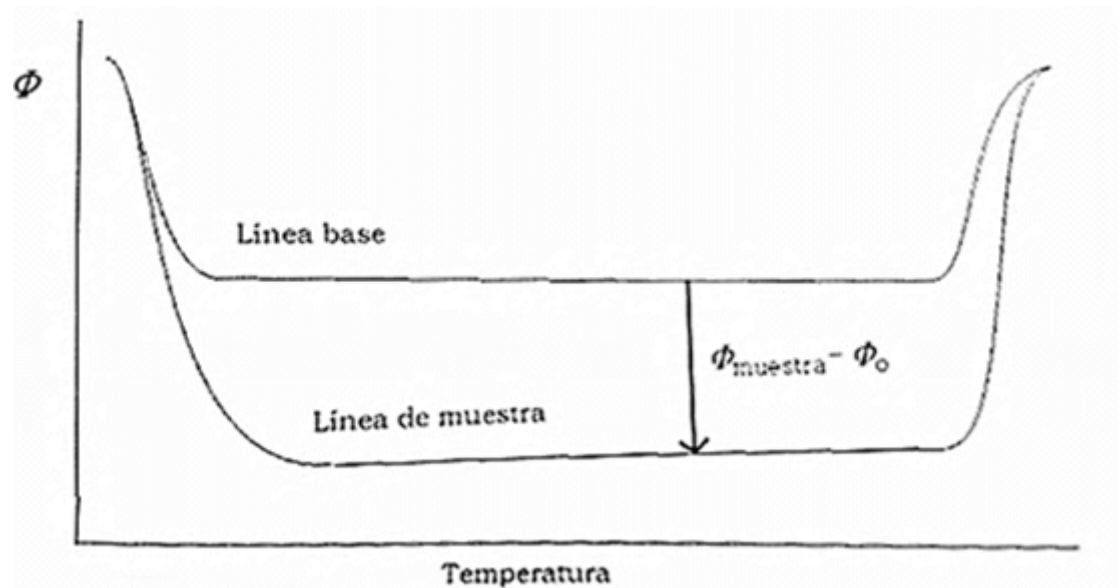


Figura 1.4. Termograma obtenido por el método de los pasos

1.3.3 Termogravimetría.

Termogravimetría (TG) es la rama de análisis térmico que examina el cambio de masa de una muestra como una función de la temperatura o como una función del tiempo en el modo isotérmico. Hay procesos térmicos en los que no hay un cambio en la masa de la muestra (como son la fusión, cristalización o de transición vítrea), y hay otros muy importantes en los que si hay variación en la masa, como son la desorción, la absorción, la sublimación, vaporización, oxidación, reducción y la descomposición. La curva de TG registrada depende de la naturaleza fisicoquímica de la muestra, la forma y la naturaleza del soporte de la muestra (si es el caso), la naturaleza y la presión de la atmósfera en la cámara de muestra y la velocidad de cambio de temperatura. [18]

TG se utiliza para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de los materiales bajo una variedad de condiciones y para examinar la cinética de los procesos físico-químicos que ocurren en la muestra. Las características de cambio de masa de un material son fuertemente dependientes de las condiciones experimentales empleadas. [18]

La TG ha sido empleada en el análisis cinético de la estabilidad de polímeros, análisis de la composición de materiales multicomponentes, estudios de corrosión, determinación de humedad, por mencionar algunas. [21]

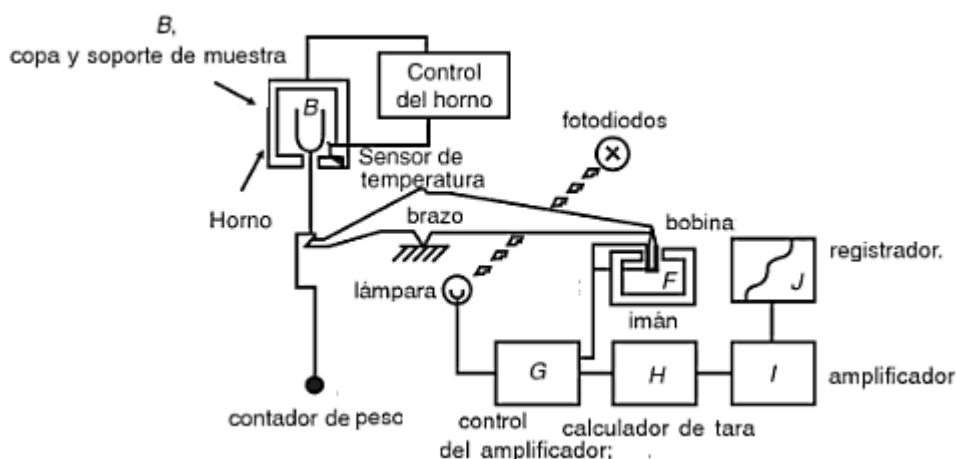


Figura 1.5. Componentes principales de una balanza térmica

1.3.3.1 Transición Vítreas.

La transición vítrea se presenta en los polímeros amorfos o las regiones amorfas de polímeros parcialmente cristalinos cuando un estado viscoso se transforma en un estado duro, quebradizo, a temperaturas muy bajas estos polímeros toman las características de los vidrios, incluida la dureza, rigidez y fragilidad. [18]

La transición vítrea es el cambio reversible en un material amorfo o en las regiones amorfas de materiales semicristalinos, desde (o hasta) un estado viscoso o gomoso hasta (o desde) un estado rígido y relativamente frágil. [22]. En la transición vítrea no hay variación neta de la entropía, de volumen ni entalpia, como sucede en una fusión [23] lo que cambia en una transición vítrea, es la capacidad calorífica del material por tanto se considera una transición de segundo orden. [24]

La transición vítrea de los polímeros se observa mediante DSC como un aumento escalonado en la capacidad calorífica de la muestra durante el calentamiento debido a un aumento del movimiento molecular en el polímero [18] y se puede detectar, por medio de una variedad de experimentos. [25] En la figura 1.6 se

muestra las curvas de DSC en la región de la transición vítrea de una serie de películas de un polímero.

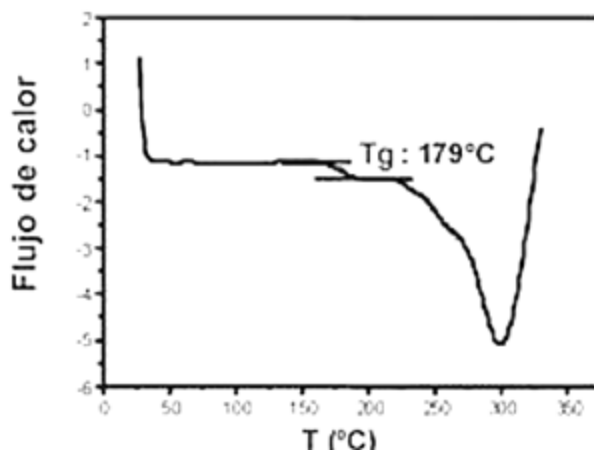


Figura 1.6. Termograma obtenido con micropartículas de poliacrilamida. Velocidad de calentamiento 10 °C/min. [26]

1.4 Calorimetría de combustión.

La calorimetría de combustión ha sido la técnica más usada para determinar la entalpía de formación de compuestos orgánicos a partir de sus energías de combustión, cuando se queman en oxígeno gaseoso.

Uno de los primeros calorímetros de precisión producidos comercialmente, fue fabricado por primera vez en 1966 por Tronac, Inc., una compañía de Uta. [27]

En un experimento calorimétrico, una reacción química se lleva a cabo bajo condiciones bien establecidas, y el cambio de energía que acompaña a la reacción es determinado; la reacción tiene lugar en el interior de un recipiente a presión o volumen constante, que se coloca dentro del calorímetro. Otras partes que se encuentran comúnmente en los calorímetros son termómetros, dispositivos de agitación, de calefacción, refrigeración, e ignición y un ordenador en el cual se obtienen los datos a analizar.

Un experimento calorimétrico consta de tres partes diferentes:

a) Una parte calorimétrica, en la cual se determina la energía desarrollada en la combustión del compuesto en las condiciones experimentales de la bomba de combustión.

b) Una parte química, en la cual el estado inicial y final de la reacción de combustión se caracterizan con alta precisión.

c) Una tercera parte en la que la energía de combustión en estado estándar a $T = 298,15 \text{ K}$ se determina a partir de los resultados obtenidos en las otras partes.

A partir de este valor, usando la ley de Hess se puede calcular, la entalpía estándar de formación en el estado cristalino. [28]

1.4.1 Tipos de calorímetros.

Un calorímetro de combustión es un instrumento usado para determinar la energía de combustión. Las muestras se queman en un recipiente de reacción cerrado, generalmente llamado “bomba calorimétrica”, en una atmósfera de oxígeno a una presión bastante grande, por lo general de 3 MPa, para obtener una reacción completa. [28]

Basándose en el modo de intercambio de calor entre el calorímetro y la chaqueta, es conveniente distinguir tres clases principales de calorímetros: a) adiabático, b) isoperibólico, y c) la conducción de calor, que se esquematizan en la Figura 1.7.

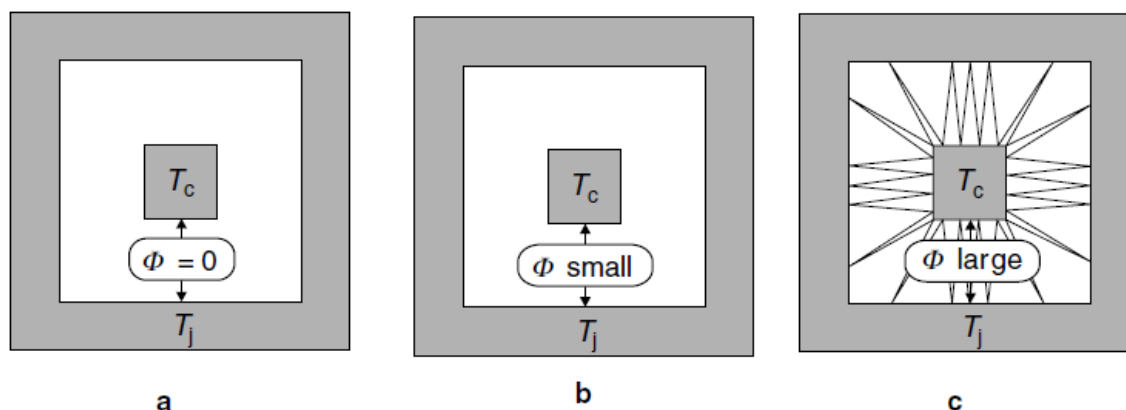


Figura 1.7 Esquema representativo de a) calorímetro adiabático, b) un calorímetro isoperibólico, y c) un calorímetro de flujo de calor

En un calorímetro adiabático, consta esencialmente de un recinto rodeado por una pared adiabática, en cuyo interior se encuentra el vaso calorimétrico que es donde se realiza la reacción. En un calorímetro de este tipo no se transfiere calor entre el cuerpo del calorímetro y la chaqueta, es decir, la tasa de flujo de calor es,



$\Phi = dQ/dt = 0$ donde Q representa el calor intercambiado y t es el tiempo. No se puede construir un calorímetro totalmente adiabático, el término adiabático así se refiere a que la temperatura de la chaqueta (T_j) es aproximadamente igual a la temperatura del calorímetro (T_c).

En un calorímetro isoperibólico, (palabra griega que significa "entorno constante") [20] el recipiente donde se efectúa la reacción está rodeado por una chaqueta de temperatura constante, generalmente cerca de 298,15 K. [27] Durante un experimento, la diferencia entre T_c y T_j se mantiene tan pequeña como sea posible ($T_j \approx T_c$) para reducir al mínimo la transferencia de calor entre el calorímetro y la chaqueta.

En un calorímetro de conducción de calor, el calor se intercambia completamente por conducción entre el calorímetro y la chaqueta. La chaqueta tiene una capacidad calorífica alta en comparación con la del calorímetro y actúa como un disipador de calor, es decir, T_j no se ve afectada por la cantidad total de energía térmica que se transfiere. En general, $T_c = T_j$ en el estado inicial y el final del experimento calorimétrico. [19]

1.4.2 Equivalente calorimétrico.

El equivalente calorimétrico ϵ_{calor} , se determina por el proceso de calibración del calorímetro. Existen dos formas de calibración, una es la calibración eléctrica en la cual se aplica una corriente eléctrica a una resistencia en el interior del calorímetro, causando una intensidad de corriente. La otra calibración se hace mediante la combustión de un material estándar como referencia.

La sustancia generalmente utilizada como material estándar para determinar el equivalente calorimétrico es el ácido benzoico, suministrado por el National Institute of Standards and Technology (NIST) la cual es una compañía que provee materiales estándares para calorimetría con certificado de pureza y da valores de propiedades termodinámicas específicas y debe reunir ciertas características que son:



1. Que se encuentre en estado puro.
2. Ser estable.
3. Que quemé fácil y completamente.
4. Que no sea volátil a temperatura ambiente
5. Que no absorba la humedad de la atmósfera

El valor de la energía de la combustión del ácido benzoico es válido bajo las siguientes condiciones de certificación (especificadas por NIST):

(1) La muestra de ácido benzoico se quemó en una bomba a volumen constante, con oxígeno puro a una presión inicial de 3.04 MPa.

(2) La masa de la muestra quemada, expresada en gramos, es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en dm^3 .

(3) La cantidad de agua dentro de la bomba, expresada en gramos, es igual a tres veces el volumen interno de la bomba en dm^3 .

(4) La reacción de combustión se hace a una temperatura de 298,15 K.

El equivalente calorimétrico, ϵ_{calor} se calcula de la siguiente manera:

$$\epsilon_o = \frac{m(\text{BA})[-\Delta_c U(\text{BA}) - \sum_i \Delta_c U_i + \Delta U_{\text{ign}} + \epsilon^i(\text{cont})(T_i - 298.15) + \epsilon^f(\text{cont})(298.15 - T_f + \Delta T_{\text{corr}})]}{\Delta T_{\text{ad}}} \quad 1.5$$

Donde $m(\text{BA})$ es la masa del ácido benzoico quemado; $\Delta_c U(\text{BA})$ es la energía de combustión de ácido benzoico a 298.15 K; $\sum_i \Delta_c U_i$ es la energía asociada con la combustión del algodón, auxiliar a 298.15 K; ΔU_{ign} es la energía experimental de ignición; $\epsilon^f(\text{cont})$ y $\epsilon^i(\text{cont})$ son los equivalentes del contenido de la bomba en los estados inicial y final del proceso de combustión; T_i y T_f son las temperaturas inicial y final del experimento de combustión; ΔT_{corr} es la corrección de temperatura por la no adiabaticidad del sistema e incluye la fuga térmica, la energía debido a la agitación y el autocalentamiento del termistor; por último ΔT_{ad} es el incremento de temperatura: $(\Delta T_{\text{ad}} = T_f - T_i - \Delta T_{\text{corr}})$



Si las condiciones de certificación (especificada por NIST) para el ácido benzoico difieren en pequeñas cantidades de las condiciones estándar especificados por los puntos (1), (2), (3) y (4) en la calibración del calorímetro para el valor de la energía de combustión del ácido benzoico, se hace una corrección para este valor, por medio de un factor de corrección propuesto por Jessup [29] (ecuación 1.6).

$$\Delta_c U_{BA} = f \Delta_c U_{BA, cert}$$

Donde

$$f = 1 + 10^{-6} \left[197.38465 \left(p - 3.04 \right) + 42 \left(\frac{m(BA)}{V} - 3 \right) + 30 \left(\frac{m(H_2O)}{V} - 3 \right) - 45 \left(p_R - 298.15 \right) \right] \quad 1.6$$

Donde

f : factor de corrección.

p : presión inicial del oxígeno en atmósferas.

$m(BA)$: masa en gramos del ácido benzoico

$m(H_2O)$: masa en gramos del agua introducida en la bomba.

V : Volumen interno de la bomba en dm^3 .

1.4.3 Termograma de combustión.

De los experimento de combustión en un calorímetro isoperibólico se obtiene un termograma de temperatura vs tiempo, como el que se muestra en la figura 1.8.

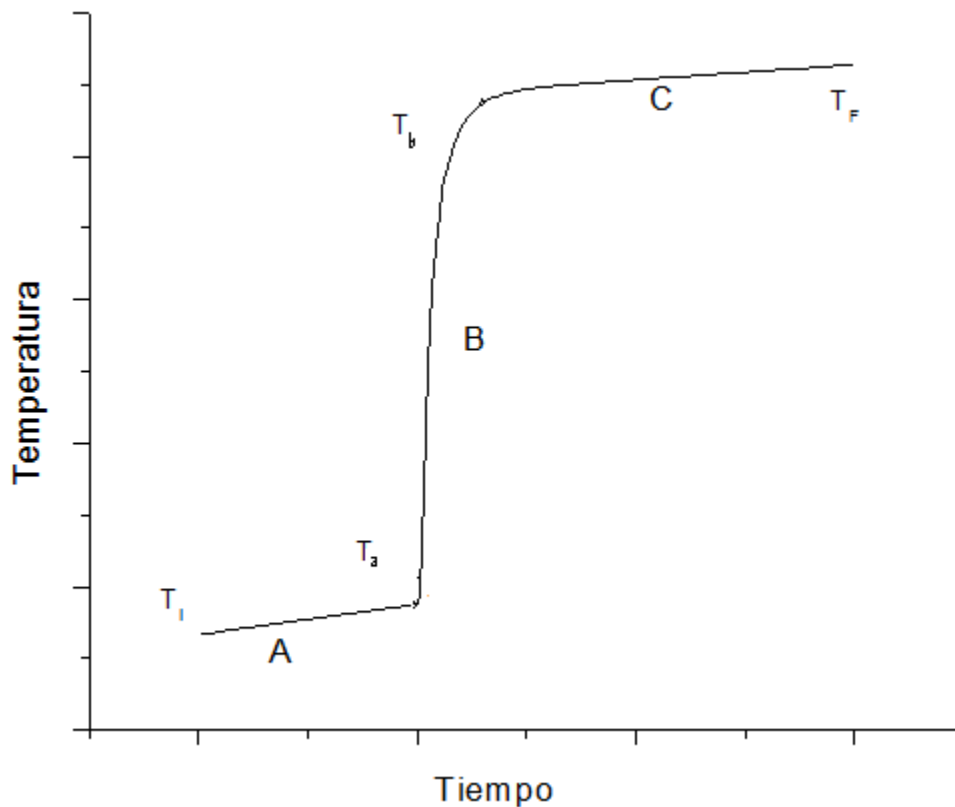


Figura 1.8 Termograma característico de una reacción de combustión

Donde:

T_i = Temperatura inicial del experimento.

T_f = Temperatura final del experimento.

T_a = Temperatura al inicio de la reacción de combustión.

T_b = Temperatura al final de la reacción de combustión.

Esta curva se divide en tres partes que corresponden a las etapas del experimento.

Período inicial (entre T_i y T_a) y **Período final** (entre T_b y T_f), la temperatura aumenta lentamente y de manera uniforme debido a transferencia de temperatura del calorímetro y los alrededores, también este aumento es producido debido a la agitación y el autocalentamiento del termistor.

Período principal (entre T_a y T_b), el aumento de temperatura se debe a la reacción de combustión producida en la bomba calorimétrica, por la adición de energía suministrada por la ignición.



Para determinar el cambio de temperatura debido solamente a la combustión, es necesario eliminar variaciones de temperatura debido a otros procesos, como los ya indicados del intercambio de calor con la chaqueta (fuga térmica) el autocalentamiento del termistor y la agitación. Por lo tanto se calcula:

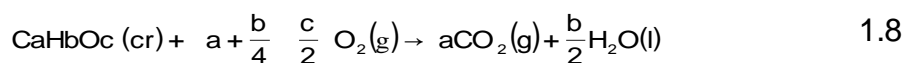
$$\Delta T_{ad} = T_b - T_a - \Delta T_{corr} \quad 1.7$$

Donde T_a y T_b son las temperaturas al inicio y al final del experimento de combustión, respectivamente y ΔT_{corr} es la corrección de temperatura.

ΔT_{corr} es determinado mediante un programa MS-DOS. El algoritmo de este programa está basado en la ley de enfriamiento de Newton y consiste en la aplicación de un método numérico a los datos obtenidos del termograma (Método Regnault-Pfaundler). [30]

1.4.4 Energía de combustión estándar.

La reacción de combustión, se define como la reacción entre un elemento o compuesto y el oxígeno, para formar ciertos productos especificados de combustión. Para compuestos orgánicos formados sólo por carbono, hidrógeno y oxígeno, los productos son dióxido de carbono y agua en una reacción idealizada (figura 1.8). [31] A volumen constante el calor de combustión de un compuesto es igual a la variación de energía que se produce cuando un mol del compuesto reacciona con oxígeno en una ecuación química balanceada, verificándose el proceso en condiciones estándar y a una temperatura determinada (298.15 K). Los datos siempre se basan en que un mol de sustancia se quema con oxígeno, a una presión de 101.325 kPa normalmente a una temperatura de 298.15 K. [32]



El objetivo principal de un experimento calorimétrico de combustión, es obtener el cambio de energía interna $\Delta_c U^\circ$, asociado con la reacción bajo estudio, con todos los reactivos y los productos en sus estados estándar ($P_i = P_f = 0,1 \text{ MPa}$) y en condiciones isotérmicas a una temperatura de 298,15 K. Una vez que $\Delta_c U^\circ$



(298.15 K) se conoce, es posible derivar la entalpía estándar de combustión, $\Delta_c H^\circ$ (298.15 K), y posteriormente calcular la entalpía estándar de formación del compuesto $\Delta_f H^\circ$ (298.15K) de interés, a partir de las entalpías estándar conocidos de formación de los productos y de los reactivos. [28]

Cuando la combustión se lleva a cabo, la energía liberada puede diferir significativamente de la esperada para la reacción de combustión en condiciones estándar. Este problema se estudió por Washburn [33] que analiza las correcciones que deben aplicarse a los datos calorimétricos con el fin de obtener los valores de la variación de la energía estándar interna. Los primeros cálculos de Washburn se hicieron para los compuestos que sólo contienen carbono, oxígeno e hidrógeno, $C_a H_b O_c$, sin embargo, más tarde estas correcciones se aplicaron por Prosen [34] a compuestos de la fórmula general $C_a H_b O_c N_d$, y por Hubbard et al para compuestos con azufre. [35]

El cálculo de $\Delta_c U^\circ$ (298.15K) a partir de los datos experimentales implica los siguientes pasos:

(1) La determinación de T_{ad}

(2) El cálculo de la variación de energía interna asociada con el proceso de bomba bajo condiciones isotérmicas en 298,15 K (ΔU_{IBP} , la ecuación 1.9).

$$\Delta U_{IBP} = U(\text{productos}, 298.15K, P_f) - U(\text{Reactivos}, 298.15K, P_i)$$

(3) Reducción de la ΔU_{IBP} al estado estándar, también conocido como las correcciones Washburn.

(4) La resta de las contribuciones de energía suministradas por el algodón, el auxiliar, la ignición incluido en el proceso de bomba desde el estado estándar ($\Delta_c U^\circ$).

El punto número 1 se vio en el apartado anterior, en este apartado nos adentraremos desde el punto 2 que es el de nuestro interés.

El cálculo de la energía estándar, se hace uso de rutas teóricas que la relacionen con la experimental, tal como se muestra en la figura 1.9, y que se describe a continuación:

Debido a la combustión se lleva a cabo en una bomba calorimétrica a volumen constante, el calor liberado debido a la combustión será igual a la energía de combustión.

Cabe señalar que si el proceso se lleva a cabo bajo condiciones adiabáticas, la energía interna del estado final T_f es igual a la energía interna de estado inicial T_i , entonces su diferencia es cero ($\Delta U_{exp} = 0$).

Como se observa en el diagrama, ΔU_{IBP} corresponde a la energía del proceso isotérmico de la bomba, es decir a 298.15 K. El cual toma en cuenta al proceso de enfriamiento de reactivos de 298.15 K a T_i , ΔU_1 (línea azul) y el proceso de calentamiento de productos a T_f a 298.15 K, ΔU_2 (línea roja).



Figura 1.9 Esquema general del cálculo de ΔU_{IBP} a 298,15 K a partir de la variación de energía interna de la bomba de proceso real ΔU_{exp} .

Posteriormente se calcula ΔU_{IBP} , que es proceso isotérmico de la bomba. Así la ecuación para determinar ΔU_{IBP} está dada por:

$$\Delta U_{IBP} = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{corr}) + \epsilon^i_{cont}(T_i - 298.15\text{K}) + \epsilon^f_{cont}(298.15\text{K} - T_f + \Delta T_{corr}) + \Delta U_{ign} \quad 1.9$$



Donde ϵ_{calor} es el equivalente calorimétrico, $\epsilon^{\text{i cont}}$ y $\epsilon^{\text{f cont}}$ es el equivalente del contenido de la bomba en el estado inicial y final del proceso de combustión respectivamente; T_i y T_f son las temperaturas inicial y final del experimento de combustión, respectivamente; ΔT_{CORR} son las correcciones al incremento de temperatura y por último ΔU_{ign} es la energía de ignición que se adiciona en el proceso.

La ΔU_{IBP} incluye tanto la energía de combustión del compuesto, como la del algodón y la de todos los auxiliares que se utilice, es decir:

$$\Delta U_{\text{IBP}} = m^{\text{i}} \Delta_c U^{\circ}_{298} + m_{\text{alg}} \Delta_c U_{\text{alg}} + \left(\sum m_i \Delta_c U_i \right)_{\text{aux}} \quad 1.10$$

Para calcular la energía de combustión estándar de compuesto de interés, es necesario trazar la ruta que nos lleve a condiciones estándar, esta ruta se representa en la figura 1.10 la ecuación a seguir es:

$$\Delta_c U^{\circ}_{298} = \Delta U_{\text{IBP}} + \Delta U_1 + \Delta U_2 = \Delta U_{\text{IBP}} + \Delta U_{\text{W}} \quad 1.11$$

Donde $\Delta_c U^{\circ}_{298}$ es la energía de combustión en condiciones estándar y ΔU_{W} representa la suma de las correcciones en los estados inicial y final de la bomba. Al conjunto de correcciones que se realiza a los resultados experimentales se les conoce como “Correcciones de Washburn”

Combinando las dos ecuaciones 1.9, 1.10 y 1.11, se tiene la siguiente ecuación.

$$m^{\text{i}} \Delta_c U^{\circ}_{298} = \epsilon_{\text{calor}} \left[C_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}} \right] + \epsilon^{\text{i cont}} \left[C_i - 298.15\text{K} \right] + \epsilon^{\text{f cont}} \left[298.15\text{K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}} \right] + \Delta U_{\text{ign}} + m_{\text{alg}} \Delta_c U_{\text{alg}} + \left(\sum m_i \Delta_c U_i \right)_{\text{aux}} \quad 1.12$$

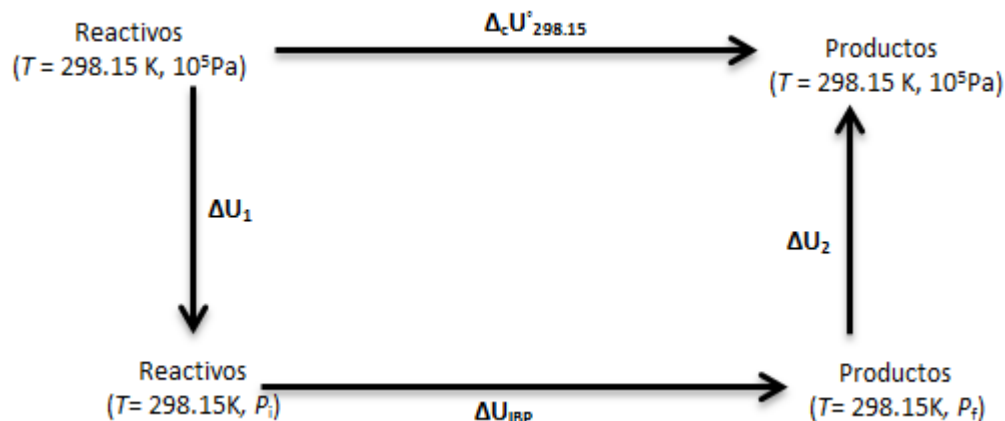


Figura 1.10 Esquema de estados estándar

Despejando $\Delta_c U^o_{298}$

$$\Delta_c U^o_{298} = \frac{\epsilon_{\text{calor}} \left(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}} \right) + \epsilon_{\text{cont}}^i \left(T_i - 298.15 \text{K} \right) + \epsilon_{\text{cont}}^f \left(298.15 \text{K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}} \right) + \Delta U_{\text{ign}} + m_{\text{alg}} \Delta_c U_{\text{alg}} + \left(\sum m_i \Delta_c U_i \right)_{\text{aux}}}{m^i} \quad 1.13$$

Y reduciendo términos, tenemos:

$$\Delta_c U^o_{298} = \frac{\Delta U_{\text{IBP}} + m_{\text{alg}} \Delta_c U_{\text{alg}} + \left(\sum m_i \Delta_c U_i \right)_{\text{aux}}}{m^i} \quad 1.14$$

1.4.5 Entalpías estándar de formación.

La termoquímica está interesada en el conocimiento de las entalpías de formación de compuestos a partir de sus elementos, ya que es importante en la evaluación la relación entre la estructura molecular y la energía. [27] Esta propiedad termodinámica se define como el cambio de entalpía que se produce por la formación de un compuesto a partir de sus elementos componentes en sus estados estándar, a una temperatura determinada de referencia, por lo general 298,15 K, y una presión de referencia (101,325 kPa = 1 atmósfera), [28] se

representa por $\Delta_f H^\circ$, donde f indica “de formación” y el índice $^\circ$ se usa para todas las magnitudes medidas en condiciones estándar.

Los valores de entalpías de formación proporcionan una medida de la estabilidad termoquímica relativa de las moléculas, íntimamente relacionadas con sus estructuras. La comparación de las entalpías de formación de compuestos isoméricos es particularmente útil porque muestra sus estabildades relativas y proporciona evidencia en las interacciones que son responsables de la entalpía de formación de cada isómero. [28]

1.5 Espectroscopía.

Un espectro es una representación de lo que la radiación electromagnética es absorbida o emitida por una muestra. [36] La espectroscopía de absorción es la medida de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz. [37] El espectro electromagnético (figura 1.11) es el intervalo de todas las frecuencias posibles y las posiciones exactas de las líneas divisorias entre las diferentes regiones son arbitrarias.

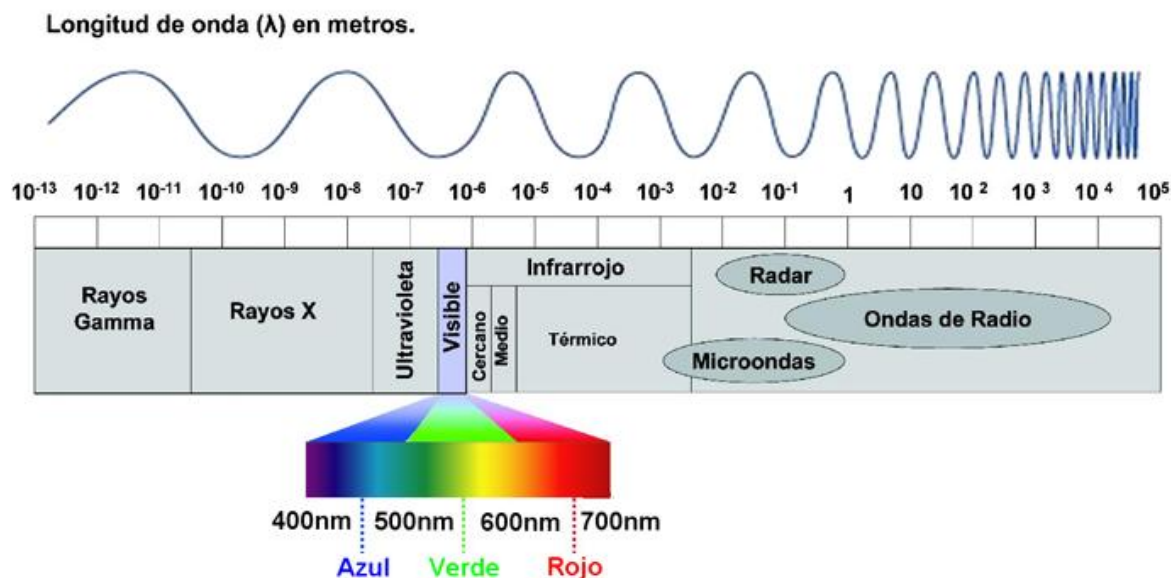


Figura 1.11 Espectro electromagnético



1.5.1 Espectroscopía infrarroja.

Una de las grandes ventajas de la espectroscopía infrarroja es que prácticamente cualquier muestra en cualquier estado (líquidos, sólidos y gases) puede ser estudiada.

La espectroscopía infrarroja es una técnica basada en el estudio de las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro infrarrojo se obtiene al pasar la radiación infrarroja a través de una muestra y determinar qué fracción de la radiación incidente es absorbida en una energía particular. La energía a la que aparece un pico en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de la vibración de una parte de una molécula de la muestra. El procedimiento de muestreo depende en gran medida del tipo de muestra a ser examinada, por ejemplo, si es un sólido, líquido o gas. [38]

La interpretación total del espectro infrarrojo es compleja, ya que contiene docenas de bandas de absorción, esta complejidad es valiosa porque un espectro infrarrojo es una huella digital única de un compuesto específico, la región compleja del espectro infrarrojo se llama región dactilar o dactiloscópica (1500 cm^{-1} a unos 400 cm^{-1}). Por fortuna, no se necesita interpretar un espectro infrarrojo completo para obtener información sobre la estructura molecular de un compuesto. La mayor parte de los grupos funcionales tienen bandas características de frecuencias infrarrojas que no cambia de un compuesto a otro. En la Tabla 1.1 se muestra las frecuencias infrarrojas de algunos grupos funcionales. [39]

Tabla 1.1. Tabla de frecuencias fundamentales en espectroscopía infrarroja para grupos funcionales.

Grupo funcional	Posición de la banda cm^{-1}	Intensidad de absorción
Alcanos, grupos alquilo		
C—H	2850-2960	Media fuerte
Alquenos		
=C—H	3020-3100	Media



C=C	1640-1680	
Alquinos		
$\equiv\text{C-H}$	3300	Fuerte
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2100-2260	Media
Alcoholes		
O-H	3400-3650	Fuerte amplia
C-O	1050-1150	Fuerte
Aminas		
N-H	3300-3500	Media
C-N	1030-1230	Media

1.5.2 Resonancia magnética nuclear.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una herramienta poderosa para la caracterización de la estructura del polímero, al igual que en la espectroscopía de IR, en la RMN se puede utilizar una pequeña cantidad de muestra y, además, la muestra no es destruida. El espectro de RMN proporciona una gran cantidad de información sobre la estructura del compuesto. La RMN se utiliza para estudiar una amplia variedad de núcleos, como ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P . Al principio, la RMN se utilizaba para estudiar los protones (núcleos de los átomos de hidrógeno), por lo que los espectrómetros más comunes eran los de resonancia magnética de protón ^1H -RMN. [36]

Este tipo de espectroscopía supone un cambio energético de los núcleos atómicos y de que es necesario un campo magnético para que estas variaciones de energía puedan observarse. Para que un núcleo sea magnéticamente activo y capaz de dar lugar a una señal, hay que tener un momento de spin impar los cuales presentan propiedades magnéticas. [40] En la Tabla 1.2 se muestra los números

cuánticos del spin paridad o imparidad tanto de protones como de neutrones, además de algunos ejemplos de núcleos para cada número de spin.

Tabla 1.2 Número cuántico del Spin

Número de protones	Número de neutrones	Número cuántico del Spin	Ejemplos
Par	Par	0	C^{12} , O^{16} , Si^{28} , S^{32}
Impar	Par	$\frac{1}{2}$	H^1 , N^{15} , F^{19} , P^{31}
Par	Impar	$\frac{1}{2}$	C^{13}
Impar	Impar	1	H^2 , N^{14}
Impar	Par	$\frac{3}{2}$	B^{11} , Br^{79}
Par	Impar	$\frac{5}{2}$	I^{127}

La frecuencia exacta necesaria para que haya resonancia depende tanto de la intensidad del campo magnético externo como de la identidad de los núcleos. Si se aplica un campo magnético muy intenso, la diferencia de energía entre los dos estados de spin es mayor y se requiere radiación de mayor frecuencia (mayor energía) para cambiar el estado de spin, sin embargo, si se aplica un campo más débil, se precisa menos energía para la transición entre los estados de spin nuclear. Esto es representado en la Figura 1.12.

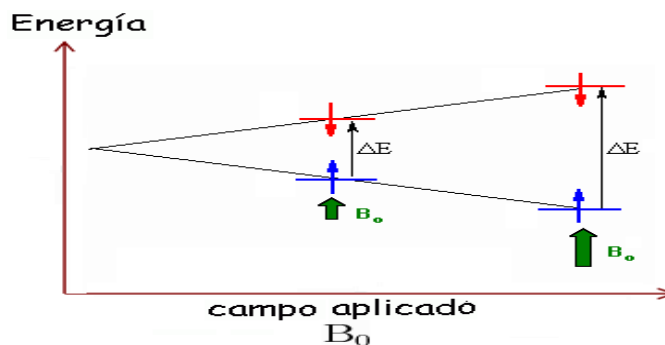


Figura 1.12 La diferencia de energía ΔE entre los estados de spin depende la fuerza del campo magnético aplicado.



Capítulo II

Desarrollo Experimental

En el presente capítulo se describe detalladamente la metodología utilizada para las determinaciones que se reportan.

En primer lugar describe cómo se realiza la síntesis y purificación del polímero (PAM), se continúa con la caracterización utilizando dos técnicas (RMN e IR), después con la determinación de la densidad del polímero y finalmente se detalla el proceso para el análisis termoquímico del polímero.

2.1 Síntesis de la poliacrilamida (PAM).

La polimerización se llevó a cabo vía radicales libres en una solución de acetonitrilo anhidro a reflujo. En un reactor equipado con agitación mecánica, se introdujo la solución de acrilamida/acetonitrilo de 30 g y 1234 cm³ respectivamente. Sobresaturamos el ambiente de N₂, para llevar el sistema a atmósfera inerte y se realiza durante 30 minutos para eliminar el oxígeno que pudiera estar presente e inhibir la polimerización, se prosiguió a calentar a una temperatura de 82 °C utilizando un baño de recirculación. La síntesis se efectuó en el Laboratorio 3 de Cuerpos Académicos, de la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP, bajo la asesoría de la Dra. Valeria González Coronel.

Cuando la solución de acrilamida alcanzó la temperatura deseada, se añadió el 0.56058 g del iniciador azoico ACVA (ácido -4,4'-azobis (4-ciano-pentanoico)). El reactor utilizado se muestra en la Figura 2.1. El tiempo de reacción de polimerización fue de 60 minutos, después de ese tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente; el polímero se recuperó por filtración. [41, 42]

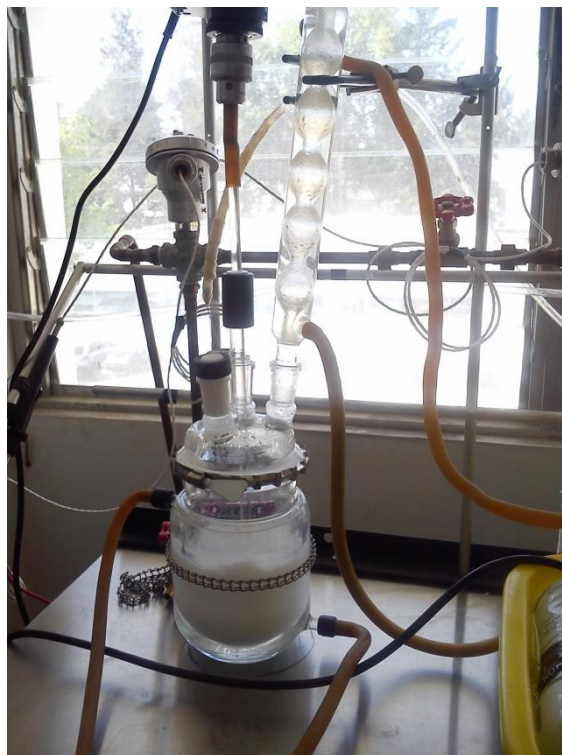


Figura 2.1 Sistema de la síntesis del polímero

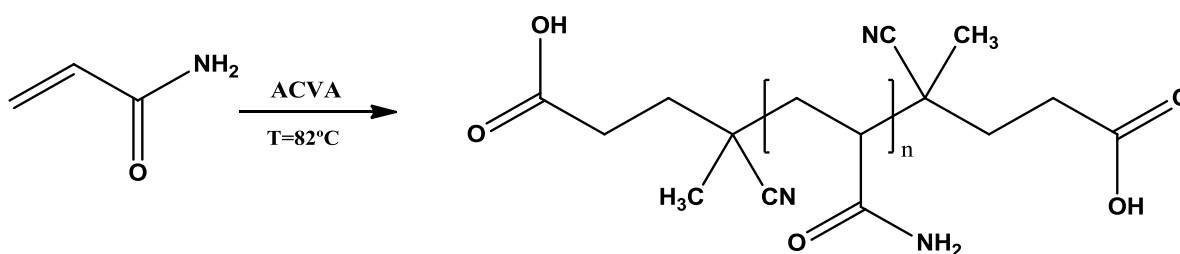


Figura 2.2 Reacción y estructura del PAM

2.2 Purificación.

Terminada la filtración el polímero se lavó con metanol tres veces. Cada lavado consistió en adicionar suficiente metanol y agitar por 30 minutos aproximadamente, para posteriormente filtrar con un embudo sinterizado (Ver figura 2.3). Por último, se secó el polímero en una estufa a 80 °C a vacío durante 2 días. [41]



Figura 2.3 Sistema para filtrar el polímero

2.3 Resonancia Magnética Nuclear

Para la adquisición de los espectros de RMN, la muestra se introdujo en un tubo de vidrio especial de unos 10 cm de altura y 3 mm de diámetro. La cantidad de muestra necesaria para realizar una determinación por RMN fue de 5 mg. La muestra sólida se disolvió en agua deuterada (D_2O). El equipo que se utilizó fue espectrómetro de RMN Varian Mercury 400 MHz.



Figura 2.4 Espectrómetro de RMN Varian Mercury 400 MHz

2.4 Infrarrojo

Para el registro de los espectros de IR se utilizaron 10 mg de muestra seca (4 horas de secado) y se aplicó el siguiente procedimiento:

Primeramente, se limpia el soporte de la muestra con etanol cuidando de no salpicar en el instrumento. Una vez encendido el equipo se inicia el software "Spectrum". Se introduce el nombre de la muestra y el intervalo de análisis (los límites son $650-4000\text{ cm}^{-1}$). Se hace un corrido de "background" es decir, se efectúa un análisis de las placas limpias y sin muestra. Como la muestra es sólida, ésta se coloca sobre el plato, y posteriormente se posiciona la punta correspondiente al sistema de ATR. Se entra al menú "instrument" después al menú "Monitor", y a continuación se establece el "medidor de fuerza", entonces se oprime el botón de "Finalizar". Se pulsa el botón "Aplicar" y luego en "Inicio" para registrar el espectro. Una vez realizado el corrimiento de la muestra se entra al menú "process" y se realiza la corrección de línea base y la eliminación de ruido. Se seleccionan los picos de interés. Se guardan los datos, se apaga el software y el instrumento. Se limpia el soporte de la muestra por completo.



Figura 2.5 Espectrómetro FT-IR Perkin Emer



2.5 Determinación de la densidad

La determinación de densidades por la técnica de diferencia de volúmenes se llevó a cabo en un picnómetro de 5 cm^3 .

Como material de referencia se utilizó aceite de parafina, del cual su densidad se determinó pesando el picnómetro vacío y posteriormente pesando el picnómetro lleno de aceite de parafina. Los cálculos que se realizan para el aceite de parafina son:

$$W_{\text{ac.parafina}} = W_{\text{picn.+ac.parafina}} - W_{\text{picn.vacío}} \quad 2.1$$

Donde $W_{\text{ac.parafina}}$, $W_{\text{picn.+ac.parafina}}$ y $W_{\text{picn.vacío}}$ son los pesos del aceite de parafina, del picnómetro con el aceite de parafina y del picnómetro vacío, respectivamente.

La densidad del aceite de parafina se calcula por:

$$\rho_{\text{ac.parafina}} = \frac{W_{\text{ac.parafina}}}{V_{\text{picn.}}} = \frac{W_{\text{ac.parafina}}}{5\text{cm}^3} \quad 2.2$$

Donde $\rho_{\text{ac.parafina}}$, es la densidad del aceite de parafina y $V_{\text{picn.}}$, es el volumen del picnómetro.

La densidad del compuesto se determinó agregando aproximadamente 1 g de compuesto en el picnómetro, el cual es previamente pesado. El picnómetro con la muestra se pesa; el resto del volumen del picnómetro se llena con aceite de parafina, y se pesa nuevamente. El peso del compuesto se calcula por:

$$W_{\text{compuesto}} = W_{\text{picn.+compuesto}} - W_{\text{picn.vacío}} \quad 2.3$$

Donde $W_{\text{compuesto}}$, es el peso del compuesto, $W_{\text{picn.+compuesto}}$, es el peso del picnómetro con el compuesto.

El volumen ocupado por el compuesto es:

$$V_{\text{compuesto}} = V_{\text{picn.vacío}} - \frac{W_{\text{picn+compuesto +ac.parafina}} - W_{\text{picn.+compuesto}}}{\rho_{\text{ac.parafina}}} \quad 2.4$$

Donde $W_{\text{picn.+comp+ac.paraf}}$, es la masa del picnómetro con el compuesto y el aceite de parafina.

Entonces la densidad se determina por:

$$\rho_{\text{compuesto}} = \frac{W_{\text{compuesto}}}{V_{\text{compuesto}}} \quad 2.5$$

2.6 Estudios por calorimetría diferencial de barrido y Termogravimetría.

La determinación de la capacidad calorífica del polímero en estudio se efectuó en un Calorímetro Diferencial de Barrido modelo DSC7 2010 marca Perkín Elmer, el cual se muestra en la Figura 2.3. El DSC7 está situado en el departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV).



Figura 2.6 Calorímetro Diferencial de Barrido modelo 1020 Series DSC7 2010 marca Perkín Elmer

2.6.1 Calibración del DSC

Calibración por temperatura: Para esta calibración se utiliza Indio de alta pureza como material de referencia. La referencia se coloca en una celda de aluminio con un flujo de nitrógeno de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. El método consistió en calentar a $154 \text{ }^\circ\text{C}$, estabilizar 15 minutos y posteriormente efectuar un calentamiento de $154 \text{ }^\circ\text{C}$ a



168 °C a una velocidad de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ La temperatura de fusión obtenida fue de 429.74 K, el valor de la temperatura de fusión recomendado para el Indio es 429.75 K. [43]

Calibración por flujo de calor: Esta calibración se hizo como referencia a la capacidad calorífica de un compuesto estándar, para el cual se utilizó zafiro sintético. Se efectuó una corrida con las siguientes etapas: una isoterma de 1 minuto, una rampa de calentamiento de 15 °C a 70 °C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}\text{min}^{-1}$ y finalmente un isoterma de 1 minuto.

2.6.2 Determinación de capacidades caloríficas

La capacidad calorífica del polímero en estudio se determinó por el método absoluto de los dos pasos, utilizando un equipo DSC7.

El procedimiento se describe brevemente:

Se enciende el recirculador (RMG Lauda modelo Brinkmann), al menos un hora aproximadamente antes de realizar las determinaciones.

Se cargan los parámetros en el software para determinar las capacidades caloríficas, el método utilizado para el polímero (PAM), estas fueron:

- Periodo isotérmico durante un 1 min a 15 °C
- Calentamiento de 15 °C a 120°C a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}\text{min}^{-1}$

Para determinar el factor de calibración $K_{\phi}(T)$, se debe correr una línea base colocando en el portaceldas de muestra y de referencia dos celdas de aluminio vacías, con el método de calentamiento descrito anteriormente.

A continuación se coloca una celda con aproximadamente 10 mg de zafiro sintético y se aplica el mismo método de calentamiento que el utilizado en la obtención de la línea base con las dos líneas obtenidas se calcula la capacidad calorífica a 298.15 K, el valor obtenido se relaciona con el valor de capacidad calorífica recomendado por medio de la ecuación 2.6:



$$K_{\phi} = \frac{C_p(\text{recomendado}, T)}{C_p(\text{medido}, T)} \quad 2.6$$

El valor de la capacidad calorífica recomendado para el zafiro a 298.15 K es 79.01 J g⁻¹. [43]

Una vez cargada la constante de calibración en el software del equipo, se coloca en la celda de muestra de 6 a 8 mg de compuesto, esta celda se cierra herméticamente y se coloca en la portaceldas de muestra, enseguida se aplica el mismo método de calentamiento que fue empleado para la obtención de la línea base.

2.6.3 Termogravimetría

2.6.3.1 Equipo

El estudio se llevó a cabo en un equipo TG de marca TA Instruments modelo SDT Q600 (Figura 2.4), el cual está ubicado en el departamento de Química del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.

Está compuesto por una termobalanza de diseño de doble viga con una capacidad máxima de 200 mg de muestra y una sensibilidad de 0.1 µg; un horno que puede trabajar en el intervalo desde temperatura ambiente hasta 1773 K con una precisión en control de temperatura de al menos ± 1 K; un controlador automático de flujo de gas de arrastre, el cual se puede fijar desde 1 cm³ min⁻¹ hasta 400 cm³ min⁻¹; cuenta con dos crisoles de platino, con un diámetro de 5.25 mm cada uno.

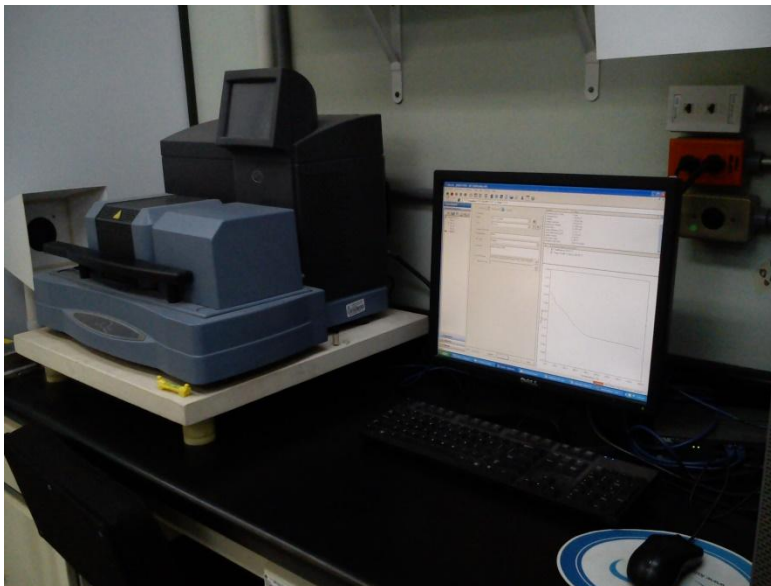


Figura 2.7. Equipo TGA

2.6.3.2 Calibración

La calibración del equipo se efectuó con respecto a la masa, la línea base y la temperatura.

La calibración con respecto a la masa se realizó con dos pesas de acero inoxidable una de 315.1620 mg que corresponde a la muestra y la otra de 309.0780 mg, que corresponde a la referencia. La calibración en línea base se llevó a cabo sin pesas ni crisoles. Finalmente la calibración en temperatura se realizó con un compuesto de referencia, el cual fue el Indio con una masa de 9.2031 mg. El método utilizado para esta calibración fue con una rampa de 105-205 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y con un flujo de nitrógeno de 100 cm³ min⁻¹.

2.6.3.3 Descripción de la determinación de temperatura de transición vítrea

Se inicia por encender el sistema de cómputo, el cual cuenta con un Software de TA Universal Análisis 2000 del equipo de TG/DSC, con el cual se registra las temperaturas y pérdidas de masa, además se abre el tanque de nitrógeno regulando el flujo. Posteriormente es necesario limpiar los crisoles de platino a la



flama de un mechero Bunsen. Ambos crisoles son colocados en las vigas correspondientes a la muestra y la referencia. Se tara la termobalanza y se colocan aproximadamente 10 mg de compuesto. Se cierra el horno y se procede a ingresar el método de trabajo. Este consistió en un calentamiento de 30 °C a 200 °C a una velocidad de 10 °C por minuto y finalmente un periodo isotérmico a 200 °C, por un minuto. Se aplicó este método en tres corridas con el objeto de eliminar la historia térmica del polímero. Posteriormente se efectuó un calentamiento de 30 °C a 900 °C a una velocidad de 10 °C/ min. La T_g se determinó de la señal de DSC de esta última corrida.

La determinación de T_g se realizó también en un Calorímetro Diferencial de Barrido, DSC 1 marca Mettler Toledo (ubicado en la Facultad de Ingeniería Química), para ello se efectuaron tres corridas, dos para eliminar el historial térmico y la tercera para determinar la T_g . El método consistió en un calentamiento de 30 °C a 400 °C a una velocidad de 10 °C/ min.

2.7 Calorimetría de combustión

2.7.1 Descripción y funcionamiento del calorímetro isoperibólico de bomba estática

El calorímetro de combustión utilizado es de tipo isoperibólico (fue re-diseñado y calibrado en el laboratorio de termoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP) [44] con una bomba estática modelo 1108 marca Parr Instrument y su volumen interno es de 0.3456 L. La bomba se coloca en una cubeta de acero que contienen 2 kg de agua destilada. La cubeta, con la bomba y el agua, se encuentran rodeadas por una chaqueta que contiene agua termostatazada a 298.15 K, y en recirculación, a través de un recirculador Lauda modelo RK20. Las muestras son quemadas en un crisol de platino utilizando hilo de algodón y alambre de platino que se encuentra anudado. Una vez que se cierre el calorímetro se conecta a un mecanismo de agitación con el fin de mantener constante la temperatura dentro del sistema. El inicio de la combustión se da por



una unidad de ignición marca Parr modelo 2901 de 115 V, y proporciona una energía estimada de 4.184 J al sistema.

El cambio de temperatura durante las combustiones es seguida con un termistor Hart Scientific modelo 5610, el cual está conectado a un multímetro digital HP modelo 34420 A, con una sensibilidad de 10^{-6} k Ω , y éste a su vez a una computadora personal que registra las variaciones de la resistencia. Por medio de una ecuación de ajuste se convierte los valores de Ω a valores de temperatura, mediante una ecuación de ajuste obtenida por un proceso de calibración y certificación.

Los valores de resistencia se convirtieron a valores de temperatura mediante la siguiente ecuación:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \left[\frac{0.0011700446 + 0.000228679 * (\text{LN}(R) + 0.0000010262189 * (\text{LN}(R))^2)}{0.00000010529 * (\text{LN}(R))^3} \right]^{-1} - 273.15 \quad 2.7$$

Donde T es la temperatura y R es la resistencia medida con el termistor y registrada con el multímetro.

2.7.2 Descripción de experimentos de combustión

Se efectuaron pruebas de combustión preliminares para encontrar las condiciones experimentales que permitieran la oxidación completa del polímero.

Al realizar estas pruebas se observó que el polímero no hacía combustión completa, ya que quedaban residuos de carbono en la bomba después del experimento. Esto seguramente se debió a que el polímero es higroscópico por lo que antes de su combustión, durante el periodo de estabilización, el polímero adsorbía agua (proveniente del agua que se introduce inicialmente en la bomba). Para evitar esto entonces se optó por encerrar la pastilla de polímero en una bolsa de polietileno, el cual a su vez funcionó como auxiliar de combustión. La bolsa de polietileno que se armó fue de aproximadamente 1.1 cm de profundidad suficiente para acomodar la pastilla de aproximadamente 0.6 g del polímero.

En la Figura 2.10 se muestra la pastilla dentro de la bolsa de polietileno, la cual se selló con otro pedazo de polietileno y se selló con calor, colocando previamente otro pedazo de polietileno.



Figura 2.8 Bolsa de polietileno

Una vez establecidas las condiciones óptimas para llevar a cabo la combustión, se aplicó el siguiente procedimiento:

Se inicia encendiendo los equipos de aire acondicionado (temperatura de 295.15 K), y las dos balanzas que se utilizan.

Se calienta el crisol y el hilo de platino con un mechero de alta temperatura, hasta el rojo vivo, por un tiempo aproximadamente de 2 minutos con la finalidad de eliminar cualquier sustancia que pueda contaminar el sistema.

Se pesa el compuesto con una masa de 0.8 g a 1 g, procurando que sea lo más rápido posible ya que como se ha mencionado el compuesto es higroscópico. La determinación de la masa se realiza en una balanza marca Santorius Genius modelo ME 215S cuya sensibilidad es de ± 0.01 mg.

El compuesto se coloca en un pastillador (previamente lavado, y perfectamente seco), aplicando suficiente presión para que la pastilla quede uniforme.



Figura 2.9 Prensa para formar la pastilla.

La pastilla, se coloca dentro de la bolsa de polietileno y se sella con calor, procurando siempre no tocar con las manos el polietileno. Todo tiene que ser manipulado con pinzas y guantes. Teniendo la bolsa sellada se procede a hacer una perforación para colocar después el algodón en uno de los extremos.



Figura 2.10 Bolsa sellada con la pastilla

Se registran las masas del alambre de platino, hilo de algodón, el crisol de platino, la bolsa de polietileno y el compuesto.

Se amarra el hilo del algodón a la mitad del alambre de platino sujetándolo bien.

Se asegura el alambre de platino a los electrodos de la bomba.

El crisol la bolsita de polietileno, debidamente sellada, en cuyo interior se encuentra la pastilla, se coloca en el arillo metálico que se encuentra debajo de los electrodos de la bomba.

El hilo de algodón sujeta en el orificio hecho a la bolsa que contiene a la muestra.

Se coloca un cm^3 de agua desionizada dentro de la bomba y se cierra.

La bomba es purgada con oxígeno de alta pureza (Air liquide Co, con una fracción en masa de 0.9999). Este procedimiento se lleva a cabo por al menos 6 minutos, a continuación se llena con oxígeno a una presión 2.53 MPa.

La bomba es colocada en una cubeta calorimétrica y se agrega 2 kg de agua destilada a una temperatura aproximada de 293.15 K, el equipo completo es pesado en la balanza Santorius modelo BP12000 con una exactitud de ± 0.1 g. Es necesario encender el equipo de cómputo y conectar el multímetro (para conocer la temperatura del agua).



La cubeta es colocada dentro del calorímetro. Se cierra el sistema, se conecta los electrodos de la bomba al calorímetro, posteriormente se enciende el sistema de agitación y finalmente se coloca el termistor dentro de la cubeta.

El sistema se deja estabilizando por al menos 30 minutos, con la finalidad de alcanzar una velocidad de transferencia de calor constante entre la bomba y la chaqueta termostatazada.

Al llegar a la temperatura de 295.15 K se inicia el experimento, registrando la temperatura cada 10 segundos y provocando la ignición en la lectura 60. Se continúa con el registro de temperaturas hasta llegar a un total de 180 lecturas.

Las masas obtenidas en la balanza Santorious Genius modelo ME 215S fueron corregidas con la finalidad de obtener solo las masas de los elementos que intervienen en la combustión. Esto se lleva a cabo con el método de corrección de masa por empuje de aire. [45]

Esta corrección se basa en la siguiente ecuación:

$$m_x = \frac{m_x^c \left(1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_{\text{pesas-acero}}} \right)}{\left(1 - \frac{\rho_{\text{aire}}}{\rho_x} \right)} \quad 2.8$$

Donde m_x es la masa del compuesto corregida, m_x^c es la masa del compuesto a corregir, ρ_{aire} [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] es la densidad del aire, $\rho_{\text{pesas-acero}}$ [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] es la densidad de acero que se utiliza en este método y ρ_x es la densidad el compuesto en [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$].

La densidad del acero es de $8000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [45] y la densidad del aire es de $1.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a condiciones normales [46], por lo que la ecuación 2.8 se reduce a:

$$m_x = \frac{m_x^c \left(1 - \frac{1.2}{8000} \right)}{\left(1 - \frac{1.2}{\rho_x} \right)} \quad 2.9$$



Capítulo III

Resultados y Discusión

En este capítulo se aborda primeramente la caracterización de la poliacrilamida PAM, por resonancia magnética nuclear de protón y por infrarrojo. Se presentan los termogramas correspondientes a capacidad calorífica y temperatura de transición vítrea, obtenidos por DSC. Por último se presentan los resultados obtenidos por calorimetría de combustión y los cálculos correspondientes para obtener la energía y entalpía estándar de combustión y de formación.

3.1 Caracterización del polímero.

3.1.1 ^1H RMN de PAM.

En la figura 3.1 se muestra el espectro de ^1H RMN y la estructura química de la poliacrilamida, se puede observar que no hay monómero residual, ni disolvente residual de la reacción. En la figura 3.2 se muestra la ampliación de las señales representativas del polímero. Las señales del protón del etileno de la cadena hidrófila se puede observar (1,2 y 2,2 ppm). Los protones correspondientes al grupo terminal no se observaron, lo cual se debe a la pequeña proporción de estos grupos en comparación a los protones de las cadenas poliméricas.

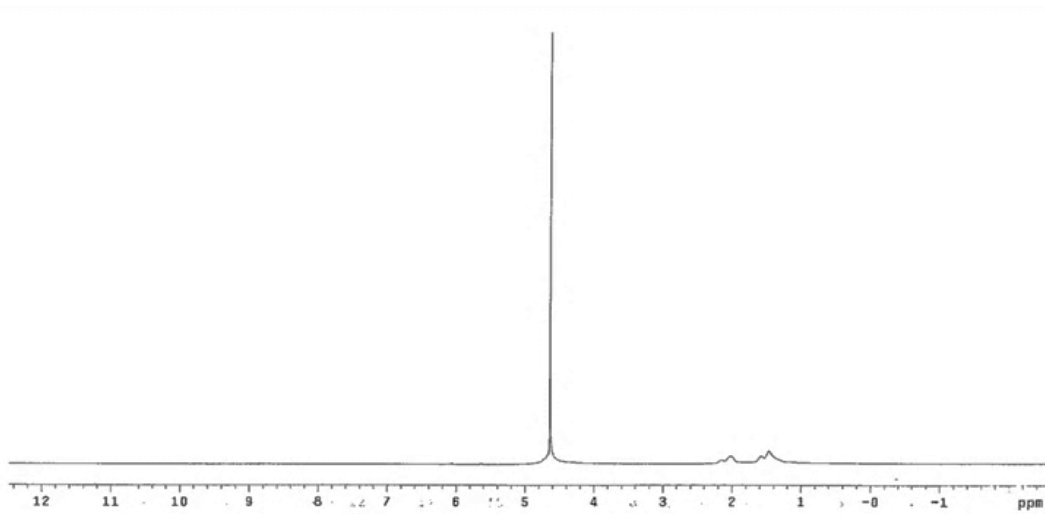


Figura 3.1. El espectro de ^1H RMN del polímero PAM en D_2O .

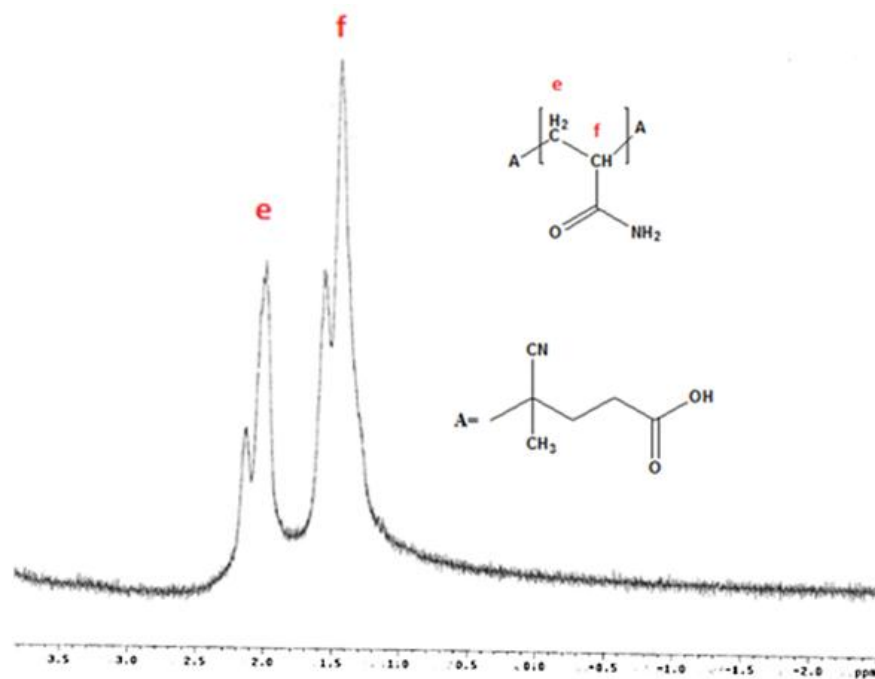


Figura 3.1. Ampliación del espectro de ^1H RMN del polímero PAM.

3.1.2 IR de PAM.

Con la finalidad de verificar las estructuras, se obtuvo el espectro IR de la poli(acrilamida) para identificar las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales presentes. Se observa en la figura 3.3 se presenta el espectro de la poli(acrilamida), el cual tiene bandas O-H desde 3492 hasta 3334 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones del enlace del ácido carboxílico. En 3198 cm^{-1}

se observa una banda característica del grupo N-H de la acrilamida. En 2298 cm^{-1} , se muestra una banda característica de las vibraciones del enlace C-H. Además se observa una banda intensa en el intervalo $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, asignada a las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo C=O del ácido carboxílico y de la acrilamida que se encuentra solapada. Seguido de una banda a 1448 cm^{-1} , correspondiente a la vibración deformación del enlace CH_2 , una banda a 1415 cm^{-1} de la deformación del enlace O-H y una banda a 1347 cm^{-1} , asignada a las vibraciones del enlace C-O. Por último, una banda a 1314 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones del enlace CH_3 . Todas estas bandas son características del monómero de acrilamida y de ácido 4,4'-azobis-(4-ciano-pentanoico) y se describen detalladamente en la tabla 3.1.

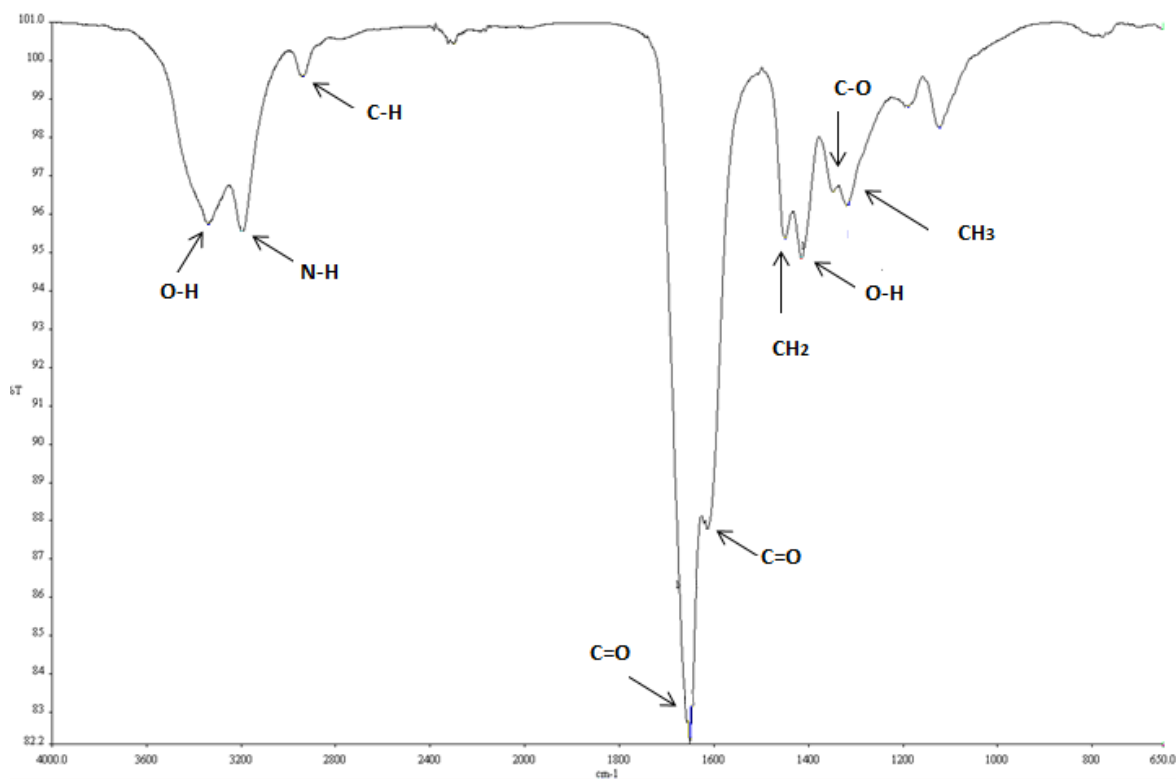


Figura 3.3 Espectro de IR del polímero PAM



Tabla 3.1. Principales bandas de absorción IR del polímero PAM.

Vibraciones	Enlaces	Frecuencia de bandas (cm ⁻¹)
Estiramiento (ácido)	O-H	3336
Estiramiento (acrilamida)	N-H	3198
Estiramiento (alifático)	C-H	2937
Estiramiento (ácido)	C=O	1649
Estiramiento (acrilamida)	C=O	1613
Deformación	CH ₂	1448
Deformación	O-H	1415
Estiramiento (ácido)	C-O	1347
Estiramiento	CH ₃	1314

3.2 Estudios por DSC.

3.2.1 Capacidad Calorífica a 298.15 K.

En la figura 3.4 se muestra un termograma característico de la determinación de capacidad calorífica.

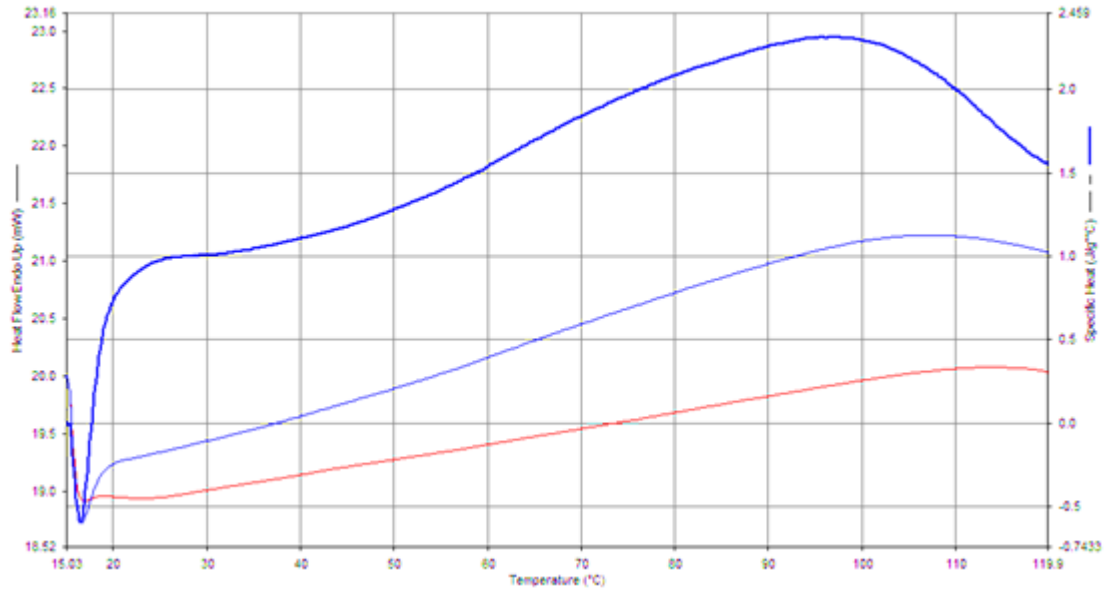


Figura 3.4. Termograma de capacidad calorífica

La línea roja representa la línea base, la línea azul tenue representa la línea del zafiro y la línea azul intenso representa la capacidad calorífica de la muestra analizada. A partir de este termograma y utilizando la ecuación 1.4, se obtuvo la capacidad calorífica a diferentes temperaturas dentro del intervalo de 298.15 K a 363.15 K. En la figura 3.5 se presenta un gráfico de la capacidad calorífica en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ como función de la temperatura y en la tabla 3.2 se presentan los valores correspondientes.

Tabla 3.2. Tabla de datos de capacidad calorífica

T/K	$C_p / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	T/K	$C_p / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	T/K	$C_p / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	T/K	$C_p / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
298.15	0.975	315.15	1.132	331.15	1.477	348.15	1.969
299.15	0.988	316.15	1.147	332.15	1.504	349.15	1.995
300.15	0.995	317.15	1.162	333.15	1.538	350.15	2.017
301.15	0.999	318.15	1.177	334.15	1.571	351.15	2.044
302.15	1.003	319.15	1.197	335.15	1.602	352.15	2.064
303.15	1.003	320.15	1.216	336.15	1.632	353.15	2.082
304.15	1.009	321.15	1.235	337.15	1.664	354.15	2.103
305.15	1.015	322.15	1.255	338.15	1.696	355.15	2.125
306.15	1.026	323.15	1.279	339.15	1.723	356.15	2.143
307.15	1.033	324.15	1.301	340.15	1.754	357.15	2.157
308.15	1.044	325.15	1.325	341.15	1.785	358.15	2.177
309.15	1.054	326.15	1.346	342.15	1.814	359.15	2.194

310.15	1.067	327.15	1.37	343.15	1.839	360.15	2.21
311.15	1.081	328.15	1.395	344.15	1.867	361.15	2.227
312.15	1.092	329.15	1.422	345.15	1.89	362.15	2.244
313.15	1.104	330.15	1.451	346.15	1.92	363.15	2.259
314.15	1.12			347.15	1.945		

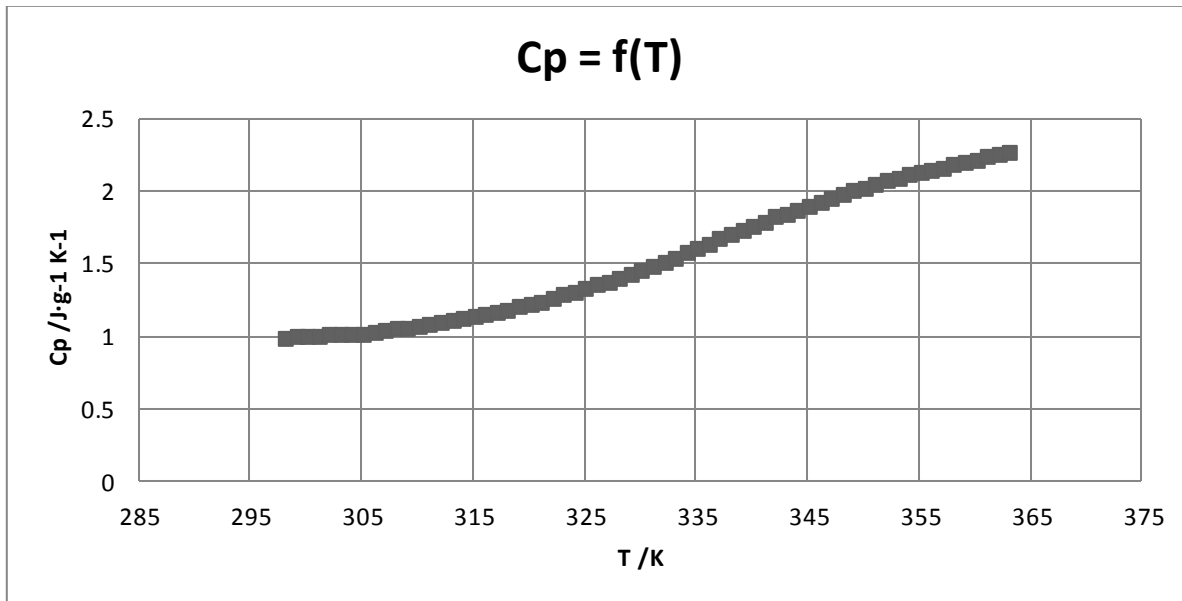


Figura 3.5. Gráfico Capacidad calorífica

Del análisis y ajuste polinomial de los valores de la capacidad calorífica en función de la temperatura se obtuvo la siguiente ecuación cúbica de $C_p = f(T)$

$$C_p = -7.0 \times 10^{-6} T^3 + 7.6 \times 10^{-3} T^2 - 2.5 T + 2.79 \times 10^2$$

En la tabla 3.3 se presentan la masa molar del PAM, obtenida por González-Coronel [47] y colaboradores, así como los resultados de capacidad calorífica y densidad a 298.15 K.

Tabla 3.3. Masa molar, Capacidad calorífica y densidad del polímero a 298.15 K

$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_p / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
190,000	0.975	1.2616

3.2.2 Temperatura de Transición Vítrea.

La determinación de la temperatura de transición vítrea, T_g , se efectuó por termogramas obtenidos por dos equipos un TG/DSC y un DSC, tal como se describe en la parte experimental de este trabajo. En la figura 3.6 se muestra un termograma característico de la temperatura de transición vítrea. De este se puede observar que la temperatura de transición vítrea es de 190.95°C , esto significa que por debajo de esta temperatura la poliacrilamida tiene un comportamiento vítreo, es decir es rígido y por arriba tiene un comportamiento elástico. De la revisión de bibliografía se encontró un trabajo, de Silva y colaboradores [48], donde reportan el DSC de una poliacrilamida que presenta una T_g a 195°C . La diferencia se puede deber a la presencia de los grupos terminales de la PAM (de este trabajo) que provocan que el comportamiento elástico se manifieste a una temperatura levemente más baja.

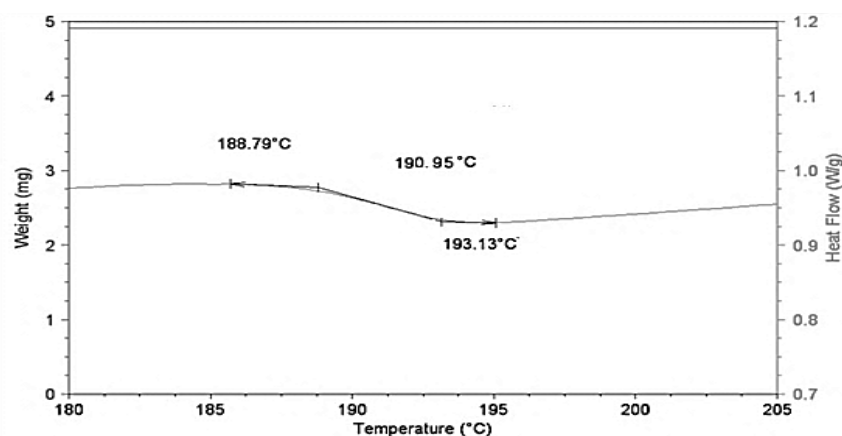


Figura 3.6. Termograma de temperatura de transición vítrea (T_g)

3.2.3 Análisis Termogravimétrico /DSC.

En la figura 3.7 se muestra un termograma TG/DSC. La línea verde representa la señal de TG, esto es la señal de pérdida de masa en función de la temperatura; la azul corresponde a la señal de DSC, flujo de energía en función de la temperatura, y la roja a la derivada de la señal de TG. De la señal de TG (verde) y su correspondiente derivada (roja). Se puede apreciar que el polímero empieza a tener una leve pérdida de masa a la temperatura de 213°C a 291°C ,

presentándose una endoterma a 291 °C (máximo en la señal roja.) Este comportamiento también es similar al observado en la poliacrilamida sintetizada por Silva *et al* [48]. En dicho trabajo, en el termograma de TG, también se aprecia la señal endotérmica con pérdida de masa, el cual lo atribuyen a una degradación del polímero, donde los N-alquilo sustituidos se descomponen con la liberación de un derivado de amoníaco y una formación de un grupo imida (figura 3.8), la presencia del amoníaco fue corroborado por cromatografía de gases. Este mismo comportamiento presenta el polímero PAM (de este mismo trabajo).

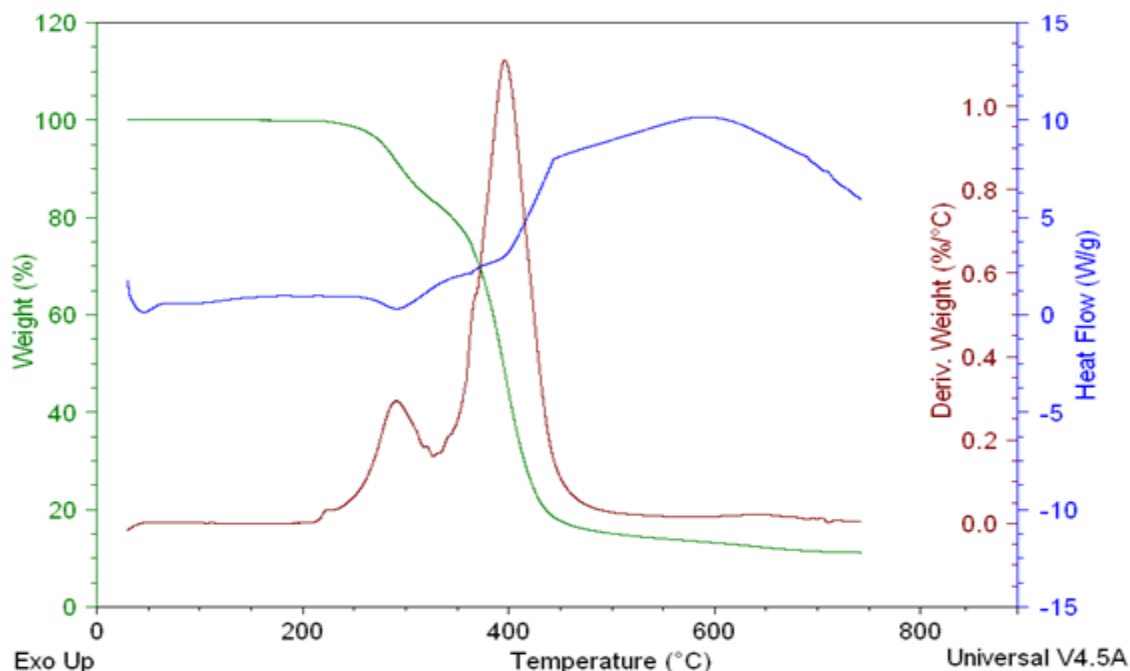


Figura 3.7 Termograma TG/ DSC del polímero

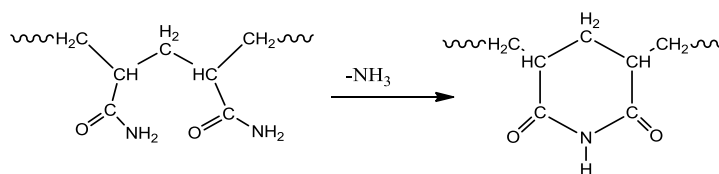


Figura 3.8. Liberación de amoníaco y formación de un grupo imida.

3.3 Energía y entalpía estándar de combustión

En un trabajo realizado anteriormente se calibro el calorímetro con ácido benzoico estándar, por medio de 6 combustiones obteniendo el valor del equivalente



calorimétrico de $(10.1510 \pm 0.0049) \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}$. En la tabla 3.4 y 3.5 se presenta los resultados obtenidos de la calibración del calorímetro y a los experimentos de combustión del polímero, respectivamente. Donde m es la masa en gramos del ácido benzoico, del polímero PAM, del polietileno, del algodón y del platino respectivamente; ΔT_c representa el aumento de temperatura corregido; ϵ_{calor} es el equivalente calorimétrico determinado por la calibración del calorímetro; ϵ_{cont} es la suma del producto de la masa por la capacidad de cada componente contenido en la bomba en el estado inicial y final, $\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ representa la energía de descomposición del ácido nítrico y ΔU_{ign} es la cantidad de energía que se agrega cuando se hace ignición.

Tabla 3.4 Resultados de los experimentos calibración

	Calibración 1	Calibración 2	Calibración 3	Calibración 4	Calibración 5	Calibración 6
m (ácido benzoico) /g	1.00216	1.00077	0.99886	1.02157	0.99991	1.00079
m (algodón) /g	0.0019	0.0017	0.0019	0.0016	0.0020	0.0019
m (platino) /g	11.5110	11.5104	11.5137	11.5109	11.5110	11.5097
ΔT_c /K	2.6088	2.6048	2.6028	2.6619	2.6043	2.5997
ΔU_{ign} /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
ΔU_{IBP} /kJ	-26.5200	-26.4800	-26.4339	-27.0284	-26.4632	-26.4841
$\Delta U_{\text{dec}}(\text{HNO}_3)$ /kJ	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0001
$(-m\Delta u^\circ)$ (algodón) /kJ	0.0317	0.0284	0.0329	0.0271	0.0344	0.0320
$(-m\Delta_{\text{cu}}^\circ)$ (ácido benzoico) /kJ	26.4883	26.4515	26.4010	27.0013	26.4288	26.4520
ϵ (cont) $(-\Delta T_c)$ /kJ	-0.0404	-0.0403	-0.0403	-0.0413	-0.0403	-0.0402
ϵ (calor) $(-\Delta T_c)$ /kJ	-26.4836	-26.4437	-26.3977	-26.9911	-26.4270	-26.4480
ϵ (calor) /kJ $\cdot\text{K}^{-1}$	10.1515	10.1518	10.1421	10.1399	10.1474	10.1733

El cálculo de ΔU_{IBP} se efectuó por la ecuación 1.9.

$$\Delta U_{\text{IBP}} = \epsilon(\text{calor})(T_i - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \epsilon_{\text{cont}}^i (T_i - 298.15\text{K}) + \epsilon_{\text{cont}}^f (298.15\text{K} - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) + \Delta U_{\text{ign}}$$



Esta variación de energía corresponde al proceso efectuado en la bomba a temperatura constante; $\Delta U_{\text{corr}} / \text{kJ}$ corresponde a las “Correcciones de Washburn”, las cuales permite obtener el valor de la energía de combustión en condiciones estándar; $\langle m \Delta_c u^\circ \rangle_{\text{auxiliar}}$ es la energía de combustión de material auxiliar utilizado que en este caso es polietileno; $\langle m \Delta_c u^\circ \rangle_{\text{algodón}}$ es la energía de combustión del algodón utilizado en el experimento. De todos estos valores, la energía de combustión se determinó mediante la ecuación 1.14.

$$\Delta_c U^\circ_{298} = \frac{\Delta U_{\text{IBP}} + m_{\text{alg}} \Delta_c U_{\text{alg}} + \left(\sum m_i \Delta_c U_i \right)_{\text{aux}} + \Delta U_{\text{corr}}}{m^i}$$

Finalmente $\langle \Delta_c u^\circ_{\text{pol}} / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle$ es la energía de combustión específica del polímero estudiado. La incertidumbre presentada corresponde a la desviación estándar de la media.


 Tabla 3.4 Resultados de los experimentos de combustión de PAM ($P^{\circ}=0.1$ MPa y $T=298.15$ K)

	Combustión 1	Combustión 2	Combustión 3	Combustión 4	Combustión 5	Combustión 6	Combustión 7
m (compuesto) /g	0.63044	0.59272	0.60427	0.59459	0.59464	0.59703	0.59802
m (polietileno) /g	0.0904	0.0949	0.0867	0.0925	0.1012	0.0967	0.0910
m (algodón) /g	0.0016	0.0017	0.0017	0.0018	0.0019	0.0019	0.0020
m (platino) /g	11.5118	11.5111	11.5110	11.5119	11.5129	11.5102	11.5088
ΔT_c /K	1.7825	1.7218	1.7082	1.7100	1.7554	1.7429	1.7157
ε (calor) ($-\Delta T_c$) /kJ	-18.0941	-17.4780	-17.3399	-17.3582	-17.8191	-17.6922	-17.4158
ε (cont) ($-\Delta T_c$) /kJ	-0.0234	-0.0224	-0.0222	-0.0222	-0.0231	-0.0228	-0.0223
ΔU_{ign} /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
ΔU_{IBP} /kJ	-18.1134	-17.4962	-17.3579	-17.3762	-17.8379	-17.7108	-17.4339
ΔU_{dec} (HNO ₃) /kJ	0.0429	0.0429	0.0421	0.0404	0.0404	0.0400	0.0364
ΔU_{corr} /kJ	0.0041	0.0039	0.0039	0.0039	0.0040	0.0040	0.0040
$(-m\Delta_c u^{\circ})$ (polietileno) /kJ	4.1894	4.4022	4.0188	4.2877	4.6944	4.4843	4.2172
$(-m\Delta_c u^{\circ})$ (algodón) /kJ	0.0274	0.0283	0.0298	0.0300	0.0319	0.0320	0.0338
$(-m\Delta_c u^{\circ})$ (compuesto) /kJ	13.8495	13.0188	13.2633	13.0142	13.0673	13.1504	13.1425
$\Delta_c u^{\circ}$ (compuesto) /kJ.g ⁻¹	-21.9680	-21.9646	-21.9493	-21.8877	-21.9751	-22.0264	-21.9767
	$\langle \Delta_c u^{\circ} \rangle = (-21.9640 \pm 0.0156) \text{ kJ g}^{-1}$						



Una vez obtenidas las energías de combustión experimentales específicas, se determina la energía molar estándar de combustión $\Delta_c U^\circ$, utilizando la masa molar de la unidad monomérica de su grupo terminal. A partir de $\Delta_c U^\circ$ es posible determinar las entalpías de combustión, $\Delta_c H^\circ$, del polímero a partir de la ecuación 3.1, en la cual se hace uso de la relación de la energía con la entalpía.

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ_m + \Delta v \cdot RT \quad 3.1$$

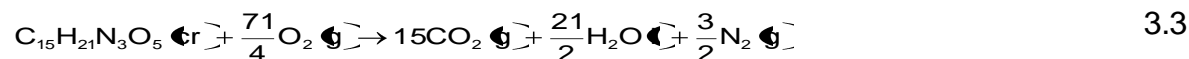
Donde R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T es la temperatura (298.15K), $\Delta v_{(g)}$ es la diferencia de los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos de las sustancias gaseosas en la reacción de combustión idealizada:

$$\Delta v = \sum_{i=1}^n v_{i\text{prod-gas}} - \sum_{j=1}^n v_{j\text{react-gas}} \quad 3.2$$

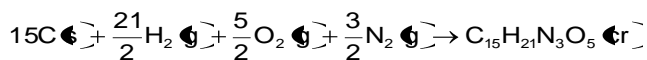
Donde v_i y v_j corresponden a los coeficientes estequiométricos de productos y reactivos, respectivamente.

A partir de la entalpía molar estándar de combustión se obtiene la entalpía molar estándar de formación del polímero. Para este cálculo se consideró que la unidad monomérica del polímero junto con el grupo terminal:

Cálculo:



Se suman las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6 para después restar 3.3, con lo que se obtiene la reacción de formación de PAM.



Por lo tanto:

$$\Delta_f H^\circ \text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5 = 15\Delta_f H^\circ \text{C} + \frac{21}{2}\Delta_f H^\circ \text{H}_2 + \frac{5}{2}\Delta_f H^\circ \text{O}_2 + \frac{3}{2}\Delta_f H^\circ \text{N}_2 - \Delta_c H^\circ \text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5 \quad (3.8)$$

Aplicando el procedimiento descrito, se obtienen la energía y entalpía molar estándar de combustión, así como la entalpía molar estándar de formación del polímero PAM estudiado. Los valores se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Resultados energía molar estándar de combustión, entalpía molar estándar de combustión y entalpía molar estándar de PAM.

$-\Delta_c U^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	7102.38 ± 10.2
$-\Delta_c H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	7107.96 ± 10.2
$-\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	3154.59 ± 10.45

3.4 Estimación de la entalpía de polimerización.

Para la estimación de la entalpía de polimerización del polímero PAM, primero se balancea la reacción (figura 3.8). En las tablas 3.6 y 3.7 se dan las estimaciones de las materias primas para la síntesis y el polímero respectivamente.

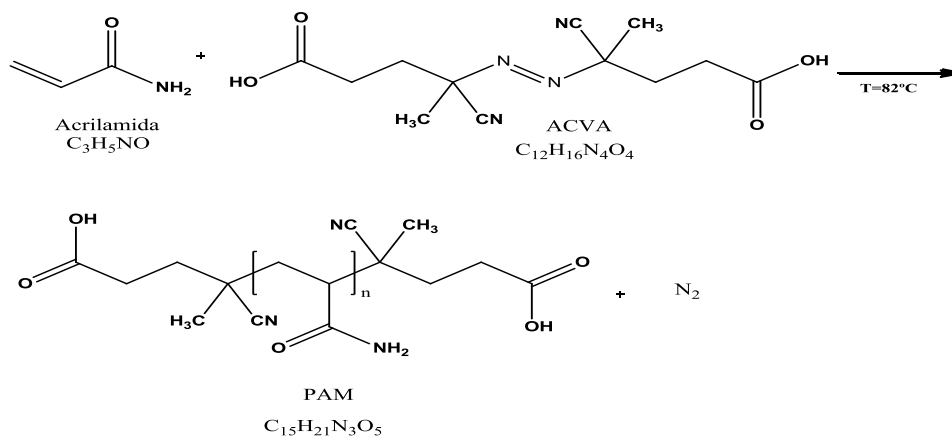


Figura 3.8 Reacción balanceada del polímero.

Tabla 3.6. Contribuciones de grupo de las materias primas

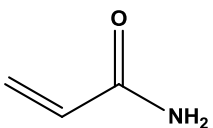
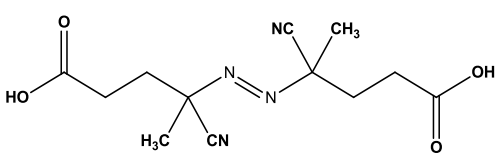
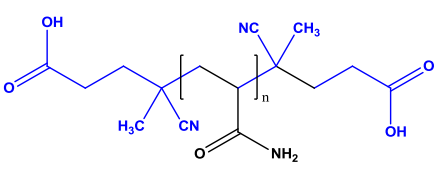
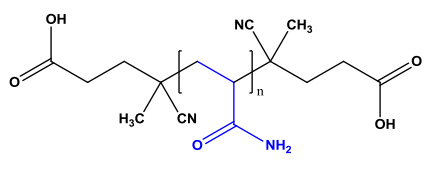
Nombre	Estructura	Estimación	$\Delta_f H^\circ$ (Sólido)/kJ·mol ⁻¹	
Acrilamida		C _d -(H) ₂	22.43	
		C _d -(H)(C)	7.82	
		(CO)(C)(N)	-194.6	
		N-(H) ₂ (CO)	-59.75	
		Total	-224.1	
		Valor reportado [49]	-212.08	
ACVA		Frecuencia		
		O-(H)(CO)	2	-212.4
		(CO)(O)(C)	2	-183.1
		C-(H) ₂ (CO)(C)	2	-70.9
		C-(H) ₂ (C) ₂	2	-29.8
		C-(C) ₃ (N _A)(CN)	2	117.7
		C-(H) ₃ (C)	2	-37.6
		CN	2	7.38
		N _A -(C)	2	80.5
				-656.44

Tabla 3.7. Contribuciones de grupo del polímero

Estructura	Estimación	$\Delta_f H^\circ$ (Sólido)/ kJ·mol ⁻¹	
Grupos Terminales			
	Frecuencia		
	O-(H)(CO)	2	-282.15
	(CO)(O)(C)	2	-153.6
	C-(H) ₂ (CO)(C)	2	-27.9
	C-(H) ₂ (C) ₂	2	-29.41
	C-(C) ₃ (CN)	2	102.97
	C-(H) ₃ (C)	2	-46.74
	CN	2	7.38
	$\Delta_f H^\circ_{\text{gpo term}} = -919.12$		
Unidad Monomérica			
	C-(H) ₂ (C) ₂	-29.41	
	C-(H) ₂ (CO)(C) ₂	-9.83	
	(CO)(C)(N)	-194.6	
	N-(H) ₂ (CO)	-59.75	
		$\Delta_f H^\circ_{\text{unidad mono}} = -293.59$	
	$\Delta_f H^\circ_{\text{total}} = -1212.71$		

Resumiendo los resultados del método de contribución de grupo para el polímero de PAM, como los polímeros son macromoléculas unidos entre sí por enlace



covalentes el cual puede tener una estructura lineales, ramificados o de redes tridimensionales, y contienen grupos terminales. Por estos aspectos que define un polímero, los resultados siempre se relacionan a su unidad monomérica o unidad repetitiva, por lo tanto el resultado de la entalpía molar estándar de formación ($\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)



Conclusiones

Se verificó la estructura del polímero PAM por medio de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Infrarrojo (IR).

Se determinaron experimentalmente la capacidad calorífica y la temperatura de transición vítrea por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del polímero PAM.

Se obtuvieron valores experimentales de la energía molar estándar de combustión $\Delta_c U^\circ$ a través de calorimetría de combustión del PAM. Al igual que se calcularon las entalpías de formación $\Delta_f U^\circ$ a condiciones estándar y $T=298.15$ K, a partir de las entalpías de combustión experimentales las cuales se obtuvieron a través de un calorímetro isoperibólico de bomba estática.

Se calculó la entalpía de formación en condiciones estándar y $T=295.15$ K, a partir de las entalpías experimentales obtenidas en el calorímetro isoperibólico de bomba estática.

Apéndice A

Determinación de Incertidumbres

Para conocer como varían los valores obtenidos experimentalmente entre sí, se puede determinar mediante

$$\sigma_{\Delta_c U} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_m)^2}{n-1}} \left(\frac{1}{\sqrt{n}} \right) = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_m)^2}{n-1}}$$

Donde $\sigma_{\Delta_c U}$ es la desviación estándar de la media, x_i es cada valor obtenido, x_m es el valor promedio de los n valores.

Para procesos simples, es decir donde no se involucran más elementos con incertidumbres propias, esta ecuación es válida, tal como es el caso de la determinación de incertidumbres de capacidades caloríficas, pureza, temperatura y entalpía de fusión. Sin embargo a procesos en los cuales involucra más de un elemento con incertidumbre es necesario calcular la incertidumbre total o acumulada $\sigma_{\Delta_c U_{\Sigma}}^{\circ}$; tal como sucede en el proceso de combustión en el cual no solo interviene la incertidumbre de los experimentos de combustión del compuesto, sino también la incertidumbre de la combustión del algodón, del material auxiliar y además la incertidumbre del equivalente calorimétrico. Por lo tanto la incertidumbre acumulada de la energía de combustión se obtiene aplicando la siguiente ecuación: [50]

$$\sigma_{\Delta_c U_{\Sigma}}^{\circ} = \left[\sum_{i=1}^5 f_i \cdot \frac{\sigma_i}{q_i} \right]^2 \cdot \Delta_c U_{\text{compuesto}}^{\circ}$$

Donde:

$$f_1 = f_2 = \left(\frac{\Delta_c U_{\text{IBP}} - m \cdot \Delta_c U_{\text{auxiliar}}}{m \cdot \Delta_c U_{\text{compuesto}}} \right), \quad f_3 = \left(\frac{\Delta_c U_{\text{auxiliar}}}{m \cdot \Delta_c U_{\text{compuesto}}} \right),$$

$$f_4 = \left(\frac{\Delta_c U_{\text{algodón}}}{m \cdot \Delta_c U_{\text{compuesto}}} \right) \quad \text{y} \quad f_5 = 1; \quad \text{y} \quad q_i \text{ corresponde a los valores } q_i = k_m;$$



$q_2 = \Delta_c U^\circ_{\text{ácido-benzoico}}$; $q_3 = \Delta_c U^\circ_{\text{auxiliar}}$; $q_4 = \Delta_c U^\circ_{\text{algodón}}$; $q_5 = \Delta_c U^\circ_{\text{compuesto}}$, mientras que σ_i representa la incertidumbre asociada a cada factor q_i .

La incertidumbre de la entalpía de formación se obtuvo aplicando la siguiente ecuación:

$$\sigma_{\Delta_f H^\circ} = \sqrt{\sigma_{\text{combustión}}^2 + v_{\text{CO}_2}^2 \sigma_{\text{CO}_2}^2 + v_{\text{H}_2\text{O}}^2 \sigma_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Donde $\sigma_{\Delta_f H^\circ}$ es la incertidumbre total de la entalpía de formación del compuesto estudiado, $\sigma_{\text{combustión}}$, σ_{CO_2} y $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ son las desviaciones estándares de la media respectivas de los experimentos de combustión, de la entalpía de formación del CO_2 (g) y de formación de H_2O (l), v_{CO_2} y $v_{\text{H}_2\text{O}}$ son los coeficientes estequiométricos de CO_2 (g) y H_2O (l) en la ecuación 3.3.



Bibliografía

- [1] Sánchez, J. D.; García, M. L.; Balderas, Y. E. *Química I*. Ed. Reverté, México, 1990.
- [2] Pavlinov, L. I.; Marchenko, G. N.; Lebedev Yu. A., *Russ. Chem. Rev.*, 53, **1984**, 683-696.
- [3] Monte, M. J. S.; Santos, L.M. N. B. F.; Fulem M.; Et al , *J. Chem. Eng.*, 51,**2006**, 757-766.
- [4] Jara, C.; Castro, S. Depresión de Molibdenita por Reactivos Floculantes. IV International Mineral Processing Workshop, Santiago, Chile, 2006.
- [5] Leca, M., Influence of denaturing agents on macromolecular coil dimensions of polyacrylamides in diluted aqueous solutions. *Polym. Bull.* **1986**, 16, 537-543.
- [6] Robert, A. O.; Chong, Yong S.; Mark, J.E., *Polymer Data Handbook*. Ed. Oxford University Press, New York, 1999.
- [7] McCormick, C. L.; Bock, J.; Schulz, D. N. *Water soluble polymers*, Encyclopedia of polymer Science and Engineering. Ed. Wiley, New York, 1989
- [8]. Tam, K. C.; Tiu, C. *Polymeric Materials Encyclopedia*, Ed J. C. Salamone., 1996.
- [9] J. C., *Finch in Chemistry and Technology of Water Soluble Polymers*, Ed. Plenum Press., New York, 1981
- [10]. Fernández, S., *Respuesta tisular a materiales de relleno*, Santiago de Compostela, 2007.
- [11] Íñiguez, G.; Hernández, R. Estudio para la rehabilitación de una planta de tratamiento de vinazas tequileras mediante un floculante polimérico de poliacrilamida (PAM). *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2010**, 26, 299-311.
- [12] Chagas, B. S. Et al., Evaluation of Hydrophobically Associated Polyacrylamide-Containing Aqueous Fluids and Their Potential Use in Petroleum Recovery, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 3686–3692.



- [13] Estimation of the Thermodynamic Properties of Polymers at Different Temperatures via Additive Methods, *Polymer Science, Ser. A*, 2012, Vol. 54, No. 4, pp. 310–317.
- [14] Jean-Pierre, E.; Grolier, Florin D.; The use of advanced calorimetric techniques in polymer synthesis and characterization, synthesis and characterization. *Thermochimica Acta*. **2006**, 450, 47–55.
- [15] Lebedev, Boris V.; Veridusova, Viktoria V.; Kulagina, Tat'yana G; Et al. Thermodynamics of 2-Methyltrimethylene Urethane, its Polymerization in Bulk and of Poly(2-methyltrimethylene urethane) Between 0 and 335 K, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 435–442
- [16] Smirnova, Natalya N.; Kulagina, Tatiana G.; Smirnova, Larisa A.; Et al. Calorimetric study of poly(2-ethylhexyl acrylate) over the range from T = 0 to 350 K. *J Therm Anal Calorim.* **2013**, 112, 1447–1452.
- [17] Lebedev, B.; Kulagina, T.; Smirnova, N.; Et al. Thermodynamics of Linear Poly(pentamethylene urethane) and Poly(hexamethylene urethane) in the Range from 0 to 450 K. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 230–240.
- [18] Hatakeyama, T. Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science. *John Wiley & Sons*, **1999**.
- [19] Martinho, J. A.; Minas da Piedade M. E.; *Molecular Energetics*. Oxford University Press., New York, 2008.
- [20] Wesley, W. M. Thermal Analysis, Ed. Wiley-Interscience, 1986.
- [21] Wilches, M.; Ruiz, L. F.; Hernández, M. *Bioingeniería Tomo VI*. Editorial Universidad de Antioquia, Colombia, 2007.
- [22] A. International, E1142-07, ASTM, Vol. 14, West Conshohocken, PA, 2009. Standard Terminology Relating to Thermophysical Properties
- [23] Atkins, P. W., *Química Física*., Ed. Omega, S. A., Barcelona, 1999.



- [24] E. P. Phase Change in the Ordinary and Extended sense classified According to the corresponding singularities of the Thermodynamic Potential, *Proc. Acad. Sci.* **1933**, 36, 153-157.
- [25] Billmeyer, F. W., *Ciencia de los polímeros.*, Editorial Reverté. New York, 1975
- [26] Hervás-Pérez, J.P.; Sánchez-Paniagua, M.; Et al., *An. R. Acad. Nac. Farm.* **2006**, 72, 443-461.
- [27] Brown, M. E., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Ed. Elsevier, USA, 1998.
- [28] Gallagher, P. K., *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Ed. Elsevier, USA, 2008.
- [29] Levin R. D.; Lias S. G. *Ionization Potential and Appearance Potential Measurements, 1971–1981. National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards 71*; U.S. Department of Commerce:Washington, D.C., 1982.
- [30] Sunner, S.; Mansson, M., *Combustión Calorimetry*, Ed. Pergamon, Inglaterra, 1979.
- [31] Smith, J.M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química.*, Ed. McGraw-Hill, México, 1997.
- [32] Levine, I. N. *Fisicoquímica.* Ed. Mc Graw Hill, España, 2004.
- [33] Washburn, E.W.; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **1933**, 10, 525.
- [34] Prosen E.J. *National Bureau of Standards*, Report No 11 19.
- [35] Hubbard, W.N.; Scott, D.W.; Waddington, G. *J. Phys. Chem.* **1954**, 56, 152.
- [36] Ball, D. W. *The Basics of Spectroscopy.* Ed. Spie Press, Washington, USA, 1962.
- [37] Wade, L.G., *Química Orgánica*, Ed. Pearson, Madrid, 2004.
- [38] Stuart, B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Ed. Wiley, Australia, 2004.
- [39] McMurry, John. *Química Orgánica*, Ed Pearson, 2004.



- [40] Weininger, S.J.; Stermit, F. R. *Química orgánica*. Ed. Reverte, Colorado State University, EE. UU. , 1988.
- [41] González-Coronel, V. J.; Jiménez-Regalado, E.J. *Polym. Bull.* **2009**, 62,727–736.
- [42] Sánchez Larios, G.; González-Coronel, V. J. Tesis de Licenciatura *Síntesis y caracterización de poliacrilamidas vía RAFT*. BUAP, Puebla, México, 2012.
- [43] Sabbah, R.; Xu-wu, A.; Chickos, J.; Planas, M.; Roux, M.; Torres, L. Reference Materials for Calorimetry and Differential Thermal Analysis. *Thermochim. Acta*, **1999**, 331, 93–204.12.
- [44] Flores, H.; Amador, P. Standard Molar Enthalpies of Formation of Crystalline Stereoisomers of Aldono-1,4-lactones. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, 36, 1019–1024
- [45] Sartorius Genius Series, ME and SE Models. Electronic Analytical and Semimicrobalances.
- [46] Glynn, J. H.; Heinke, G. W.; *Ingeniería Ambiental*, Ed. Pearson, México, 1999.
- [47] González Coronel, V. J.; Jiménez-Regalado, E. J. Rheological properties of three different microstructures of water soluble polymers prepared by solution polymerization, *Polym. Bull.* **2011**, 67, 251–262.
- [48] S.R. e Silva, M. E.; Dutra, E. R.; Mano, V.; Machado, J. C.; Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide; *Polymer Degradation and Stability*, **2000**, 67, 491-495
- [49] Vatani, A.; Mehrpooya, M.; Gharagheizi, F.; Prediction of Standard Enthalpy of Formation by a QSPR Model, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, 8, 407-432.
- [50] Bjellerup, *L. Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 121-140.