



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

**DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO ENERGÉTICO DE ALGUNOS ANTIOXIDANTES ENCONTRADOS
EN EL GRANO DE CAFÉ**

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA

OMAR SANTIAGO SOSA

ASESOR DE TESIS

DRA. ELSA ADRIANA CAMARILLO JIMÉNEZ

FECHA DE TESIS

OCTUBRE DE 2015

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Estructura química de los compuestos de estudio	2
2	Estructura de los principales compuestos fenólicos	5
3	Estructura química del ácido clorogénico	7
4	Estructura química del cumaroil éster	7
5	Representación esquemática de los portaceldas del calorímetro diferencial de barrido	10
6	Efecto de la pureza sobre la endoterma de fusión	12
7	Esquema del calorímetro isoperibólico de bomba estática	17
8	Termograma característico de la reacción de combustión	18
9	Calibrador de medida de volumen para tubo de resonancia magnética nuclear	21
10	Diagrama del empastillador utilizado	23
11	Esquema de las correcciones de Washburn	26
12	Termograma obtenido del experimento de pureza del ácido dihidrocafeico	31
13	Espectro de RMN de ^1H del ácido cafeico	32
14	Espectro de RMN de ^{13}C del ácido cafeico	33
15	Espectro de RMN de ^1H del ácido umbélico	34
16	Espectro de RMN de ^{13}C del ácido umbélico	35
17	Tendencia del valor de entalpía de formación de los compuestos de estudio	42
18	Diferencia energética entre el ácido cafeico y el ácido dihidrocafeico	43

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Clasificación de los principales compuestos fenólicos	4
2	Propiedades físicas de los compuestos de estudio	6
3	Especificaciones del equipo DSC7 de Perkin Elmer.	10
4	Descripción de los grupos utilizados en las estimaciones por el método de Domalsky-Hearing.	27
5	Estimación de la capacidad calorífica del ácido cafeico en fase sólida a $T = 298.15$ K con el método de Domalsky-Hearing.	28
6	Estimación de la capacidad calorífica del ácido dihidrocafeico en fase sólida a $T = 298.15$ K con el método de Domalsky-Hearing.	28
7	Estimación de la capacidad calorífica del ácido umbelico en fase sólida a $T = 298.15$ K con el método de Domalsky-Hearing.	29
8	Valores de masa, volumen y densidad de las pastillas de ácido dihidrocafeico	29
9	Valores de masa, volumen y densidad de las pastillas de ácido umbelico	30
10	Resultado obtenido a partir de DSC	30
11	Propiedades físicas de los compuestos que intervienen en la combustión	36
12	Resultados de los experimentos de combustión para el ácido cafeico a $T=298.15$ K y 0.1 MPa	38
13	Resultados de los experimentos de combustión para el ácido dihidrocafeico a $T=298.15$ K y 0.1 MPa	39
14	Resultados de los experimentos de combustión para el ácido umbelico a $T=298.15$ K y 0.1 MPa	40
15	Energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de los compuestos de estudio a $T = 298.15$ K y $p^\circ = 0.1$ MPa.	42

SIMBOLOGÍA

Energía

Símbolo	Nombre
$\Delta_c U^\circ$	Energía de combustión estándar
$\Delta_c U_m^\circ$	Energía molar de combustión estándar
$\Delta_c u$	Energía de combustión específica
ΔU_{IBP}	Energía asociada al proceso isotérmico de la bomba
$\Delta_i U_\Sigma$	Corrección al estado estándar en el estado inicial
ΔU_Σ	Corrección al estado estándar
$\Delta_f U_\Sigma$	Corrección al estado estándar final
ΔU_{ign}	Energía de ignición
$\Delta_c H^\circ$	Entalpía de combustión estándar
$\Delta_c H_m^\circ$	Entalpía de combustión molar estándar
$\Delta_f H^\circ$	Entalpía de formación estándar
$\Delta_f H_m^\circ$	Entalpía de formación molar
$\varepsilon(\text{calor})$	Equivalente energético del calorímetro
$\varepsilon(\text{cont})$	Capacidad calorífica del contenido de la bomba
$\varepsilon_i(\text{cont})$	Capacidad calorífica del contenido de la bomba en el estado inicial
$\varepsilon_f(\text{cont})$	Capacidad calorífica del contenido de la bomba en el estado final
C_p	Capacidad calorífica
$C_p(\text{cr})$	Capacidad calorífica en fase cristalina
dH/dt	Velocidad de flujo de energía en forma de calor

Temperatura

Símbolo	Nombre
T	Temperatura de interés
T_{fus}	Temperatura de fusión del sólido
ΔT_c	Incremento de temperatura corregido
ΔT_{corr}	Término de corrección a la temperatura
ΔT_{ad}	Incremento de temperatura adiabático

Otros

Símbolo	Nombre
R	Constante universal de los gases
p	Presión
x	Fracción molar
r	Radio

h	Altura
V	Volumen
ρ	Densidad
M	Masa molar

ÍNDICE

	PÁGINAS
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	
2.1. Objetivo general	3
2.1.1. Objetivos particulares	3
3. ANTECEDENTES	
3.1. Compuestos fenólicos	4
3.1.1. Ácidos hidroxicinámicos	6
3.1.1.1. Ácido cafeico	7
3.1.1.2. Ácido dihidrocafeico	8
3.1.1.3. Ácido umbelico	8
4. TÉCNICAS UTILIZADAS	
4.1. Calorimetría diferencial de barrido	9
4.1.1. Determinación de pureza	11
4.2. Resonancia magnética nuclear	12
4.3. Capacidad calorífica	13
4.3.1. Método de estimación de C_p propuesto por Domalski y Hearing	14
4.4. Calorimetría de combustión	15
4.4.1. Clasificación de calorímetros	15
4.4.2. Calorímetro de combustión de bomba estática	17
4.4.3. Calibración del calorímetro de combustión	19
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
5.1. Determinación de pureza	20
5.1.1. DSC	20
5.1.2. RMN	21
5.2. Determinación de la densidad	22
5.3. Experimentos de combustión	23
5.3.1. Corrección al estado estándar	24
6. RESULTADOS	
6.1. Estimación de capacidades caloríficas	27
6.2. Determinación de la densidad	29
6.3. Determinación de pureza	
6.3.1. DSC	30
6.3.2. RMN	31

6.4.	Calorimetría de combustión	36
7.	CONCLUSIONES	44
8.	BIBLIOGRAFÍA	45
	ANEXO 1	48
	ANEXO 2	55

1. INTRODUCCIÓN

A diferencia de la materia, la energía se reconoce por sus efectos. No puede verse, tocarse, olerse o pesarse. Sin embargo, la materia y la energía no son entidades independientes. Constituyen una entidad única que es el complejo materia-energía. Éstas son equivalentes y pueden mutuamente transformarse una a la otra, tal como propone Albert Einstein en 1905: "La suma de la cantidad de materia y de la energía que intervienen en los procesos físico-químicos es siempre constante"[1].

Aun cuando la energía se presenta en diferentes formas interconvertibles entre sí, ésta no se destruye ni se crea. Este principio se resume en la ley de la conservación de la energía: la energía total del universo permanece constante [1].

Un tipo de energía es la energía química, ésta se encuentra en las unidades estructurales de las sustancias y se determina por el tipo y arreglo de los átomos que constituyen cada sustancia. Cuando las sustancias participan en una reacción química, la energía química se libera, almacena o se convierte en otras formas de energía, ésta provee una de las bases más importantes de la vida moderna considerando por ejemplo, el combustible que se utiliza en los automóviles o aviones, o el carbón y el petróleo de cuya reacción de combustión se obtiene la mayor parte de la electricidad y que utilizamos en la vida diaria. El estudio científico de éstos fenómenos requiere de su comprensión molecular, ya que todo fenómeno macroscópico tiene su origen en el mundo microscópico.

A principios de 1733, los científicos se ocuparon de dar una explicación a los fenómenos naturales a nivel macroscópico, así nació la Termodinámica, una ciencia macroscópica que estudia las relaciones entre las diferentes propiedades de equilibrio de un sistema y los cambios que experimentan éstas propiedades durante los procesos. En un sentido más amplio, la Termodinámica estudia las relaciones entre las propiedades macroscópicas de un sistema.

La aplicación de las leyes de la Termodinámica a la Química dio origen a la Termoquímica. Esta ciencia se encarga de estudiar las características energéticas de un proceso físico o químico, haciendo una relación directa con los cambios que ocurren a nivel molecular, pues la energía asociada con molécula depende de los átomos, ángulos y longitudes de enlace que forman su estructura molecular.

En niveles macroscópicos los cambios de energía en las moléculas se manifiestan principalmente por la transferencia de energía en forma de calor como consecuencia de la variación de la temperatura, haciendo a los cambios de energía cuantificables mediante técnicas analíticas.

Algunos de los parámetros que son de utilidad a nivel científico e industrial y que nos permiten entender la relación energía-estructura, son la energía de formación y la entalpía de formación, ya que a partir de su valor se puede calcular la energía liberada o absorbida en una reacción química. Así mismo la energía y la entalpía de formación son una herramienta necesaria para evaluar la estabilidad relativa de una molécula y permiten calcular otras funciones termodinámicas.

Por otro lado, la Termoquímica dispone de una considerable variedad de técnicas experimentales para determinar los cambios energéticos que se producen en procesos físicos o químicos.

La calorimetría consiste de un conjunto de métodos que nos permiten determinar las energías de reacción y las entalpías de formación o de reacción. Un dispositivo que permite medir

experimentalmente cambios de energía asociados a una reacción es el calorímetro. Existen varios tipos de calorímetros que se emplean según los procesos específicos estudiados, en algunos de ellos se mide directamente la energía en forma de calor absorbida o producida por el proceso y en otros se miden más bien los cambios de temperatura producidos por el proceso.

En este trabajo se presenta la determinación de propiedades termoquímicas como capacidad calorífica, energía de combustión, entalpía de combustión y entalpía de formación en fase condensada de algunos antioxidantes encontrados en el grano de café.

Los compuestos de estudio en este trabajo se clasifican como derivados del ácido hidroxicinámico que a su vez se encuentra dentro del extenso grupo de los compuestos fenólicos. Éstos son bien conocidos por su poder antioxidante que se atribuye a la presencia de grupos hidroxilo en su estructura. Los compuestos fenólicos son una clase importante de compuestos con aplicación biológica e industrial. Actualmente existen grupos de trabajo enfocados en la aplicación del potencial antioxidante de los polifenoles para el desarrollo de medicamentos que ayudan en el tratamiento y prevención de enfermedades tales como, arterioesclerosis, isquemia, degeneración neuronal y enfermedades cardiovasculares [2].

Por otro lado, la determinación de las propiedades termoquímicas de este tipo de compuestos no ha sido desarrollada, por ello en este trabajo se hace uso de la calorimetría de combustión para la determinación de estas propiedades y la correlación con su estructura química.

Los derivados del ácido hidroxicinámico estudiados en el presente trabajo son: ácido 3,4-dihidroxicinámico, ácido 3,4-dihidrohidroxicinámico y el ácido 2,4-dihidroxicinámico (Figura 1).

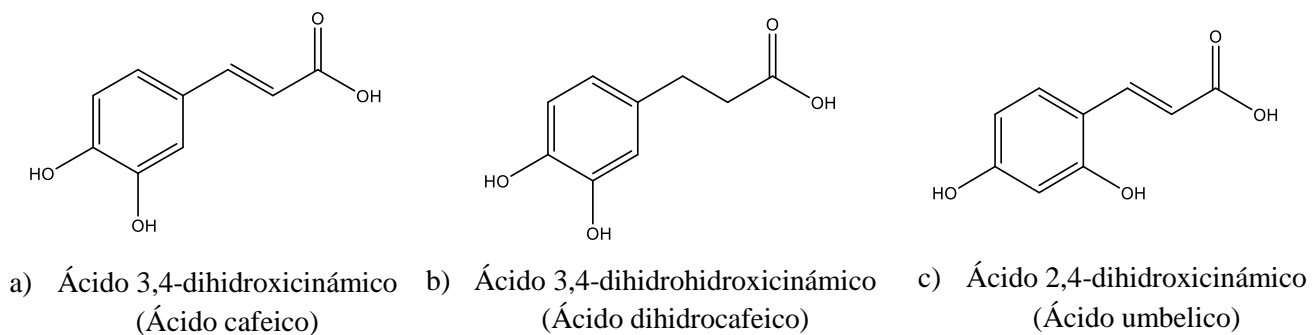


Figura 1. Estructura química de los compuestos de estudio.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Determinar por calorimetría de combustión de bomba estática las propiedades termoquímicas de algunos compuestos antioxidantes derivados de ácido hidroxicinámico encontrados en el grano de café y establecer una posible correlación entre su estructura química y las propiedades obtenidas experimentalmente.

2.1.1. Objetivos particulares

1. Determinar la energía de combustión del ácido cafeico, ácido dihidrocafeico y ácido umbelico mediante calorimetría de combustión en un calorímetro isoperibólico de bomba estática.
2. Calcular los valores de las entalpías de combustión y entalpías de formación en fase sólida a partir de los resultados experimentales para los tres compuestos estudiados.
3. Establecer una posible correlación entre la energía y las diferencias estructurales de los compuestos propuestos a partir de la información experimental y de los valores calculados de entalpía de combustión y entalpía de formación en fase sólida.

3. ANTECEDENTES

3.1. Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos son un grupo de moléculas distribuidas extensamente en la naturaleza como metabolitos secundarios en plantas y en alimentos derivados de éstas. Usualmente se encuentran como ésteres o glucósidos con una gran diversidad de estructuras que incluyen, desde moléculas simples hasta moléculas poliméricas [3]. Los compuestos fenólicos contienen uno o más grupos hidroxilo unidos directamente a un anillo aromático, los cuales dan origen a la gran variedad de compuestos de este tipo.

La clasificación más común para este tipo de compuestos se basa en el número de carbonos de la molécula. Dentro de dicha clasificación se encuentran: fenoles simples, ácidos fenólicos, ácidos hidroxicinámicos, cumarinas, flavonoides, lignanos, taninos, entre otros (Tabla 1) [4]. La figura 2 muestra la estructura de los principales compuestos fenólicos.

Tabla 1. Clasificación de los principales compuestos fenólicos.

ESTRUCTURA	CLASIFICACIÓN
C ₆	Fenoles simples
C ₆ -C ₁	Ácidos fenólicos y compuestos relacionados
C ₆ -C ₂	Acetofenonas y ácidos fenilacéticos
C ₆ -C ₃	Ácidos hidroxicinámicos, coumarinas
C ₆ -C ₃ -C ₅	Flavonoides
C ₃₀	Biflavonoides
C ₆ -C ₁ -C ₅	Xantonas
C ₆ -C ₂ -C ₅	Estilbenos
C ₆ , C ₁₀ , C ₁₄	Quinonas
Lignanos	Dímeros u oligómeros
Ligninas	Polímeros
Taninos	Oligómeros o polímeros

La nomenclatura presentada en la tabla 1 usada para describir la estructura del tipo de compuesto fenólico corresponde al número de carbonos que tiene el anillo bencénico seguido del número de carbonos del grupo al que esté enlazado. Por ejemplo, en los ácidos hidroxicinámicos se emplea el término C₆-C₃, el subíndice del primer término corresponde a los 6 átomos de carbono

que forman al anillo bencénico, mientras que el subíndice 3 indica el número de átomos de carbono que forman al compuesto carbonílico α , β insaturado enlazado al anillo bencénico.

Los ácidos hidroxicinámicos y sus correspondientes ésteres comprenden un grupo importante dentro de la familia de compuestos fenólicos, éstos se encuentran como constituyentes de una gran variedad de plantas distribuidas en diversas zonas geográficas, así como también en productos naturales de origen vegetal como los propóleos [5, 6].

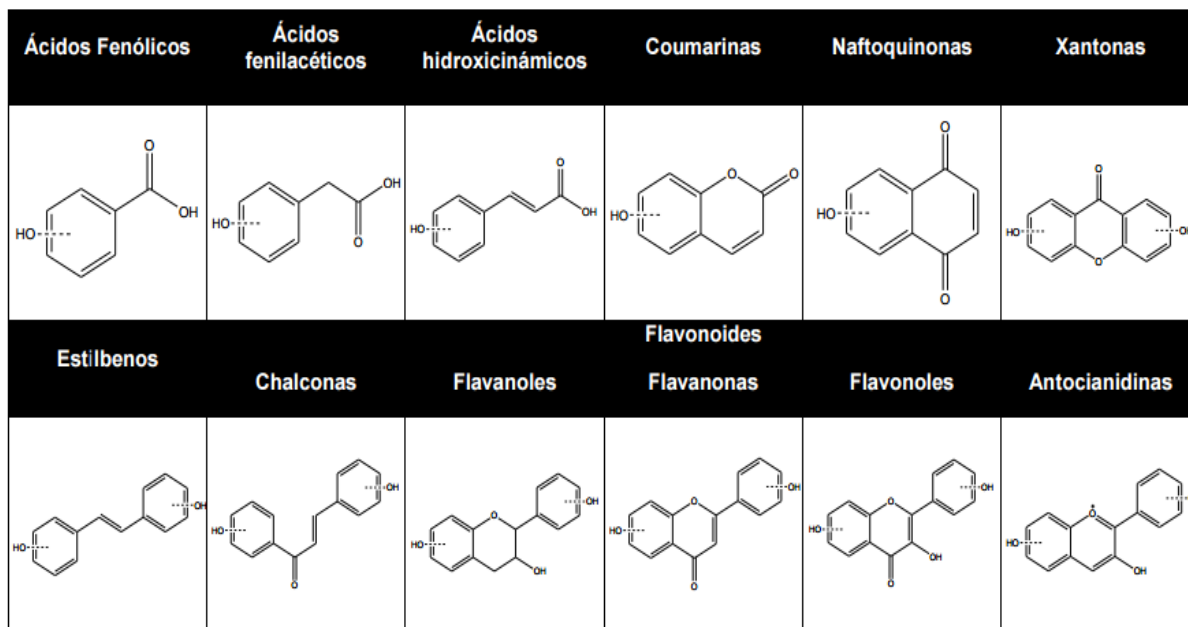


Figura 2. Estructura de los principales compuestos fenólicos.

La diversidad en la estructura de los compuestos fenólicos está relacionada con una variedad de propiedades biológicas asociadas a roles específicos en plantas. Por ejemplo, como pigmentos y fitoalexinas, protegen a los tejidos vegetales del daño oxidativo de la radiación ultravioleta y de los radicales libres, y participan también en el proceso de señalización de las plantas en la interacción de éstas con su medio ambiente [3, 7, 8].

Por otro lado, estos compuestos han recibido la atención de numerosos grupos de investigación en los últimos años debido a su capacidad para proveer beneficios a la salud humana, tales como la reducción en la incidencia de algunas enfermedades degenerativas, la reducción de factores de riesgo de enfermedades cardiovasculares, por su actividad antioxidante, antimutagénica, antialérgica; así como sus efectos antiinflamatorios, antibacteriales, entre otros [2].

La biosíntesis de estos compuestos tiene lugar a través de dos importantes rutas primarias: la ruta del ácido siquímico y la ruta de los poliacetatos.

La ruta del ácido siquímico proporciona la síntesis de los aminoácidos aromáticos (fenilalanina o tirosina), la síntesis de los ácidos cinámicos y sus derivados (fenoles sencillos, ácidos fenólicos, cumarinas, lignanos y derivados del fenilpropano). La ruta de los poliacetatos proporciona las quinonas y las xantonas.

3.1.1. Ácidos hidroxicinámicos

Los ácidos hidroxicinámicos están presentes prácticamente en todos los alimentos vegetales y están distribuidos físicamente en varias partes de la planta. La forma química más frecuente de encontrarlos en la naturaleza es como ésteres, los cuales se forman con polisacáridos o azúcares simples, con esteroides y glicerol o con aminoácidos [9, 10].

Algunos de estos compuestos son el ácido 3,4-dihidroxicinámico (Figura 1a), el ácido 3,4-dihidrohidroxicinámico (Figura 1b) y el ácido 2,4-dihidroxicinámico (Figura 1c) o comúnmente nombrados como ácido cafeico, ácido dihidrocafeico y ácido umbelico. Estos compuestos se encuentran en altas concentraciones en el grano de café y son el objeto de estudio en este trabajo.

De acuerdo a la clasificación mostrada en la tabla 1, estos compuestos tienen una estructura C₆-C₃, están formados básicamente por un anillo aromático, un grupo vinílico y un ácido carboxílico en el extremo. A partir de la figura 1 se puede observar que los compuestos de estudio presentan esta estructura base que corresponde a la del ácido hidroxicinámico, a excepción del ácido dihidrocafeico que tiene un grupo alifático en la posición del grupo vinílico.

Algunas de las propiedades físicas de los compuestos de estudio se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas de los compuestos de estudio.

Compuesto	M g · mol ⁻¹	ρ g · cm ⁻³	T_{fus} g · mol ⁻¹	Estado de agregación
Ácido cafeico	180.157 ^a	1.46[11]	212 ^d	Sólido (polvo amarillo)
Ácido dihidrocafeico	182.173 ^a	1.171 ± 0.009 ^b	137.505 ^c	Sólido (polvo blanco)
Ácido umbelico	180.157 ^a	1.240 ± 0.007 ^b	202 ^d	Sólido (polvo blanco)

^a Masa molar basadas en las recomendaciones de la IUPAC (2011) [12]

^b Valor determinado experimentalmente por geometría

^c Valor determinado experimentalmente con un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC7

^d Valor reportado por el proveedor

3.1.1.1. Ácido cafeico

El ácido cafeico es el ácido hidroxicinámico de mayor distribución en la naturaleza, se encuentra principalmente en forma esterificada [9], aunque se ha encontrado libremente en plantas como *Zea mayz* [13] y *Vaccinium bracteatum* [14].

El ácido cafeico se conjuga con el ácido quínico para formar mono-, di-, tri- y tetra-ésteres. El ácido 5-O-cafeoilquínico o ácido clorogénico (Figura 3) es el éster más conocido y se forma entre el ácido quínico y ácido cafeico [6], es el principal compuesto hidroxicinámico en la dieta humana y el compuesto fenólico más abundante en el café [15].

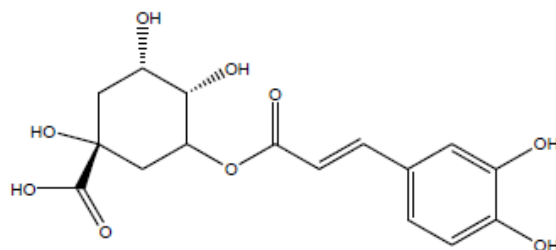


Figura 3. Estructura química del ácido clorogénico.

Se encuentra en todas las plantas debido a que es un intermediario clave en la biosíntesis de la lignina, una de las principales formas de biomasa [16]. El ácido cafeico no está relacionado con la cafeína, es biosintetizado mediante la hidroxilación del cumaroil éster (Figura 4) del éster quínico. Esta hidroxilación produce el éster cafeico del ácido siquímico, el cual se convierte a ácido clorogénico.

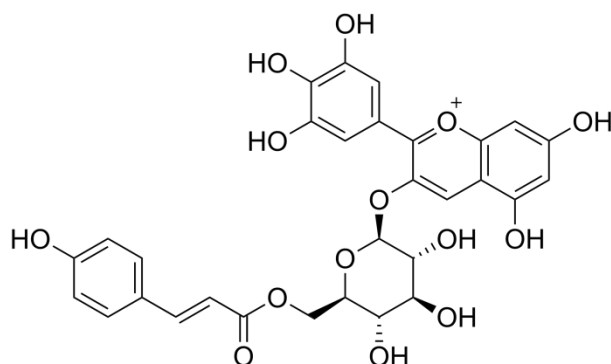


Figura 4. Estructura química del cumaroil éster.

3.1.1.2. Ácido dihidrocafeico

El ácido dihidrocafeico puede ser obtenido mediante la hidrogenación del ácido cafeico, catalizada por paladio [17].

Estudios realizados han demostrado que este compuesto presenta una menor velocidad de oxidación comparada con la del ácido cafeico, debido a la diferencia estructural que se encuentra en el doble enlace conjugado al grupo ácido [18].

3.1.1.3. Ácido umbelico

Este compuesto es un isómero del ácido cafeico, posee propiedades antifúngicas y antiinflamatorias [19].

Es un precursor de la umbeliferona en su ruta biosintética. Se obtiene a partir de la hidroxilación del ácido cinámico, del cual se obtiene el ácido 4-cumárico, éste se hidroxila nuevamente para producir ácido umbelico seguido de una rotación de unión del enlace insaturado adyacente al grupo ácido carboxílico [19].

4. TÉCNICAS UTILIZADAS

4.1. Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite medir la variación de la energía en forma de calor asociada a transiciones de fase y reacciones químicas como una función de la temperatura. Es una técnica en la que la diferencia de energía suministrada a una sustancia y a un material de referencia es medida como una función de la temperatura, en donde, la sustancia y el material de referencia están sujetos a un calentamiento programado [20], permitiendo determinar entalpías de cambio de fase, capacidades caloríficas, emisividades térmicas y pureza de muestras sólidas.

La técnica DSC puede ser de flujo de calor, de potencia compensada y de barrido modulado. El equipo empleado en este trabajo es un calorímetro diferencial de barrido DSC7 de Perkin Elmer que se basa en el principio de compensación de potencia y cuyas especificaciones se muestran en la tabla 3 [21]. Este equipo está acoplado a una interfase TAC7/DX (Thermal Analysis Controller) y ésta a su vez está conectada a una computadora para el registro y análisis de los datos. El horno calorimétrico está conectado a un recirculador LAUDA RM6 que contiene una mezcla etilenglicol-agua, este dispositivo permite lograr enfriamientos rápidos. El equipo se localiza en el departamento de Química del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN) bajo la supervisión del Dr. Aarón Rojas Aguilar.

El calorímetro diferencial de barrido (DSC) consiste de un sistema dividido en dos bucles distintos, uno de estos bucles controla la temperatura media, de forma que la temperatura de la muestra y de la referencia aumenta a una velocidad predeterminada.

Tabla 3. Especificaciones del equipo DSC7 de Perkin Elmer.

Principio de funcionamiento	Compensación de potencia
Tipo de celda	Portaceldas independientes, construidos de una aleación de iridio y platino con resistencias calefactoras y sensores de temperatura
Precisión calorimétrica	$\pm 0.1 \%$
Precisión en temperatura	$\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$
Velocidades de calentamiento y enfriamiento	$0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en incrementos de $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$
Intervalo de temperatura	$(-170 \text{ a } 600) \text{ }^\circ\text{C}$
Atmósfera	Estática o dinámica y se pueden emplear nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, aire, oxígeno u otro gas inerte no corrosivo
Tipo de muestra	Sólidos, líquidos, polvos, películas o fibras
Masa de las muestras	$(0 - 100) \text{ mg}$
Intervalo de potencia	$(0.1 \text{ a } 320) \text{ mW}$

El segundo bucle tiene como función compensar la potencia de entrada a fin de anular la diferencia entre la muestra y la referencia causada por una reacción (endotérmica o exotérmica). En esto consiste el principio de “balance nulo” de temperatura.

De este modo las temperaturas de las celdas de muestra y de referencia (Figura 5), se mantienen iguales mediante un ajuste continuo y automático de la potencia calefactora.

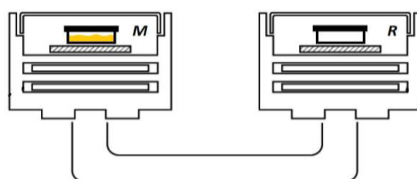


Figura 5. Representación esquemática de los portaceldas del calorímetro diferencial de barrido.

Uno de los requisitos de importancia en cualquier experimento es saber la capacidad de respuesta que tiene el instrumento destinado para alguna medición, por ello antes de iniciar cualquier experimento es necesario realizar una calibración del equipo.

Llevar a cabo la calibración provee beneficios como son:

- Menor cantidad de errores de medida.
- Consistencia entre las medidas obtenidas.
- Seguridad de obtener medidas precisas.

Para evaluar la precisión y exactitud de un sistema es necesario referirlo a estándares, de los cuales sus propiedades ya han sido determinadas, el estándar a utilizar debe cumplir con las siguientes características: alta pureza, estabilidad química durante la transición y baja presión de vapor. En calorimetría diferencial de barrido se pueden utilizar metales de alta pureza como: aluminio, estaño, zinc o indio, entre otros.

4.1.1. Determinación de pureza

La pureza cumple un papel importante en la determinación de las propiedades termoquímicas, ya que ésta aporta información importante acerca de la sustancia que se estudia y evita la obtención de datos erróneos de algunas propiedades por ejemplo la temperatura de fusión, energías de combustión, entalpías de combustión, entre otras.

El calorímetro diferencial de barrido es un equipo que permite determinar la pureza, sin que la sustancia que se analiza sufra descomposición durante la fusión, este calorímetro permite detectar purezas de hasta 0.01% molar.

Durante las determinaciones la presencia de impurezas provoca la obtención de termogramas con picos de fusión más anchos (Figura 6). Este fenómeno es descrito por una de las propiedades coligativas; el descenso de la temperatura de congelación por adición de un soluto no electrolítico y no volátil, que se describe en el anexo 1.

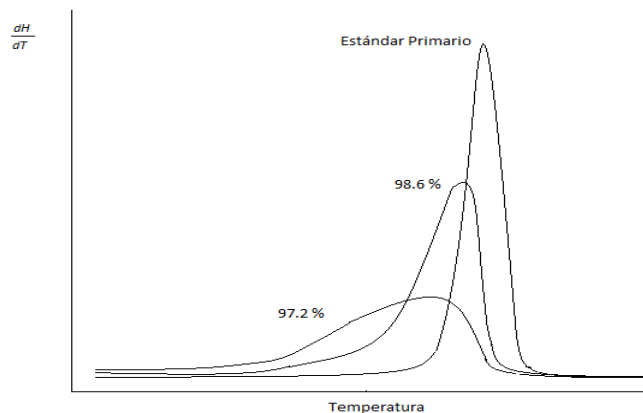


Figura 6. Efecto de la pureza sobre la endoterma de fusión.

4.2. Resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética nuclear (RMN) es un método espectroscópico utilizado para la elucidación de la estructura molecular en disolución, en líquidos puros y gases. La RMN puede aplicarse solo en moléculas con núcleos magnéticos (aquellos cuyo espín nuclear sea distinto de cero). La sensibilidad depende de varios parámetros, entre ellos la abundancia del isótopo y la magnitud de su momento magnético nuclear [22].

La RMN se emplea para estudiar una gran variedad de núcleos, incluyendo el ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P . Así, dependiendo del núcleo utilizado la resonancia magnética nuclear, se describe por ejemplo para los núcleos de ^1H y ^{13}C como RMN- ^1H y RMN- ^{13}C . Los núcleos de ^1H y ^{13}C son los más utilizados debido a que el hidrógeno y el carbono son los componentes principales de los compuestos orgánicos.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, tomando un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β [23].

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación “rf”. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra en una gráfica de intensidad de señal

frente al desplazamiento químico de los núcleos de los átomos estudiados, que es el llamado espectro de RMN.

Los núcleos, como pueden ser los protones o los carbonos que forman las moléculas orgánicas, no se encuentran aislados sino que están rodeados de electrones que los protegen parcialmente del campo magnético externo al que se ven sometidos. Los electrones se mueven generando un pequeño campo magnético inducido que se opone al campo magnético externo.

En cualquier molécula la nube electrónica que existe alrededor de cada núcleo actúa como una corriente eléctrica en movimiento que como respuesta al campo magnético externo, genera una pequeña corriente inducida que se opone a dicho campo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por lo tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado. Este apantallamiento es muy importante desde el punto de vista experimental ya que el campo magnético efectivo (H_{ef}) que siente un protón dentro de una molécula es siempre menor que el campo externo, y por lo tanto, para que el núcleo entre en resonancia dicho campo externo debe ser mayor.

Por lo general los efectos de protección o apantallamiento de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca diferentes frecuencias de emisión. El resultado es un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN. Así pues, un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal en función de la frecuencia de la energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra.

Las variaciones en las frecuencias de absorción de resonancia magnética nuclear, que tienen lugar debido al distinto apantallamiento de los núcleos, reciben el nombre de desplazamientos químicos, estos últimos son característicos de cada grupo funcional presente en las moléculas y por medio de ellos se dilucidan las estructuras posibles de los compuestos orgánicos.

4.3. Capacidad calorífica

La capacidad calorífica es una propiedad macroscópica relacionada con las propiedades microscópicas de las sustancias, y cuyo valor provee información acerca de la estructura molecular de una sustancia, es un parámetro auxiliar importante para llevar a cabo las correcciones al estado estándar de los datos experimentales obtenidos a través de la calorimetría de combustión.

La capacidad calorífica C_x de un sistema cerrado en un proceso infinitesimal se define como:

$$C_x = \left(\frac{\delta q_x}{dT} \right)_x \quad (1)$$

Donde δq y dT son el calor diferencial transferido al sistema y la variación infinitesimal de la temperatura del mismo durante el proceso. El subíndice de C indica que la capacidad calorífica depende de la naturaleza del proceso. En un proceso a presión constante la capacidad calorífica del proceso isobárico, es:

$$C_P = \left(\frac{\delta q_P}{dT} \right)_P \quad (2)$$

Para un proceso isocórico la capacidad calorífica es:

$$C_V = \left(\frac{\delta q_V}{dT} \right)_V \quad (3)$$

Donde δq_V y dT son el calor añadido al sistema y la variación de la temperatura del mismo en un proceso infinitesimal a volumen constante [24].

El valor de la capacidad calorífica también puede ser determinado por métodos de estimación, entre ellos los llamados métodos de contribución de grupos (MCG). En éstos las propiedades termoquímicas se relacionan con la estructura molecular de una sustancia dada, ya que la estructura molecular tiene especial influencia en el valor de las propiedades termodinámicas. Así, cada sustancia se considera formada por la unión de grupos estructurales definidos convenientemente predeterminados. A cada uno de estos grupos se les asigna un valor característico que expresa la contribución o aporte del grupo estructural a dicha propiedad y se supone que es la misma en todo compuesto donde esté presente. De esta manera, la estimación de las propiedades termoquímicas se reduce a un algoritmo sencillo que no requiere de demasiados requisitos computacionales, en este trabajo se hace uso del método propuesto por E.S. Domalski and Hearing.

4.3.1. Método de estimación de C_P propuesto por Domalski y Hearing

E.S. Domalski y E.D. Hearing proponen un método originalmente descrito por Benson y colaboradores en 1958 [25], el cual se aplica para estimar propiedades termodinámicas de compuestos orgánicos en fase gaseosa. Domalski y Hearing extienden el estudio de la estimación de propiedades termoquímicas de compuestos orgánicos en fase condensada a 298.15 K y 101.325 Pa [26].

El método de estimación tiene una vasta base de datos de compuestos orgánicos que incluye sustancias que en su estructura molecular contengan C, H, O, N, S, F, Cl, Br y I. Los valores de las propiedades termodinámicas que han sido determinadas para cada grupo son entalpías de formación, capacidad calorífica y entropía. La entropía de formación, la energía de Gibbs y el logaritmo natural de la constante de equilibrio para la reacción de formación, son calculados como propiedades auxiliares.

Domalski y Hearing analizaron un total de 1512 compuestos, y realizaron 3700 comparaciones con compuestos cuyas propiedades fueron determinadas experimentalmente obteniendo para la entalpía de formación un error de $\pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el 67% de los casos, para la capacidad calorífica un error de $\pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el 80% de los casos y para la entropía un error de $\pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el 76 % de los casos [26].

4.4. Calorimetría de combustión

La calorimetría de combustión es un método que permite la determinación experimental de los cambios de energía en forma de calor que están involucrados en una reacción de combustión. Ésta es una de las técnicas más antiguas y más utilizadas por la termoquímica a nivel mundial, siendo la principal forma para determinar las entalpías de formación de sustancias puras.

Esta técnica se basa en la reacción de combustión en atmósfera de oxígeno de un compuesto que como consecuencia de la ruptura total de los enlaces que forman su estructura, se desprende la energía que está contenida en ellos. La reacción de combustión libera energía que a su vez produce incrementos de temperatura en el calorímetro y se registran en función del tiempo que dura el experimento. Estas medidas permiten determinar la energía de combustión del compuesto con una precisión del orden de 0.02% [27].

La medición de la entalpía de formación de un compuesto a partir de sus elementos no es factible, ya que todos los elementos en su forma más estable tienen una entalpía de formación igual a cero. Como la entalpía de formación es una función de estado, es posible determinarla a partir de otra ruta, la cual consiste en determinar la entalpía de una reacción que involucre al compuesto. Esta puede ser la reacción de combustión que además de ser rápida, completa y no da lugar a reacciones secundarias, se puede aplicar la ley de Hess ya que se conocen las entalpías de formación de los reactivos y productos involucrados en la reacción de combustión.

4.4.1. Clasificación de calorímetros

El calorímetro tiene diversas clasificaciones, ya sea por el tipo de pared, bomba o el principio por el que funciona, a continuación se describen las clases de calorímetros de acuerdo al tipo de pared [27].

Calorímetro adiabático: Si el calorímetro es rodeado por una chaqueta cuya temperatura es controlada de tal forma que es la misma que la del recipiente calorimétrico y no existe un intercambio de energía en forma de calor entre ellos, se dice que se trata de un calorímetro adiabático. Técnicamente no se puede construir un calorímetro totalmente adiabático, el término se refiere más bien a que la temperatura de la chaqueta y de la bomba es igual.

Calorímetro isotérmico: En este tipo de calorímetro, idealmente la temperatura del sistema (T_s) y la temperatura de los alrededores (T_a) se mantiene constante, sin embargo si $T_s = T_a$, entonces no se presentaría flujo de energía en forma calor. En casos reales se presenta un flujo de energía en forma de calor entre el sistema y los alrededores que se detecta por medio de sensores térmicos. El flujo de energía en forma de calor generalmente se debe a una diferencia de temperatura existente entre el sistema y los alrededores durante la ocurrencia del proceso observado, la magnitud de esta diferencia de temperatura depende de la cantidad de calor liberada por unidad de tiempo, de las conductividades térmicas y geometría de la celda y del tipo de aislamiento que posean los sensores térmicos.

La diferencia entre un calorímetro adiabático y un calorímetro isotérmico, se debe al tipo de pared, en el primero no existe una transferencia de energía entre el sistema y los alrededores mientras que en el segundo se permite una transferencia de energía entre el sistema y los alrededores.

Calorímetro isoperibólico: Es aquel en el cual la temperatura de la chaqueta se mantiene constante y diferente respecto a la temperatura de la bomba calorimétrica. Ante esta diferencia de temperatura ocurrirá un pequeño intercambio de energía en forma de calor el cual puede ser determinado por un análisis de las curvas de temperatura contra tiempo antes, durante y después que la reacción ocurra.

De acuerdo al tipo de bomba, un calorímetro puede clasificarse como calorímetro de bomba estática, calorímetro de bomba rotatoria o calorímetro de bomba semi-micro. La diferencia principal radica en el tipo de compuestos que pueden ser analizados en cada tipo de calorímetro, así pues, en un calorímetro de bomba estática se pueden analizar compuestos que en su estructura contengan C, H, O y N, en un calorímetro de bomba rotatoria se analizan compuestos que contengan C, H, O, N y S y en un calorímetro de bomba semi-micro se analizan compuestos que en su estructura contengan

C, H, O y N; además del tipo de compuestos la diferencia entre un calorímetro de bomba estática y un calorímetro de bomba semi-micro se debe a la cantidad de compuesto analizado, siendo para el primero de 1 g y para el segundo de 10 a 40 mg. Ya que los compuestos de estudio en este trabajo contienen en su estructura únicamente átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno, pueden ser quemados en atmósfera de oxígeno dando como productos de la combustión dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. Por todo lo anterior, en este trabajo se utiliza un calorímetro isoperibólico de bomba estática (Figura 7) que se describe a continuación.

4.4.2. Calorímetro de combustión de bomba estática

Este sistema calorimétrico consta de una bomba de combustión de doble válvula modelo 1108 de Parr Instrument Company de acero inoxidable con un volumen interno de 0.345 dm³. La bomba está colocada en una cubeta de latón con recubrimiento de cromo la cual tiene un volumen interno de 3 L. Esta cubeta es introducida en una chaqueta metálica que se encuentra aislada del exterior mediante un recubrimiento de poliuretano y una caja de madera para minimizar la transferencia de energía con los alrededores. La chaqueta contiene agua a temperatura constante y con agitación continua. El sistema se cierra con una tapa sobre la que se encuentra un agitador, un calentador constituido por una resistencia eléctrica y las conexiones necesarias para llevar a cabo la ignición e iniciar la reacción de combustión.

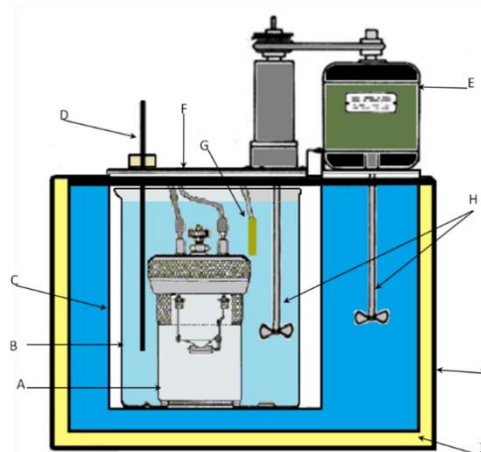


Figura 7. Esquema del calorímetro isoperibólico de bomba estática.

A. Bomba de combustión Par 1108; B. Cubeta calorimétrica; C. Chaqueta calorimétrica; D. Termistor Hart Scientific 5610; E. Motor para la agitación de 1550 rpm; F. Tapa metálica; G. Resistencia; H. Agitadores; I. Espuma de poliuretano; J. Caja de madera.

La temperatura de la chaqueta se mantiene constante por medio de un recirculador Lauda RC 20 CS (precisión 0.1 K). El registro de la temperatura se lleva a cabo con un termistor modelo Hart Scientific 5610 calibrado de (0 a 100) °C, acoplado a un multímetro digital Agilent HP 34420A que realiza las mediciones de resistencia.

Finalmente, el multímetro está conectado a una computadora para el registro automático de datos.

Durante un experimento de combustión, la energía liberada en la reacción de combustión ocasiona un incremento de la temperatura del agua que rodea a la bomba calorimétrica. El agua que rodea a la bomba, provee el medio a través del cual se registra la variación de temperatura durante la reacción de combustión. Al graficar los datos de temperatura en función del tiempo se obtiene un termograma como el que se muestra en la figura 8, este gráfico se divide en tres periodos que se describen a continuación:

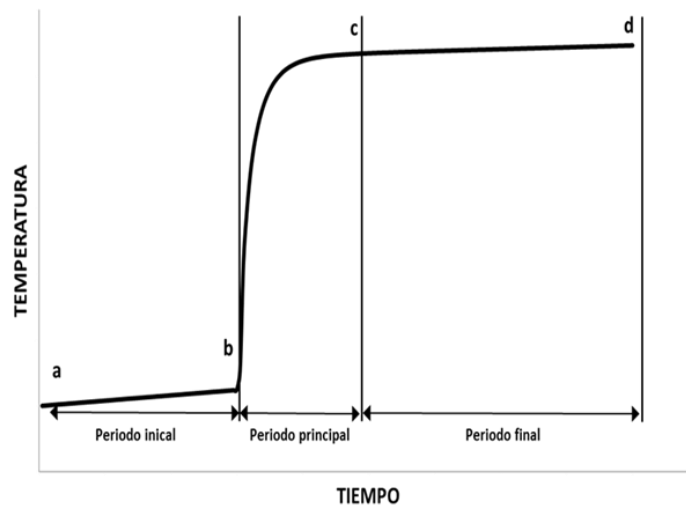


Figura 8. Termograma característico de la reacción de combustión.

- **Periodo inicial a-b:** El incremento de temperatura se debe a la agitación, al autocalentamiento del termistor y a la fuga térmica.
- **Periodo principal b-c:** El incremento de temperatura se debe principalmente a la reacción de combustión dentro de la bomba además de los factores antes mencionados.
- **Periodo final c-d:** El incremento de temperatura se debe a los mismos factores que se presentan en el periodo inicial.

El incremento de temperatura asociado únicamente a la reacción de combustión se obtiene eliminando los factores predominantes en el periodo inicial y final, esto se logra haciendo una corrección de temperatura por medio del método de Regnault-Pfaundler (Anexo 2) [28, 29].

4.4.3. Calibración del calorímetro de combustión

El objetivo de la calibración del calorímetro de combustión es medir la capacidad de transferencia de la unidad de energía del instrumento, esto permite calcular el equivalente calorimétrico $\varepsilon(\text{calor})$ que relaciona la energía asociada al sistema y el incremento de temperatura involucrada en dicho proceso. El valor del equivalente calorimétrico usado en este trabajo es $\varepsilon(\text{calor}) = (10144.70 \pm 1.07) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, el cual fue determinado en este laboratorio [30].

En la calibración se usan cantidades conocidas de materiales estándar en las mismas condiciones experimentales de la muestra o compuesto de interés. Algunos de los estándares que suelen usarse en calorimetría de combustión son: ácido benzoico, acetanilida, entre otros.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. Determinación de pureza

Las muestras analizadas fueron suministradas por la marca SIGMA-ALDRICH Co., los compuestos presentaron una pureza reportada por el proveedor de 99% para el ácido cafeico, 98% en el ácido dihidrocafeico y 97% para el ácido umbelico. Para verificar la pureza de los compuestos se utilizó DSC para el ácido dihidrocafeico y RMN para el ácido cafeico y el ácido umbelico.

5.1.1. DSC

El procedimiento utilizado fue el siguiente: en una balanza Mettler Toledo UMX2 (precisión $\pm 0.1 \mu\text{g}$) y usando una celda de aluminio se pesaron de 1 a 5 mg de la sustancia, la celda se cerró herméticamente. Esta celda se colocó en el portaceldas de muestra, mientras que en el portaceldas de referencia se dispone una celda de aluminio vacía y cerrada herméticamente, se cierra el horno calorimétrico y se inicia el experimento aplicando un calentamiento; el cual consiste de tres etapas que son:

- Rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ iniciando en $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y finalizando en $130 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Equilibrio durante 2 minutos a $130 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Rampa de calentamiento de $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ iniciando en $130 \text{ }^\circ\text{C}$ y finalizando en $142 \text{ }^\circ\text{C}$.

Es importante mencionar que el calentamiento en dicho método debe abarcar la temperatura de fusión del compuesto en un intervalo aproximadamente de $\pm 10 \text{ K}$, además el experimento debe llevarse a cabo en una atmósfera dinámica de nitrógeno (flujo = $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) ya que al ser un gas inerte, evita la reacción entre la muestra y los gases de la atmósfera, que podría provocar errores en la medición de la temperatura de fusión.

Al finalizar el experimento se obtiene un termograma con un pico de fusión que se analiza para la determinación de la pureza.

5.1.2. RMN

Los experimentos de RMN se realizaron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear marca Varian-Mercury multinuclear a una frecuencia de 300 MHz.

Preparación de la muestra

1. Se usa un tubo para RMN de 5 mm de diámetro limpio y seco libre de rayones y cuarteaduras.
2. Se disuelven de 20 a 100 mg de la muestra a analizar en 0.7 mL de acetona deuterada. Si la disolución es clara, adicionar la solución al tubo de RMN.
3. Se mide la distancia que ocupa la disolución en el tubo (recomendado 5 cm de altura), a continuación tapan el tubo.

Análisis de RMN

1. Se inserta el tubo de RMN en el spinner (Figura 9A) y este a su vez en el medidor de profundidad (Figura 9B) cuidadosamente.
2. A continuación se calibra la altura haciendo uso del medidor interno de forma que quede centrado empujando o jalando cuidadosamente el tubo de RMN.
3. Se retira el spinner e introducir al equipo según el procedimiento reportado en el manual del equipo.
4. A continuación se realizan las mediciones correspondientes.



Figura 9. Calibrador de medida de volumen para tubo de resonancia magnética nuclear.

A. Spinner **B.** Medidor de profundidad

5.2. Determinación de la densidad

Una propiedad física característica de los compuestos es la densidad, ésta expresa la relación masa/volumen de una sustancia, es decir, se refiere a la cantidad de masa contenida en un determinado volumen.

Partiendo de lo anterior, se determinó experimentalmente la densidad del ácido cafeico y del ácido umbelico mediante el siguiente procedimiento:

1. Se hace una molienda del compuesto en un mortero para dar uniformidad a las partículas del sólido
2. Se pesa una cantidad del compuesto en una balanza Sartorius ME 215S con una precisión de ± 0.01 mg.
3. Una vez determinada la cantidad de compuesto se hace una pastilla con el empastillador.
4. Se determina la masa de la pastilla en una balanza Sartorius ME 215S (precisión ± 0.01 mg).
5. Ya que la geometría de la pastilla corresponde a la de un cilindro, es fácil obtener su volumen mediante la ecuación (4):

$$V_{\text{pastilla}} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (4)$$

Dónde r es el radio de la pastilla y h la altura de la pastilla.

6. Las dimensiones del cilindro (pastilla) se determinaron usando un vernier KNOVA^(MR) con una precisión 0.02 mm para mediciones menores a 100 mm y de 0.03 mm para mediciones mayores al intervalo de 100 -200 mm, para ello se midió el diámetro de la base y la altura de la pastilla.
7. Finalmente, se calcula la densidad mediante la relación expresada en la ecuación (5):

$$\rho = \frac{m_{\text{pastilla}}}{V_{\text{pastilla}}} \quad (5)$$

En la que m_{pastilla} es la masa de la pastilla, V_{pastilla} es el volumen de la pastilla y ρ es la densidad del compuesto.

5.3. Experimentos de combustión

Los experimentos de combustión de los compuestos de estudio se realizaron en un calorímetro isoperibólico de bomba estática modelo Par 1108 que fue armado, calibrado y probado en el laboratorio de Termoquímica de la BUAP [30]. Todos los experimentos de combustión se realizaron en atmósfera de oxígeno, bajo el siguiente procedimiento:

1. Se pesa aproximadamente 1 g de compuesto, después se hace una pastilla con un empastillador como el que se muestra en la figura 10.
2. El compuesto en forma de pastilla se coloca en el crisol, este último se coloca en el arillo del cabezal. Se conecta un hilo de platino de longitud conocida en los electrodos ubicados en el cabezal de la bomba en el cual se amarra un hilo de algodón, este último, se pone debajo de la pastilla y sirve como mecha para iniciar la combustión del compuesto. La determinación de las masas de los materiales utilizados se realizó en una balanza Sartorius ME 215S (precisión ± 0.01 mg).

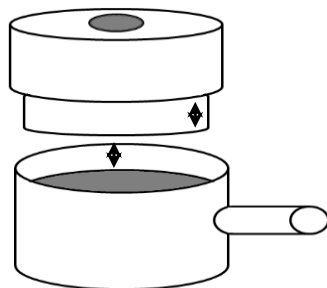


Figura 10. Diagrama del empastillador utilizado

3. Una vez instalado el material, se pone 1 mL de agua desionizada en el interior de la bomba y se cierra. Se purga la bomba durante 5 minutos con oxígeno de alta pureza (Air liquide, 99.999%). Pasado el tiempo de purga se llena la bomba con oxígeno hasta alcanzar una presión igual a 30 atmósferas. Se coloca la bomba en la cubeta del calorímetro y se agregan 2000 g de agua destilada a temperatura conocida. La masa del agua contenida en la cubeta se determinó utilizando una balanza Sartorius BP 12000S con una precisión de ± 0.1 g.
4. Posteriormente se coloca la cubeta dentro de la chaqueta del calorímetro, se hacen las conexiones de la fuente de ignición a los electrodos de la bomba y se cierra. El

calorímetro a su vez está conectado a un recirculador que permite mantener una temperatura constante en el sistema.

5. Después de cerrar el sistema se coloca un termistor que permite medir los cambios de temperatura del agua contenida en la cubeta durante el experimento de combustión, dicho termistor está conectado a un multímetro que hace mediciones de resistencia, posteriormente los valores de resistencia son transformados a valores de temperatura mediante una ecuación de calibración.
6. Una vez hechas todas las conexiones se toma un periodo de estabilización que dura 30 minutos, pasado este tiempo se lleva a cabo el experimento y se monitorea la temperatura. Los valores se registran automáticamente en intervalos de 10 segundos y al finalizar el experimento se obtiene una gráfica característica de un proceso de combustión, el gráfico se analiza para la obtención de resultados.

Para los cálculos de energía de combustión, entalpía de combustión y entalpía de formación del compuesto, es necesaria una alta precisión en la medición de las masas de los materiales utilizados, por tanto los valores obtenidos por la balanza analítica deben ser corregidos. Para realizar las correcciones se utilizan las recomendaciones de la Organización Mundial de Metrología Internacional (OIML) que establece las condiciones de referencia de la masa aparente [31].

El incremento de temperatura observado durante el experimento, se debe principalmente a la reacción de combustión, sin embargo también influyen factores como: trabajo mecánico, fuga térmica y auto-calentamiento de los instrumentos de medición, debido a ello es necesario hacer correcciones de temperatura y para ello se utiliza el método propuesto por Regnault-Pfaundler [28,29].

5.3.1. Corrección al estado estándar

La literatura relaciona los valores de propiedades termoquímicas a procesos idealizados, por tanto, para la comparación de los valores experimentales obtenidos, es necesario ajustarlos al estado estándar.

De acuerdo a la IUPAC el estado estándar está definido para tres sistemas:

- a) Para un gas es el estado (hipotético) de una sustancia pura en fase gaseosa a la presión estándar $p = p^\circ$, asumiendo un comportamiento ideal.
- b) Para una mezcla, o un disolvente en estado líquido o estado sólido a la presión estándar $p = p^\circ$.

c) Para una sustancia pura el concepto de estado estándar aplica a la sustancia en un estado de agregación bien definido pero eligiendo una presión estándar, hasta 1982 solía usarse el valor de 101325 Pa (=1 atm), posteriormente la IUPAC recomienda el valor de 10^5 Pa y una temperatura definida.

Por otro lado, las condiciones reales de los experimentos de combustión no son las de un proceso isotérmico, ya que durante la reacción de combustión hay un incremento de temperatura, los reactivos y los productos involucrados no se mantienen a la misma temperatura, por ello, es de esperarse que la energía de combustión involucrada en el proceso real difiera de la energía para la reacción de combustión bajo condiciones estándar. Este hecho fue enfatizado por Washburn en 1933 quien muestra a detalle la serie de correcciones que deben ser aplicadas a los datos de la bomba calorimétrica para obtener valores de cambio de energía interna estándar. En un inicio Washburn aplicó su metodología a la combustión de compuestos que contenían solamente carbono, hidrógeno y oxígeno [32].

Posteriormente, Prosen extendió el estudio hecho por Washburn para aplicarlo a compuestos que tuvieran en su estructura además de los mencionados anteriormente, también átomos de nitrógeno [33]. Finalmente, Hubbard, Scott y Waddington extendieron la metodología propuesta por Washburn hasta considerar compuestos azufrados, dicho tratamiento fue referido a la temperatura de 25 °C [34].

El estudio extendido de las correcciones de Washburn, de manera general se divide en tres partes, la primera se relaciona con la descripción de los estados inicial y final del proceso isotérmico de la bomba, se introducen masas, densidades, fórmulas condensadas, etc. La segunda parte relaciona los factores de energía y datos calorimétricos, se registran las capacidades caloríficas, el factor de variación energético en función de la presión entre otros aspectos. Finalmente, la tercera toma en cuenta los cambios de energía debido a los procesos de dilución, solución, mezcla, etc.

Como la energía de combustión involucrada en el proceso es una función de estado, se sugiere el esquema mostrado en la figura 11 para realizar el cálculo en condiciones estándar. Se observa claramente que el estado estándar puede alcanzarse adicionando los términos de corrección correspondientes expresados en la ecuación 6. Este proceso permite transformar las condiciones experimentales de los reactivos y productos a las condiciones estándar, a través de las correcciones energéticas respectivas ($\Delta_i U_\Sigma$ y $\Delta_f U_\Sigma$). De esta manera el resultado final del proceso anterior es la energía asociada a la reacción de combustión en condiciones estándar.

$$\Delta_c U^\circ = \Delta_i U_\Sigma + \Delta_f U_\Sigma + \Delta U_{IBP} \quad (6)$$

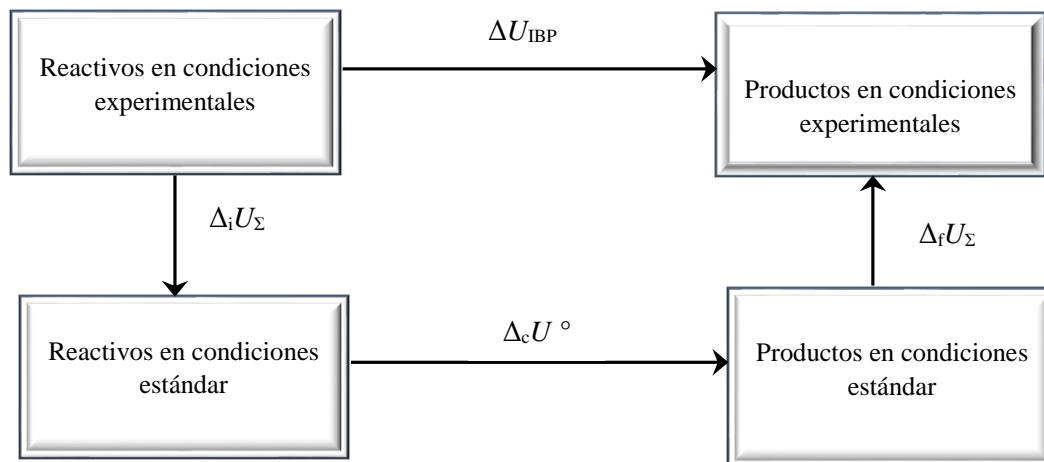


Figura 11. Esquema de las correcciones de Washburn, donde $\Delta_i U_\Sigma$ y $\Delta_f U_\Sigma$ son las correcciones al estado inicial y final respectivamente, mientras que ΔU_{IBP} es el cambio de energía en el proceso isotérmico de la bomba.

6. RESULTADOS

6.1. Estimación de capacidades caloríficas

Los grupos usados en las estimaciones se muestran en la tabla 4. Los cálculos de las estimaciones de la capacidad calorífica de los compuestos estudiados, propuesto por Domalski y Hearing se muestran en las tablas 5–7.

Tabla 4. Descripción de los grupos utilizados en las estimaciones por el método de Domalsky-Hearing.

$C_B-(H)(C_B)_2$	Átomo de carbono de anillo aromático enlazado a un hidrógeno y a otros dos carbonos aromáticos de anillo
$C_B-(O)(C_B)_2$	Átomo de carbono de anillo aromático enlazado a un átomo oxígeno y otros dos carbonos aromáticos de anillo
$C_B-(C_d)(C_B)_2$	Átomo de carbono de anillo aromático enlazado a un carbono de doble enlace y a otros dos carbonos aromáticos de anillo
$O-(H)(C_B)$	Átomo de oxígeno enlazado a un hidrógeno y un carbono aromático de anillo
$C_d-(H)(C_B)$	Átomo de carbono doble enlace enlazado a un hidrógeno y a un carbono aromático de anillo
$C_d-(H)-(CO)$	Átomo de carbono doble enlace enlazado a un hidrogeno y a un carbonilo
$C-(H)(CO)$	Átomo de carbono enlazado a un hidrógeno y a un carbonilo
$CO-(C_d)(O)$	Carbonilo enlazado a un carbono de doble enlace y a un oxígeno
$O-(H)(CO)$	Átomo de oxígeno enlazado a un hidrógeno y a un carbonilo
$C-(H)_2(C)(C_B)$	Átomo de carbono enlazado a dos hidrógenos, a un carbono y a un carbono aromático de anillo
$C_B-(C)(C_B)_2$	Átomo de carbono de anillo aromático enlazado a un carbono y a otros dos carbonos aromáticos de anillo
$C-(H)_2(CO)(C)$	Átomo de carbono enlazado a dos átomos de hidrógeno, a un carbonilo y a un átomo de carbono
$CO-(C)(O)$	Carbonilo enlazado a un átomo de carbono y a un átomo de oxígeno

Tabla 5. Estimación de la capacidad calorífica del ácido cafeico en fase sólida a $T = 298.15$ K con el método de Domalsky–Hearing.

Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
$C_B-(H)(C_B)_2$	3	20.13	60.39
$C_B-(O)(C_B)_2$	2	-00.29	-00.58
$C_B-(C_d)(C_B)_2$	1	-20.00	-20.00
$O-(H)(C_B)$	2	29.25	58.50
$C_d-(H)(C_B)$	1	35.65	35.65
$C_d-(H)-(CO)$	1	-18.66	-18.66
$CO-(C_d)(O)$	1	43.75	43.75
$O-(H)(CO)$	1	49.60	49.60
$C_p (298.15 \text{ K, s})/J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 208.65$			

Tabla 6. Estimación de la capacidad calorífica del ácido dihidrocafeico en fase sólida a $T = 298.15$ K con el método de Domalsky–Hearing.

Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
$C_B-(H)(C_B)_2$	3	20.13	60.39
$C-(H)_2(C)(C_B)$	1	49.38	49.38
$C_B-(C)(C_B)_2$	1	-23.26	-23.26
$C-(H)_2(CO)(C)$	1	21.92	21.92
$CO-(C)(O)$	1	44.98	44.98
$O-(H)(CO)$	1	44.60	44.60
$C_B-(O)(C_B)_2$	2	-00.29	-00.58
$O-(H)(C_B)$	2	29.25	58.50
$C_p (298.15 \text{ K, s})/J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 255.93$			

Tabla 7. Estimación de la capacidad calorífica del ácido umbelico en fase sólida a $T = 298.15$ K con el método de Domalsky–Hearing.

Grupo	Frecuencia	Contribución	Total
$C_B-H(C_B)_2$	3	20.13	60.39
$C_B-O(C_B)_2$	2	-00.29	-00.58
$C_B-C_d(C_B)_2$	1	-20.00	-20.00
$O-H(C_B)$	2	29.25	58.50
$C_d-H(C_B)$	1	35.65	35.65
C_d-H-CO	1	-18.66	-18.66
$CO-C_d(O)$	1	43.75	43.75
$O-H(CO)$	1	49.60	49.60
$C_p (298.15 \text{ K, s})/J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 208.65$			

6.2. Determinación de la densidad

La determinación de la masa de las diferentes pastillas de cada compuesto se realizó en una balanza Sartorius ME 215S (precisión ± 0.01 mg). En las tablas 8 y 9 se muestran los datos de masa, volumen y densidad de 5 pastillas para el ácido dihidrocafeico y el ácido umbelico respectivamente.

Tabla 8. Valores de masa, volumen y densidad de las pastillas de ácido dihidrocafeico.

Pastilla	Masa g	Volumen cm^3	Densidad g/cm^3
1	0.29937	0.26	1.17
2	0.60467	0.51	1.18
3	1.00121	0.86	1.17
4	1.50530	1.24	1.21
5	2.00045	1.73	1.16
Promedio			1.17 ± 0.01

Tabla 9. Valores de masa, volumen y densidad de las pastillas de ácido umbelico.

Pastilla	Masa g	Volumen cm ³	Densidad g/cm ³
1	0.30024	0.24	1.25
2	0.50205	0.40	1.25
3	0.99846	0.80	1.25
4	1.49818	1.23	1.22
5	2.00446	1.64	1.22
Promedio			1.24 ± 0.01

La incertidumbre mostrada en los valores promedio de la densidad corresponde a la desviación estándar de la media.

6.3. Determinación de pureza

6.3.1. DSC

La tabla 10 muestra los resultados obtenidos a partir de DSC del ácido dihidrocafeico. La incertidumbre mostrada corresponde a la desviación estándar de la media.

Tabla 10. Resultados obtenidos a partir de DSC.

Compuesto	x	T_{fus} K
Ácido dihidrocafeico	0.9968 ± 0.0016	411.27 ± 0.12

La figura 12 muestra el termograma obtenido por DSC para el proceso de fusión del ácido dihidrocafeico, se aprecia un gráfico de flujo de calor en función de la temperatura. El método aplicado para determinar la pureza es la fusión fraccionada, en el cual el pico de fusión es dividido

en áreas parciales y posteriormente aplicando la ecuación de van't Hoff mostrada en la ecuación (7), se determina la fracción molar de la impureza.

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{x'_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_A} \frac{1}{F} \quad (7)$$

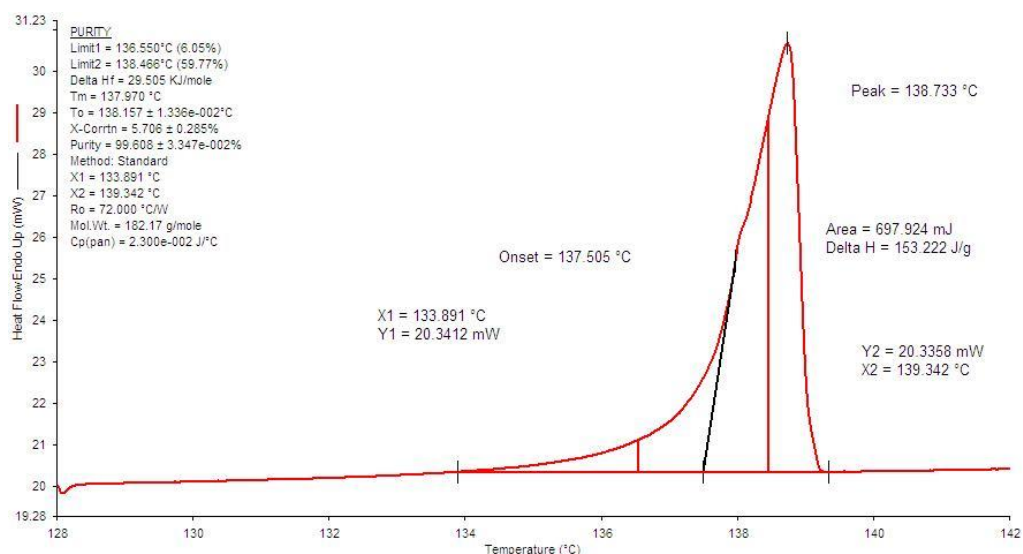


Figura 12. Termograma obtenido del experimento de pureza del ácido dihidrocafeico.

6.3.2. RMN

Los espectros de RMN-¹H del ácido cafeico y del ácido umbelico se obtuvieron a temperatura ambiente, usando un espectrómetro Varian-Mercury multinuclear a una frecuencia de 300 MHz empleando como disolvente acetona deuterada y tetrametilsilano (TMS) como referencia interna.

En las figuras 13 y 14 se muestran los espectros para el ácido cafeico de RMN de ¹H y ¹³C respectivamente. En las figuras 15 y 16 se muestran los espectros para el ácido umbelico de RMN de ¹H y ¹³C respectivamente. Las señales asignadas a cada grupo se hicieron con la ayuda de tablas de desplazamientos químicos típicos para cada grupo.

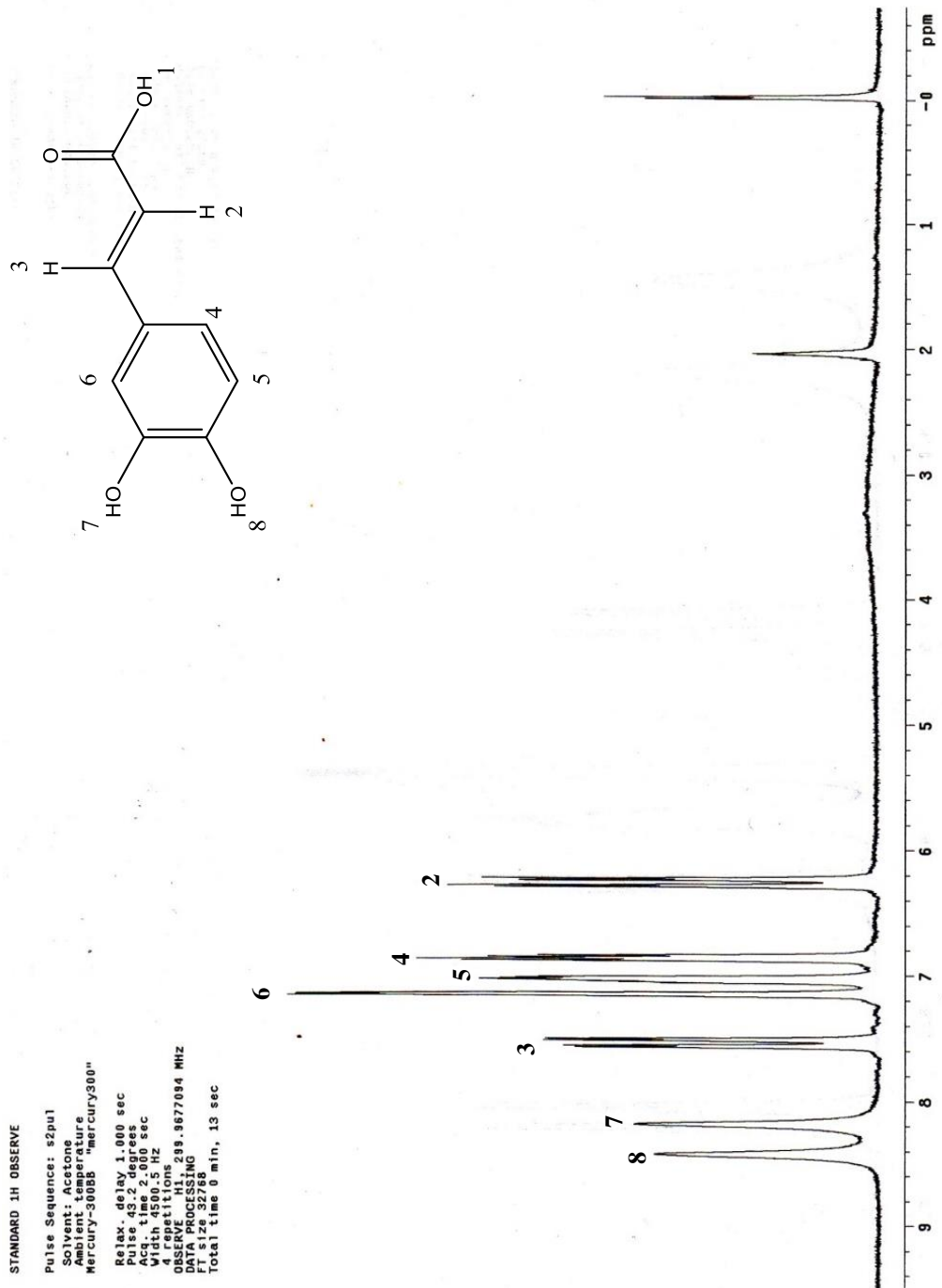


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H del ácido cafeico

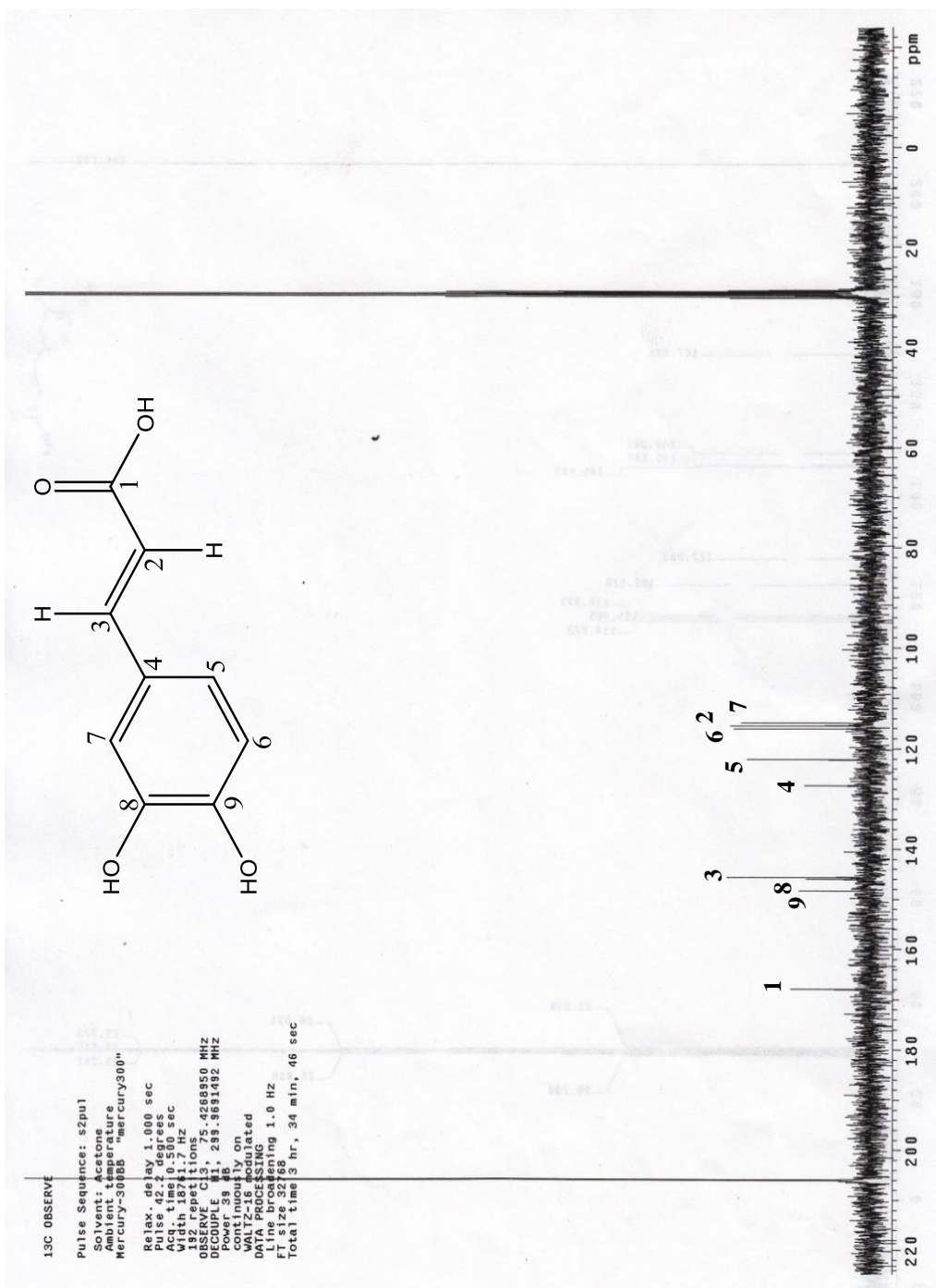


Figura 14. Espectro de RMN de ¹³C del ácido cafeico

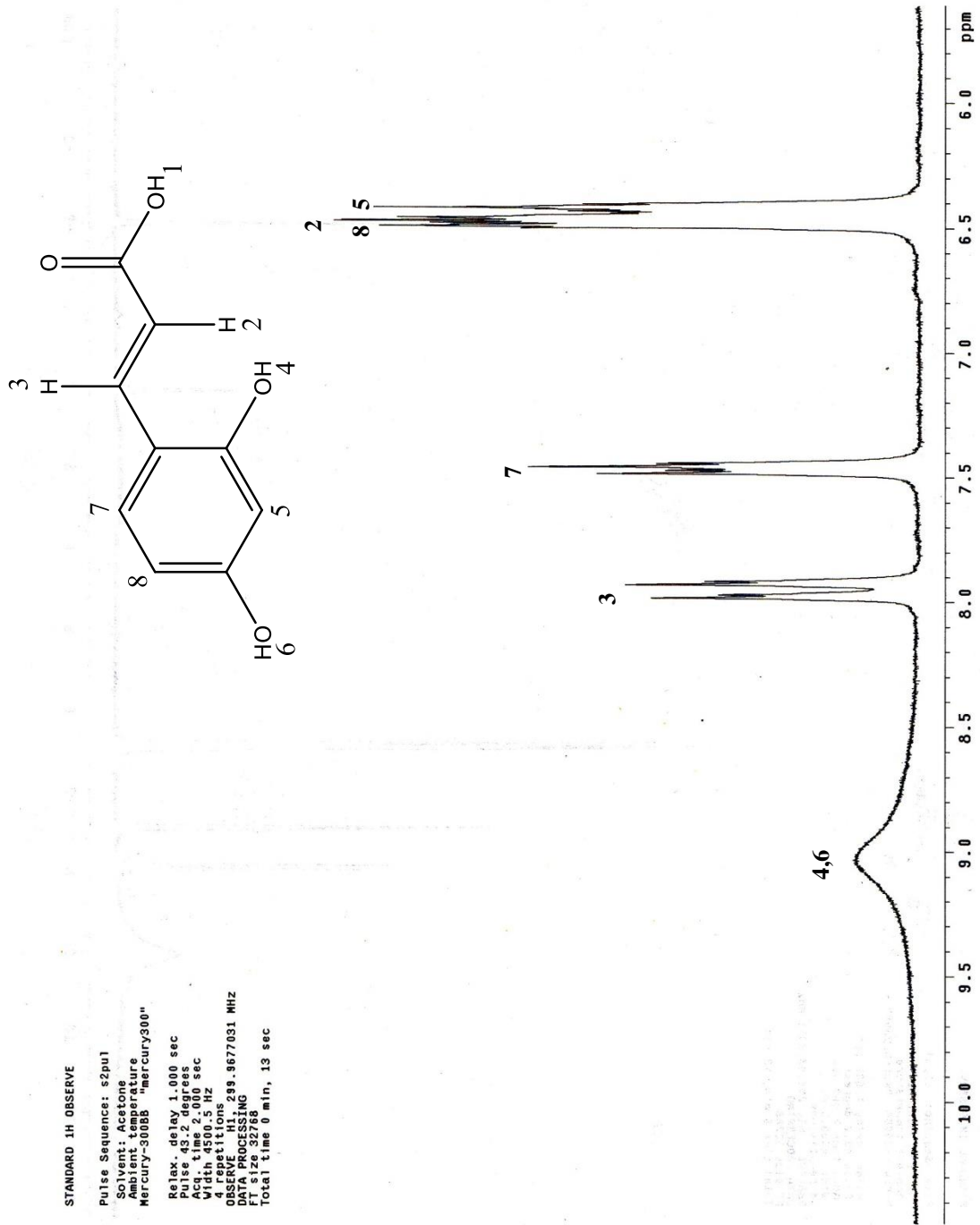


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H del ácido umbelico

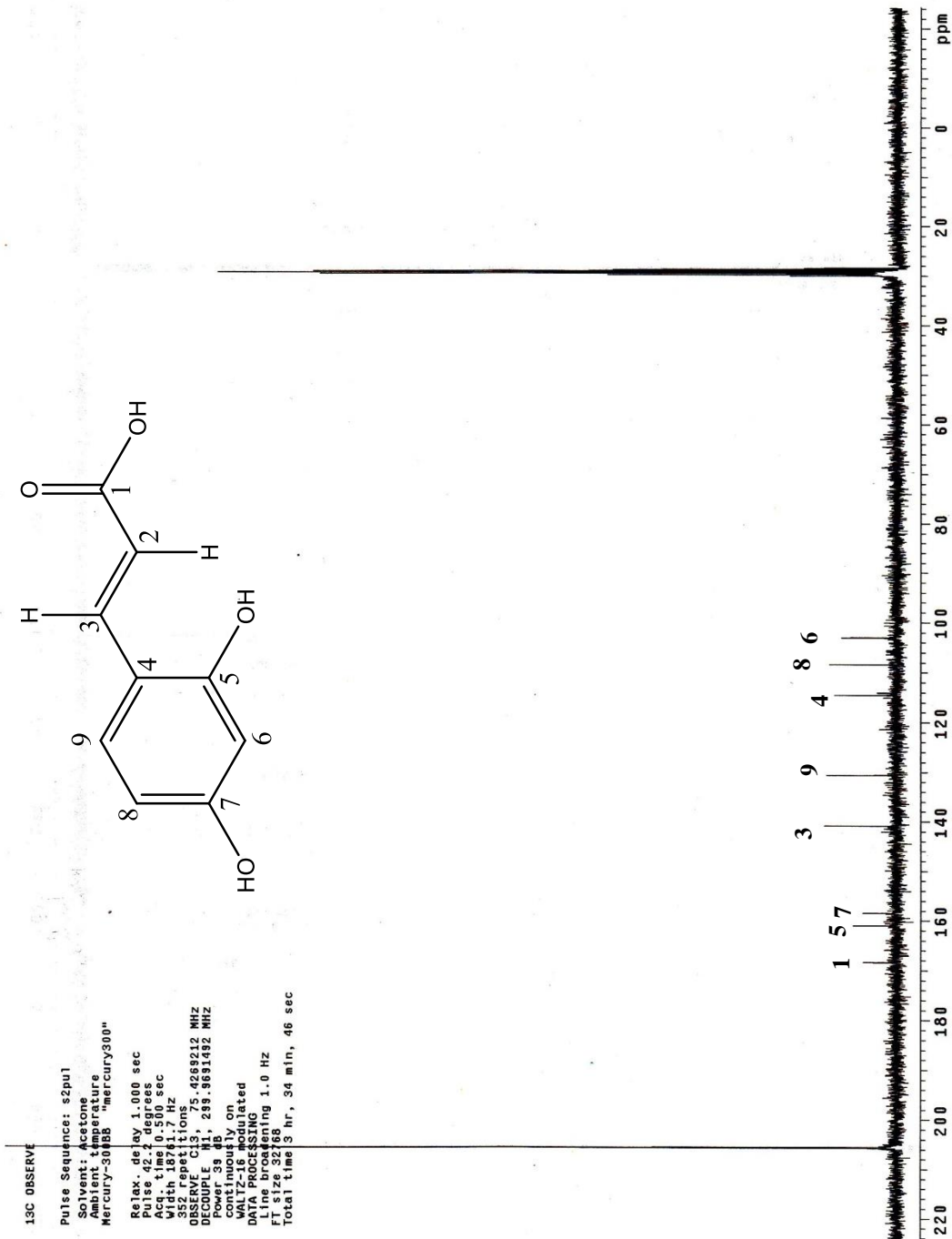


Figura 16. Espectro de RMN de ¹³C del ácido umbelico

En los espectros de RMN de ^1H de ambos compuestos no se aprecia la señal correspondiente al H de ácido carboxílico, esto se debe a la formación de dímeros y por tanto la señal se desplaza a campos bajos, este hecho y la sensibilidad del equipo no permitieron que dicha señal fuera apreciable en el espectro de RMN. Por otro lado en el espectro de ^1H del ácido umbelico las señales de H de los -OH enlazados al anillo bencénico se traslapan debido a que no se da un desdoblamiento de las señales, por ello se aprecia un pico ancho que representa el promedio de ambas señales.

En el espectro de RMN de ^{13}C del ácido umbelico no se logra apreciar la señal del carbono 2 debido a que la señal que corresponde al carbono 6 se encuentra cercana a la del carbono 2 de la molécula, por tanto se consideraría un traslape de las señales.

Sin embargo, a partir del análisis de las señales mostradas en los espectros de ^{13}C y ^1H no se aprecia alguna señal que indique la presencia de un carbono o hidrógeno, que no corresponda a la estructura de los compuestos estudiados, debido a ello se procedió a realizar los experimentos de combustión del ácido cafeico y del ácido unbelico.

6.4. Calorimetría de combustión

Los experimentos de combustión fueron realizados en un calorímetro isoperibólico de bomba estática, que ha sido calibrado en trabajos anteriores [30]. En todos los experimentos se utilizó algodón como mecha para iniciar la reacción de combustión, éste ya ha sido perfectamente caracterizado [35,36].

Para llevar a cabo la reducción al estado estándar de la energía de combustión es necesario conocer algunas de las propiedades físicas y factores energéticos de los compuestos y material auxiliar que intervinieron en la reacción de combustión, éstas se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Propiedades físicas de los compuestos que intervienen en la combustión.

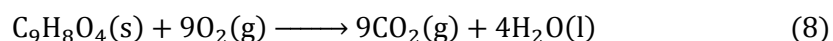
Compuesto	$\frac{\rho}{\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}}$	$\frac{C_p(298.15\text{ K})}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
Ácido cafeico	1.460[11]	208.65 ^b
Ácido dihidrocafeico	1.17 ± 0.01 ^a	255.93 ^b
Ácido umbélico	1.24 ± 0.01 ^a	208.65 ^b
Algodón	1.500[36]	46.41[36]

^a Determinado experimentalmente

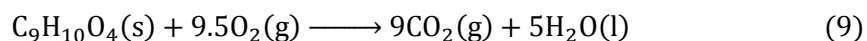
^b Calculado mediante el método de estimación propuesto por Domalsky y Hearing.

Los valores de las energías de combustión estándar ($\Delta_c u^\circ$) para el ácido cafeico y el ácido umbelico se muestran en las tablas 12 y 14 respectivamente. Para todos los compuestos se realizó un total de 7 experimentos de combustión. Se pueden observar las masas asociadas a los componentes que participan en la reacción de combustión así como los valores energéticos asociados a algunos procesos principales.

La ecuación 8 corresponde a la reacción de combustión idealizada para el ácido cafeico y para el ácido umbelico.



La tabla 13 muestra la energía de combustión del ácido dihidrocafeico. Los términos mostrados en esta tabla corresponden a los valores mencionados en tablas anteriores. Los valores de energía de combustión para este compuesto hacen referencia a la reacción de combustión idealizada mostrada en la ecuación 9.



En todos los casos, el valor obtenido de ΔU_{IBP} corresponde a la energía del proceso isotérmico de la bomba, ΔU_{ign} es la energía de ignición para iniciar la combustión y ΔU_{Σ} es la energía asociada a las correcciones de Washburn para obtener la energía de combustión en estado estándar. La incertidumbre asociada a los resultados corresponde a la desviación estándar de la media.

Tabla 12. Resultados obtenidos de la combustión para el ácido cafeico a $T = 298.15$ K y $p = 0.1$ MPa.

	1	2	3	4	5	6	7
m (compuesto)/g	0.99307	1.18700	1.27950	1.16562	1.15975	1.16474	1.16469
m (algodón)/g	0.00157	0.00195	0.00184	0.00182	0.00192	0.00185	0.00268
m (platino)/g	11.51073	11.51058	11.51055	11.51016	11.51182	11.51179	11.51717
T_i /K	294.9014	295.7586	294.9614	295.6039	295.4675	295.5156	295.4752
T_f /K	297.0527	298.3300	297.7622	298.1431	298.0019	298.0589	298.0185
ΔT_c/K	2.1427	2.5610	2.7573	2.5119	2.5021	2.5141	2.5134
ε_i(cont.) /kJ·K⁻¹	0.0171	0.0173	0.0174	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
ε_f(cont.) /kJ·K⁻¹	0.0178	0.0182	0.0184	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182
$-\Delta U_{IBP}$ /kJ	21.7686	26.0208	28.0153	25.5217	25.4219	25.5439	25.5367
ΔU_{ign}/kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
ΔU_{Σ} /kJ	0.0182	0.0223	0.0244	0.0219	0.0217	0.0218	0.0219
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0266	0.0330	0.0312	0.0308	0.0325	0.0313	0.0454
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g⁻¹	21.8754	21.8748	21.8521	21.8502	21.8733	21.8853	21.8680
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 21.8684 \pm 0.0049$							

Tabla 13. Resultados obtenidos de la combustión para el ácido dihidrocafeico a $T = 298.15$ K y $p = 0.1$ MPa.

	1	2	3	4	5	6	7
m (compuesto)/g	0.97178	0.99857	1.00657	0.99781	0.99689	0.99893	0.94599
m (algodón)	0.00293	0.00281	0.00296	0.00276	0.00282	0.00268	0.00274
m (platino)/g	11.52205	11.52787	11.51213	11.50959	11.50642	11.50690	11.50443
T_i /K	294.9040	295.3372	295.4658	295.5103	295.4813	295.4793	295.5130
T_f /K	297.0927	297.6068	297.7622	297.7926	297.7554	297.7546	297.6763
ΔT_c /K	2.1785	2.2377	2.2569	2.2360	2.2331	2.2392	2.1201
ε_i (cont.) /kJ·K ⁻¹	0.0173	0.0173	0.0174	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
ε_f (cont.) /kJ·K ⁻¹	0.0181	0.0181	0.0182	0.0181	0.0181	0.0181	0.0180
$-\Delta U_{IBP}$ /kJ	22.1329	22.7350	22.9302	22.7178	22.6883	22.7503	21.5402
ΔU_{ign} /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
ΔU_{Σ} /kJ	0.0166	0.0171	0.0173	0.0171	0.0171	0.0171	0.0161
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0496	0.0476	0.0502	0.0468	0.0478	0.0454	0.0464
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g ⁻¹	22.7075	22.7027	22.7135	22.7037	22.6940	22.7121	22.7039
$\langle -\Delta_c u^\circ (298.15\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 22.7053 \pm 0.0025$							

Tabla 14. Resultados obtenidos de la combustión para el ácido umbelico a $T = 298.15$ K y $p = 0.1$ MPa.

	1	2	3	4	5	6	7
m (compuesto)/g	0.99647	1.15078	1.15272	1.15309	1.15771	1.15740	1.15621
m (algodón)/g	0.00186	0.00212	0.00206	0.00197	0.00176	0.00202	0.00210
m (platino)/g	11.50037	11.50290	11.49733	11.49574	11.49517	11.49534	11.49736
T_i /K	295.4767	295.4845	295.4843	295.4837	295.4801	295.4822	295.4817
T_f /K	297.6650	297.9955	297.9979	297.9981	297.9975	298.0002	298.0048
ΔT_c /K	2.1407	2.4719	2.4773	2.4762	2.4869	2.4875	2.4834
ε_i (cont.) /kJ·K ⁻¹	0.0171	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173	0.0173
ε_f (cont.) /kJ·K ⁻¹	0.0178	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182	0.0182
$-\Delta U_{IBP}$ /kJ	21.7488	25.115	25.1699	25.1587	25.2675	25.2736	25.2319
ΔU_{ign} /kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
ΔU_{Σ} /kJ	0.0182	0.0215	0.0215	0.0215	0.0216	0.0216	0.0216
$(-m\Delta_c u^\circ)$ (algodón)/kJ	0.0315	0.0359	0.0349	0.0334	0.0298	0.0342	0.0356
$(-\Delta_c u^\circ)$ (compuesto)/kJ·g ⁻¹	21.7759	21.7744	21.7862	21.7709	21.7809	21.7882	21.7735
$\langle -\Delta_c u^\circ(298.15\text{K})/\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1} \rangle = 22.7786 \pm 0.0025$							

A partir de los resultados experimentales de energía de combustión estándar y usando la relación derivada de la primera ley de la termodinámica expresada en la ecuación 10, se calcularon las entalpías de combustión estándar de los compuestos de estudio.

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta n RT \quad (10)$$

Donde:

$$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$T = 298.15 \text{ K}$$

Δn , es la diferencia en las cantidades estequiométricas de las especies gaseosas en los productos y los reactivos, esta diferencia se expresa matemáticamente en la ecuación 11.

$$\Delta n = \sum_{i=1}^n \nu_i(\text{productos})_{\text{gas}} - \sum_{j=1}^n \nu_j(\text{reactivos})_{\text{gas}} \quad (11)$$

Donde ν_i y ν_j son los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos en fase gaseosa que intervienen en la reacción química. Por último se calculó la entalpía de formación para cada uno de los compuestos estudiados a partir de la aplicación de la ley de Hess. La aplicación de la ley de Hess se observa en las ecuaciones 12-14 que están referidas a $T = 298.15 \text{ K}$ y a las reacciones de combustión idealizadas de los compuestos estudiados.

$$\Delta_f H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{s})] = 9\Delta_f H_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{s})] \quad (12)$$

$$\Delta_f H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{s})] = 9\Delta_f H_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 5\Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{s})] \quad (13)$$

$$\Delta_f H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{s})] = 9\Delta_f H_m^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] + 4\Delta_f H_m^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta_c H_m^\circ[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4(\text{s})] \quad (14)$$

Las entalpías molares estándar de formación a $T = 298.15 \text{ K}$ para el agua líquida y para el dióxido de carbono gaseoso son $(-285.830 \pm 0.042) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $(-393.51 \pm 0.013) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente y fueron tomados del CODATA [37].

Los resultados de los cálculos de energía y entalpía de combustión y entalpía de formación para los tres compuestos estudiados se resumen en la tabla 15. La incertidumbre asociada a la entalpía de formación corresponde a la desviación estándar total; e incluye la incertidumbre en las entalpías de combustión del compuesto en estudio y en las entalpías de formación del $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y del $\text{CO}_2(\text{g})$.

TABLA 15. Energía de combustión molar estándar, entalpía de combustión molar estándar y entalpía de formación molar estándar de los compuestos de estudio a $T = 298.15 \text{ K}$ y $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$.

Compuesto	$\frac{-\Delta_c U_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_c H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{-\Delta_f H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Ácido cafeico	3939.8 ± 1.0	3939.8 ± 1.0	745.2 ± 2.3
Ácido dihidrocafeico	4136.3 ± 0.7	4137.5 ± 0.7	833.2 ± 1.8
Ácido umbelico	3923.6 ± 0.6	3923.6 ± 0.6	761.3 ± 1.7

En la tabla 15 se observan valores de entalpía de formación en fase sólida, tomando en cuenta el signo negativo de las propiedades calculadas se aprecia que el valor de entalpía de formación más alto para los dos isómeros pertenece al ácido cafeico. La comparación entre las entalpías de formación del ácido dihidrocafeico y del ácido cafeico, muestra que el valor de entalpía de formación mayor es el del ácido cafeico. Si se compara la entalpía de formación en fase sólida de los tres compuestos estudiados, se observa una tendencia a incrementar en el siguiente orden: ácido dihidrocafeico > ácido umbelico > ácido cafeico, tal como se muestra en la figura 17.

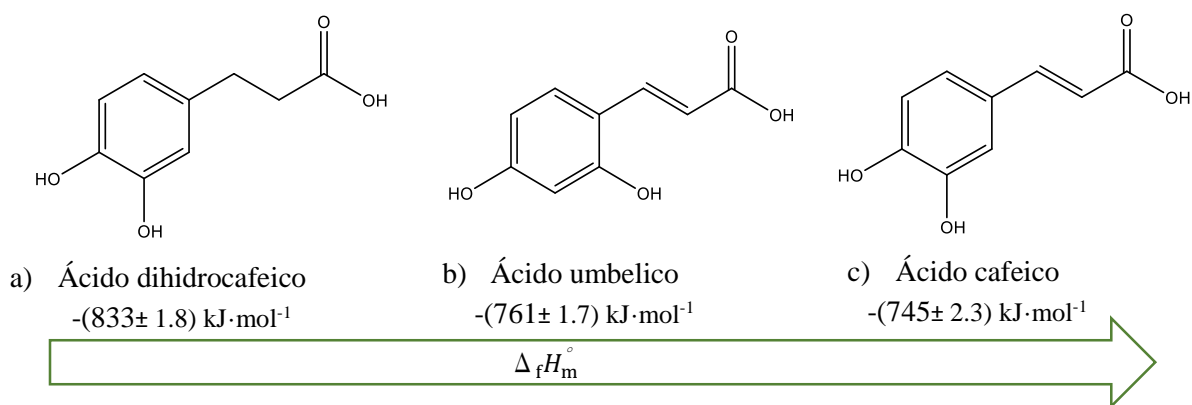


Figura 17. Tendencia del valor de entalpía de formación de los compuestos de estudio.

Si se compara la energía de formación en fase sólida del ácido cafeico y del ácido dihidrocafeico, se aprecia que la diferencia energética en fase sólida entre estos dos compuestos se debe además de la presencia o ausencia de la insaturación en las estructuras moleculares se debe

también a fuerzas intermoleculares de los compuestos comparados. La diferencia energética entre los compuestos analizados se expresa en la figura 18.

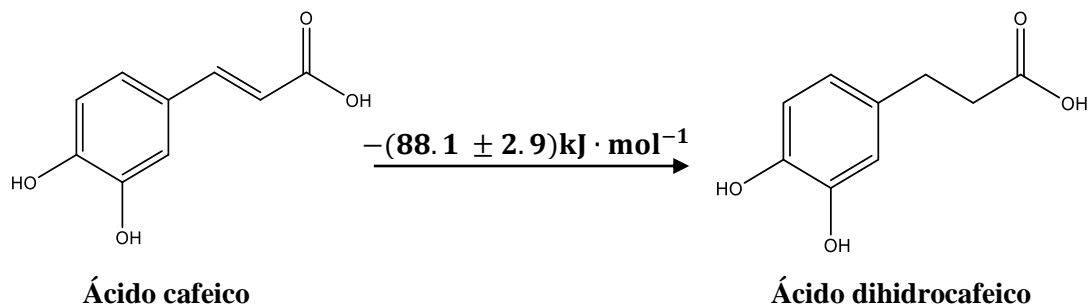


Figura 18. Diferencia energética entre el ácido cafeico y el ácido dihidrocafeico.

Por otro lado, como se ha dicho anteriormente el ácido cafeico y el ácido umbelico son isómeros, pues la posición del grupo hidroxilo (-OH) en el anillo bencénico difiere de posición. Cuando se comparan compuestos con características de este tipo, se considera que el compuesto más estable es aquel que tenga la entalpía de formación más negativa, el criterio de estabilidad para una reacción química que se lleva a cabo a presión y temperatura constantes como lo es en este caso, está definido por la energía de Gibbs (ecuación 15).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

En la ecuación 15 se observa un parámetro entálpico y uno entrópico, el primero está relacionado con la energía de los enlaces que constituyen a la estructura química del compuesto, mientras que el segundo término está relacionado con la distribución espacial de la molécula. Para sustancias sólidas se considera que el término entrópico es pequeño y su magnitud no varía significativamente entre un mismo tipo de compuestos; por lo tanto aproximadamente el valor de la energía de Gibbs es determinado por el valor de entalpía en fase sólida.

Por todo lo anterior, se considera que el isómero de mayor estabilidad relativa en función del valor de su entalpía de formación en fase sólida es el ácido umbelico en comparación con el ácido cafeico.

7. CONCLUSIONES

1. Se determinó la pureza y la temperatura de fusión por DSC del ácido dihidrocafeico obteniendo un valor de 0.9968 ± 0.0016 y (411.27 ± 0.12) K respectivamente.
2. Por RMN de ^1H y ^{13}C se evaluó cualitativamente la pureza del ácido cafeico y del ácido umbelico, obteniendo señales asociadas únicamente a los compuestos estudiados.
3. Se determinó por calorimetría de combustión la energía de combustión específica estándar y a partir de ella se calculó la energía y la entalpía de combustión molar estándar y la entalpía de formación molar estándar en fase sólida.
4. De acuerdo con los valores de entalpía de formación en fase sólida de los compuestos analizados, se considera que el ácido cafeico necesita mayor energía para ser formado que el ácido umbelico y que el ácido dihidrocafeico.
5. Se evidencia una diferencia energética entre el ácido cafeico y el ácido dihidrocafeico asociada además de fuerzas intermoleculares, a la presencia de la insaturación en la posición 2,3 de la molécula de ácido cafeico.
6. Ya que el ácido cafeico y el ácido umbelico son isómeros, se puede considerar que la diferencia entre sus valores entrópicos en estado sólido no varía significativamente, por lo tanto, si se compara la estabilidad relativa de ambas sustancias, el ácido umbelico es aproximadamente el de mayor estabilidad relativa en comparación con el ácido cafeico.
7. El contenido energético de los compuestos se relaciona con la energía liberada durante su combustión, siendo la tendencia del contenido energético de acuerdo al siguiente orden: ácido umbelico < ácido cafeico < ácido dihidrocafeico.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.D. Reboiras, *Química: La ciencia básica*, Ed. Paraninfo (2005), Cap. 7.
- [2] Martins S., Mussatto S.I., Martínez-Avila G., Montañez-Saenz J., Aguilar C.N., Teixeira J.A. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review. *Biootechnol. Adv.* 29 (2011) 365-373.
- [3] Cheynier, V. Phenolic compounds: from plants to foods. *Phytochem. Rev.* 11 (2012) 153-177.
- [4] Vermerris W., Nicholson R. *Phenolic Compound Biochemistry*, Ed. Springer, Dordrecht, 2006.
- [5] Son S., Lewis B.A. Free radical scavenging and antioxidative activity of caffeic acid amide and ester analogues: Structure-activity relationship. *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 468-472.
- [6] Nenadis N., Zhang H.Y., Tsimidou M. Structure-antioxidant activity relationship of ferulic acid derivatives: Effect of carbon side chain characteristic groups. *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 1874-1879.
- [7] Boudet A.M. Evolution and current status of research in phenolic compounds. *Phytochemistry* 68 (2007) 2722-2735.
- [8] Soto-Vaca A., Gutierrez A., Losso J., Xu Z., Finley J. Evolution of phenolic compounds from color and flavor problems to health benefits. *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 6658-6577.
- [9] Poquet L., Clifford M.N., Williamson G. Bioavailability of Flavanols and Phenolic Acids. En: Fraga C. editor. *Plants phenolics and human health: Biochemistry, Nutrition, and Pharmacology*. Wiley, Hoboken (2010).
- [10] Robbins R.J. Phenolic Acids in Foods: An overview of analytical methodology. *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 2866-2887.
- [11] S. García-Granda, Gezina Beurskens and Paul T. Beurskens, Structure of 3,4-Dihydroxy-trans-cinnamic Acid (Caffeic Acid) and its Lack of Solid-State Topochemical Reactivity, *Acta Cryst.* (1987). C43, 683-685.
- [12] M.E. Wieser, N. Holden, T.B. Coplen, J.K. Böhlke, M. Berglund, W.A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, R.D. Loss, J. Meija, T. Hirata, T. Prohaska, R. Scoenberg, G. O'Connor, T. Walczyk, S. Yoneda, X.K. Zhu, Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)*, *Pure Appl. Chem.* 85 (2013) 1047-1078.
- [13] Santiago R., Malvar R., Baamonde M., Revilla P., Souto X. Free phenols in maize pith and their relationship with resistance to *Sesamia nonagrioides* (Lepidoptera: Noctuidae) attack. *J. Econ. Entomol.* 98:4 (2005) 1349-1356.
- [14] Li Z., Zhang L., Tian J., Zhou W., Studies on chemical constituents from leaves of *Vaccinium bracteatum*. *China Journal Of Chinese Materia Medica [Zhongguo Zhong Yao Za Zhi]* 33:18 (2008) 2087-2089.

- [15] Mubarak A., Bondonno C.P., Liu A.H., Considine M.J., Rich L., Mas E., Croft K.D., Hodgson J.M. Acute effects of chlorogenic acid on nitric oxide status, endothelial function, and blood pressure in healthy volunteers: A randomized trial. *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 9130-9136.
- [16] Boerjan, Wout; Ralph, John; Baucher, Marie (2003), «Ligninbiosynthesis», *Annual Review of Plant Biology* 54: 519–46.
- [17] Yasuyuki Hashidoko, Tomoko TANAKA, and Satoshi T AHARA, Induction of 4-Hydroxycinnamate Decarboxylase in *Klebsiella oxytoca* Cells Exposed to Substrates and Non-substrate 4-Hydroxycinnamate Analogs, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 65 (12), 2604-2612, 2001.
- [18] Majid Y. Moridani, Hugh Scobie, Akram Jamshidzadeh, Par Salehi, and Peter J. O'Brien, Drug Metabolism and Disposition, Identification of the ortho-Benzoquinone Intermediate of 5-O-Caffeoylquinic Acid In Vitro and In Vivo: Comparison of Bioactivation under Normal and Pathological Situations, 29(2011),1432–1439.
- [19] Hashidoko, Y; Tanaka, T; Tahara, *Bioscience, biotechnology, and biochemistry* 65 (12): 2604–2612.
- [20] W. W. M. Wendlandt, *Thermal Analysis Third Edition*, Wiley-Interscience. New York. (1986).
- [21] User Manual DSC 7 Series DSC 7 Thermal Analysis System Perkin Elmer, 1991.
- [22] Duward F. Shriver, P. W. Atkins, Cooper H. Langford *Química Inorgánica*, Vol. 2, Ed. Reverte, (1998), pag. 881.
- [23] L. G. Wade Jr., *Química Orgánica*, Vol. 1, 7ª Edición Ed. Pearson, México (2012), Cap. 16.
- [24] Levine I. N. *Fisicoquímica Vol 1*. 5ta. Edición Ed. McGraw Hill, España (2002) Cap. 12.
- [25] S. W. Benson, J. H. Buss, Additivity rules for the estimation of thermochemical properties, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 546–572.
- [26] E. S. Domalski, E. D. Hearing, Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K, *J. Phys. Chem.* 22 (1993) 805–1177.
- [27] M. L. Mc Glashan, *Chem. Thermodyn. 1.*, The Scope of chemical Thermodynamics, *Specialist Periodical Reports The Chemical Society* (1977).
- [28] I. Wadsö, Calculation methods in reaction calorimetry, *Science Tools*, 13 (1996), 33–39.
- [29] L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, Labthermo: Methodologies for the calculation of the corrected temperature rise in isoperibol calorimetry, *J. Therm. Anal. Calor.* 89 (2007) 175–180.
- [30] G. Perdomo (2013), *Termodinámica de formación de isoxazoles*, Tesis de maestría, BUAP, Puebla, México.
- [31] Conventional value of the result of weighing in air, OIML D 28. (2004).

- [32] E. W. Washburn, Standard States for Bomb Calorimetry, *J. Res. Nat. Bur. Stand* 10 (1933) 525–558.
- [33] E. J. Prosen, National Bureau of Standards Report 119.
- [34] W.N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, Reduction to Standard States (at 25°) of Bomb Calorimetric Data for Compounds of Carbon, Hydrogen, Oxygen and Sulfur, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 152–162.
- [35] W. D. Good, N. K. Smith, Enthalpies of combustion of toluene, benzene, cyclohexane, cyclohexene, methylcyclopentane, 1-methylcyclopentene, and n-hexane, *Chem. Eng. Data* 14 (1969) 102-106.
- [36] P. Amador, M. Y. Mata, H. Flores, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 90-905.
- [37] CODATA, Recommended Key Values for Thermodynamics, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 903–906.

ANEXO 1: DESCENSO DE LA TEMPERATURA DE CONGELACIÓN POR ADICIÓN DE UN SOLUTO NO ELECTROLÍTICO Y NO VOLÁTIL

La adición de un soluto A a un disolvente puro normalmente disminuye el punto de congelación. En la figura 1 se representa el potencial químico de A (μ_A) frente a la temperatura para A puro en estado sólido, A puro en estado líquido y A en disolución, a una presión fija de 1 atm. En el punto de congelación normal T_f^* de A puro, las fases A(s) y A(l) se encuentran en equilibrio y sus potenciales químicos son iguales: $\mu_{A(s)}^* = \mu_{A(l)}^*$. Por debajo de T_f^* , el sólido puro A es más estable que el líquido puro A, y $\mu_{A(s)}^* < \mu_{A(l)}^*$, ya que la fase pura más estable es aquella con el valor más bajo de potencial químico. Por encima de T_f^* , A(l) es más estable que A(s) y $\mu_{A(l)}^* < \mu_{A(s)}^*$. La adición de un soluto a A(l) a T y P constantes siempre reduce μ_A , por lo que $\mu_{A(dis)} < \mu_{A(l)}^*$ a cualquier T , tal como se muestra en la figura 7. Esto hace que la intersección de las curvas A(dis) y A(s) aparezca a una T menor que la intersección de las curvas A(l) y A(s). El punto de congelación T_f de la disolución (que aparece cuando $\mu_{A(dis)} = \mu_{A(s)}^*$, dado que se congela únicamente A puro) es, por lo tanto, menor que el punto de congelación T_f^* de A(l) puro. La disminución de μ_A estabiliza la disolución y hace menor la tendencia de A a congelarse, separándose de la disolución [1].

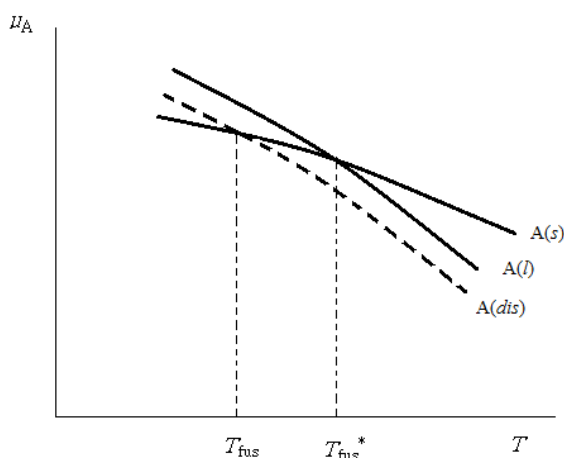


Figura 1. Potencial químico de la sustancia A en función de la temperatura T a p constante para el sólido puro A, el líquido puro A y A en disolución (curva discontinua). La reducción de μ_A ocasionada por la adición de un soluto a A(l) disminuye el punto de congelación desde T_{fus}^* hasta T_{fus} .

A continuación se presenta el cálculo de descenso de punto de congelación en un disolvente A debido a un soluto B. Partiendo de la idea que únicamente la sustancia A pura se congela en la disolución cuando ésta se enfría hasta su punto de congelación. La condición de equilibrio en el punto de congelación normal ($p=1$ atm) es aquella en la que los potenciales químicos del sólido puro A y de la disolución deben ser iguales, esto es [1]:

$$\mu_{A(dis)} = \mu_{A(l)}^{\circ} + RT \ln a_A = \mu_{A(l)}^* + RT \ln a_A \quad (1)$$

donde $\mu_{A(l)}^*$ es el potencial químico del líquido A puro y a_A es la actividad de A en la disolución. El potencial químico μ^* de una sustancia pura es igual a la energía de Gibbs molar G_m^* , así:

$$\ln a_A = \frac{G_{A(s)}^* - G_{A(l)}^*}{RT_{fus}} = -\frac{\Delta_{fus} G_A(T_{fus})}{RT_{fus}} \quad (2)$$

donde $\Delta_{fus} G_{m,A}$ es la energía de Gibbs para la fusión de A, la temperatura de congelación T_{fus} de la disolución es función de la actividad a_A de A en la disolución. Por otra parte podemos considerar que T_{fus} es una variable independiente y tomar a_A como función de T_{fus} . Derivando la ecuación 2 con respecto a T_{fus} a p constante, se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{fus}} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta_{fus} G_A}{RT_{fus}} \right)_p \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{fus}} \right)_p = - \left(\frac{T_{fus} \frac{d \Delta_{fus} G_A}{dT} - \Delta_{fus} G_A \frac{dT_{fus}}{dT}}{R T_{fus}^2} \right)_p \quad (4)$$

Se sabe que $\frac{d \Delta_{fus} G}{dT} = -\Delta_{fus} S$, por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{fus}} \right)_p = - \left(\frac{T_{fus} (-\Delta_{fus} S_A) - \Delta_{fus} G_A}{R T_{fus}^2} \right)_p \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{fus}} \right)_p = \frac{T_{fus} \Delta_{fus} S_A + \Delta_{fus} G_A}{R T_{fus}^2} \quad (6)$$

Ya que la energía de Gibbs, la entalpía y la entropía se relacionan con la ecuación:
 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, por lo tanto:

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial T_{\text{fus}}}\right)_p = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A}{R T_{\text{fus}}^2} \quad (7)$$

$$d \ln a_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A}{R T_{\text{fus}}^2} dT_{\text{fus}} \quad (8)$$

donde $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}$ es la entalpía molar de fusión de la sustancia A pura a T_{fus} y 1 atm. La integración de la ecuación 8 desde el estado inicial 1 al estado final 2 resulta en la ecuación 9:

$$\ln \frac{a_{A,2}}{a_{A,1}} = \int_1^2 \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A}{R T_{\text{fus}}^2} dT_{\text{fus}} \quad (9)$$

Sea el estado 1 la sustancia pura A. Bajo esta consideración la temperatura de fusión del estado 1 es igual a la temperatura de congelación de A puro $T_{\text{fus},1} = T_{\text{fus}}^*$, y $a_{A,1} = 1$, ya que μ_A es igual a μ_A^* cuando $a_{A,1} = 1$.

Sea el estado 2 un estado genérico con actividad $a_{A,2} = a_A$ y $T_{\text{fus},2} = T_{\text{fus}}$. Utilizando la relación $a_A = \gamma_A x_A$, donde γ_A y x_A son el coeficiente de actividad y la fracción molar respectivamente. Con estas relaciones la ecuación 9 se transforma en la ecuación 10.

$$\ln \gamma_A x_A = \int_{T_{\text{fus}}^*}^{T_{\text{fus}}} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A}{R T_{\text{fus}}^2} dT \quad (10)$$

donde se ha cambiado la variable de integración de T_{fus} a T . Si existe en la disolución un soluto único B y si B no se encuentra disociado ni asociado, entonces se debe cumplir que $x_A = 1 - x_B$, y utilizando propiedades de los logaritmos se tiene que:

$$\ln \gamma_A x_A = \ln \gamma_A + \ln x_A = \ln \gamma_A + \ln(1 - x_B) \quad (11)$$

El desarrollo en serie de Taylor para $\ln(1 - x_B)$ queda como:

$$\ln(1-x_B) = -x_B - \frac{x_B^2}{2} - \dots \quad (12)$$

Las teorías mecano–estadísticas de las disoluciones y los datos experimentales demuestran que se puede desarrollar $\ln \gamma_A$ en serie de la siguiente forma:

$$\ln \gamma_A = B_2 x_B^2 + B_3 x_B^3 + \dots \quad (13)$$

Donde los coeficientes B_2 y B_3, \dots son funciones de T y P . Sustituyendo las series 12 y 13 en la ecuación 11 se obtiene:

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B + \left(B_2 - \frac{1}{2}\right) x_B^2 + \dots \quad (14)$$

En disoluciones ideales, x_B es muy pequeño, y los términos x_B^2 y potencias de orden superior en la ecuación 13 son despreciables frente al término $-x_B$. Por lo tanto:

$$\ln \gamma_A x_A = -x_B \quad \text{disolución diluida ideal} \quad (15)$$

Para una disolución muy diluida, la variación $T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*$ será muy pequeña, por tanto la variación de T será poca en la integración de la ecuación 10. Entonces, la magnitud de $\Delta_{\text{fus}} H_{m,A}$ solo variará ligeramente, y en una muy buena aproximación, es posible considerarla como constante. Bajo esta consideración y sustituyendo la ecuación 15 en la ecuación 10 se obtiene:

$$-x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}^*} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A}{R} \left(\frac{T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*}{T_{\text{fus}}^* \cdot T_{\text{fus}}} \right) \quad (16)$$

La magnitud $T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*$ es el descenso de la temperatura de congelación ΔT_{fus} :

$$\Delta_{\text{fus}} T \equiv T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^* \quad (17)$$

Como T_{fus} es muy próximo a T_{fus}^* , se puede sustituir $T_{\text{fus}} \cdot T_{\text{fus}}^*$ en la ecuación 16 por $(T_{\text{fus}}^*)^2$ sin cometer error apreciable para disoluciones diluidas ideales, por lo tanto la ecuación 16 queda como:

$$\Delta T_{\text{fus}} = -\frac{x_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_A} \quad (18)$$

O de manera explícita:

$$T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^* = -\frac{x_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_A} \quad (19)$$

Equilibrio sólido-líquido en sistemas de dos componentes

Sean A y B dos sustancias miscibles en todas las proporciones en la fase líquida y completamente inmiscibles en fase sólida (es decir, forman un sistema eutéctico simple). La mezcla de cantidades arbitrarias de los líquidos A y B da lugar a un sistema monofásico que es una disolución de A y B. Como los sólidos A y B son completamente insolubles entre sí, al disminuir la temperatura de la disolución líquida los componentes puros A y B se congelarán, abandonando la disolución, este comportamiento puede ser estudiado por medio de un diagrama de fases sólido-líquido de dos componentes de temperatura contra fracción molar (figura 2).

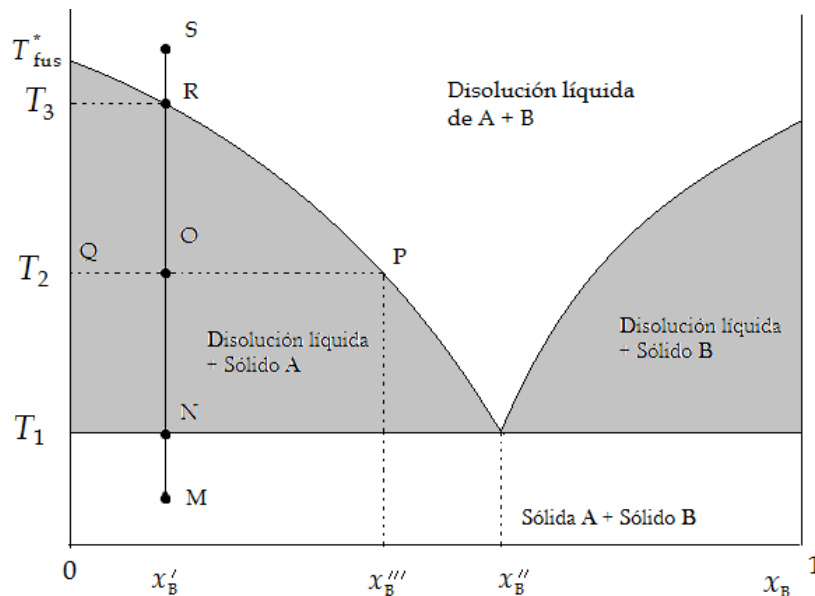


Figura 2. Diagrama de fases sólido líquido cuando existe miscibilidad total en la fase líquida e inmiscibilidad en fase sólida y p se mantiene constante.

Supóngase que una muestra sólida de composición x'_B es calentada, partimos del punto M, en donde A y B se encuentran en estado sólido. Al llegar al punto N inicia el proceso de fusión, la primera disolución que se forma tendrá una composición x''_B y un sólido de A, la temperatura se mantendrá en el punto N hasta que B se haya fundido completamente junto con una cantidad suficiente de A para formar una disolución de composición eutéctica. A continuación si se sigue calentando la disolución, el sólido A restante se funde a lo largo del intervalo de temperaturas desde T_1 hasta T_3 . En el punto O a una temperatura T_2 que se encuentre entre T_1 y T_3 , se tiene un equilibrio entre una disolución cuya composición viene dada por el punto P como x'''_B y el sólido A cuya composición viene dada por el punto Q, donde $x_B = 0$. Al llegar al punto R a una temperatura T_3 , se tienen en el sistema la última parte del sólido A que se está fundiendo y una disolución de A + B de composición x'_B , y la temperatura se mantendrá en este punto hasta que todo el sólido A se haya fundido. Finalmente, ya que A se ha fundido en su totalidad se llega a un punto S donde se tiene una disolución líquida de A+B [1].

Cuando la muestra de A+B está completamente fundida ($T > T_3$) la fracción molar de B en la disolución líquida es la misma que en la muestra sólida (x'_B). El valor de x'_B es el valor mínimo que x_B alcanza en la disolución líquida. A una temperatura $T_1 < T < T_3$ se cumple que $x_B > x'_B$, y la fracción de B que ha sido fundida F está definida por la ecuación 20:

$$F = \left(\frac{x'_B}{x_B} \right) \quad (20)$$

Despejando x_B de la ecuación 20 y sustituyendo en 19 se llega a la ecuación de van't Hoff:

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{fus}}^* - \frac{x'_B R (T_{\text{fus}}^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_A} \frac{1}{F} \quad (21)$$

A partir de la ecuación 21 se observa que al graficar la temperatura de la muestra T_{fus} en función del inverso de la fracción fundida de la muestra se genera una línea recta cuya intersección corresponde a la temperatura de fusión de la muestra pura y su pendiente permite calcular la fracción molar de la impureza. La fracción fundida se evalúa al considerar sólo el área bajo el pico de fusión, esta área se fracciona en áreas parciales donde a cada una de ellas le corresponde una temperatura.

- La ecuación de van't Hoff está cimentada en las siguientes condiciones:
- La muestra no debe tener impurezas mayores al 3 % mol, para garantizar que la sustancia A y su impureza formen una disolución líquida que se comporte idealmente y que en fase sólida no formen una disolución.
- La sustancia de estudio no debe descomponerse en su temperatura de fusión.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Levine I. N. Físicoquímica Vol 1. 5ta. Edición Ed. McGraw Hill, España (2002) Cap. 12

ANEXO 2: MÉTODO DE CORRECCIÓN DE TEMPERATURA DE REGNAULT-PFAUNDLER

La velocidad de cambio de temperatura durante los periodos inicial y final puede ser descrita por un modelo de un solo cuerpo que tiene una geometría uniforme. Considerando este modelo, la velocidad de cambio de la temperatura durante los periodos inicial y final puede ser descrita por la ley de Newton de la transferencia de energía en forma de calor, y puede ser escrita como en la ecuación 1 [1,2]:

$$dT/dt = u + k(T_J - T) \quad (1)$$

donde dT/dt es la pendiente en cualquier punto de la curva calorimétrica; u es la velocidad de cambio de la temperatura debida a todos los efectos térmicos constantes como la agitación, evaporación, autocalentamiento del termistor, etc; T es la temperatura; T_J es la temperatura de la chaqueta y k : es la constante de fuga térmica. En sistemas calorimétricos isoperibólicos la constante de fuga térmica es usualmente pequeña debido a que estos sistemas poseen una alta capacidad calorífica y pequeñas conductividades térmicas de los alrededores. Considerando la ecuación 1 para la descripción de la velocidad de cambio de temperatura, el término u representa la velocidad de cambio de temperatura debido a todos los efectos térmicos constantes y que pueden ser derivados de una ecuación de pseudo equilibrio térmico, en el cual se alcanza el equilibrio de intercambio de energía en forma de calor, es decir, se alcanza un equilibrio dinámico, por lo que $dT/dt = 0$:

$$u = k(T_\infty - T_J) \quad (2)$$

Donde T_∞ es la temperatura de convergencia cuando el flujo de calor de la cubeta calorimétrica a los alrededores iguala al flujo de calor debido a todos los efectos térmicos constantes al interior de la cubeta calorimétrica. Si sustituimos u en la ecuación 1, y acomodando se obtiene:

$$dT/dt = k(T_\infty - T_J) + k(T_J - T) \quad (3)$$

$$dT/dt = k(T_\infty - T) \quad (4)$$

Asumiendo que u , k y T_j son constantes. La integración analítica de la ecuación 4 da como resultado una función exponencial la cual describe la temperatura en la cubeta calorimétrica como función del tiempo. Considerando un punto inicial (T_i, t_i) resulta la ecuación 5:

$$T(t) = T_\infty - (T_\infty - T_i) \exp[-k(t - t_i)] \quad (5)$$

Tomando en cuenta el cambio de temperatura en el tiempo medio de los periodos inicial (t_{mi}) , y final (t_{mf}) , la ecuación 1 se puede escribir para cada periodo como:

$$(dT/dt)_{t_{mi}} = u + k(T_j - T_{t_{mi}}) \quad (6)$$

$$(dT/dt)_{t_{mf}} = u + k(T_j - T_{t_{mf}}) \quad (7)$$

La constante de fuga térmica se obtiene a partir de las ecuaciones 6 y 7.

$$k = \frac{(dT/dt)_{t_{mi}} - (dT/dt)_{t_{mf}}}{T_{t_{mf}} - T_{t_{mi}}} \quad (8)$$

La temperatura de equilibrio T_∞ , surge de la ecuación 4 y derivando en cualquier punto de los periodos inicial o final a un tiempo t_z , se obtiene la ecuación 9.

$$T_\infty = \frac{(dT/dt)_{t_z}}{k} + T_{t_z} \quad (9)$$

El incremento de temperatura corregido ΔT_c que ocurre durante el periodo principal, puede ser calculado con la ecuación 10:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - \Delta T_{\text{corr}} \quad (10)$$

Donde T_{t_c} y T_{t_b} son las temperaturas de fin y de inicio del periodo principal respectivamente y ΔT_{corr} corresponde al cambio de temperatura durante el periodo principal el cual ocurre debido al intercambio de calor proveniente de factores ajenos a la reacción de combustión (fuga térmica, el autocalentamiento del sensor de medición y la agitación). ΔT_{corr} puede ser calculada por integración de la ecuación 11

desde un tiempo t_b hasta un tiempo t_c , siempre que, de acuerdo a los supuestos previos, u , k y T_J se mantengan constantes durante el experimento calorimétrico:

$$\Delta T_{\text{corr}} = \int_{t_b}^{t_c} (dT/dt) dt = k \int_{t_b}^{t_c} (T_{\infty} - T) dt \quad (11)$$

Sustituyendo 11 en 10 se obtiene:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - k \int_{t_b}^{t_c} (T_{\infty} - T) dt \quad (12)$$

De acuerdo al teorema del valor medio, la integral 11 es igual a:

$$\Delta T_{\text{corr}} = k \int_{t_b}^{t_c} (T_{\infty} - T) dt = k(T_{\infty} - T_m) \Delta t \quad (13)$$

Donde T_m es la temperatura media durante el periodo principal, y Δt es la longitud del periodo principal ($t_c - t_b$). La pendiente del periodo inicial, se puede escribir como:

$$dT/dt = k(T_{\infty} - T_b) \quad (14)$$

Combinando las ecuaciones 13 y 14, se obtiene:

$$\Delta T_{\text{corr}} = [(dT/dt)_i - k(T_m - T_i)] \Delta t \quad (15)$$

El término T_m se evalúa gráficamente. El área que está por debajo de la curva del periodo principal es dividida en un número conveniente de trapecios, de tal manera que se abarque toda el área de la curva (figura 1).

Para cada uno de estos trapecios, se evalúa una temperatura media y su valor medio ponderado es T_m :

$$T_m = \frac{aT'_m + bT''_m + cT'''_m + \dots}{a + b + c + \dots} \quad (16)$$

Finalmente, sustituyendo el valor de ΔT_{corr} en la ecuación 10, el cambio de temperatura corregido puede ser escrito como:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - [(dT/dt)_i - k(T_m - T_i)] \Delta t \quad (17)$$

Similarmente, se puede obtener el cambio de temperatura corregido a partir del periodo final:

$$\Delta T_c = T_{t_c} - T_{t_b} - [(dT/dt)_f - k(T_m - T_f)] \Delta t \quad (18)$$

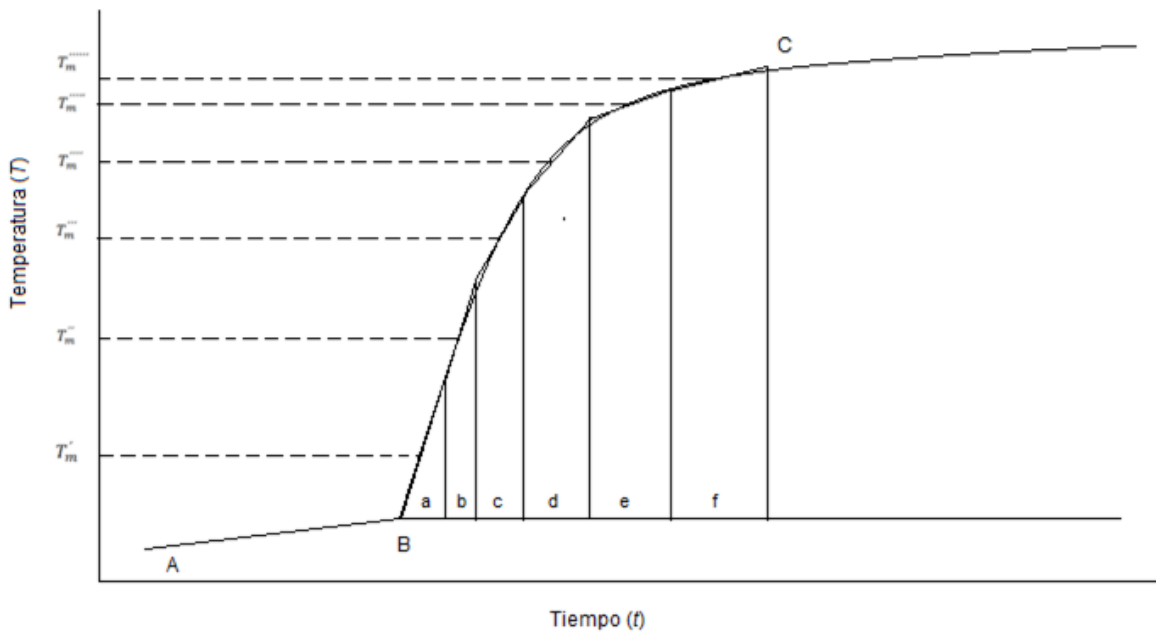


Figura 1. Diagrama que muestra el método de Regnault-Pfaundler para el cálculo del cambio de temperatura corregido.

Las ecuaciones 17 y 18 son llamadas ecuaciones de Regnault-Pfaundler. Los resultados obtenidos por este método son dependientes en gran medida del valor de k . La definición del periodo principal es también de gran importancia ya que define el intervalo de tiempo para la integración numérica del cambio de temperatura. La selección del tiempo t_b , no es problema ya que éste generalmente es bien conocido al momento de dar inicio a la reacción. El problema surge en fijar el inicio del periodo final t_c , ya que si es mal fijado, pueden surgir los siguientes problemas:

- ▶ Mal ajuste en la función, la cual se utiliza para describir los periodos inicial y final.

- ▶ Desviaciones sistemáticas en las temperaturas inicial y final del periodo principal.
- ▶ Introducción de errores en el cálculo de la pendiente de la curva dT/dt , y en el cálculo de la constante de fuga térmica k , y en la temperatura de convergencia T_{∞} .

BIBLIOGRAFÍA

[1] I. Wadsö, *Science Tools*, 13 (1996), 33–39.

[2] L. M. N. B. F. Santos, M. T. Silva, B. Schröder, L. Gomes, *J. Therm. Anal. Calor.* 89 (2007) 175–180.