



UNIVERSIDAD DEL MAR

Campus Puerto Ángel

*Análisis termodinámico del ácido trimésico, ácido piromelítico
y ácido melítico como compuestos de energía alterna*

Tesis

Que para obtener el Título Profesional de
Ingeniera Ambiental

Presenta:

Elizabeth Hernández Sánchez

Director de tesis:

Dr. Juan Mentado Morales

Puerto Ángel, Oaxaca

2015

El presente trabajo de tesis se realizó en los Laboratorios de Investigación de la Universidad del Mar campus “Puerto Ángel”, bajo la dirección del Dr. Juan Mentado Morales, con apoyo del proyecto titulado “Evaluación termodinámica de compuestos de energía alterna en procesos de combustión” con CUP 2II1401, financiado por la Universidad del Mar.

Productos obtenidos

Participación en el XXIX Congreso Nacional de Termodinámica con la ponencia Energías de combustión del ácido trimétrico, ácido tereftálico y ácido piromelítico. Congreso llevado a cabo en Temixco, Mor., del 1 al 5 de septiembre de 2014.

Agradecimientos

Al Dr. Juan Mentado Morales por su disponibilidad y confianza en la realización y conclusión de esta tesis. Por otro lado, agradezco la paciencia y el tiempo invertido en mi crecimiento profesional.

A la comisión revisora por su interés sugerencias y tiempo dedicado al presente trabajo: Dra. Susana García Ortega M. en C. Cervando Sánchez Muñoz, Dr. Aitor Aizpuru, y Dr. Christian Eduardo Hernández Mendoza, parte fundamental para el desarrollo y consumación de este trabajo

A mi familia por su apoyo y confianza y sobre todo por alentarme a continuar cada día, sin ellos no estaría aquí. Por cada consejo regalado a lo largo del curso de la carrera y por supuesto para cumplir con esta tesis y avanzar hacia el siguiente escalón.

Finalmente a Evaristo, Pablo, Lizzeth, Kevin y Lan Jade amigos que siempre estuvieron conmigo y me dieron más de un impulso para continuar.

Por su apoyo, asesoría y disposición proporcionados para trabajar en los laboratorios del CINVESTAV: Dr. Aarón Rojas Aguilar.

*A mi madre quien me ha brindado su cariño y apoyo incondicional
y sobre todo por ser un gran modelo a seguir en mi vida.*

Nomenclatura

A_c	área bajo la curva	γ	constante de vaporización
AMC	ácido melítico comercial	ΔA	energía libre de Helmholtz
APC	ácido piromelítico comercial	ΔG	energía libre de Gibbs
APSD	ácido piromelítico purificado del dedo frío	ΔH	entalpía
A_s	área de exposición de sublimación	ΔS	entropía
ATC	ácido trimésico comercial	ΔT_c	incremento de temperatura corregida
ATSP	ácido trimésico sublimado de la pared	ΔT_{corr}	término de corrección
C_p	capacidad calorífica a presión constante	ΔU	energía interna
dm/dt	velocidad de la pérdida de masa	ΔU_w	corrección de Washburn
DSC	differential scanning calorimetry	$\varepsilon(\text{calor})$	equivalente calorimétrico
f	fracción de masa derretida	v	velocidad de sublimación
k	coeficiente de calibración		
M	muestra		Subíndices y superíndices
m	masa	c	combustión
M	masa molar	cr	crystal
p	presión de vapor	f	formación
Q	energía en forma de calor	fus	fusión
R	referencia	g	gas
R	constante universal de los gases	IBP	proceso isotérmico de la bomba
t	tiempo	ign	ignición
T	temperatura	s	sublimación
TG	termogravimetría	v	vapor
TGA	análisis termogravimétrico	$^\circ$	grados
x	fracción molar	$^\circ$	estándar

ÍNDICE GENERAL

i. Índice de figuras	III
ii. Índice de tablas	IV
<hr/>	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 Calorimetría diferencial de barrido	5
2.1.1 Calibración de un equipo de DSC	7
2.1.2 Determinación de la fracción molar por DSC	8
2.1.3 Determinación de la capacidad calorífica por DSC	10
2.2 Calorimetría de combustión	13
2.2.1 Calibración de un calorímetro de bomba estática	15
2.2.2 Incremento de temperatura corregida	17
2.2.3 Corrección de la energía de combustión al estado estándar	18
2.3 Termogravimetría	20
2.3.1 Método de Langmuir para determinar la entalpía de sublimación	21
2.3.2 Corrección de la entalpía al estado estándar	22
2.4 Compuestos de estudio	24
3. ANTECEDENTES	27
4. OBJETIVOS	31
4.1 Objetivo general	32
4.2 Objetivos específicos	32
5. HIPÓTESIS	33
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35

6.1	Calorimetría diferencial de barrido	36
6.1.1	Calibración del equipo de DSC	36
6.1.2	Determinación de la fracción molar por DSC	36
6.1.3	Purificación de los compuestos de interés	37
6.1.4	Determinación de la capacidad calorífica por DSC	38
6.2	Calorimetría de combustión	38
6.2.1	Diseño, construcción y ensamblado del dispositivo calorimétrico	38
6.2.2	Calibración del calorímetro de bomba estática	40
6.2.3	Validación del dispositivo calorimétrico	43
6.2.4	Experimentos de combustión de los compuestos de estudio	43
6.3	Análisis termogravimétrico	44
7.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	45
7.1	Calorimetría diferencial de barrido	46
7.2	Calorimetría de combustión	51
7.2.1	Calibración del dispositivo calorimétrico	52
7.2.2	Validación	53
7.2.3	Combustión de los compuestos de interés	57
7.2.4	Entalpía de combustión y formación en fase condensada	62
7.3	Análisis termogravimétrico	63
7.3.1	Entalpía de formación estándar en fase gas	70
8.	CONCLUSIONES	72
9.	ANEXOS	74
10.	REFERENCIAS	80

i. Índice de figuras

Figura 2.1. Esquema de un equipo de DSC y respuesta gráfica.	6
Figura 2.2. Curva de un calorímetro diferencial de barrido.	7
Figura 2.3. Región a baja concentración de un diagrama de fases eutéctico simple.	10
Figura 2.4. Temperatura lineal programada.	11
Figura 2.5. Determinación de la C_p por el método de relación.	12
Figura 2.6. Partes de un calorímetro isoperibólico de bomba estática.	13
Figura 2.7. Curva típica de un experimento de combustión en un calorímetro.	17
Figura 2.8. Rutas empleadas para el cálculo de $\Delta_c U^\circ$.	19
Figura 2.9. Esquema básico de una termobalanza y respuesta gráfica.	21
Figura 2.10. Relación entre la $\Delta_v H(T)$ y la $\Delta_v H(T_{ref})$.	23
Figura 6.1. Dispositivo calorimétrico de bomba estática.	39
Figura 6.2. Esquema general del equipo calorimétrico.	40
Figura 6.3. Diseño experimental de calorimetría de combustión.	41
Figura 7.1. Termograma experimental del ATC a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	46
Figura 7.2. Termograma experimental del APC a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.	47
Figura 7.3. Termograma experimental del AMC.	47
Figura 7.4. Termograma de fusión del ATSP.	48
Figura 7.5. Termograma de fusión del APSD.	49
Figura 7.6. Regresión lineal de la presión de vapor del pireno en función del factor v .	64
Figura 7.7. Presión de vapor de los experimentos termogravimétricos del ATC.	66
Figura 7.8. Presión de vapor de los experimentos termogravimétricos del ATSP.	67
Figura 7.9. Presión de vapor de los experimentos termogravimétricos del APC.	68
Figura 7.10. Presión de vapor de los experimentos termogravimétricos del APSD.	68

ii. Índice de tablas

Tabla 2.1. Tipos de crisoles empleados en un equipo de DSC.	7
Tabla 2.2. Datos generales de los compuestos de estudio.	25
Tabla 7.1. Resumen de los resultados de calorimetría diferencial de barrido.	50
Tabla 7.2. Propiedades de las sustancias involucradas en el proceso de combustión.	51
Tabla 7.3. Experimentos con ácido benzoico 39j (NIST) a 0.1 MPa y 298.15 K.	52
Tabla 7.4. Calibración de diferentes calorímetros isoperibólicos.	53
Tabla 7.5. Experimentos de validación con 1, 2, 4-triazol a 0.1 MPa y 298.15 K.	54
Tabla 7.6. Experimentos de validación con acetanilida a 0.1 MPa y 298.15 K.	55
Tabla 7.7. Experimentos de validación con ácido salicílico a 0.1 MPa y 298.15 K.	56
Tabla 7.8. Resultados típicos de los experimentos de combustión del ATC.	57
Tabla 7.9. Resultados de los experimentos de combustión del APC.	58
Tabla 7.10. Resultados de los experimentos de combustión del AMC.	59
Tabla 7.11. Resultados de los experimentos de combustión del ATSP.	61
Tabla 7.12. Contenido energético de combustibles mexicanos.	62
Tabla 7.13. Propiedades termodinámicas por calorimetría de combustión.	63
Tabla 7.14. Datos de los experimentos termogravimétricos del pireno.	64
Tabla 7.15. Datos experimentales de la presión de vapor del ATC.	65
Tabla 7.16. Datos experimentales de la presión de vapor del ATSP.	66
Tabla 7.17. Datos experimentales de la presión de vapor del APC.	67
Tabla 7.18. Datos experimentales de la presión de vapor del PSD.	69
Tabla 7.19. Resultados de los experimentos en TGA a T_{ME} y 298.15 K	70
Tabla 7.20. Resultados de las propiedades termodinámicas por TGA.	70
Tabla 7.21. Entropía y energía de Gibbs de formación en fase condensada.	71
Tabla 7.22. Entropía y energía de Gibbs de formación en fase gaseosa.	71
Tabla 9.1. Capacidad calorífica del ATC (13 a 29 °C).	75
Tabla 9.2. Capacidad calorífica del ATSP (13 a 29 °C).	76
Tabla 9.3. Capacidad calorífica del APC (13 a 29 °C).	77
Tabla 9.4. Capacidad calorífica del APSD (13 a 29 °C).	78
Tabla 9.5. Capacidad calorífica del AMC (13 a 29 °C).	79