

DESARROLLOS INSTRUMENTALES EN MICROCALORIMETRIA DE CONDUCCION DE CALOR

Liliana Giraldo G.*, Juan Carlos Moreno P. y Alfredo Gómez O.*

*Laboratorio de Termodinámica y Calorimetría. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional. Santafé de Bogotá.

Keywords: microcalorimetry, heat conduction microcalorimeter.

RESUMEN

Se presentan aspectos generales de la microcalorimetría de conducción de calor. Se describe el diseño y la operación de microcalorímetros de conducción de calor estático y de flujo construídos en este laboratorio, los cuales fueron calibrados eléctrica y químicamente. Estos equipos se emplean en la caracterización de sólidos porosos por la técnica de calorimetría de inmersión y en la determinación de entalpías de transferencia de solutos; su uso se ilustra con algunos resultados típicos. Se mencionan además otras aplicaciones que se dan actualmente a estos aparatos.

ABSTRACT

In this article, the general aspects of heat conduction microcalorimetry are presented. The design and operation of batch type and flow heat conduction microcalorimeters, constructed in this laboratory, are described, as well as their electrical and chemical calibration. Some typical results in the characterization of porous solids by immersion calorimetry and in the determination of enthalpies of solute transfer are shown. In addition, some other current applications are mentioned.

INTRODUCCION

Los microcalorímetros de conducción de calor, desarrollados inicialmente por Tian y Calvet en 1925 [1], presentan actualmente una amplia aplicación en distintos campos de la química, la física y la biología [2]. La rápida

difusión y gran aceptación que han hallado las técnicas microcalorimétricas en investigaciones de frontera de índole diversa, se debe principalmente a la alta sensibilidad y a las pequeñas cantidades de muestra que necesitan estos aparatos para su operación. Así, los microcalorímetros resultan particularmente apropiados en el estudio de procesos tanto rápidos como lentos, que involucran pequeñas cantidades de calor.

En este laboratorio hemos adelantado investigaciones sobre características de superficie de sólidos porosos y estudios de propiedades termodinámicas de transferencia de solutos desde entornos orgánicos hasta medios acuosos, en los que empleamos métodos de calorimetría isoperibólica de inmersión [3,4] y solución [5] respectivamente. Con el objeto de lograr una mayor sensibilidad en la detección de los pequeños calores generados en el mojado de sólidos porosos con solventes no polares y ampliar de esta manera el campo de aplicación de la técnica, construimos un microcalorímetro de conducción de calor de tipo estático ("tipo batch") [6]; paralelamente efectuamos la construcción de un microcalorímetro de conducción de calor de flujo, con el cual es posible lograr una evaluación directa y más sensible de las entalpías de transferencia de solutos [7].

Presentamos en este artículo algunas consideraciones generales sobre el diseño y calibración de los microcalorímetros construidos; además, mostramos algunos resultados típicos obtenidos en la calibración de estos equipos y en las investigaciones anteriormente relacionadas; finalmente indicamos otros estudios realizados con estos aparatos, que ilustran la potencialidad de las técnicas microcalorimétricas.

ASPECTOS GENERALES

Como el nombre lo indica, en los microcalorímetros de conducción de calor, la energía puesta en juego en el proceso fisicoquímico considerado y que se desarrolla dentro de una celda interna de reacción, se transfiere a un cuerpo externo que constituye los alrededores de la celda y es comúnmente llamado "depósito de calor". Generalmente se emplean para este fin grandes masa metálicas que presentan conductividades y difusividades térmicas altas, para lograr flujos caloríficos rápidos entre la celda y los alrededores. En estas condiciones la temperatura de la celda calorimétrica se mantiene prácticamente constante durante todo el evento y por estas razones los microcalorímetros de conducción se clasifican dentro de la categoría de calorímetros isotérmicos.

Entre la celda y el depósito de calor se colocan en condiciones de muy buen contacto térmico sensores apropiados que registran alguna propiedad, P ,

que es proporcional al flujo de calor, ϕ . La cantidad total de calor Q , involucrada en un intervalo de tiempo dt , es entonces:

$$Q = \int \phi dt \quad (1)$$

y en términos de la propiedad medida P , la ecuación anterior se escribe:

$$Q = \epsilon \int P dt \quad (2)$$

donde ϵ es la constante de proporcionalidad.

Generalmente, en los microcalorímetros de conducción de calor, se emplean termopilas como sensores del flujo de calor. La diferencia de temperatura entre la celda y los alrededores, que es prácticamente la misma que existe entre las dos placas paralelas de la termopila ocasiona, debido al llamado efecto Seebeck, una diferencia de potencial, V_p , proporcional a ese gradiente. En los aparatos modernos se emplean dispositivos de termopila constituidos por la asociación de un gran número de termocuplas de materiales semiconductores; estos ensambles se caracterizan por tener altos coeficientes de variación de fuerza electromotriz (fem) con respecto a la temperatura (coeficiente Seebeck) y conductividades térmicas relativamente grandes [8].

En términos del voltaje termoeléctrico, V_p , generado en las termopilas, la ecuación (2) se puede escribir ahora:

$$Q = \epsilon \int V_p dt \quad (3)$$

o de manera diferencial:

$$dQ = \epsilon V_p dt \quad (4)$$

En condiciones ideales todo el calor desarrollado es transferido a las termopilas, entonces el potencial está dado por:

$$V_p = C \, dQ/dt; \quad C = 1/\epsilon \quad (5)$$

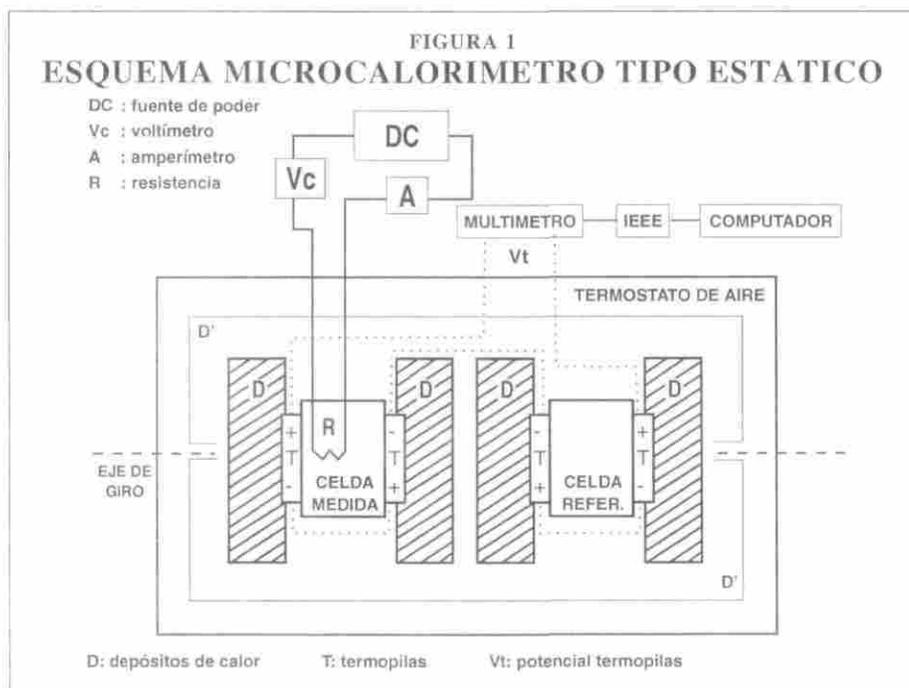
Sin embargo, en la práctica parte del calor producido no es transferido a las termopilas, ya que ellas no cubren completamente la superficie emisora de calor de la celda y además se presentan pérdidas a los alrededores a través de los espacios de aire, las conexiones eléctricas y los soportes metálicos. Estos inconvenientes pueden obviarse fácilmente por medio de experimen-

tos de calibración, en los que se establece la constante de proporcionalidad "efectiva", K , que liga el potencial termoeléctrico observado, V_t con el flujo de calor efectivo, $(dQ/dt)_{\text{efect.}}$

$$V_t = K(dQ/dt)_{\text{efect.}} \quad (5)$$

DESCRIPCION Y OPERACION DE LOS MICROCALORIMETROS

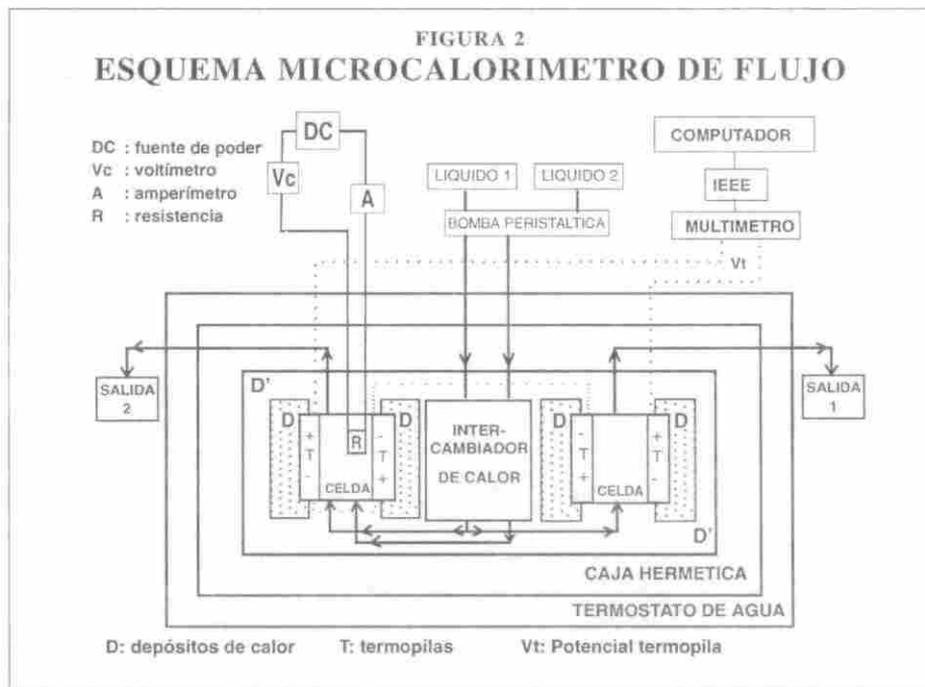
En la figura 1 se muestran esquemáticamente las partes principales del microcalorímetro de conducción de calor de tipo estático. Las celdas calorimétricas de medida y de referencia son de forma rectangular, tienen una capacidad aproximada de 5 a 7 ml. y se construyen en distintos materiales tales como vidrio Pyrex, aluminio y plata metálica pura. La celda provista de tapas de teflón o vidrio, se halla dividida por una pared transversal central, que define dos compartimentos en los que se colocan los dos líquidos o soluciones que se mezclan (calorimetría de solución) o el solvente y el sólido poroso (calorimetría de inmersión); el proceso de solución o de mojado del sólido se efectúa por rotación del conjunto calorimétrico alrededor de su eje de giro central. Sobre las caras laterales principales y opuestas de cada una de las celdas, se disponen las termopilas marca Tellurex modelo C1-2,8-127 de alta sensibilidad. Los depósitos internos de



calor D de cada celda, son piezas cilíndricas de aluminio, que permiten una rápida transferencia de calor entre las celdas y el depósito externo de calor D' , constituido por una pieza cilíndrica de aluminio de mayores dimensiones. El conjunto de cada celda con sus dos termopilas y los depósitos internos D , forman una "unidad calorimétrica". Las dos termopilas de cada una de las unidades, de medida y de referencia, se hallan conectadas en serie y los dos conjuntos se colocan en oposición, para restar los fenómenos térmicos parásitos ajenos al proceso calorimétrico que se desarrolla en la celda de medida; así, el potencial termoeléctrico registrado V_t en la experiencia, es una señal diferencial y el aparato opera como un "calorímetro gemelo".

La calibración eléctrica que se detalla en la sección siguiente, se realiza por medio de un circuito de corriente continua que incluye: una resistencia eléctrica R , de bajo vatiaje (1/8 o 1/4 W), una fuente de poder DC de alta precisión, Hewlett-Packard modelo 6114A y dos multímetros Univolt DT-888 para la lectura de el potencial de calibración V_c , y la intensidad de corriente i . El sistema de captura, manejo y procesamiento de datos está conformado por un multímetro digital de precisión Hewlett-Packard 3874A (sensibilidad $\pm 0,1$ V) que se conecta a una interfase IEEE-488 y a un microcomputador IBM-PS1. El software para los cálculos calorimétricos se desarrolló en este laboratorio [9].

FIGURA 2
ESQUEMA MICROCALORIMETRO DE FLUJO



El microcalorímetro de conducción de calor de flujo se presenta en la figura 2. Los sistemas de calibración y de manejo de datos son iguales a los que emplea el microcalorímetro estático; las unidades calorimétricas son similares, ya que en este caso las celdas de medida y de referencia están constituidas por delgados tubos en espiral de oro y/o plata (diámetro 0,2 mm), que se hallan colocados entre placas de aluminio, sobre las que se acomodan las termopilas y la resistencia de calibración. Los líquidos calorimétricos son bombeados a las celdas a través de un intercambiador de calor, construido con dos espirales de acero inoxidable colocados en el interior de una matriz de estaño; el bombeo de los líquidos se realiza por medio de una bomba peristáltica MasterFlex 7520-25 con velocidad de flujo variable. El calorímetro se coloca dentro de una caja metálica cromada y hermética, que se sumerge dentro de un termostato de agua controlado a $\pm 0,005$ °C que a su vez se halla en un cuarto cuya temperatura se controla a $\pm 0,2$ °C con un termostato de aire.

PARTE EXPERIMENTAL

Calibración Eléctrica

Para determinar características de los microcalorímetros tales como: estabilidad, constante efectiva, K , y sensibilidad, S , se efectúan calibraciones eléctricas diversas. En primer lugar se observa la estabilidad del potencial V_1 de la línea base durante períodos prolongados de tiempo y luego de disipar en la celda diferentes cantidades de trabajo eléctrico a distintos niveles de potencia. La constante K , y la sensibilidad S , se obtienen de dos formas. En la primera se relaciona el trabajo eléctrico disipado en la celda con el área bajo la curva de V_1 en función del tiempo; así, la constante K expresada en W/V es:

$$K = \frac{W_{\text{elect}}}{\int V_1 dt} = \frac{V_c i t}{\int V_1 dt} \quad (7)$$

donde V_c y V_1 son los potenciales de calibración y termométrico expresados en voltios, i es la intensidad (en amperios) de la corriente de calibración y t es el tiempo de paso de la corriente (en segundos). En el segundo método de calibración se disipa una potencia eléctrica estacionaria en la celda y se relaciona con el potencial V_1 que generan estacionariamente las termopilas; en estas condiciones K (W/V) se expresa como:

$$K = \frac{(V_i)_{\text{estac.}}}{V_{t, \text{estac.}}} \quad (8)$$

Calibración Química

Para examinar el funcionamiento correcto de los equipos se emplean diferentes sistemas químicos estándar recomendados para tal fin [10,11,12]. Así, se determinan: los calores de neutralización del sistema NaOH-HCl en solución acuosa, el calor de protonación de el trihidroxí metil amino metano (THAM) con HCl en solución acuosa y el calor de dilución de la urea en agua. Los resultados de las calibraciones eléctrica y química se resumen en la tabla 1. Aun cuando la estabilidad de la línea base es en ambos casos

Tabla 1. Calibración eléctrica. Características del equipo

	Microcalorímetro	
	de flujo	tipo batch
1. Estabilidad línea base (V)	2	5 a 10
2. Constante de calibración K (W/V)	22	20
3. Sensibilidad (V/W)	0.045	0.050
4. Precisión a: 250 mJ - 2 mW	0.73%	0.59%
5. $\Delta H_{\text{neutralización}}$ NaOH-HCl (KJ/mol)	-55,90 ^a	-56,40
6. $\Delta H_{\text{protonación}}$ THAM-HCl (KJ/mol)	-47,20 ^a	-47,40
7. $\Delta H_{\text{dilución}}$ urea-agua (J/mol)	328,2 ^b	

a: velocidad de flujo comprendida entre 0,5 y 2 ml/min

b: Concentración inicial de urea 2,26 molal

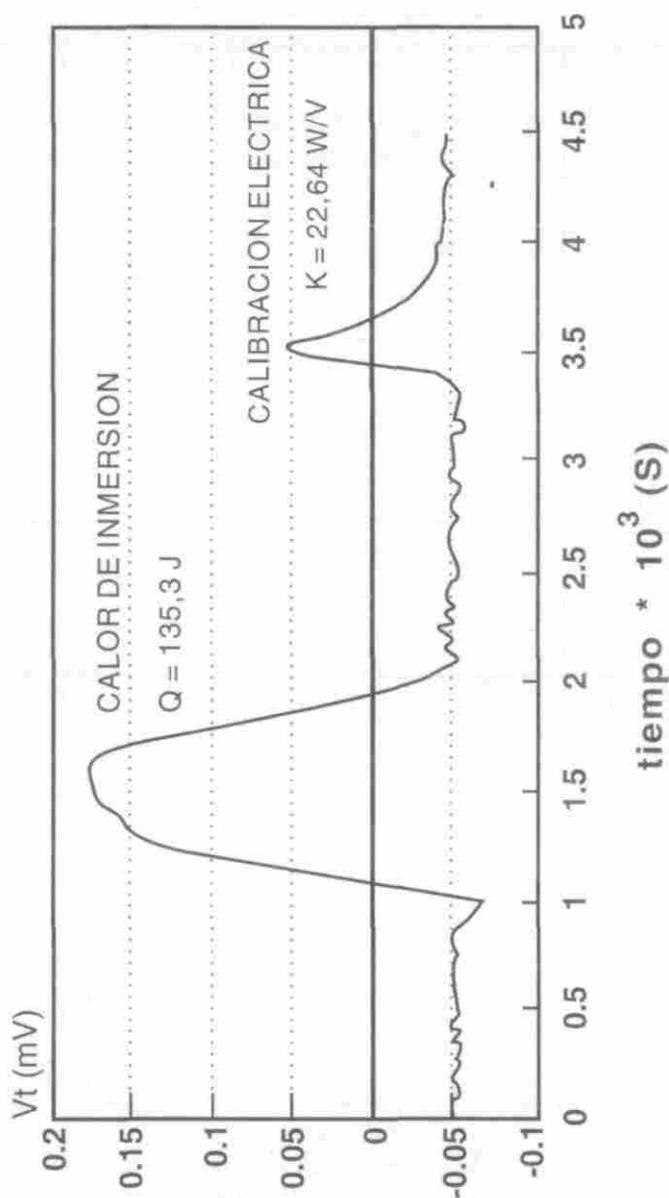
Concentración final de urea 1,06 molal

inferior a la obtenida por Steckler y col.[13] con un microcalorímetro estándar del NBS, la constante de calibración y la sensibilidad son muy similares a las obtenidas por esos autores con el equipo citado; estos últimos datos, como también el buen acuerdo existente entre nuestros resultados y los datos consignados en la literatura para los sistemas químicos de calibración, comprueban el correcto funcionamiento de nuestros microcalorímetros.

APLICACIONES

La gráfica 1 muestra un termograma típico obtenido con el microcalorímetro estático, en la determinación del calor de inmersión de una muestra de carbón activado tipo Cuesco [14] en CCl_4 como solvente de mojado. El área total del carbón se evalúa a partir del calor de inmersión, con base en la ecuación de Stoeckli y Kraehenbuehl [15] derivada de la teoría de Dubinin [16]. En la gráfica 1 el primer pico corresponde al efecto exotérmico observado en el mojado del sólido, en tanto que el segundo está relacionado con la energía disipada en el experimento de calibración. La gráfica 2 ilustra la aplicación del microcalorímetro de flujo en la determinación directa de la entalpía de transferencia del propanol desde el ciclohexano hasta el agua. La determinación se realiza a una velocidad de flujo de 0,62 ml/min y con una concentración inicial 1 M de propanol en el ciclohexano. El microcalorímetro estático se ha empleado además en estudios de calor de fraguado de cementos [17] y actualmente ambos equipos se utilizan en la cuantificación de la energía de interacción de ligandos peptídicos con receptores celulares [18].

GRAFICA 1
**CALOR DE INMERSION DE CARBON ACTIVADO
 MUESTRA CUESCO**

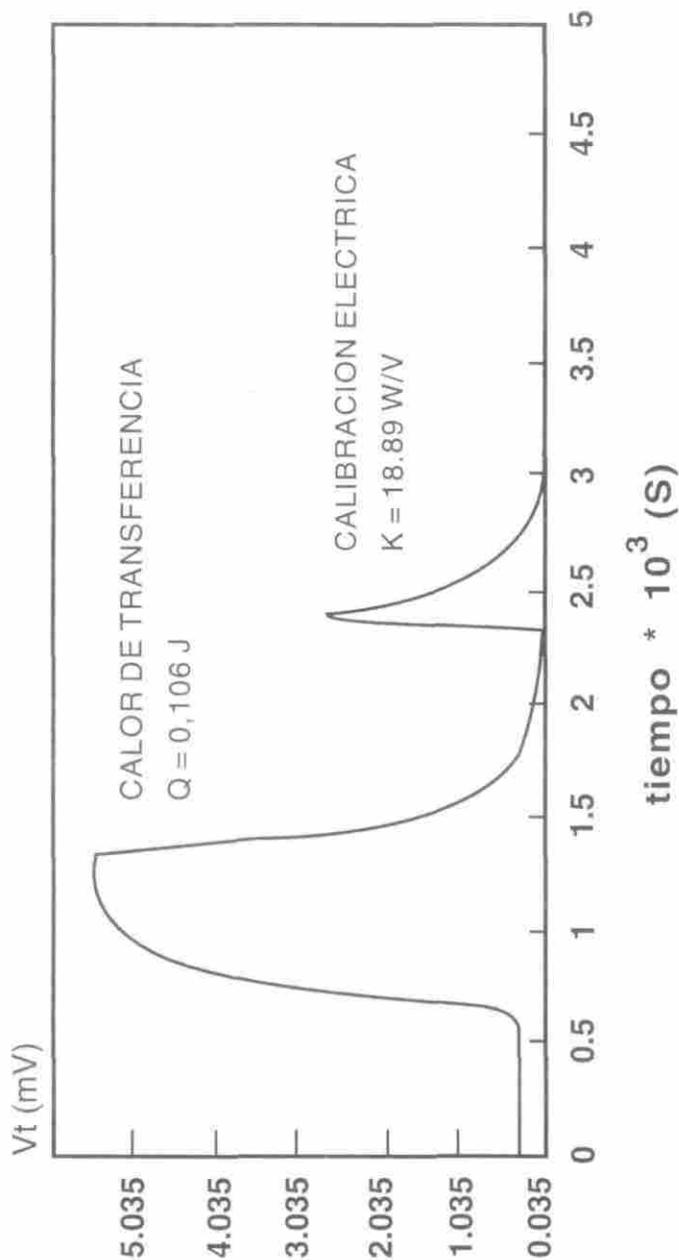


— CARBON CUESCO

MICROCALORIMETRO ESTATICO
 37,5 mg DE CARBON

GRAFICA 2

ENTALPIA DE TRANSFERENCIA DE PROPANOL
DESDE CICLOHEXANO AL AGUA



BIBLIOGRAFIA

1. Calvet E. and Prat H. *Recent progress in microcalorimetry*. Edited by H.A. Skinner, New York: The MacMillan Company. **1963**.
2. Jones M. M. (Ed.), *Biochemical Thermodynamics*. Elsevier. **1979**.
3. Giraldo L. y Moreno J. C. Tesis de grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional. Bogotá. **1989**.
4. Giraldo L., Moreno J. C., Gómez A. y Polanía A. *Rev. Col. Quim.*, **1994**, 23, 27
5. Torres M.H. Tesis de grado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional. Bogotá. **1994**.
6. Moreno J. C., Tesis de Doctorado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional. Bogotá. En ejecución.
7. Giraldo L., Tesis de Doctorado. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional. Bogotá. En ejecución.
8. Wadso I., Chapter 12 in *Solution Calorimetry*. K. N. Marsh and P.A.G. O'Hare (Editors). IUPAC. Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications. Oxford. **1994**.
9. Barragán D. A., CETAC. *Cálculo de entalpías trabajadas por área bajo la curva*. Laboratorio de Termodinámica y Calorimetría. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional. **1994**.
10. Gunn S.R., *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 2902
11. Nelander L., *Acta Chem. Scand.*, **1964**, 18, 973
12. Wadso I., *Acta Chem.Scand.*, **1968**, 22, 927
13. Steckler D.K., Goldberg R., Tewari Y. and Buckley T. J., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1986**.(U.S.) 91, 113
14. Muestras elaboradas y estandarizadas por el Profesor Anundo Polanía L. q.e.p.d.

15. Stoeckli H.F and Kraehenbuehl F., *Carbon*, **1982**, 9, 353
16. Dubinin M.M., *Carbon*, 1985, **23**, 373
17. Giraldo L., Moreno J. C. y Páez L., *Rev.Col.Quim.* en prensa.
18. Rodríguez O. y Patarroyo M. E., Instituto de Inmunología. Hospital San Juan de Dios. Santafé de Bogotá. Trabajo en ejecución.