

**GUÍA METODOLÓGICA PARA REALIZAR ANÁLISIS MEDIANTE EL  
CALORÍMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC Q10), COMO SERVICIO DE  
EXTENSIÓN A LA INDUSTRIA NACIONAL POR PARTE DE LA ESCUELA DE  
INGENIERÍA QUÍMICA, UIS.**

**JAVIER ANTONIO OSPINA JIMÉNEZ  
ANDREA JULIANA RONDÓN ARCINIEGAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2006**

**GUÍA METODOLÓGICA PARA REALIZAR ANÁLISIS MEDIANTE EL  
CALORÍMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC Q10), COMO SERVICIO DE  
EXTENSIÓN A LA INDUSTRIA NACIONAL POR PARTE DE LA ESCUELA DE  
INGENIERÍA QUÍMICA, UIS.**

**JAVIER ANTONIO OSPINA JIMÉNEZ  
ANDREA JULIANA RONDÓN ARCINIEGAS**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director de Proyecto  
ING. ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA, PH. D.  
Codirector  
ING. JESÚS MANUEL MENDOZA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2006**

*A Dios por su infinita fidelidad y poder sobre mi vida  
A mi madre por su fortaleza y empuje para afrontar la vida  
A mi padre por ser un trabajador incansable  
A mi hermano por confiar en mis capacidades  
A Johan por su amor, compañía y motivación  
A Johanna, Mónica, Slendy, Jairo y Javier por su amistad,  
positivismo y todos esos momentos compartidos  
A toda mi familia por su apoyo incondicional  
**Andrea Juliana...***

*A Dios, a mis padres por su valioso e inmenso esfuerzo,  
a mi tía Luz Marina, a la señora Otilia que  
me apoyaron durante esta travesía  
y a Diana por su amor y apoyo incondicional  
**Javier Ospina...***

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al Doctor Álvaro Ramírez,  
A los Ingenieros Jesús Manuel Mendoza  
y Guillermo Aceros por contribuir a la ejecución de este proyecto.*

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	2
1.1. Análisis Térmico	2
1.2. Calorimetría de Barrido Diferencial	3
1.2.1. Ley de Ohm: Base Conceptual	5
1.3. Transiciones Térmicas	5
1.3.1. Transiciones Térmicas Físicas	6
1.3.2. Transiciones Térmicas Químicas	7
1.4. Capacidad Calorífica	7
2. ALGUNAS APLICACIONES	9
2.1. Porcentaje de Pureza en una muestra sólida	9
2.2. Grado de Cristalinidad	10
2.3. Tiempo de Cristalización Isotérmica	11
2.4. Determinación de Yeso y Hemihidratos presentes en el Cemento	11
2.5. Estabilidad Oxidativa Dinámica e Isotérmica de materiales	12
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	13
3.1. Calibración del Calorímetro de Barrido Diferencial DSC Q10	14
3.1.1. Calibración de la Línea Base	14
3.1.2. Calibración de la Constante de Celda	14
3.1.3. Calibración de Temperatura	15
3.2. Determinación de Transiciones Térmicas Físicas	16
3.2.1. Transiciones de Primer Orden	16
3.2.2. Transiciones de Segundo Orden	18
3.3. Determinación de Capacidades Caloríficas	19
3.4. Determinación de Transiciones Térmicas Químicas	22

3.5. Realización de prácticas aplicables al Control de Calidad	23
3.5.1. Método Determinación de Yeso y Hemihidrato de Sulfato de Calcio en el Cemento	23
3.5.2. Método Porcentaje mol de pureza de Compuestos Sólidos	25
3.5.3. Método Estabilidad Oxidativa Isotérmica de materiales Poliméricos	27
4. CONCLUSIONES	30
5. RECOMENDACIONES	31
BIBLIOGRAFÍA	32
ANEXOS	34

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Calores y Temperaturas de las diferentes Transiciones Térmicas Físicas del (PET)	19
<b>Tabla 2.</b> Capacidades Caloríficas del Agua experimentales a diferentes Temperaturas	21
<b>Tabla 3.</b> Calores de Deshidratación y Oxidación del Oxalato de Calcio	22
<b>Tabla 4.</b> Calores de Deshidratación experimentales y porcentajes de yeso y hemihidrato calculados en las muestras de cemento	24
<b>Tabla 5.</b> Desviaciones estándar (SD) y Desviaciones estándar relativas (RSD) de los porcentajes de yeso y hemihidrato obtenidos	25
<b>Tabla 6.</b> Análisis de Urea sin previa maceración	26
<b>Tabla 7.</b> Análisis de muestras de Urea previamente maceradas en mortero de ágata	27
<b>Tabla 8.</b> Tiempos de Inducción Oxidativa (OIT) para PEBD, PEAD y PP a las Temperaturas de operación en Rambal S.A.	29

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> Determinación de Capacidades Caloríficas para el Agua por DSC Q10	35
<b>ANEXO B.</b> Curvas de Calibración para el Cemento	38
<b>ANEXO C.</b> Termogramas generados durante la etapa de Experimentación	39
<b>ANEXO D.</b> Protocolos para Análisis Térmico mediante el Calorímetro de Barrido Diferencial DSC Q10	61

## TITULO

GUÍA METODOLÓGICA PARA REALIZAR ANÁLISIS MEDIANTE EL CALORÍMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC Q10), COMO SERVICIO DE EXTENSIÓN A LA INDUSTRIA NACIONAL POR PARTE DE LA ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA, UIS\*.

## AUTORES

OSPINA JIMÉNEZ, Javier Antonio; RONDÓN ARCINIEGAS, Andrea Juliana \*\*

## PALABRAS CLAVES

Análisis Térmico, Calorimetría de Barrido Diferencial, Transiciones Térmicas, Capacidad Calorífica, Porcentaje mol de pureza en compuestos sólidos, OIT, Porcentajes de Yeso y Hemihidrato en cemento, DSC Q10.

## CONTENIDO

Protocolos de Uso y Tratamiento y Análisis de Datos para diferentes aplicaciones de investigación y servicio a la industria, mediante el Calorímetro de Barrido Diferencial DSC Q10. Este trabajo surge para continuar y fortalecer la Tradición de Análisis Térmico existente en la escuela de Ingeniería Química, gracias a la actual adquisición de este equipo.

Para el desarrollo experimental se tuvo en cuenta la calibración del equipo, la determinación de transiciones térmicas físicas como cristalización, fusión y transición vítrea, determinación de calores de reacción en transiciones térmicas químicas, determinación de capacidades caloríficas y parámetros para el control de calidad como el porcentaje de Pureza en compuestos sólidos, tiempo de inducción oxidativa en materiales poliméricos y los porcentajes de yeso y hemihidrato presentes en el cemento.

A partir de estas prácticas se logró estandarizar y adecuar los métodos desarrollados, recopilados como protocolos, según la normatividad existente. Con ellos se estableció una herramienta útil para el desarrollo de investigaciones tanto en pregrado como postgrado y se ofreció un servicio de extensión a las Industrias Nacionales por parte de la escuela de Ingeniería Química. Se recomienda ampliar el campo de aplicación del equipo, mediante la adquisición de un sistema de refrigeración, que permita realizar análisis por debajo de la temperatura ambiente.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Ph.D. Álvaro Ramírez García.

## TITLE

METHODOLOGICAL GUIDE TO CARRY OUT ANALYSIS BY MEANS OF THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER (DSC Q10), AS AN EXTENSION SERVICE TO THE NATIONAL INDUSTRY BY THE SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING, UIS\*.

## AUTHORS

OSPINA JIMÉNEZ, Javier Antonio; RONDÓN ARCINIEGAS, Andrea Juliana \*\*

## KEY WORDS

Thermal analysis, Differential Scanning Calorimetry, Thermal Transitions, Heating Capacity, mol Percentage of purity in solid compounds, OIT, Gypsum and Hemihydrate Percentages in cement, DSC Q10.

## CONTENT

Protocols of Use and Treatment and Analysis of Data for different investigation applications and service to the industry, by the Differential Scanning Calorimeter DSC Q10. This work arises to continue and to strengthen the Tradition of existent Thermal Analysis in the school of Chemical Engineering, thanks to the current acquisition of this equipment.

For the experimental development it was kept in mind the calibration of the equipment, the determination of physical thermal transitions as crystallization, melting and vitreous transition, determination of reaction heats in chemical thermal transitions, determination of heating capacities and parameters for the control of quality like the percentage of Purity in solid compounds, Oxidation Induction Time of polymeric materials and the percentages of Gypsum and hemihydrate present in the cement.

With these practices it was possible to standardize and to adapt the developed methods, gathered as protocols, according to the existent regulations. With them a useful tool was settled down for the development of investigations in undergraduate studies, and posts graduate ones as well; and it offered an extension service to the National Industries on the part of the school of Chemical Engineering. It is recommended to enlarge the field of application of the equipment, by means of the acquisition of a refrigeration system that allows carrying out analysis below the ambient temperature.

---

\* Grade Project

\*\* Faculty of Physico-Chemical Sciences, School of Chemical Engineering, Ph.D. Álvaro Ramirez Garcia

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene por objetivo establecer Protocolos de Uso del Calorímetro de Barrido Diferencial DSC Q10 y de Tratamiento y Análisis de datos para diferentes aplicaciones de investigación y servicio a la industria.

Existe una tradición de Análisis Calorimétrico Diferencial en la Escuela de Ingeniería Química; desde hace más de treinta años se cuenta con un Calorímetro DSC 1B. En este orden de ideas, el presente proyecto busca continuar y fortalecer esta labor gracias a la actual adquisición de un sofisticado equipo.

El trabajo incluye la elaboración de los Protocolos, la medición de propiedades como la capacidad calorífica, la determinación de calores de reacción y la caracterización de muestras a partir de sus transiciones térmicas como ejemplos de utilización del equipo.

Adicionalmente se construyó una herramienta interactiva que explica la técnica calorimétrica, la calibración del equipo, las aplicaciones y las prácticas de control de calidad que se realizaron con el fin de facilitar la comprensión al usuario.

## 1. CONCEPTOS TEÓRICOS

El objetivo de este capítulo es introducir el análisis térmico y sus diferentes tipos, explicar el principio de funcionamiento, la Base Conceptual y en forma descriptiva los componentes que integran el DSC Q10, equipo en el que se desarrollaron los experimentos de este proyecto. Posteriormente se explican algunos de los fenómenos físicos y químicos que pueden analizarse.

### 1.1. Análisis Térmico

Cada vez que un material se somete a un cambio en estado físico, tal como una fusión o transición de un estado cristalino a otro, o cada vez que este reacciona químicamente, se libera o absorbe calor.

El análisis térmico es “un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada”. [1]

Estas técnicas encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos industriales, tales como: polímeros, productos Inorgánicos, arcillas y minerales. Entre ellas se distinguen:

- **Termogravimetría (TG):** Registra la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra.

- **Análisis Térmico Diferencial (DTA):** Mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la misma, cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura.
- **Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC):** Mide el flujo de calor diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra del material y una referencia inerte. La prueba se realiza en un intervalo de temperatura a una velocidad determinada de calentamiento.

La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial estriba en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energía, mientras que en análisis térmico diferencial se registran diferencias de temperatura.

## **1.2. Calorimetría de Barrido Diferencial**

La calorimetría de barrido diferencial es el objeto de este proyecto. Por consiguiente, se hace a continuación una descripción algo más detallada de la técnica.

El estudio sobre la calibración, funcionamiento, operabilidad y la aplicación en el campo del control de calidad que se realiza en este proyecto, se efectúa mediante el instrumento TA, Calorímetro de Barrido Diferencial de Flujo de Calor (DSC Q10).

En un DSC de flujo de calor, el calor fluye hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoeléctrico de constantan<sup>1</sup> calentado eléctricamente. Las cápsulas pequeñas de aluminio para la muestra y la referencia

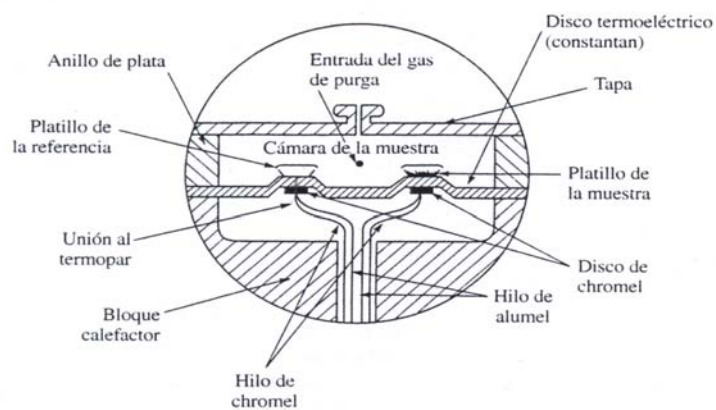
---

<sup>1</sup> El constantan es una aleación con 60% de cobre y 40% de níquel. El chromel es el nombre comercial para una serie de aleaciones que contienen cromo, níquel y algunas veces hierro.

se colocan sobre plataformas elevadas formadas en el disco de constantan. El calor se transfiere a través de los discos hacia la muestra y la referencia por medio de las cápsulas.

La diferencia entre el flujo de calor hacia la muestra y la referencia se controla mediante unos termopares de superficie de chromel/constantan formados por la unión entre la plataforma de constantan y los discos de chromel sujetos a la parte inferior de la plataforma. Se puede demostrar que la diferencia entre la cantidad de calor que fluye hacia las dos cápsulas es directamente proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar [2]. La temperatura de la muestra se estima por la unión de Chromel/alumel colocada debajo del disco de la muestra. (Ver Fig. 1.)

**Fig. 1.** Esquema de una celda de DSC de flujo de calor



El instrumento DSC Q10 trabaja junto con un controlador y un software asociado para constituir un sistema de análisis térmico. El intervalo de temperatura al que opera es de 25°C a 550°C sin equipo de refrigeración.

Su software realiza las siguientes funciones:

- ❖ Proporciona una interfase entre el operador y el instrumento de análisis.

- ❖ Permite realizar los experimentos y almacenar los datos experimentales
- ❖ Ejecuta los programas de análisis de datos.
- ❖ Facilita el análisis de resultados.

La celda del DSC es una cámara que contiene una plataforma de constantan con dos superficies elevadas para ubicar las cápsulas de la muestra y la referencia. A través de ésta cámara se hace fluir un gas, que según los propósitos del experimento puede ser inerte u oxidante.

### 1.2.1. Ley de Ohm: Base Conceptual

La diferencia del flujo de calor entre la muestra y la referencia se determina mediante el equivalente térmico de la ley de Ohm [3]:

$$q = \frac{\Delta T}{R} \quad 1-1$$

Donde:

**q** : Flujo de calor hacia la muestra [W]

**ΔT** : Diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia [°C]

$$R = \frac{L}{K \cdot A} \quad \text{Resistencia del disco termoeléctrico [°C/W],} \quad 1-2$$

Donde:

**L**: Longitud del disco termoeléctrico [m]

**K**: Conductividad del material termoeléctrico [W/m°C]

**A**: Área transversal al flujo de calor [m<sup>2</sup>]

### 1.3. Transiciones Térmicas

Son los cambios que tienen lugar en un material cuando es calentado o enfriado, ya sean referentes a un cambio de fase como por ejemplo la fusión, la cristalización o la transición vítrea, o debidos a una reacción química como una

degradación, oxidación, deshidratación. Integrando el área de los picos generados por estas transiciones en DSC, se obtiene el equivalente al calor suministrado o absorbido en la operación.

### 1.3.1. Transiciones Térmicas Físicas

- **Transiciones de primer orden**

Las transiciones de primer orden involucran calor latente. Teóricamente las transiciones térmicas de fusión y cristalización de un compuesto puro, deben ocurrir de forma isotérmica a una velocidad de calentamiento constante. Mientras ocurre la transición se desarrolla una diferencia de temperatura entre la muestra y el sensor de la misma. La resistencia térmica entre estos dos puntos genera una variación del flujo de calor que es representada por la curva obtenida en el DSC.

La temperatura de transición del material se establece como la temperatura extrapolada inicial a la cual ocurre el cambio en el flujo de calor (intersección entre la pendiente inicial de la transición y la línea base proyectada a lo largo de ella)<sup>2</sup>.

- **Fusión:** Es el cambio de fase de una sustancia sólida a líquida, normalmente por adición de calor. Cuando una sustancia se encuentra a su temperatura de fusión, el calor que se suministra es absorbido por la sustancia durante su transformación (transición endotérmica), y no produce variación de temperatura. Este calor adicional se conoce como calor de fusión.

- **Cristalización:** El punto de cristalización es la temperatura a la cual se alcanza la suficiente energía para adoptar una disposición ordenada o arreglo cristalino. Es un cambio físico que conlleva una liberación de calor (transición exotérmica).

---

<sup>2</sup> Norma ASTM E 794: Standard Test Method for Melting and Crystallization Temperatures By Thermal Analysis.

La cristalización ocurre en dos etapas: Nucleación y Crecimiento. En el termograma DSC la temperatura inicial es la de nucleación ( $T_n$ ) y la temperatura máxima del pico equivale a la de cristalización ( $T_c$ ). Integrando el área, se halla el calor latente de cristalización. Por comparación, por unidad de masa, entre el calor de cristalización de un cristal puro y el calor de cristalización de la muestra, se puede calcular un grado de cristalización.

- **Transiciones de segundo orden**

Este tipo de transiciones representan un cambio en la capacidad calorífica. No existe calor latente liberado o absorbido. Ej. Transición vítrea.

- **Transición vítrea:** Transición térmica de los polímeros, exclusiva de las regiones amorfas, que pasan de estado vítreo a estado “gomoso”. El polímero amorfo pasa de comportarse como un material rígido a hacerlo como un material fácilmente deformable. A nivel molecular, la transición vítrea define la temperatura (o intervalo de temperaturas) a partir de la cual los segmentos que constituyen la cadena comienzan a tener una gran libertad de rotación interna [4].

### 1.3.2. Transiciones Térmicas Químicas

Representan el calor de reacción, ya sea exotérmico o endotérmico involucrado en un cambio químico. Ejemplo: deshidratación, combustión y descomposición.

### 1.4. Capacidad Calorífica

Se define como la energía necesaria para aumentar en un grado la temperatura de un cuerpo. Sus unidades son J/K o J/°C. Si un cuerpo intercambia cierta cantidad de energía térmica  $Q$  y se produce un incremento de temperatura  $\Delta T$ , la relación entre ambas magnitudes es:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

1-3

Donde C es la capacidad calorífica del cuerpo la cual es proporcional a la cantidad de masa presente:

$$C = m \cdot c$$

1-4

La constante c se denomina calor específico y sólo depende del tipo de sustancia de que se trate. Es la energía necesaria para elevar en un grado la temperatura de un kilogramo de una sustancia.

## 2. ALGUNAS APLICACIONES

### 2.1. Porcentaje de Pureza en una muestra sólida

Este ensayo permite determinar la pureza de una sustancia mediante calorimetría de barrido diferencial. El tratamiento de los datos se basa en una aplicación de la ecuación de Van't Hoff [5]. Se aplica generalmente a compuestos térmicamente estables que posean puntos de fusión bien definidos.

La depresión del punto de fusión ( $T_o - T_m$ ) de un material impuro está dada por la ecuación de Van't Hoff,

$$T_o - T_m = \frac{RT_o^2 x_2}{\Delta H(\text{fusión})} \quad \mathbf{2-5}$$

Donde:

$\Delta H$  (fusión): Entalpía molar de fusión (J/mol)

**R**: Constante del gas ideal = 8.314 (J/molK)

$X_2$ : fracción mol de la impureza

$T_o$ : Temperatura de fusión del material puro (K)

$T_m$ : Temperatura de fusión del material impuro (K)

Considerando que existe una fracción  $f$  de la muestra<sup>3</sup>, la cual funde a cualquier temperatura durante la transición ( $T_s$ ); ésta está dada por la expresión:

$$f = \frac{T_o - T_m}{T_o - T_s} \quad \text{De donde,} \quad T_s = T_o - \frac{(T_o - T_m)}{f} \quad \mathbf{2-6}$$

---

<sup>3</sup> Las determinaciones de las fracciones del compuesto ( $f$ ) y la ejecución del método es realizado automáticamente mediante el análisis gráfico con el software "TA Universal Analysis". Norma ASTM E 928 Standard Test Method for Mol Percent Impurity by DSC.

Si se grafica  $T_s$  versus  $1/f$  se obtiene una línea recta de pendiente igual a la depresión del punto de fusión. Si se conoce la entalpía de fusión del compuesto ( $\Delta H$  (fusión)), se puede calcular la fracción de impurezas  $x_2$  de la muestra.

Una vez calculado el valor de  $\Delta H$  (fusión) integrando el pico obtenido en el calorímetro de barrido diferencial, éste debe ser dividido en áreas más pequeñas, para obtener valores de  $f$ , dividiendo cada fracción en el área total del pico.

Se puede emplear un método de prueba y error para determinar la magnitud de pequeñas cantidades adicionadas ( $x$ ) a las áreas parciales y al área total, para producir una línea recta de  $T_s$  vs.  $1/f$ .

$$\frac{1}{f} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}} + x}{\text{Areaparcial} + x} \quad \mathbf{2-7}$$

El objetivo de este ajuste consiste en corregir la resistencia térmica generada entre el sensor y la cápsula, lo que hace que la transición ocurra en un intervalo de temperatura.

La ecuación de Van't Hoff es derivada de la ecuación de Clausius-Clapeyron asumiendo que el punto de fusión es el punto triple y que la impureza genera una solución ideal. También implica que la entalpía de fusión es independiente de la naturaleza de la impureza y que el equilibrio se mantiene durante esta transición. Por último, se considera que el método mide solo impurezas insolubles en el sólido y solubles en la fusión. Se elude la formación de mezclas sólido-sólido.

## **2.2. Grado de Cristalinidad**

Para conocer el porcentaje de cristalinidad mediante DSC, es necesario determinar el calor generado como el área del pico de la transición de Fusión y conocer el calor estándar de la muestra, reportado en la literatura:

$$\%Cristalinidad = (Area / \Delta H_{st}) * 100$$

2-8

### 2.3. Tiempo de Cristalización Isotérmica

Es el tiempo en el cual se alcanza la máxima cristalinidad de una muestra a una temperatura determinada. Se establece cuando el registro gráfico del DSC o pico retorna a la línea base inicial.

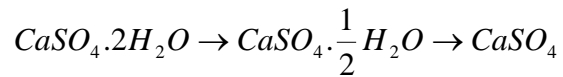
### 2.4. Determinación de Yeso y Hemihidratos presentes en el Cemento

En el proceso de fabricación del cemento Pórtland, una etapa fundamental es la adición de una cantidad de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) de aproximadamente dos a cinco por ciento (2-5%), con el fin de disminuir la velocidad de fraguado o solidificación gracias a su baja capacidad de absorción de agua.

En el proceso, el yeso es mezclado con el clinker fundido y posteriormente son molidos ya que a medida que se disminuye el tamaño de partícula, el producto final cementa mejor (a una adecuada velocidad).

Durante la molienda, la energía térmica suministrada puede producir deshidratación parcial del yeso a hemihidratos ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) los cuales adversamente afectan la velocidad de fraguado (la incrementan), así como las propiedades a largo plazo del cemento sólido.

La Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) provee un método versátil para cuantificar las cantidades de yeso y hemihidrato presentes, por determinación de los calores de cada deshidratación y comparación con valores obtenidos a partir de muestras estándares de composición conocida. La prueba se basa en el proceso endotérmico de deshidratación del yeso:



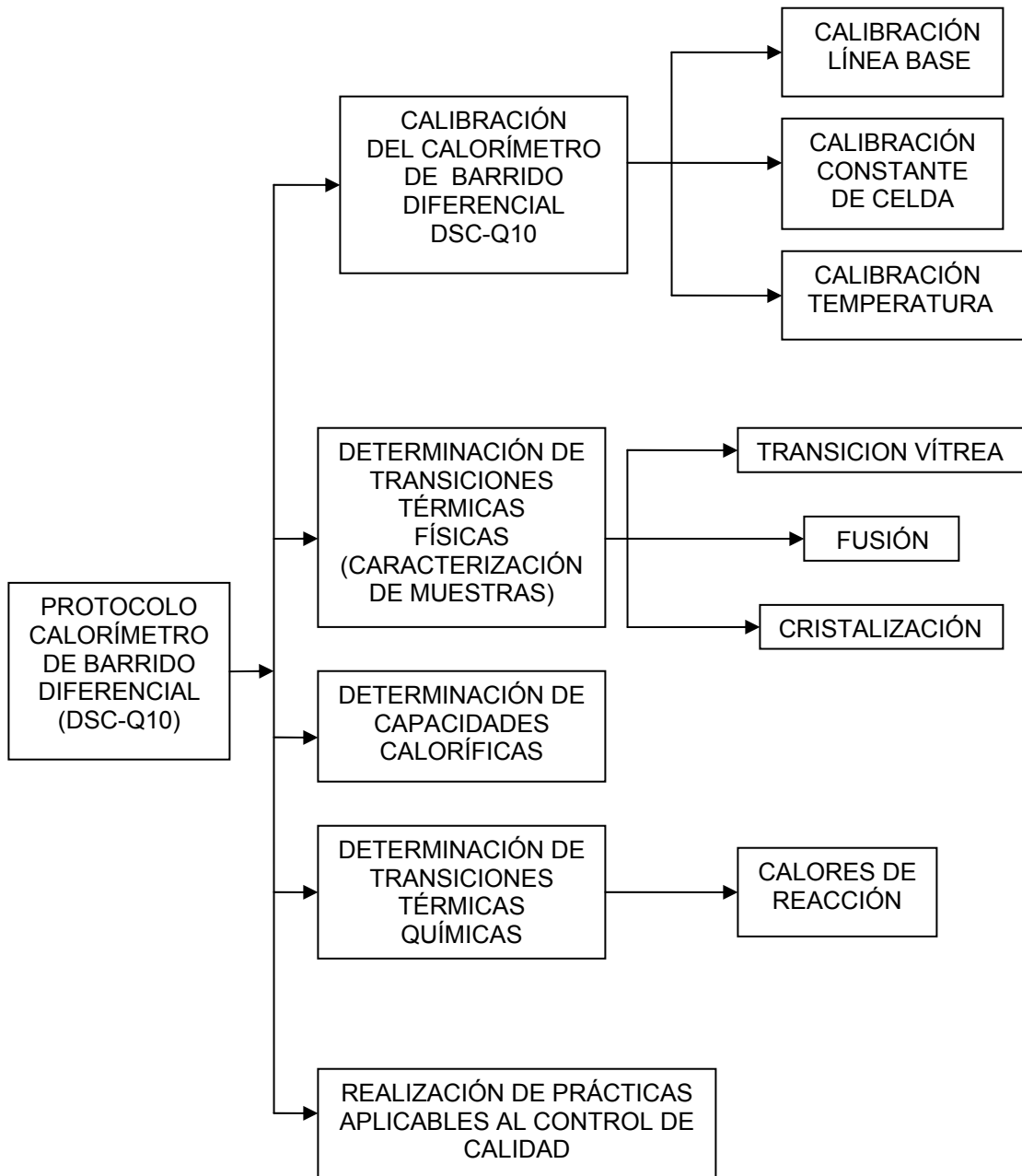
**2-9**

## **2.5. Estabilidad Oxidativa Dinámica e Isotérmica de materiales**

Muchos materiales, tales como las poliolefinas usadas para aislamiento de cables y los aceites de tipo vegetal para consumo humano, contienen aditivos para prevenir la oxidación.

El Tiempo de Inducción Oxidativa (OIT), es el tiempo que se requiere para alcanzar el inicio de la oxidación, desde que la muestra se expone a una atmósfera oxidante de forma isotérmica. Existe también un procedimiento dinámico (Temperatura de Oxidación (OT)), pero se ha preferido emplear a nivel industrial el método isotérmico, debido a que con él, se obtiene una mayor sensibilidad.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y ANÁLISIS DE RESULTADOS



### **3.1. CALIBRACIÓN DEL CALORÍMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL DSC Q10**

#### **3.1.1. CALIBRACIÓN DE LA LÍNEA BASE**

La línea base es la respuesta gráfica del equipo en ausencia de muestra. Obtenida la calibración, al correr el experimento con muestra, el equipo corrige automáticamente con respecto a esta línea base.

##### **Método Calibración Línea Base**

1. Se cubre la celda sin los portamuestras (completamente vacía).
2. Se fija el flujo de gas inerte (nitrógeno) a 50.00 ml/min.
3. Se programa en el modo calibración de línea base y se fijan parámetros de velocidad de calentamiento e intervalo de temperatura (los mismos parámetros para experimentos posteriores).
4. Se inicia el experimento.
5. Se aceptan los resultados para registrar la calibración.

#### **3.1.2. CALIBRACIÓN DE LA CONSTANTE DE CELDA**

Se basa en una corrida en la cual un metal estándar, como por ejemplo Indio, se calienta a través de la transición de fusión y se obtiene un valor experimental de energía empleada en la fusión de esa muestra. La relación entre este valor y el calor de fusión teórico de la muestra es la constante de celda.

##### **Método Calibración Constante de Celda**

1. Se selecciona un material de referencia. El equipo provee el Indio como material de referencia, cuyo calor de fusión es conocido.

2. Se montan en el portamuestras el estándar de calibración encapsulado (6.19 mg) y una cápsula vacía de referencia. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
3. Se programa en modo calibración de constante de celda, se registra nombre y peso de la muestra, velocidad de calentamiento y tipo de material de cápsula empleado. Según el estándar utilizado, el software contiene los límites de temperatura para realizar el experimento.
4. Se da inicio al experimento.
5. Se aceptan los resultados para registrar la calibración.

### **3.1.3. CALIBRACIÓN DE TEMPERATURA**

Se basa en la determinación de puntos de fusión de varios estándares, cuyas temperaturas se encuentran en el intervalo de operación<sup>4</sup>. Cada material es calentado hasta una temperatura mayor a la de fusión, la misma velocidad de calentamiento y velocidad de gas de purga que se utilizará en experimentos posteriores. Los puntos de fusión obtenidos se comparan con los puntos de fusión conocidos para obtener internamente una curva convencional de fusión<sup>5</sup>.

En el momento de aceptar los resultados de la calibración de la constante de celda, automáticamente se registra el valor calculado de temperatura de fusión del material empleado como parte de esta nueva calibración.

#### **Método Calibración de Temperatura**

1. Se seleccionan los materiales de calibración Estaño y Plomo. Estos estándares los provee el equipo previamente encapsulados.

---

<sup>4</sup> El intervalo de operación del equipo es de 25.00°C a 550.00°C si se emplean cápsulas de Aluminio. Si se emplea un equipo de enfriamiento, se puede calibrar por debajo de la temperatura ambiente.

<sup>5</sup> Norma ASTM E967: Standard Practice for Temperature Calibration of differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers.

2. Se monta en el portamuestras cada material de calibración, y una cápsula vacía como referencia.
3. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
4. Se programa en modo calibración de temperatura, se ingresa el nombre y peso de la muestra, la velocidad de calentamiento y tipo de material de cápsula empleado.
5. Se da inicio al experimento.
6. Se aceptan los resultados para registrar la calibración.

## **3.2. DETERMINACIÓN DE TRANSICIONES TÉRMICAS FÍSICAS**

Como ya se mencionó, el programa TA Universal Analysis proporciona un medio eficaz y de fácil manejo, para determinar las temperaturas y calores de las diferentes transiciones térmicas. Mediante el uso de herramientas, el usuario escoge los límites y la forma de llevar a cabo la integración según las características o cambios en la línea base para una muestra determinada<sup>6</sup>.

### **3.2.1. TRANSICIONES DE PRIMER ORDEN**

- **FUSIÓN Y CRISTALIZACION**

Esta prueba permite determinar el punto de fusión, la temperatura de cristalización y los calores de fusión y cristalización.

Estos ensayos consisten en calentar una muestra de prueba a una velocidad de calentamiento controlada en una atmósfera inerte a lo largo de un intervalo de temperatura que incluya la fusión o cristalización. El flujo de energía asociado con

---

<sup>6</sup> Anexo D. Protocolos para Análisis Térmico mediante Calorimetría de Barrido Diferencial DSC Q10: Capítulo 4.

la fusión (proceso endotérmico) o cristalización (proceso exotérmico) se registra e integra de la curva obtenida.

#### **Método Transición de Fusión**

1. Se pesa la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg).
2. Se prensa la cápsula y se monta en el portamuestras, al igual que la cápsula de referencia.
3. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
4. Se establece un procedimiento de calentamiento:
  - Equilibrio a 30.00°C
  - Se establece una rampa de calentamiento de 10.00°C/min hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la muestra.
5. Se da inicio al experimento.
6. Se escogen los límites de temperatura adecuados para calcular los parámetros de la transición de fusión.

#### **Método Transición de Cristalización**

1. Se pesa la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg).
2. Se prensa la cápsula y se monta en el portamuestras, al igual que la cápsula de referencia.
3. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
4. Se establece un procedimiento de calentamiento:
  - Equilibrio a 30.00°C.
  - Se establece una rampa de calentamiento de 10.00°C/min hasta una temperatura por encima del punto de cristalización de la muestra.
5. Se da inicio al experimento.
6. Se escogen los límites de temperatura adecuados para calcular los parámetros de la transición de cristalización.

### **3.2.2. TRANSICIONES DE SEGUNDO ORDEN**

- **TRANSICIÓN VÍTREA**

Este ensayo consiste en calentar la muestra de prueba a una velocidad de calentamiento controlada en una atmósfera inerte a lo largo de un intervalo de temperatura que incluya la transición vítrea.

#### **Método Transición vítrea**

1. Se pesa la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg). Se prensa la cápsula y se monta en el portamuestras, al igual que la cápsula de referencia.
2. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
3. Se establece un procedimiento de calentamiento:
  - Equilibrio a 30.00°C
  - Se establece una rampa de calentamiento de 10.00°C/min hasta una temperatura por encima de la transición vítrea de la muestra.
4. Se da inicio al experimento.
5. Se escogen los límites de temperatura adecuados para calcular la temperatura de transición vítrea.

Las pruebas descritas se realizaron con muestras de PET suministradas por la empresa Rambal S.A.

Los resultados para las transiciones térmicas forman parte del reconocimiento y adiestramiento de la Calorimetría de Barrido diferencial con el fin de abordar las pruebas para el control de calidad en la industria (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Calores y Temperaturas de las diferentes Transiciones Térmicas Físicas del (PET)<sup>7</sup>

Muestra	Calor de Fusión (J/g)	Temperatura de Fusión (°C)	Calor de Crist. (J/g)	Temperatura de Nucleación (°C)	Temperatura de Cristalización (°C)	Temperatura Transición Vítreas (°C)
PET	37.00	230.16	23.22	137.10	155.22	78.84
	37.71	229.93	22.98	137.81	155.42	78.74
	37.00	230.19	23.20	137.77	155.42	78.84
<b>Promedio</b>	37.24	230.09	23.13	137.56	155.35	78.81
<b>SD</b>	0.41	0.14	0.13	0.40	0.12	0.06
<b>%RSD</b>	1.10	0.06	0.56	0.29	0.08	0.08

### 3.3. DETERMINACIÓN DE CAPACIDADES CALORÍFICAS

Se cuenta con una muestra patrón de Zafiro. La muestra problema es en este caso agua. Esta técnica permite determinar la capacidad calorífica de un compuesto o un material ya sea líquido o sólido en un intervalo de temperatura determinado.

La capacidad calorífica del material puede determinarse por comparación de la muestra con el patrón [5] como sigue:

$$\frac{C_p}{C'_p} = \left(\frac{y}{y'}\right) * \left(\frac{m'}{m}\right) \quad \mathbf{3-10}$$

Donde:

$$C_p = \left(\frac{y}{y'}\right) * \left(\frac{m'}{m}\right) * C'_p$$

$C_p$  : Capacidad calorífica de la muestra [J/KgK].

$y$  : Diferencia entre el flujo de calor registrado de la muestra y una cápsula vacía a la misma temperatura. [J/s].

<sup>7</sup> Anexo C. Termogramas generados durante la etapa de experimentación.

$y'$  : Diferencia entre el flujo de calor registrado del zafiro y una cápsula vacía a la misma temperatura. [J/s].

$m'$  : Masa del zafiro [g].

$m$  : Masa de la muestra [g].

$C_p'$  : Capacidad calorífica del zafiro [J/KgK].

## **Método Capacidad Calorífica**

### **Etapas 1. Cápsulas vacías**

1. Se montan en el portamuestras dos cápsulas vacías previamente selladas.
2. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
3. Se establece un procedimiento de calentamiento:
  - Equilibrio a la temperatura inicial de interés menos 5.00 °C.
  - Isoterma por 5.00 min.
  - Rampa a 10.00 o 15.00 °C/min. hasta temperatura máxima de interés menos 5.00 °C
  - Isoterma por 5.00 min.
4. Se da inicio al experimento.

### **Etapas 2. Zafiro**

5. Se pesa el estándar de zafiro y se ubica en una cápsula del mismo tipo que la que se va a usar con la muestra problema.
6. Se montan en el portamuestras la cápsula con el zafiro y una cápsula vacía como referencia.
7. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
8. Se utiliza el mismo procedimiento de la Etapa 1 y se da inicio al experimento.

### Etapa 3. Muestra

9. Se pesa la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg). Se prensa la muestra en una cápsula y se monta en el portamuestras, al igual que la cápsula vacía de referencia.
10. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
11. Se utiliza el mismo procedimiento de la Etapa 1 y se da inicio al experimento.
12. Se calculan los resultados por medio de Excel, utilizando la ecuación 3-10.

Los resultados obtenidos muestran que para la determinación de la capacidad calorífica del agua, es mejor emplear velocidades de calentamiento altas (15.00 °C/min.)<sup>8</sup>, ya que los cambios en la capacidad calorífica del material son muy pequeños (del orden de centésimas), y por tanto, calentamientos rápidos de la muestra ocasionarán una mayor sensibilidad para la prueba (Ver Tabla 2.).

**Tabla 2. Capacidades Caloríficas del Agua experimentales a diferentes Temperaturas**

Muestra	Temp. (°C)	Cp (10°C/min.) (KJ/KgK)	Cp (15°C/min.) (KJ/KgK)	Cp (KJ/Kg*K) Lit.	E. Relativo (10°C/min.) (%)	E. Relativo (15°C/min.) (%)
Agua	35.00	3.038	4.077	4.179	27.30	2.44
	40.00	3.211	4.256	4.178	23.14	1.87
	45.00	3.251	4.335	4.181	22.24	3.68
	50.00	3.273	4.363	4.184	21.77	4.28
	55.00	3.304	4.391	4.188	21.11	4.85
	60.00	3.331	4.436	4.191	20.52	5.84
	65.00	3.368	4.481	4.193	19.67	6.87
	70.00	3.413	4.554	4.195	18.64	8.56
	75.00	3.466	4.644	4.197	17.42	10.65
	80.00	3.546	4.782	4.199	15.55	13.88
	85.00	3.661	4.970	4.203	12.89	18.25

<sup>8</sup> Anexo A. Determinación de Capacidades Caloríficas para el agua por DSC.

### 3.4. DETERMINACIÓN DE TRANSICIONES TÉRMICAS QUÍMICAS

Se determinaron los calores de reacción de deshidratación y oxidación del Oxalato de Calcio en medio oxidante (oxígeno puro).

#### Método Calores de Reacción

1. Se pesa la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg). Se ubica en un fondo de cápsula sin tapa para el contacto del material con el oxígeno.
2. Se montan en el portamuestras, la muestra y la referencia (un fondo de cápsula). Se cubre la celda y se fija el flujo de oxígeno a 50.00 ml/min.
3. Se establece un procedimiento de calentamiento:
  - Equilibrio a 30.00 °C/min.
  - Rampa 10.00 °C/min. hasta 550.00 °C
4. Se da inicio al experimento.
5. Se escogen los límites adecuados para la integración de los diferentes picos y se realiza la integración.

La prueba descrita se realizó con muestras de Oxalato de Calcio puro (patrón TA Instruments).

Tabla 3. Calores de deshidratación y Oxidación del Oxalato de Calcio<sup>9</sup>

Muestra	Calor Deshidratación (J/g)	Calor Oxidación (J/g)	SD C.Desh.	% RSD C.Desh.	SD C.Oxid.	% RSD C.Oxid.
Oxalato de Calcio experimental	351.9	631.5				
	352.5	637.5	0.75	0.21	3.00	0.47
	351.0	634.2				
Promedio	351.8	634.4				

<sup>9</sup> Anexo C. Termogramas generados durante la etapa de experimentación.

### **3.5. REALIZACIÓN DE PRÁCTICAS APLICABLES AL CONTROL DE CALIDAD**

Se realizaron visitas industriales en el área metropolitana para definir prácticas para el control de calidad de diferentes productos tales como el cemento (Cemex S.A. de Colombia), envases de tipo polimérico (Rambal S.A.) y compuestos sólidos puros como fertilizantes (Ferticol S.A.).

Las prácticas planteadas para los protocolos fueron las siguientes:

- ❖ Determinación de yeso y hemihidratos presentes en el cemento. (Cemento Pórtland tipo I de Cemex S.A. de Colombia)
- ❖ Porcentaje de pureza en compuestos sólidos. (Urea de Ferticol S.A.).
- ❖ Estabilidad oxidativa isotérmica de materiales poliméricos. (Poliétileno de baja y alta densidad, y polipropileno (PP) de Rambal S.A.).

#### **3.5.1. Método Determinación de Yeso y Hemihidrato de Sulfato de Calcio en el Cemento**

La empresa Cemex S.A. suministró 5 muestras para realizar el análisis.

**Nota:** Cerciérese que las muestras queden herméticamente selladas para evitar errores en los resultados.

1. Se pesa la muestra (8.00 mg). Se prensa la cápsula hermética con la muestra y se montan en el portamuestras, al igual que la cápsula de referencia.
2. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
3. Se establece un procedimiento de calentamiento:
  - Equilibrio a 30.00°C
  - Rampa a 15.00°C/min hasta 250.00 °C.
4. Se da inicio al experimento.

5. Se integra cada pico y se determina el porcentaje de cada componente mediante el uso de las curvas de calibración.

Los primeros termogramas obtenidos para el cemento muestran muy poca separación entre los dos picos generados por las deshidrataciones por lo cual se dificulta la determinación de los porcentajes de hidratos de sulfato de calcio.

Se concluye que los dos picos no son diferenciables cuando el sellado de la cápsula no es hermético. Esto se explica porque la presión parcial del vapor de agua generado en la primera deshidratación es quien retarda la segunda, haciendo que ocurra a una temperatura mayor.

Los porcentajes de hemihidrato encontrados para las cinco muestras son reproducibles, sin embargo son valores altos y por tanto no recomendables ya que aceleran la velocidad de fraguado en el cemento (Ver Tabla 4 y 5).

**Tabla 4. Calores de deshidratación experimentales y porcentajes de yeso y hemihidrato calculados en las muestras de cemento**

<b>MUESTRA</b>	<b>No. de ensayos</b>	<b>Calor de deshidratación Yeso (J/g)</b>	<b>Calor de deshidratación Hemihidrato (J/g)</b>	<b>% Yeso</b>	<b>% Hemihidrato</b>
<b>1</b>	3	5.649	3.108	1.753	1.803
		5.648	3.291	1.753	1.921
		5.175	3.125	1.620	1.814
<b>2</b>	2	2.252	4.800	0.772	2.933
		2.227	4.874	0.765	2.985
<b>3</b>	3	9.535	4.094	2.801	2.451
		8.938	4.021	2.644	2.402
		8.537	3.473	2.538	2.040
<b>4</b>	3	9.588	4.664	2.814	2.839
		9.253	4.617	2.727	2.807
		8.442	4.117	2.513	2.507
<b>5</b>	3	7.181	3.532	2.175	2.078
		7.213	3.562	2.183	2.098
		6.834	2.876	2.080	1.655

**Tabla 5. Desviaciones estándar (SD) y desviaciones estándar relativas (RSD) de los porcentajes de yeso y hemihidrato obtenidos**

<b>MUESTRA</b>	<b>% Yeso promedio</b>	<b>SD % Yeso</b>	<b>%RSD % Yeso</b>	<b>% Hemihidrato promedio</b>	<b>SD % Hemihidrato</b>	<b>%RSD % Hemihidrato</b>
<b>1</b>	1.709	0.077	4.50	1.846	0.065	3.52
<b>2</b>	0.769	0.005	0.65	2.959	0.037	1.25
<b>3</b>	2.661	0.132	4.96	2.298	0.224	9.75
<b>4</b>	2.685	0.155	5.77	2.718	0.183	6.73
<b>5</b>	2.146	0.057	2.66	1.944	0.250	12.86

Se escogió una muestra de 8.00 mg para la representatividad de la misma y para el empleo de las curvas de calibración<sup>10</sup> reportadas en la literatura [6] a una velocidad de calentamiento de 15.00 °C/min para obtener resultados satisfactorios en un tiempo idóneo.

### **3.5.2. Método Porcentaje mol de pureza de Compuestos Sólidos<sup>11</sup>**

1. Se lava la cápsula hermética con hexano y se calienta a 430.00 °C por un minuto.
2. Se deja enfriar la cápsula y se almacena en un desecador al igual que la muestra.
3. Se pesa la muestra (3.00 mg). Se prensa en una cápsula hermética y se monta en el portamuestras, al igual que la cápsula de referencia.
4. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.
5. Se establece un procedimiento de calentamiento:
  - Equilibrio a una temperatura menor al punto de fusión del material.
  - Rampa a 0.50 °C/min hasta fusión completa.

<sup>10</sup> Anexo B. Curvas de calibración para el cemento.

<sup>11</sup> Esta técnica se basa en la Norma ASTM E928-03: Standard Test Method for Purity by Differential Scanning Calorimetry.

6. Se da inicio al experimento.
7. Se calcula el porcentaje mol de pureza mediante el programa de Análisis con la opción Purity, para lo cual se debe ingresar el peso molecular de la muestra.

Inicialmente la muestra fue sometida a experimentación sin previa maceración para evitar agregar impurezas debido a la sensibilidad de la técnica. Los resultados encontrados en los ensayos fueron muy variantes (Ver Tabla 6). Este comportamiento puede atribuirse a que no existe homogeneidad en el material suministrado, posiblemente por la forma en que se encuentra distribuido el Biuret en el fertilizante, formado durante la descomposición de la urea:



**Tabla 6. Análisis de urea sin previa maceración**

Muestra	No. de ensayos	% Pureza Urea	% Pureza promedio Urea	SD	%RSD	% Promedio Biuret
1	6	98.91	98.48	0.744	0.755	1.52
		98.15				
		99.03				
		98.69				
		97.11				
		98.98				

Para corregir la no homogeneidad se decidió macerar la muestra en un mortero de ágata, con todas las precauciones posibles para evitar su contaminación. Los nuevos resultados son muy precisos (Ver tabla 7) cumpliendo con la reproducibilidad establecida en la Norma (SD < 0.075% mol)<sup>12</sup>.

<sup>12</sup> Norma ASTM E928-03: Standard Test Method for Mol Percent Impurity by Differential Scanning Calorimetry.

**Tabla 7. Análisis de urea muestras previamente maceradas en mortero de ágata**

Muestra	No. de ensayos	% Pureza Urea	% Pureza promedio Urea	SD	%RSD	% Promedio Biuret
		97.50				
1	4	97.53	97.48	0.072	0.074	2.52
		97.38				
		97.53				

Como se observa, el porcentaje de pureza promedio es menor que el obtenido con las muestras no maceradas. Este resultado (97.48 % de pureza) no es seguro para el producto final ya que presenta una cantidad de Biuret mayor al permisible (su contenido no debe superar el 0.4 % en el fertilizante) [7].

Del análisis cualitativo de las curvas, puede deducirse que la pureza de la muestra tiene un efecto sobre la altura del pico y su ancho. A medida que aumenta el porcentaje de impurezas, disminuye la altura del pico, aumentando su ancho y generalmente disminuye la temperatura máxima de fusión<sup>13</sup>.

### 3.5.3. Método Estabilidad Oxidativa Isotérmica de materiales Poliméricos

Para la realización de esta prueba se adaptó un suministro independiente de Oxígeno al equipo para que el cambio de gas (Nitrógeno a Oxígeno) fuese automático.

1. Se pesa la muestra (10.00 mg). Se ubica la muestra en un fondo de cápsula para sólidos y se monta en el portamuestras al igual que la cápsula de referencia (fondo vacío).
2. Se cubre la celda y se fija el flujo de gas inerte a 50.00 ml/min.

<sup>13</sup> Anexo C: Termogramas generados durante la etapa de experimentación.

3. Se establece el siguiente procedimiento:
  - Equilibrio a 30.00 °C.
  - Rampa a 10.00°C/min hasta la temperatura de interés.
  - Isotherma por 5.00 min.
  - Cambio de nitrógeno a oxígeno.
  - Isotherma por 25.00 min (o hasta después del inicio de la oxidación del material).
4. Se da inicio al experimento.
5. Se calcula el tiempo de inducción oxidativa mediante el programa de Análisis con la opción Oxidation Time. Se debe registrar el punto en el cual se inicia el desvío de la línea base, en (W/g) como un valor positivo (Signal Threshold) y el tiempo de inicio del gas de oxidación (Oxidation Gas Start).

Los termogramas para el PEAD, muestran que este material se oxida muy rápidamente impidiendo calcular el OIT (cambio de pendiente instantáneo), tan pronto como se hace el cambio al medio oxidante a la temperatura trabajada.

La precisión de los otros resultados, permite una buena confiabilidad en la determinación del OIT para el caso del PEBD y PP<sup>14</sup>, que se debe principalmente al cambio automático del gas de purga (nitrógeno) a gas oxidante (oxígeno) dentro de la celda (Ver Tabla 8.).

---

<sup>14</sup> Anexo C: Termogramas generados durante la etapa de experimentación.

**Tabla 8. Tiempos de Inducción Oxidativa (OIT) para PEBD, PEAD y PP a las temperaturas de operación en Rambal S.A.**

<b>Muestra</b>	<b>No. de ensayos</b>	<b>Temperatura de Oxidación (°C)</b>	<b>OIT (min.)</b>	<b>OIT Promedio (min.)</b>	<b>SD</b>	<b>%RSD</b>
<b>PEBD</b>	3	185	5.39	5.43	0.14	2.58
			5.31			
			5.59			
<b>PEAD</b>	3	185	—	—	—	—
			—			
			—			
<b>PP</b>	3	195	11.90	11.90	0.07	0.59
			11.97			
			11.83			

#### 4. CONCLUSIONES

- Se logró estandarizar y adecuar cada uno de los métodos establecidos recopilados como Protocolos<sup>15</sup>, según los recursos disponibles y las Normas Técnicas con las que se cuenta.
- Se establecieron métodos adicionales importantes tanto para la Industria como para la academia, tales como la determinación de transiciones térmicas físico-químicas y capacidades caloríficas de compuestos sólidos y líquidos.
- Se desarrollaron tres métodos principales para el control de calidad, de interés por parte de las empresas visitadas:
  - ✓ Determinación de Hidratos de Sulfato de Calcio en Cemento.
  - ✓ Determinación del Porcentaje mol de Pureza en Compuestos Sólidos. (Fertilizantes: urea).
  - ✓ Determinación del Tiempo de Inducción Oxidativa de Polímeros. (Industria de Envases).
- Se diseñó una presentación interactiva<sup>16</sup>, basada en el protocolo y en los conocimientos básicos para el manejo del equipo, la cual facilita al usuario la comprensión de esta técnica calorimétrica.

---

<sup>15</sup> Anexo D: Protocolos para Análisis Térmico mediante Calorimetría de Barrido Diferencial DSC Q10.

<sup>16</sup> CD. Disponible en el Laboratorio de Análisis Térmico de la Escuela de Ingeniería Química.

## 5. RECOMENDACIONES

- En la Determinación de Hidratos en el Cemento, se encontró que el prensado es la variable radical, y por tanto debe asegurarse un perfecto sellado de las cápsulas, algo difícil de conseguir con la prensa que se cuenta. Por tanto, se propone adquirir una prensa que pueda determinar en milímetros la separación entre el fondo y la tapa de las cápsulas, y así mejorar la igualdad en el sellado de las pruebas.
- Para ampliar el campo de aplicación de esta técnica, se recomienda la adquisición de un sistema de refrigeración, el cual permite la investigación de otros análisis tales como la cristalización de margarinas y la determinación de transiciones vítreas en polímeros a temperaturas menores que la ambiente.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] MACKENZIE R.C. Thermochemical Acta, Elsevier Science Publishers. B.V Amsterdam. Vol. 28, (1979), pág. 1.

[2] SKOOG Douglas A., HOLLER F. James, NIEMAN Timothy A. Principios de Análisis Instrumental. Ed. McGraw-Hill. 5ª ed. Madrid España. 2001. págs. 864-875.

[3] Q Series Getting Started Guide. 2001, 2002, 2003 by TA Instruments-Waters LLC 109 Lukers Drive. New Castle, DE 19720.

[4] [www.ehu.es/macromoleculas/pagina\\_nueva\\_11.htm](http://www.ehu.es/macromoleculas/pagina_nueva_11.htm)

[5] MC NAUGHTON J. L. and MORTIMER C. T. Differential Scanning Calorimetry University of Keele. Perkin Elmer. Vol. 10. 1975. Butterworths, London.

[6] DUNN J., OLIVER K., NGUYEN G. y SILLS I. Thermochemical Acta, Elsevier Science Publishers. B.V Amsterdam. Vol 121 (1987), págs 181-191.

[7] [www.textoscientificos.com/quimica/urea](http://www.textoscientificos.com/quimica/urea).

[8] BRANDRUP J., IMMERGUT E. H. Polymer Handbook. Ed. Wiley and Sons, Inc. 3ª ed. Págs. 101-106.

[9] PLATO Candace, GLASGOW Augustus R. Jr. Analytical Chemistry. Vol. 41, N° 2. February 1969. págs 330-336.

**[10]** PLATO Candace. Analytical Chemistry. Vol. 44, N° 8. July 1972. pág. 1531-1534.

**[11]** VELASCO Joaquín, ANDERSEN Mogens L., SKIBSTED Leif H. Food Chemistry, Elsevier Science Publishers. Frederisberg C, Denmark. Vol 85 (2004). págs 623-632.

**[12]** [www.selenis.com/\\_es/](http://www.selenis.com/_es/)

**[13]** [www.springeronline.com](http://www.springeronline.com)

**[14]** RODRIGUES J. M. E., PEREIRA M. R., DE SOUZA A. G., CARVALHO; A. A., NETO A. A. Dantas, FONSECA J. L. C. Thermochemica Acta, Elsevier Science Publishers. Brazil. Vol 427 (2005), págs 31-36.

**[15]** SHA W., O'NEILL E. A., GUO Z. Cement and Concrete Research, Pergamon Publishers. Belfast UK. Vol 29 (1999), págs 1487-1489.

**[16]** KLIMESCH Danielle S., RAY Abhi, GUERBOIS Jean-Pierre. Thermochemica Acta, Elsevier Science Publishers. Sydney Australia. Vol 389 (2002), págs 195-198.

**[17]** RAZNJEVIC Kuzman. Handbook Thermodynamic Tables and Charts. Ed. McGraw-Hill. 1ª ed. USA. 1976. pág. 67.

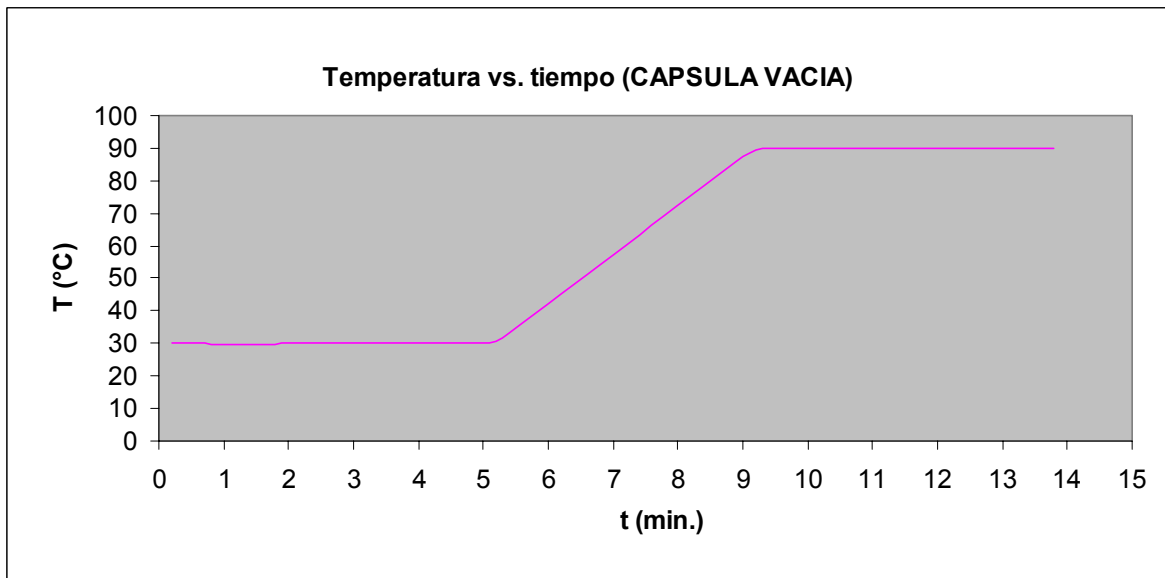
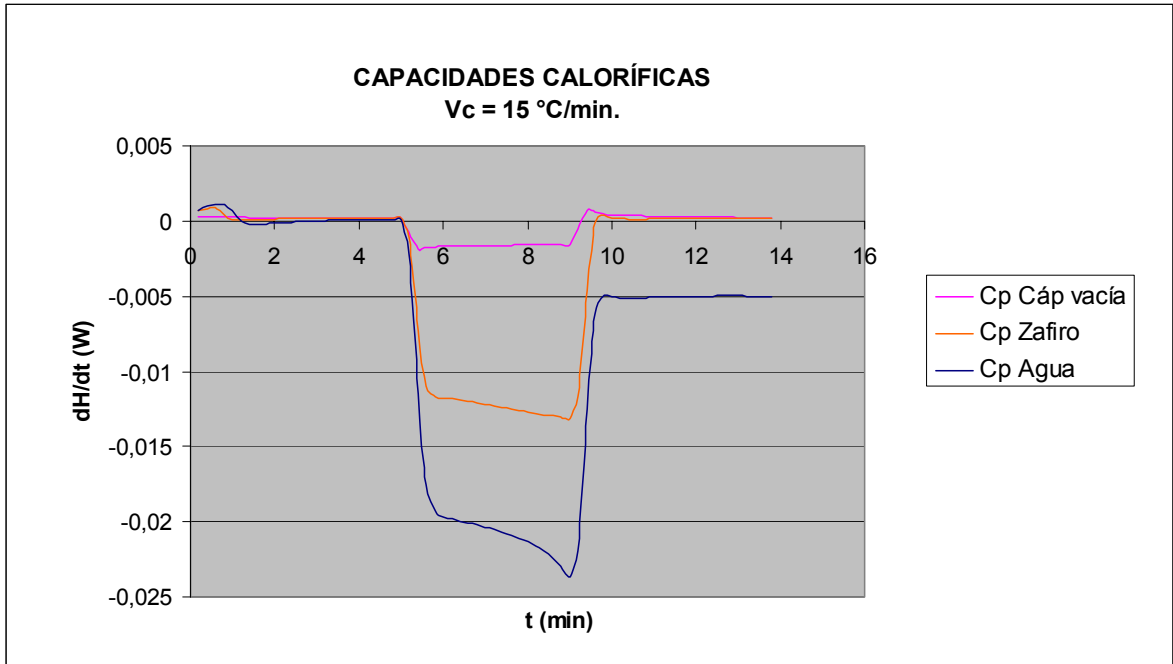
# **ANEXOS**

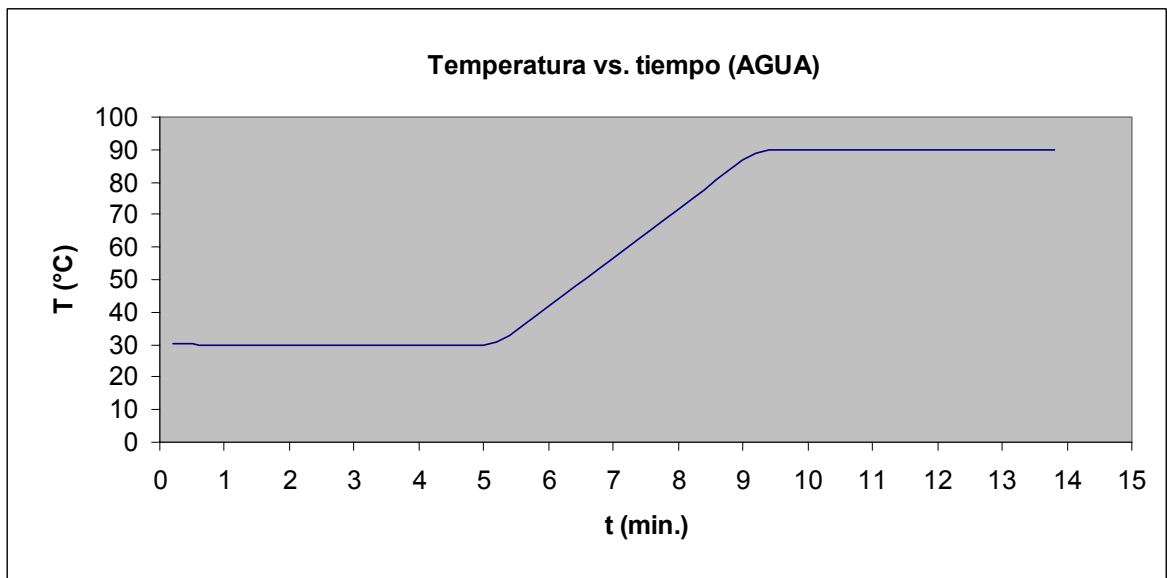
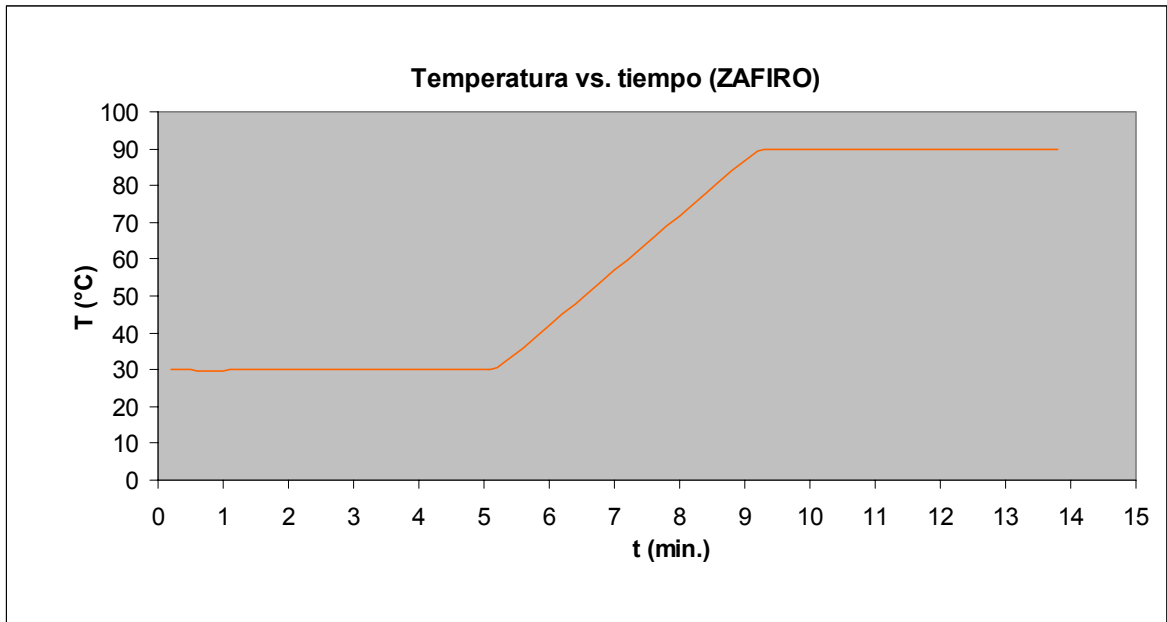
## ANEXO A

### DETERMINACION DE CAPACIDADES CALORIFICAS PARA EL AGUA POR DSC Q10

V = 10°C/min							
Temperatura °C	W vacía W	W zafiro W	W agua W	Y W	Y' W	Cp zafiro J/Kg*K	Cp agua J/Kg*K
35.00	0,0001034	-0,0079225	-0,009704	-0,0098074	-0,0080259	795,59	3,03808193
40.00	0,0002019	-0,00806	-0,010336	-0,0105379	-0,0082619	805,51	3,21066576
45.00	0,0002396	-0,008155	-0,010472	-0,0107116	-0,0083946	815,21	3,25067731
50.00	0,0002649	-0,0082575	-0,01056	-0,0108249	-0,0085224	824,63	3,27318936
55.00	0,0002837	-0,00835	-0,010664	-0,0109477	-0,0086337	833,88	3,30430033
60.00	0,000296	-0,00844	-0,010752	-0,011048	-0,008736	842,81	3,33081676
65.00	0,0003044	-0,008525	-0,010872	-0,0111764	-0,0088294	851,56	3,36849587
70.00	0,0003104	-0,0086075	-0,011016	-0,0113264	-0,0089179	860	3,41332601
75.00	0,0003149	-0,0086925	-0,011192	-0,0115069	-0,0090074	868,24	3,46616076
80.00	0,0003186	-0,008775	-0,011456	-0,0117746	-0,0090936	876,28	3,5457102
85.00	0,0003215	-0,0088575	-0,01184	-0,0121615	-0,009179	884,2	3,66093743

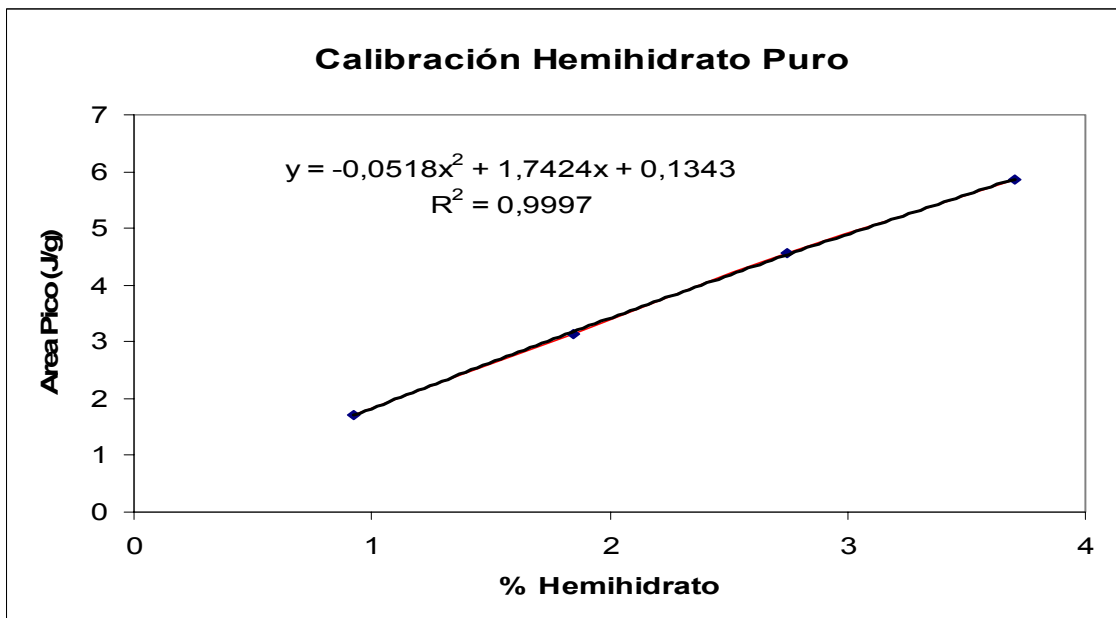
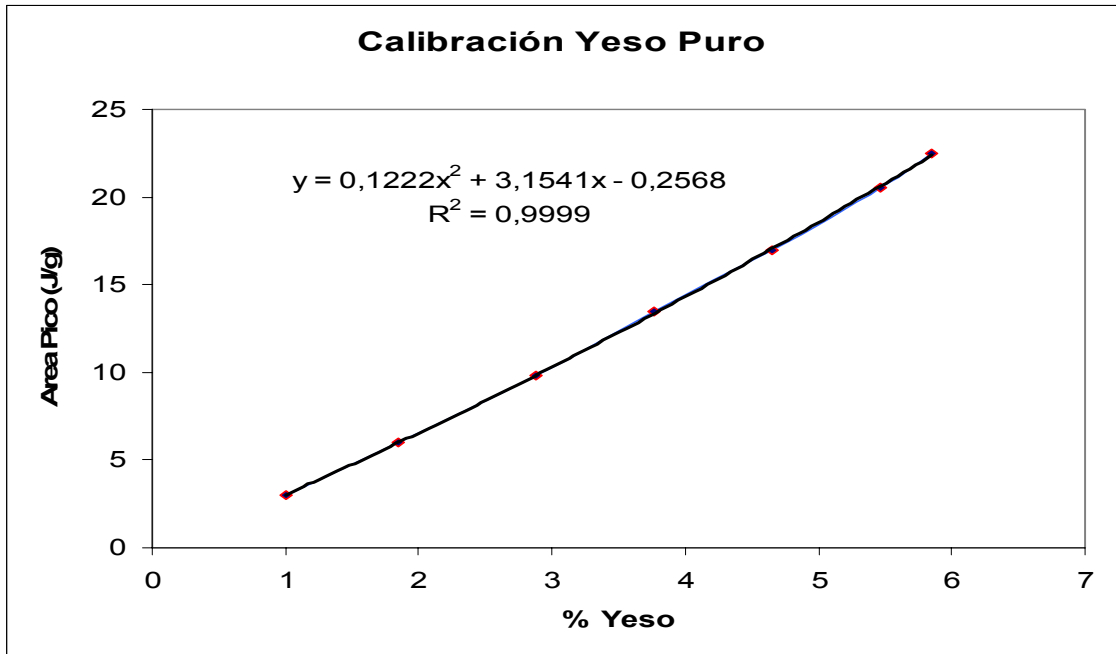
V= 15 °C/min							
Temperatura °C	Vacía W	Zafiro W	Agua W	Y	Y'	Cp Zafiro J/Kg*K	Cp Agua J/Kg*K
35.00	-0,001839	-0,01068	-0,016336	-0,014497	-0,008841	795,59	4,07676883
40.00	-0,001705	-0,0122425	-0,01952	-0,017815	-0,0105375	805,51	4,25568228
45.00	-0,00166	-0,012335	-0,019824	-0,018164	-0,010675	815,21	4,33474076
50.00	-0,001645	-0,012515	-0,020048	-0,018403	-0,01087	824,63	4,36282943
55.00	-0,001633	-0,01269	-0,020264	-0,018631	-0,011057	833,88	4,39088877
60.00	-0,001621	-0,0128525	-0,020536	-0,018915	-0,0112315	842,81	4,43555824
65.00	-0,001608	-0,013015	-0,020816	-0,019208	-0,011407	851,56	4,4810107
70.00	-0,001597	-0,01317	-0,021208	-0,019611	-0,011573	860	4,55409682
75.00	-0,001588	-0,0133175	-0,021664	-0,020076	-0,0117295	868,24	4,64394961
80.00	-0,00158	-0,0134525	-0,022312	-0,020732	-0,0118725	876,28	4,7818059
85.00	-0,001573	-0,013605	-0,023216	-0,021643	-0,012032	884,2	4,97027214





## ANEXO B

### CURVAS DE CALIBRACION PARA EL CEMENTO



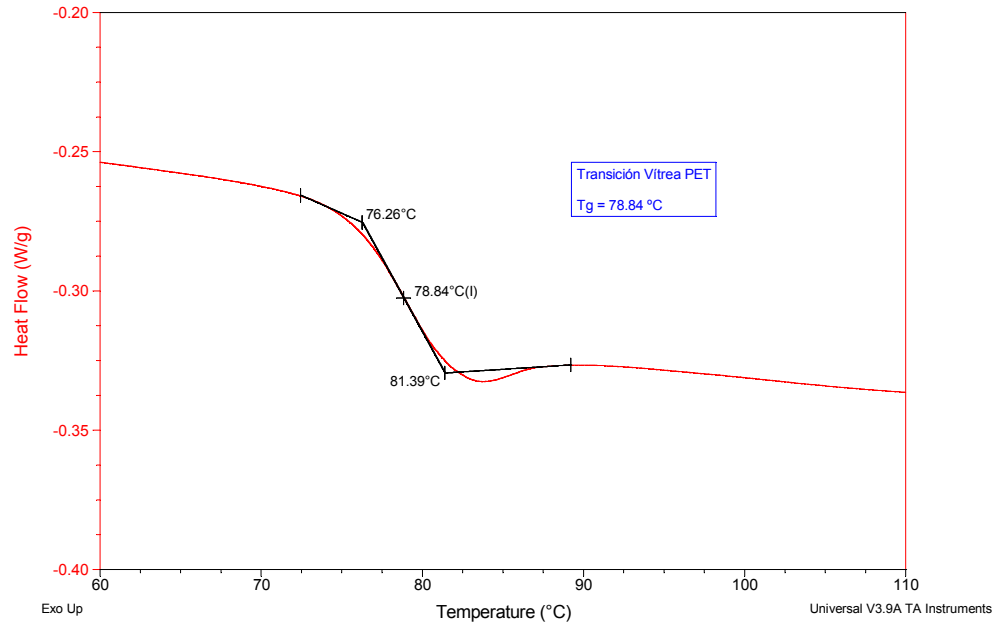
**ANEXO C**  
**TERMOGRAMAS GENERADOS DURANTE LA ETAPA DE**  
**EXPERIMENTACIÓN**

## TRANSICION VITREA

Sample: PET Rambal  
Size: 9.0000 mg  
Method: PET fusion  
Comment: Vc=10°C/min

DSC

File: C:\...\Proyecto DSC Q10\pet Rambal1.001  
Operator: P-DSCQ10  
Run Date: 27-Mar-05 15:23  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

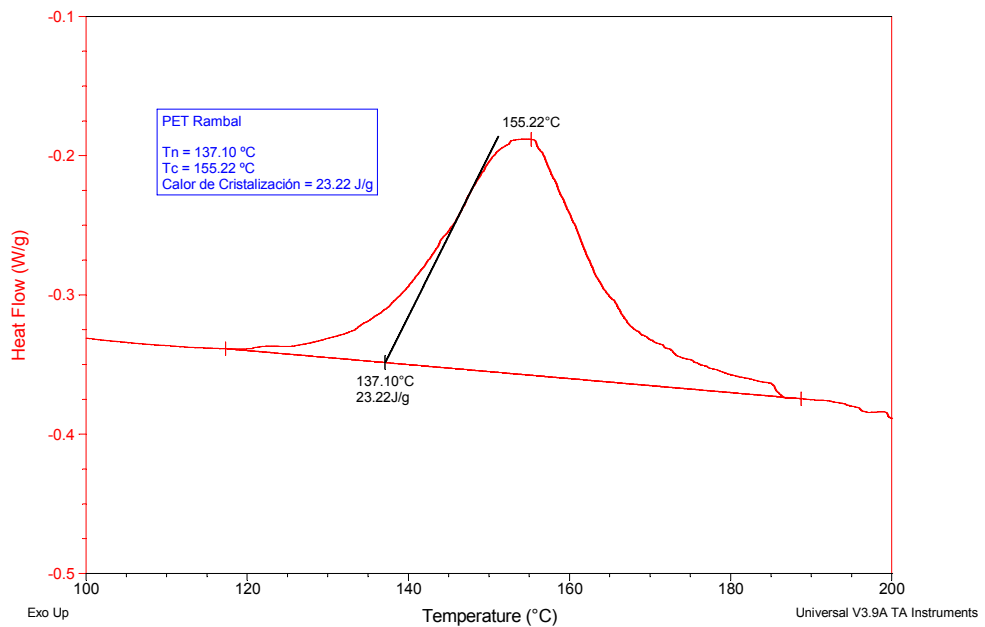


## CRISTALIZACIÓN

Sample: PET Rambal  
Size: 9.0000 mg  
Method: PET fusion  
Comment: Vc=10°C/min

DSC

File: C:\...\Proyecto DSC Q10\pet Rambal1.001  
Operator: P-DSCQ10  
Run Date: 27-Mar-05 15:23  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

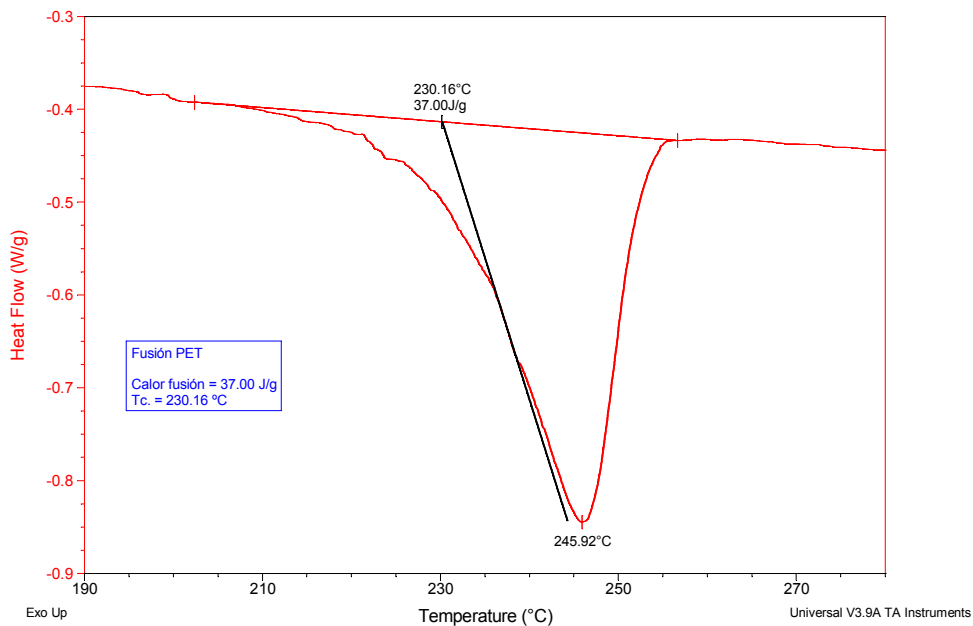


## FUSIÓN

Sample: PET Rambal  
Size: 9.0000 mg  
Method: PET fusion  
Comment: Vc=10°C/min

DSC

File: C:\...\Proyecto DSC Q10\pet Rambal1.001  
Operator: P-DSCQ10  
Run Date: 27-Mar-05 15:23  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

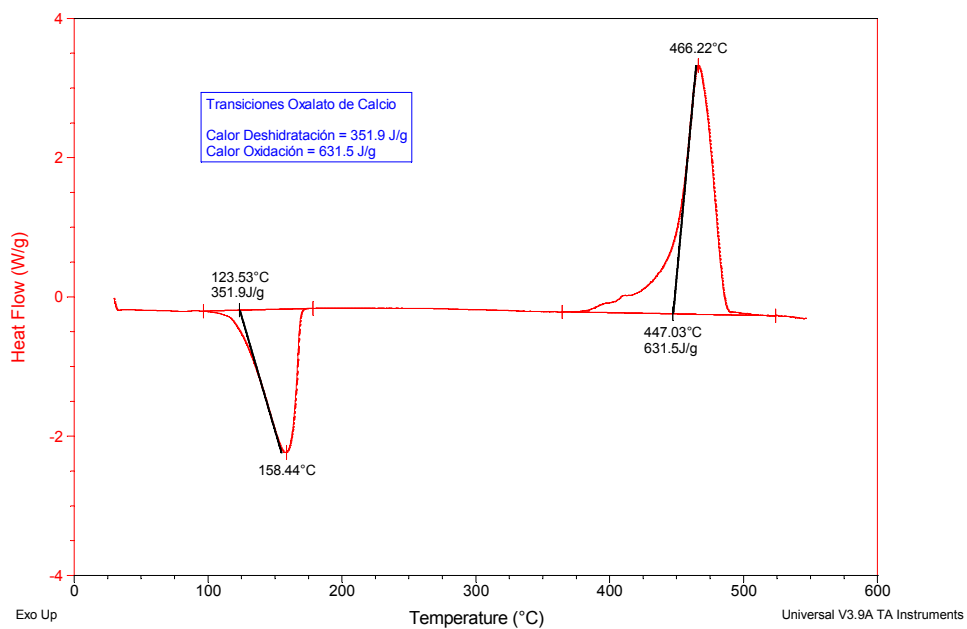


## TRANSICIONES TERMICAS QUIMICAS

Sample: Oxalato de calcio  
Size: 7.0000 mg  
Method: Combustión oxalato  
Comment: Oxalato de calcio

DSC

File: C:\...\Combustión oxalato.001  
Operator: G.A.M  
Run Date: 10-Mar-05 09:15  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

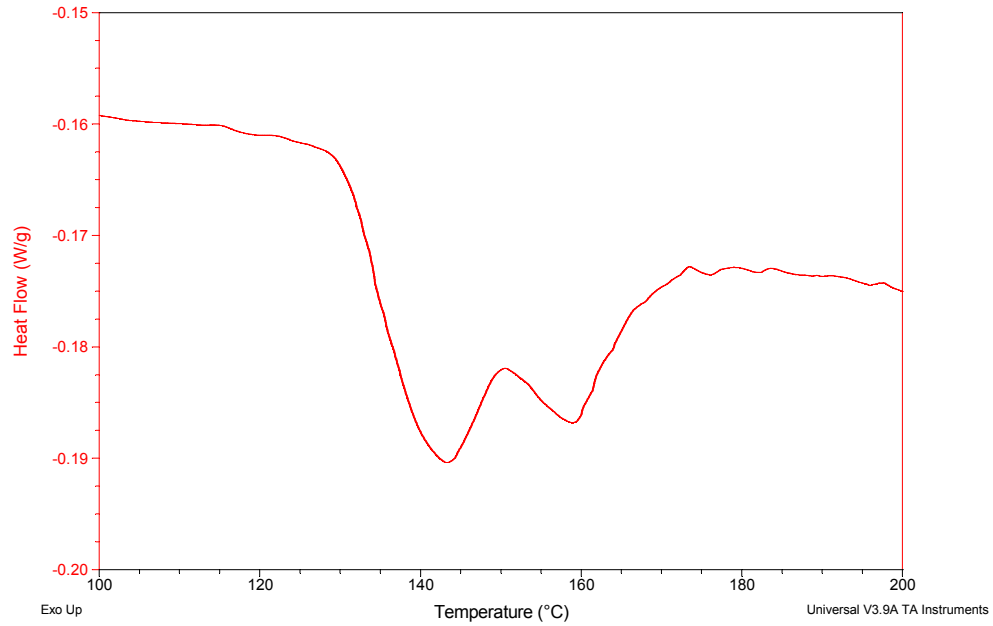


# DETERMINACIÓN DE HIDRATOS DE SULFATO DE CALCIO EN CEMENTO

Sample: Cemex m1A  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc=10°C/min

DSC

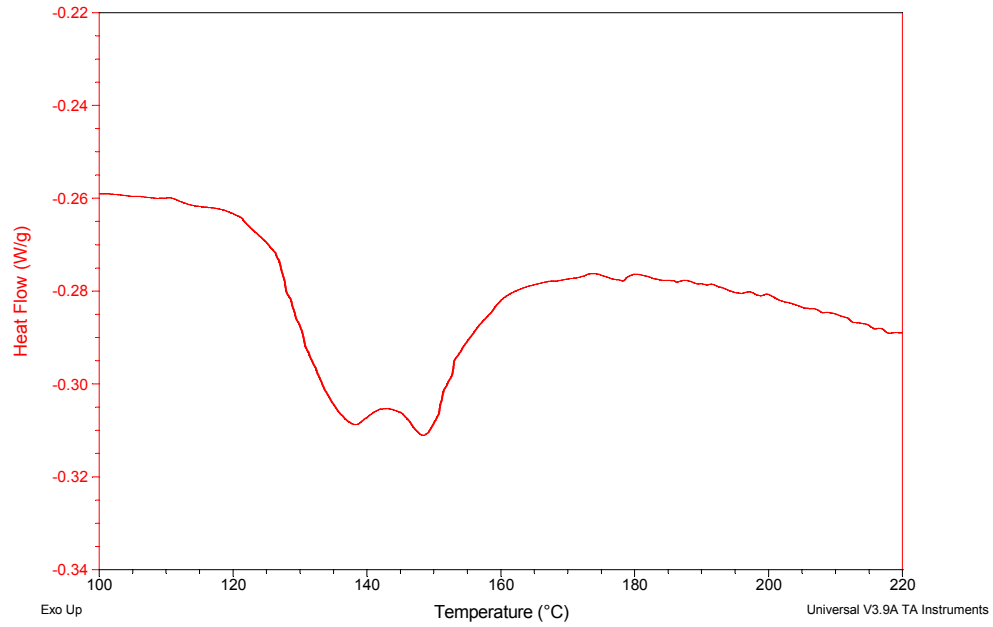
File: C:\...DSC\Proyecto DSC Q10\Cemex m1A.001  
Operator: A.J  
Run Date: 17-Mar-05 09:23  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemex m1A3  
Size: 6.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc=10°C/min

DSC

File: C:\...Proyecto DSC Q10\Cemex m1A3.001  
Operator: A.J  
Run Date: 17-Mar-05 11:07  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

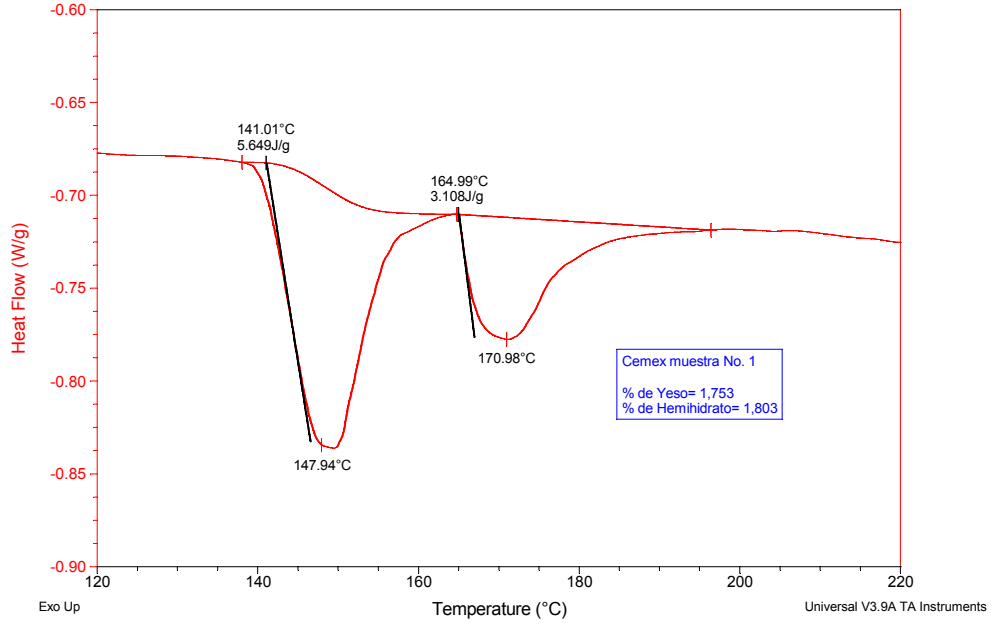


# Muestra 1

Sample: Cemexm1A18  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

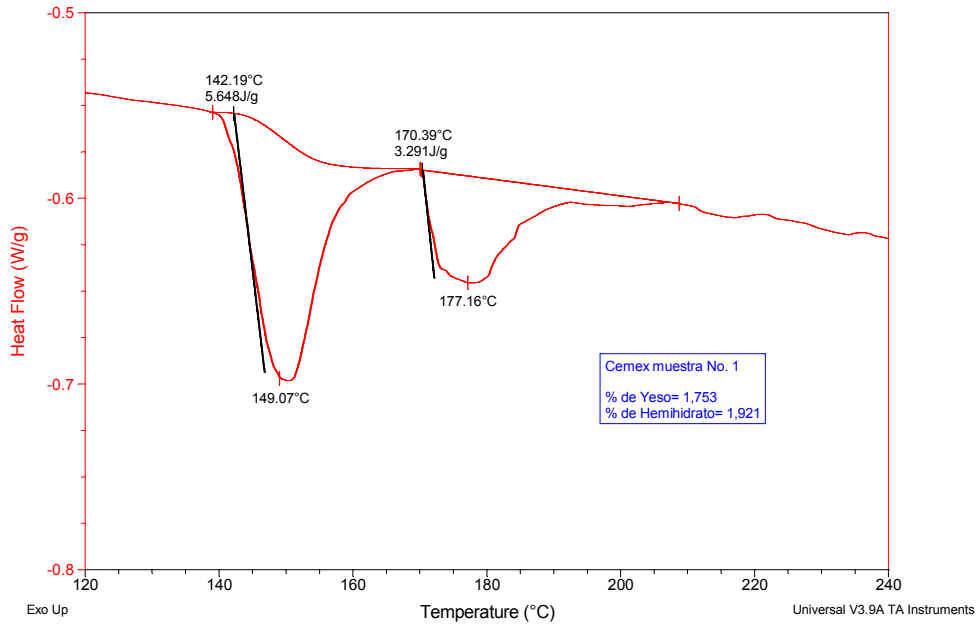
File: C:\...\Proyecto DSC Q10\Cemexm1A18.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 08:45  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemexm1A19  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

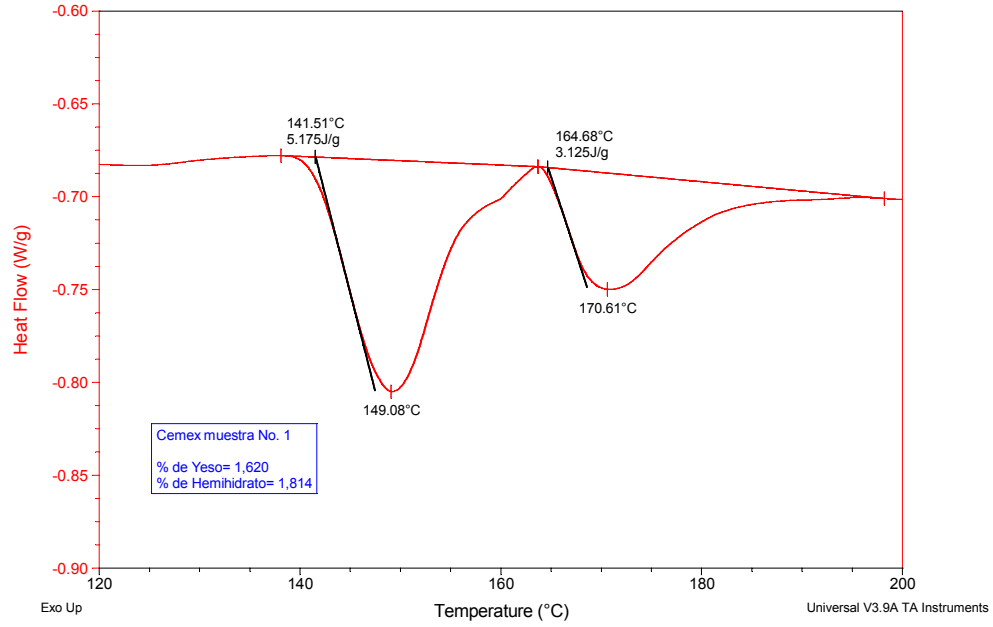
File: C:\...\Proyecto DSC Q10\Cemexm1A19.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 09:24  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemexm1A20  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

File: C:\...Proyecto DSC Q10\cemex m1A20.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 08-Apr-05 08:38  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

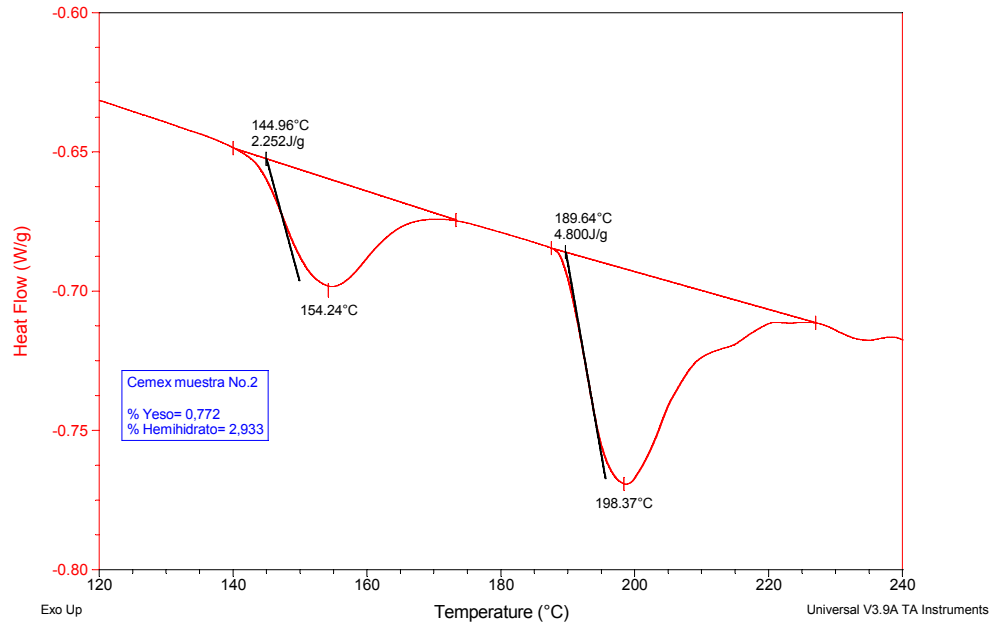


## Muestra 2

Sample: Cemexm2A3  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

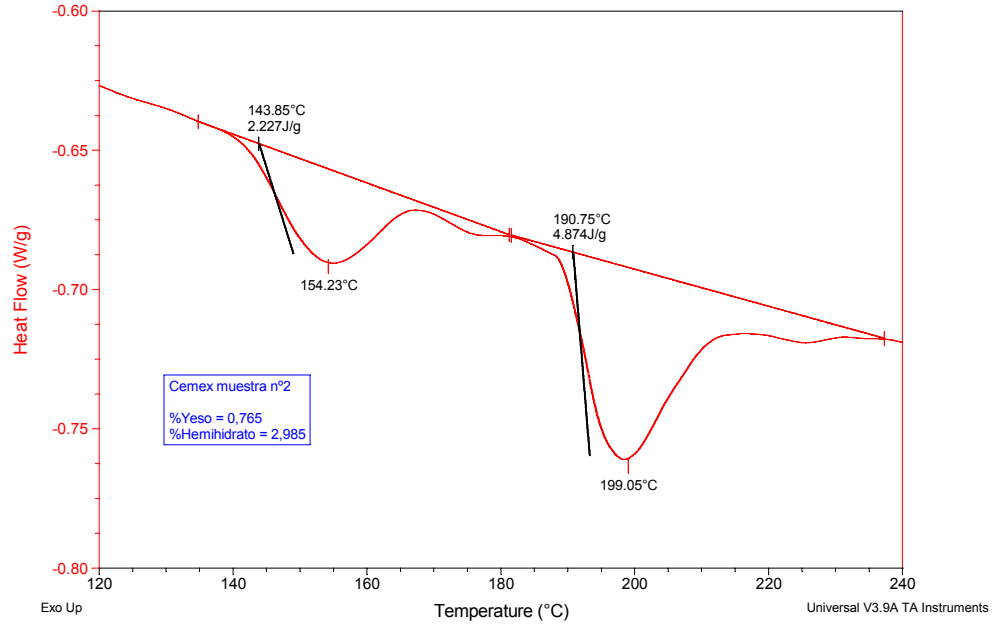
File: C:\...DSC\Proyecto DSC Q10\Cemexm2A3.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 10:04  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemexm2A4  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\Cemexm2A4.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 10:41  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

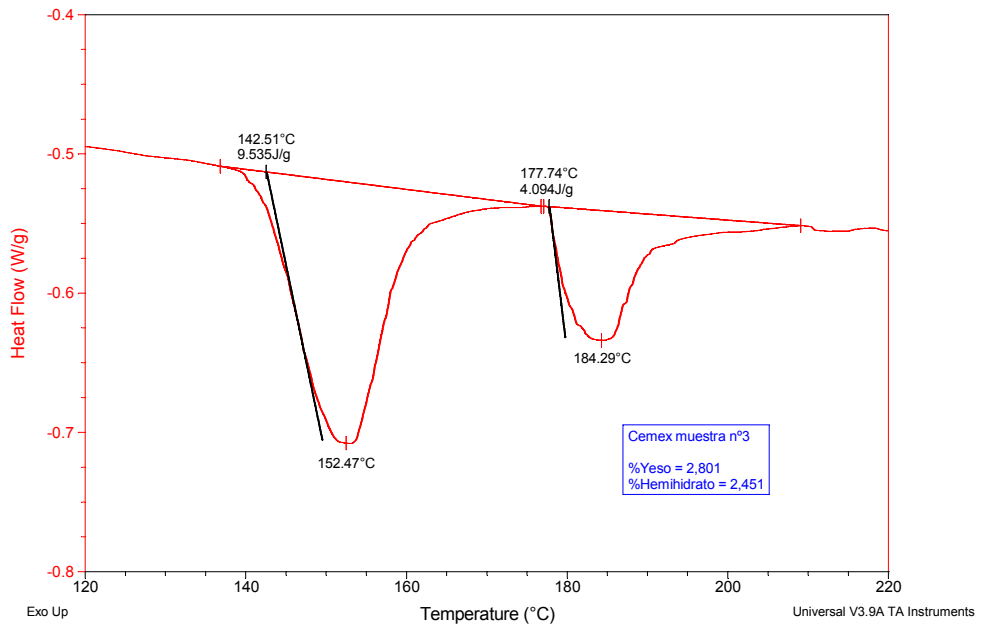


### Muestra 3

Sample: Cemexm3A3  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

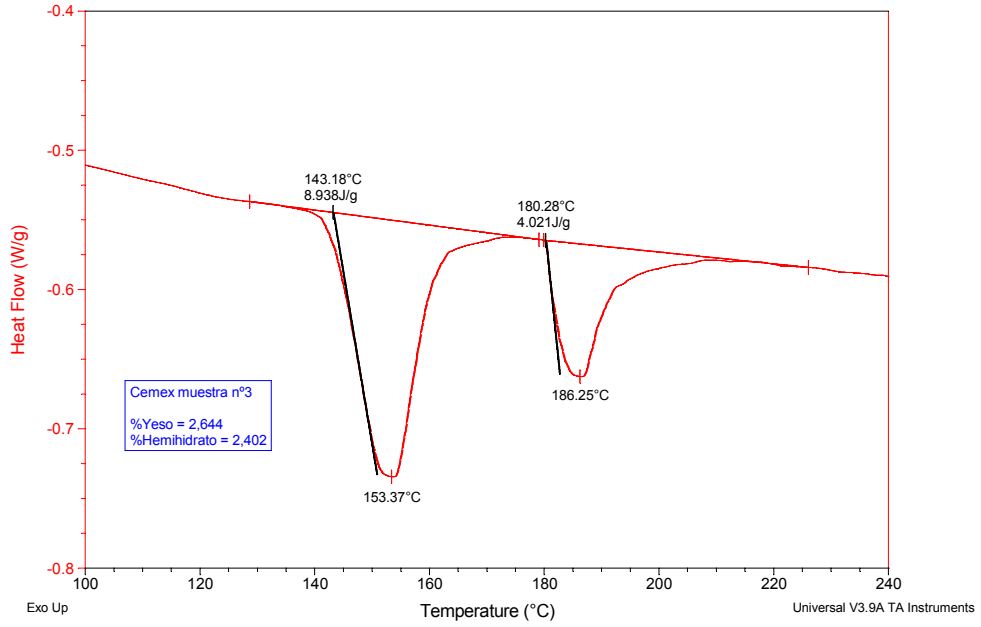
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\Cemexm3A3.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 11:21  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemexm3A4  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

### DSC

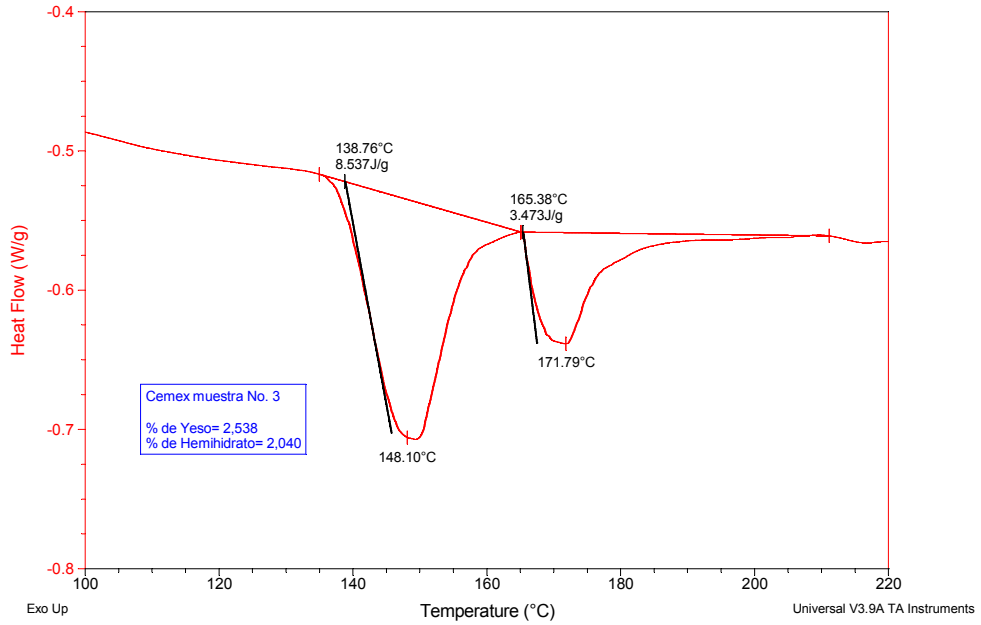
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\Cemexm3A4.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 11:56  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemexm3A5  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

### DSC

File: C:\...\Proyecto DSC Q10\cemex m3A5.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 16:40  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

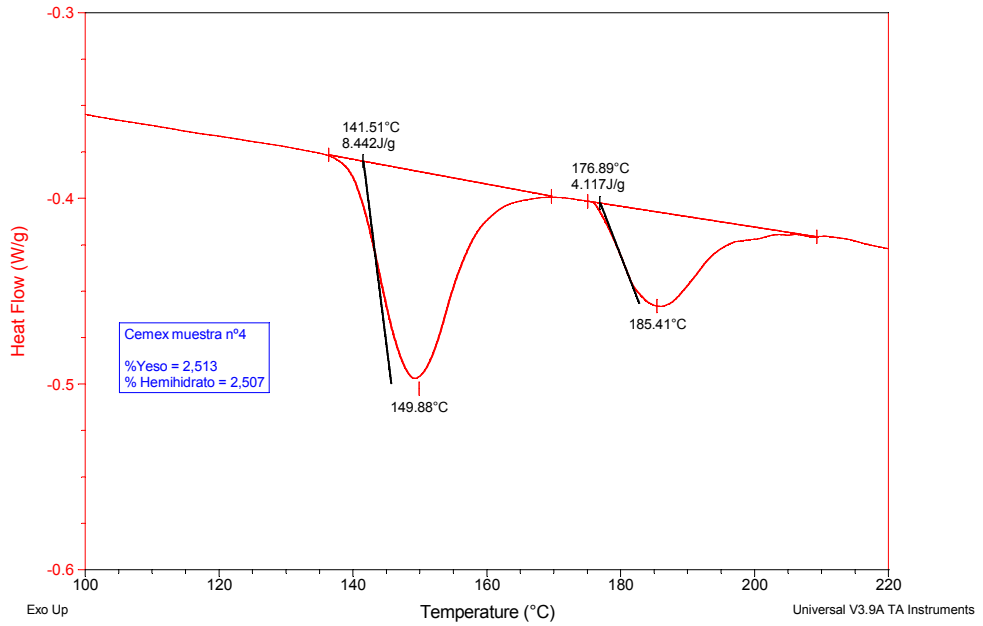


## Muestra 4

Sample: Cemexm4A9  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

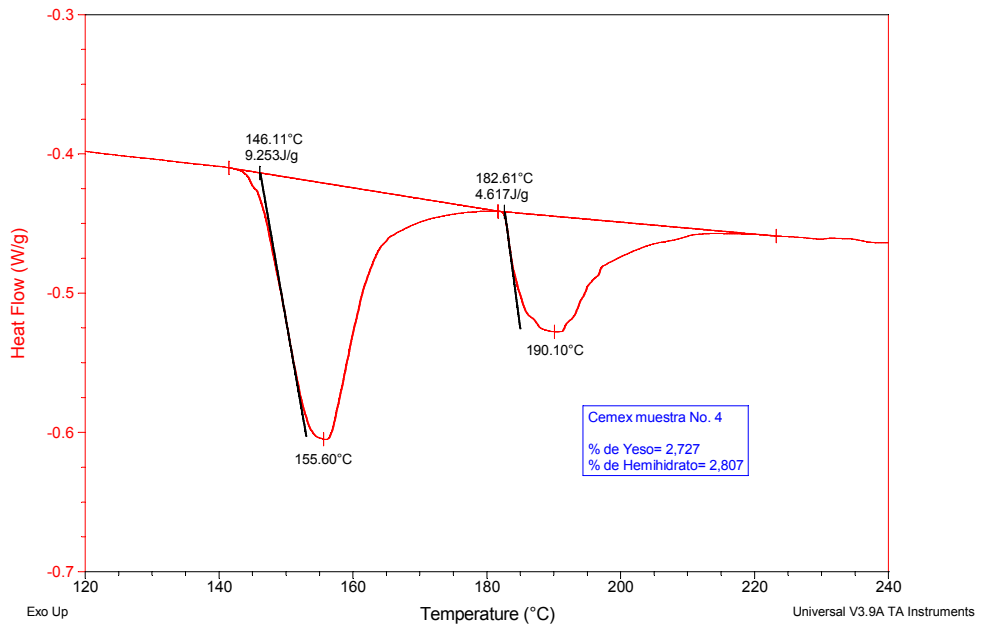
File: C:\...DSC\Proyecto DSC Q10\Cemexm4A9.001  
Operator: G.A.M.  
Run Date: 06-Apr-05 11:37  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemexm4A12  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

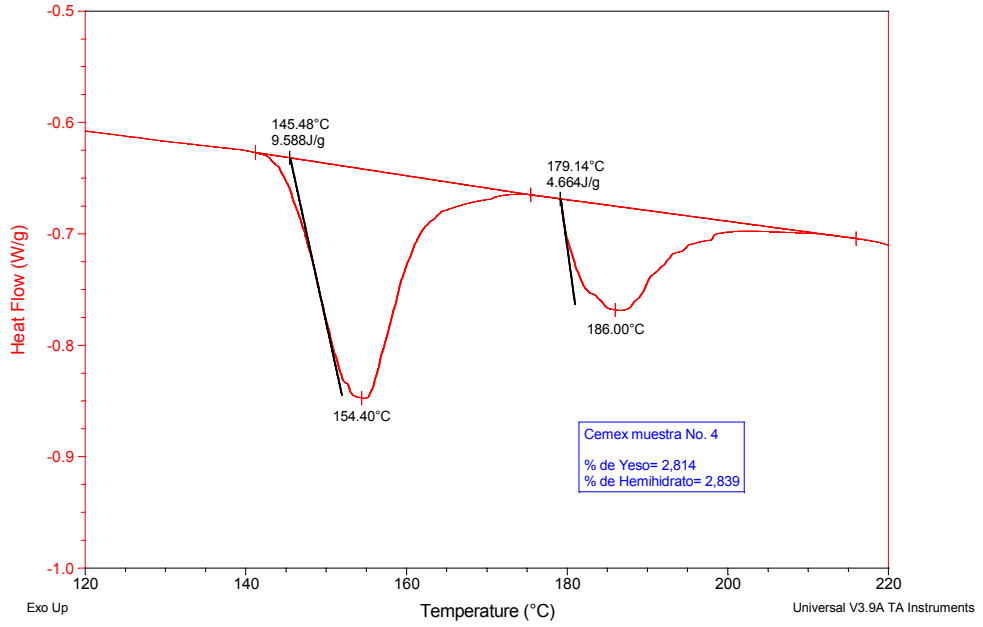
File: C:\...Proyecto DSC Q10\Cemexm4A12.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 06-Apr-05 17:11  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemexm4A14  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

File: C:\...\Proyecto DSC Q10\cemex m4A14.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 17:44  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

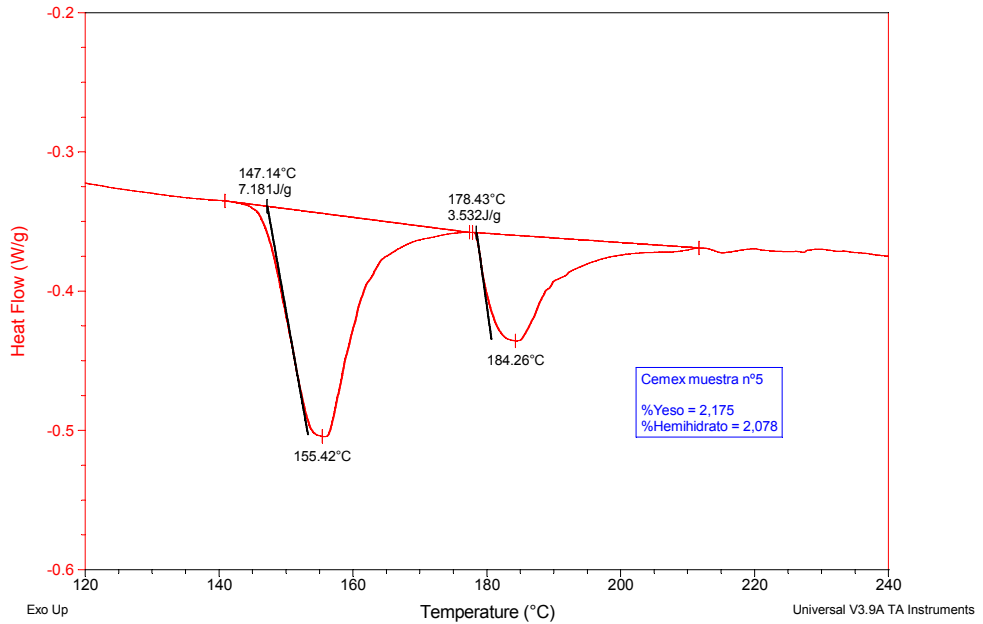


## Muestra 5

Sample: Cemexm5A2  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

DSC

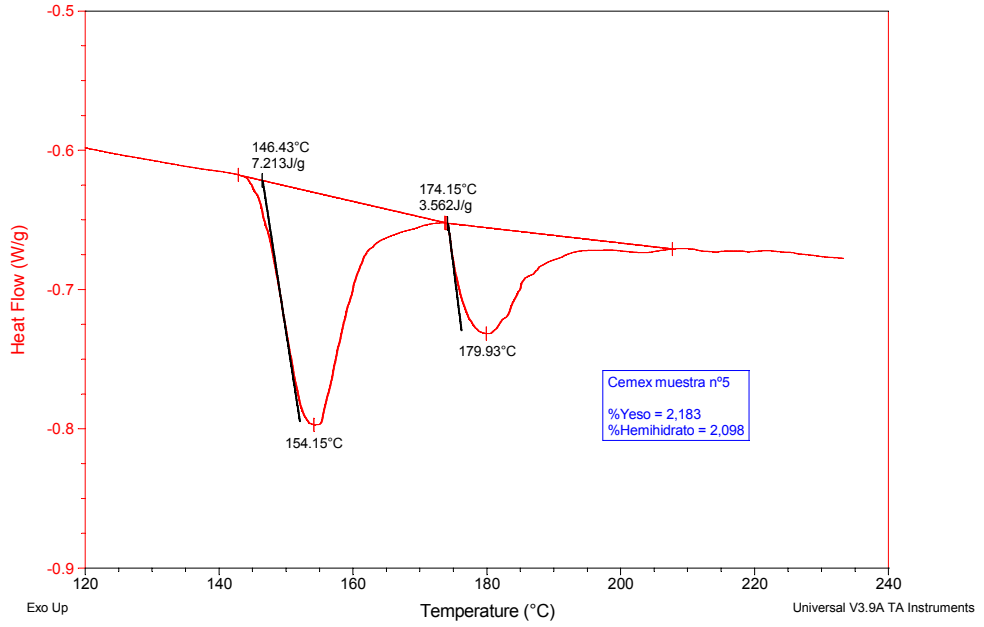
File: C:\...\Proyecto DSC Q10\cemex m5A2.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 14:55  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemexm5A3  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

### DSC

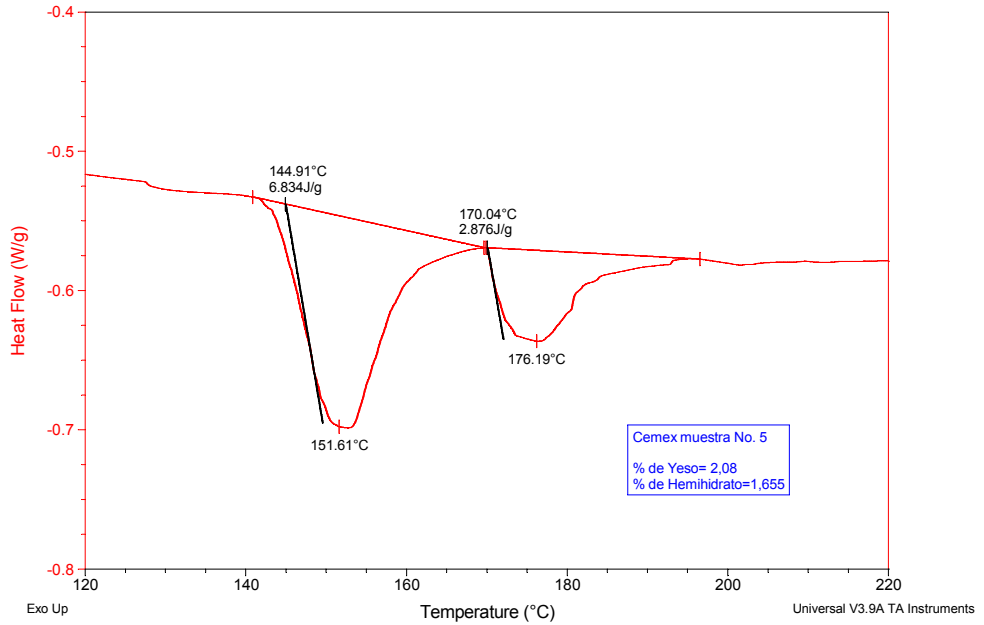
File: C:\...\Proyecto DSC Q10\cemex m5A3.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 15:34  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: Cemexm5A4  
Size: 8.0000 mg  
Method: Cemento  
Comment: Vc = 15°C/min

### DSC

File: C:\...\Proyecto DSC Q10\cemex m5A4.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 07-Apr-05 16:05  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



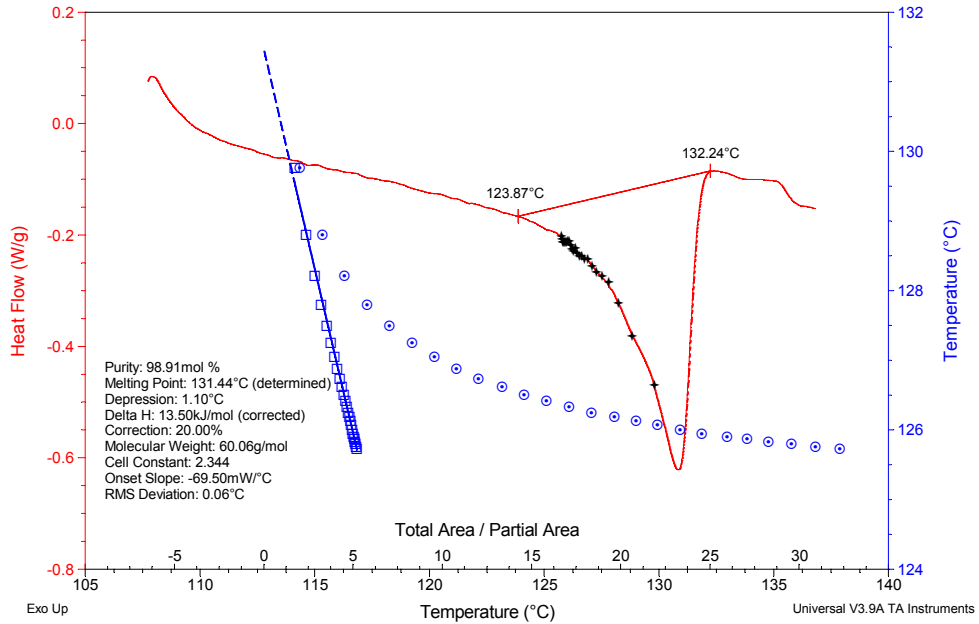
# DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE MOL DE PUREZA EN LA UREA

## Muestra sin macerar

Sample: urea1  
Size: 3.0000 mg  
Method: pureza\_urea  
Comment: Vc = 0.5 °C/min

DSC

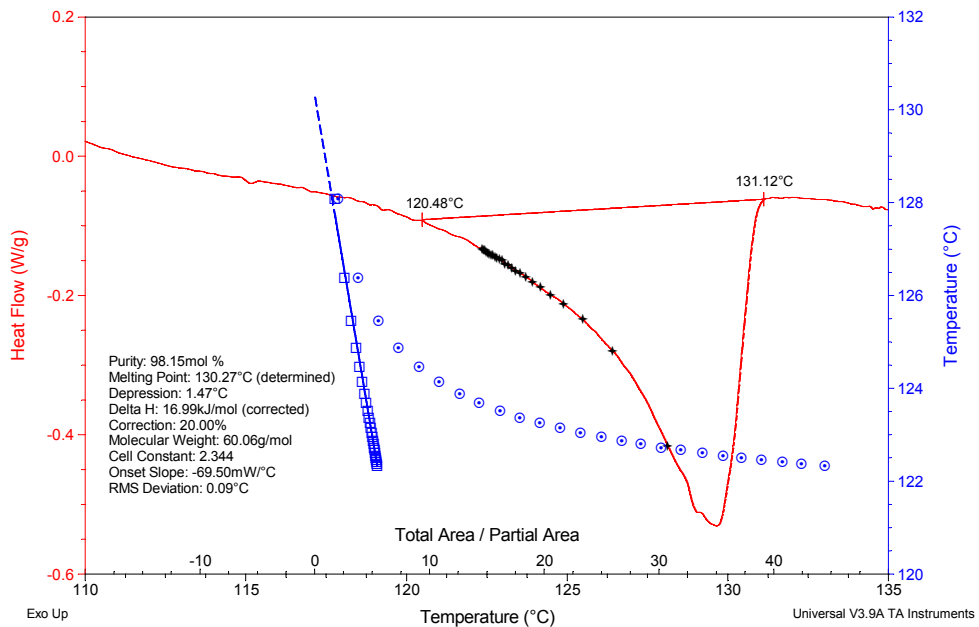
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea1.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 08-Apr-05 15:13  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: urea2  
Size: 3.0000 mg  
Method: pureza\_urea  
Comment: Vc = 0.5 °C/min

DSC

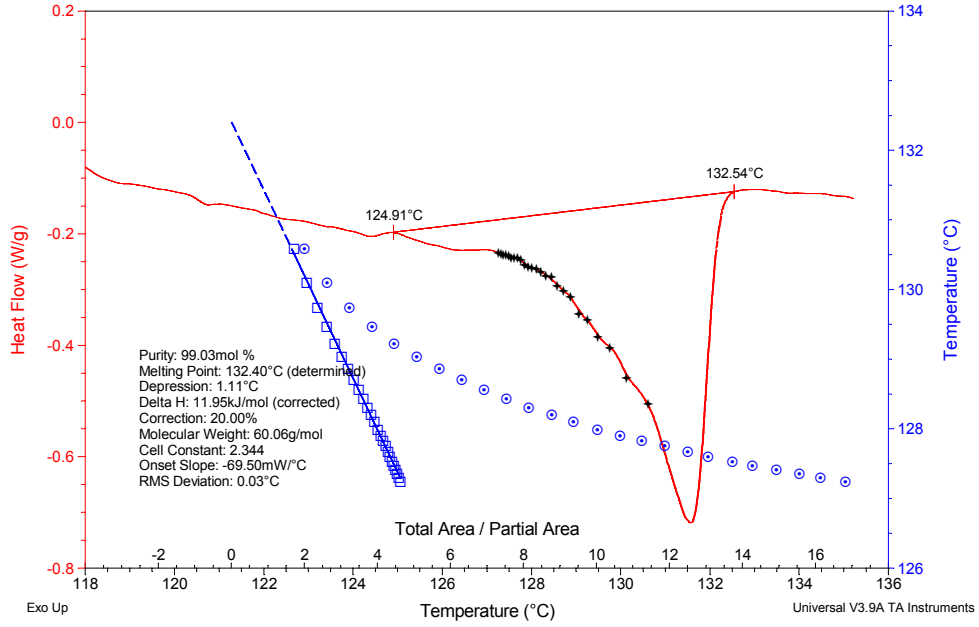
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea2.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 08-Apr-05 16:28  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: urea3  
Size: 3.0000 mg  
Method: pureza\_urea  
Comment: Vc = 0.5 °C/min

### DSC

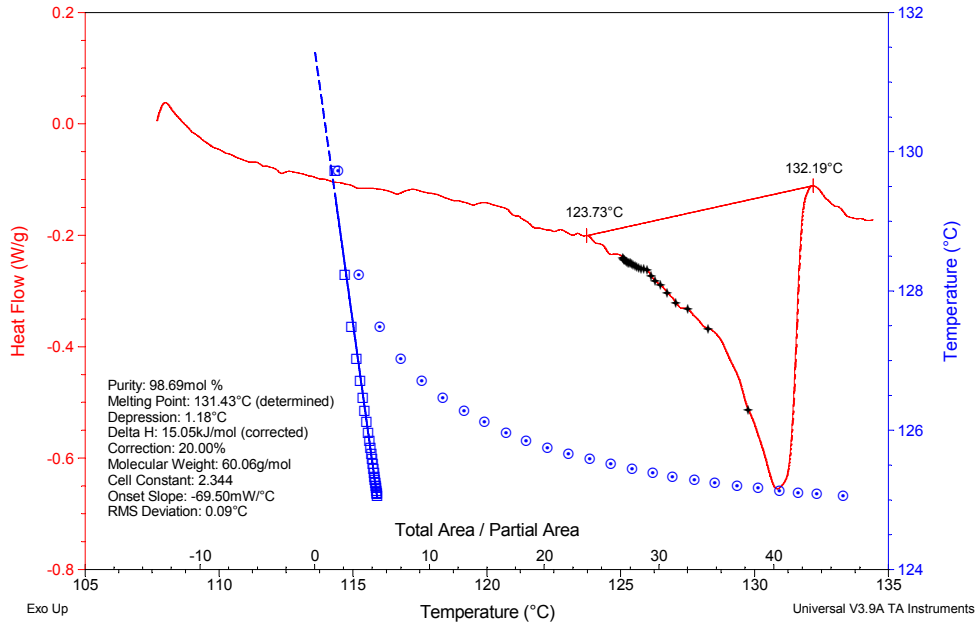
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea3.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 08-Apr-05 17:36  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: urea4  
Size: 3.0000 mg  
Method: pureza\_urea  
Comment: Vc = 0.5 °C/min

### DSC

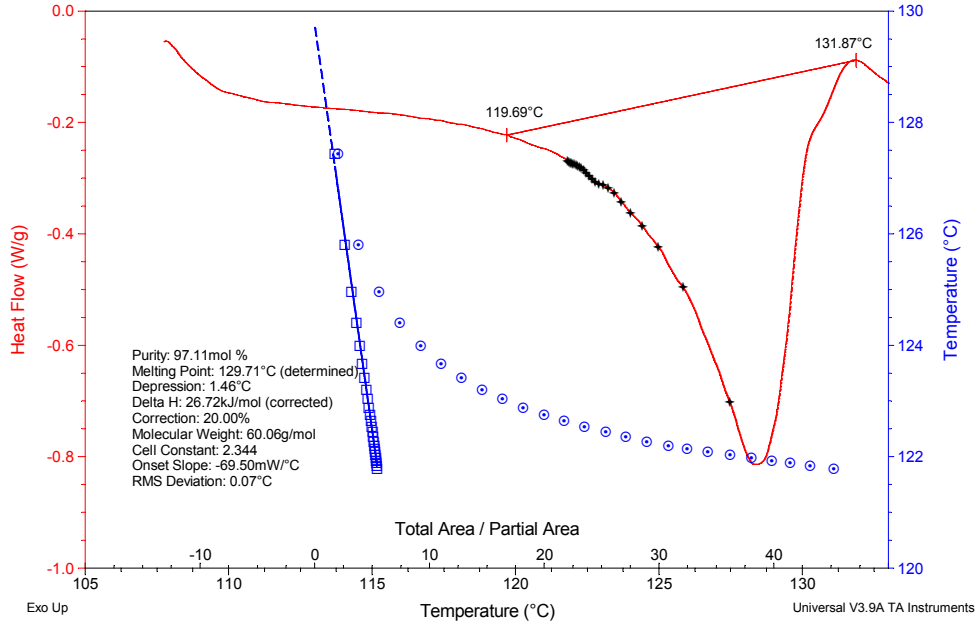
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea4.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 04-Mar-05 16:23  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: urea5  
Size: 3.0000 mg  
Method: pureza\_urea  
Comment: Vc = 0.5 °C/min

### DSC

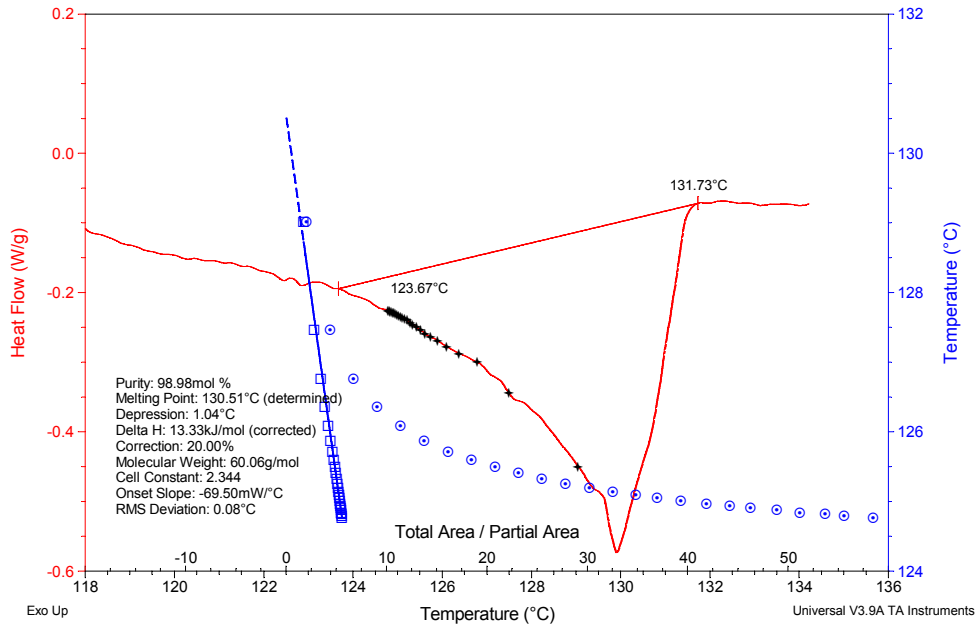
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea5.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 04-Mar-05 09:07  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: urea6  
Size: 3.0000 mg  
Method: pureza\_urea  
Comment: Vc = 0.5 °C/min

### DSC

File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea6.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 04-Mar-05 17:25  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

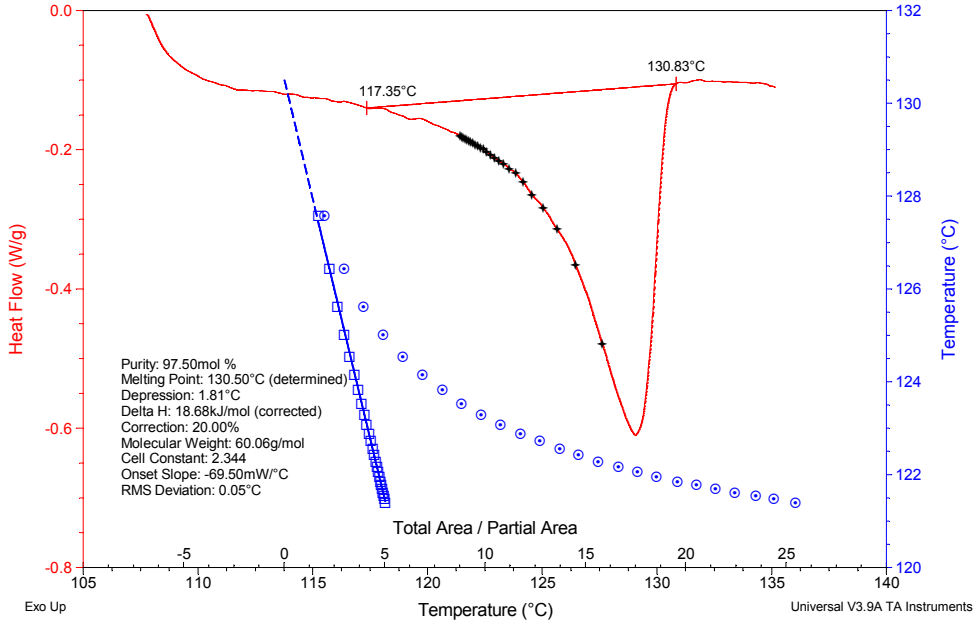


**Muestra macerada**

Sample: urea\_1  
 Size: 3.0000 mg  
 Method: pureza\_urea  
 Comment: Vc = 0.5 °C/min

DSC

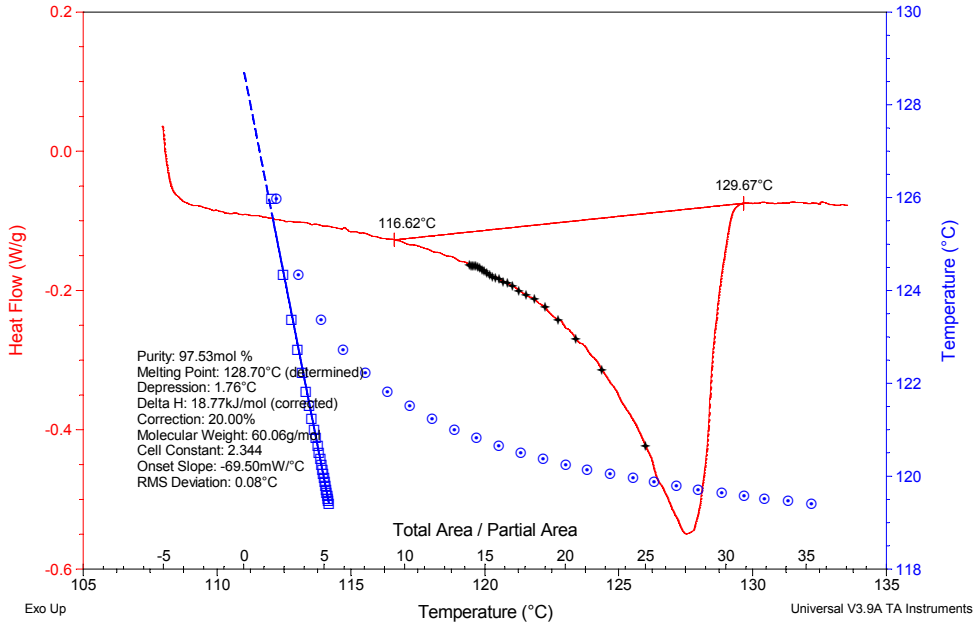
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea\_1.001  
 Operator: Proyecto DSC Q10  
 Run Date: 05-Apr-05 09:32  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: urea\_2  
 Size: 3.0000 mg  
 Method: pureza\_urea  
 Comment: Vc = 0.5 °C/min

DSC

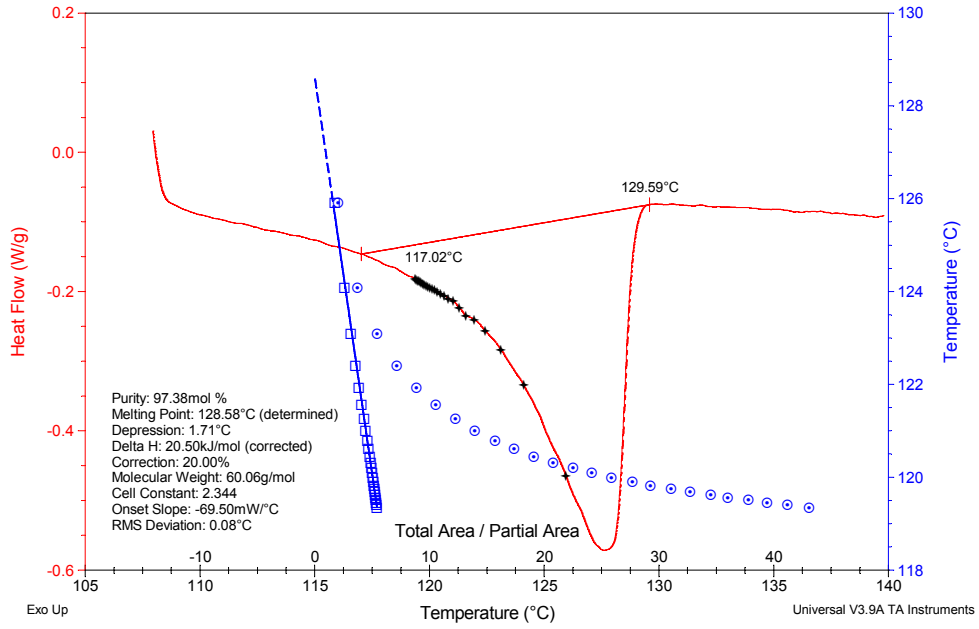
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea\_2.001  
 Operator: Proyecto DSC Q10  
 Run Date: 05-Apr-05 10:37  
 Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: urea\_3  
Size: 3.0000 mg  
Method: pureza\_urea  
Comment: Vc = 0.5 °C/min

### DSC

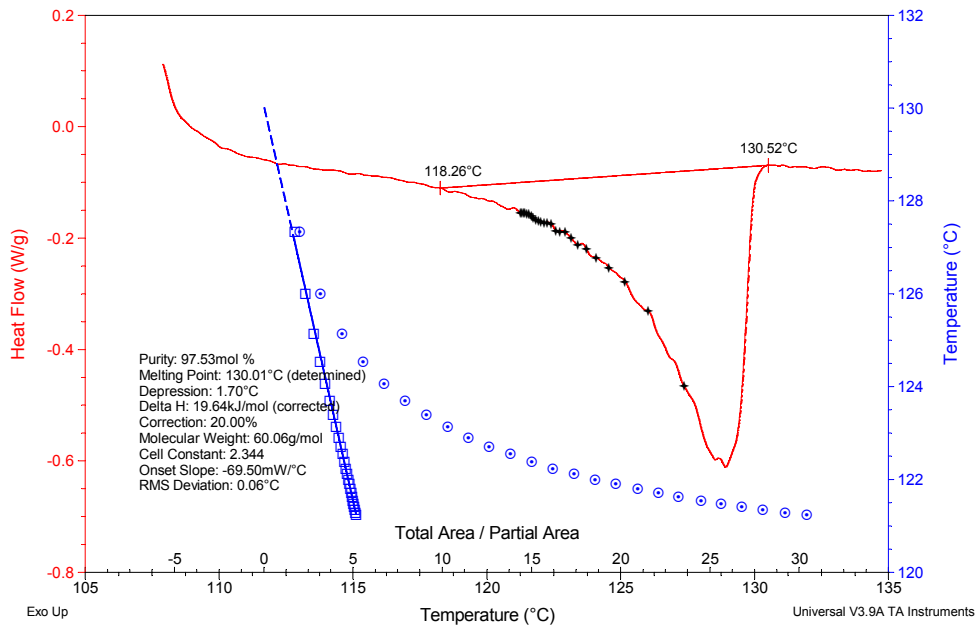
File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea\_3.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 05-Apr-05 11:35  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: urea\_4  
Size: 3.0000 mg  
Method: pureza\_urea  
Comment: Vc = 0.5 °C/min

### DSC

File: C:\...\DSC\Proyecto DSC Q10\urea\_4.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 05-Apr-05 14:54  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



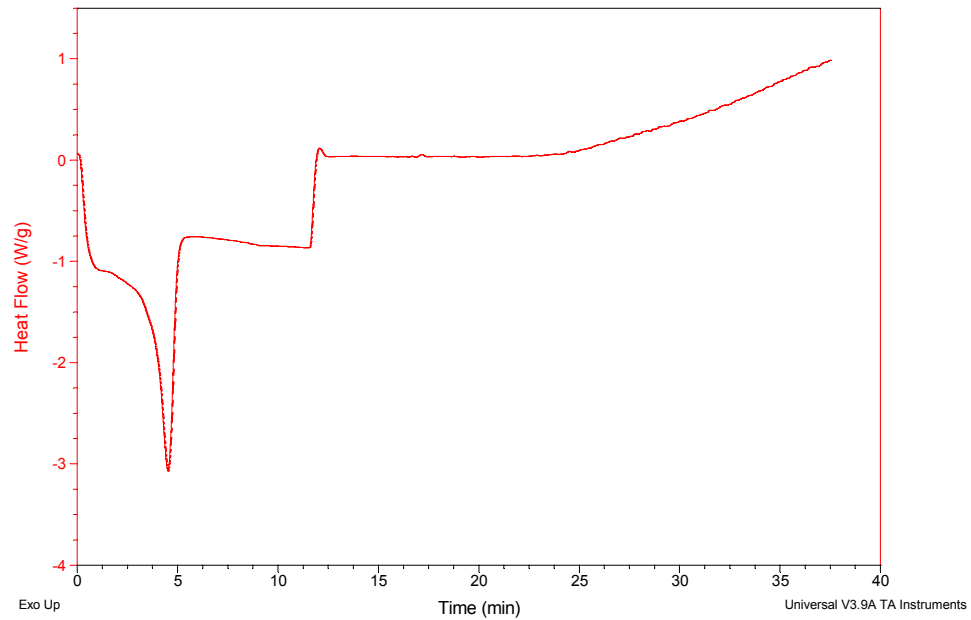
# DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE INDUCCIÓN OXIDATIVA DE POLÍMEROS (INDUSTRIA DE ENVASES)

## PEBD

Sample: PEBD(inyección)\_Rambal1  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

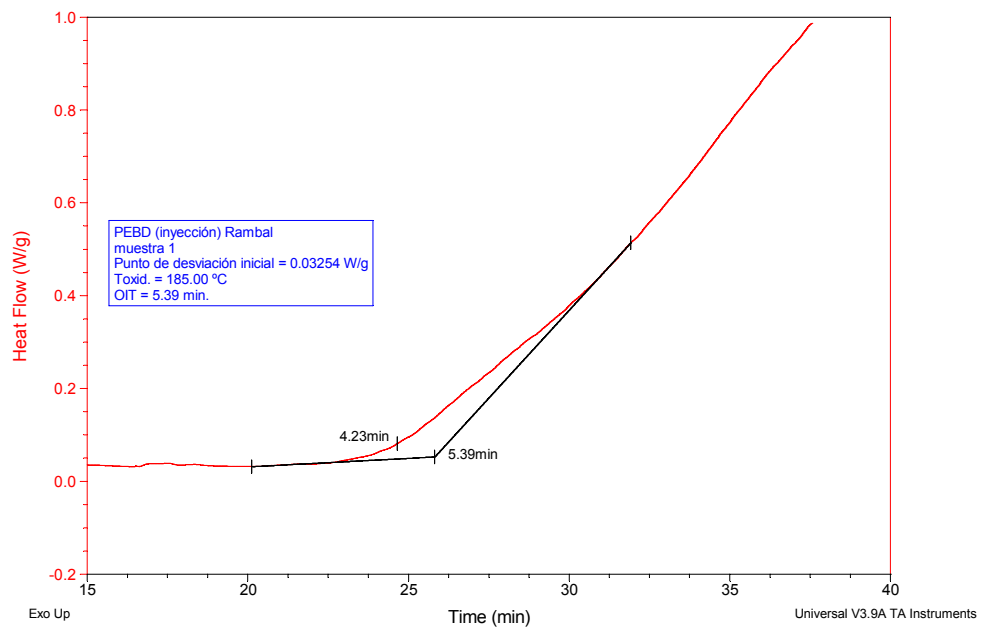
File: C:\...\PEBD(inyección)\_Rambal1.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 05-Mar-05 15:31  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PEBD(inyección)\_Rambal1  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

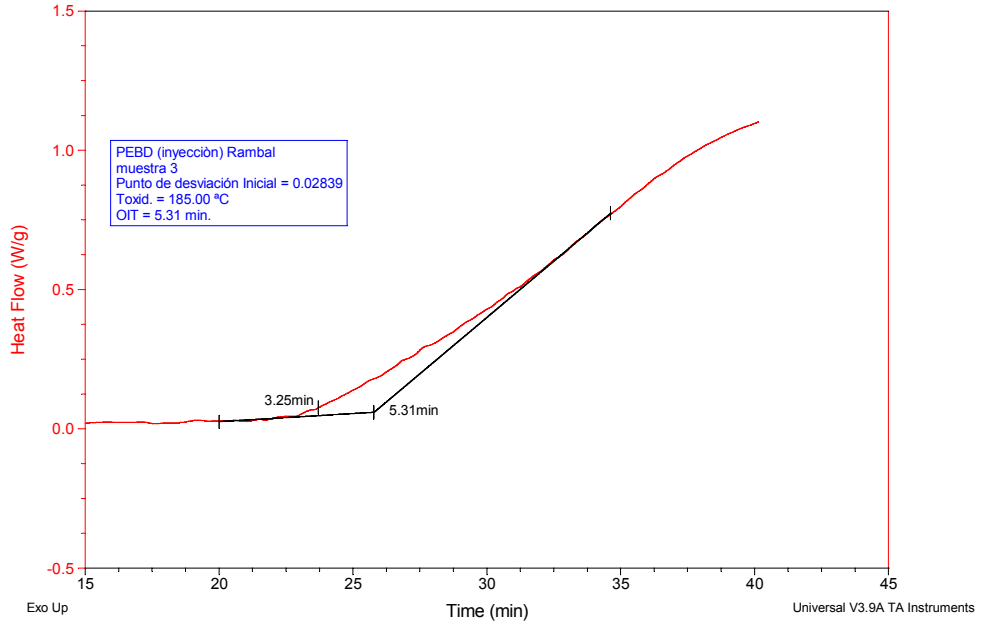
File: C:\...\PEBD(inyección)\_Rambal1.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 05-Mar-05 15:31  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PEBD (inyección)\_Rambal3  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

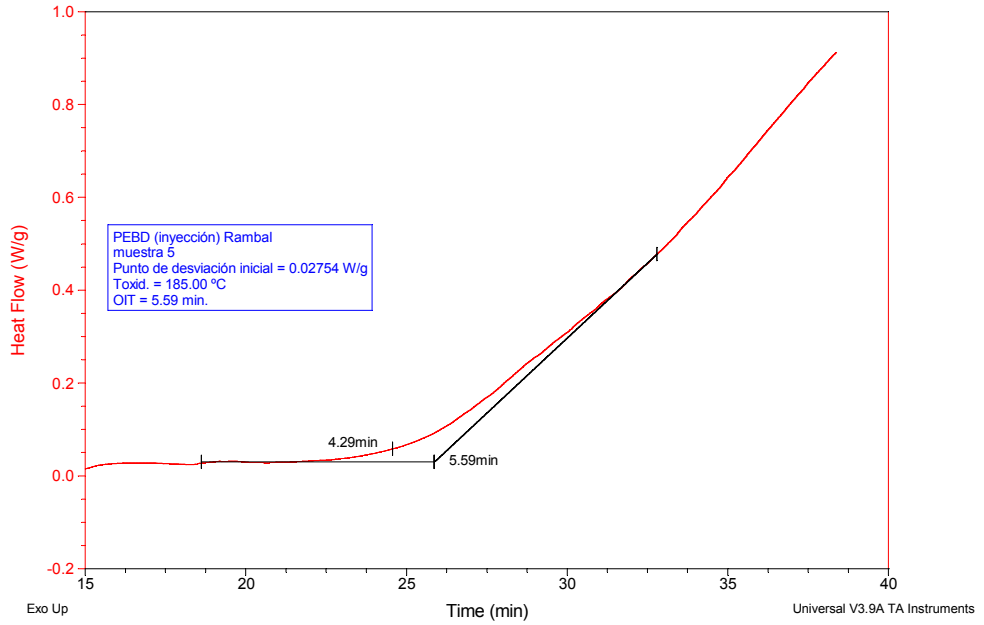
File: C:\...\PEBD(inyección)\_Rambal3.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 08-Mar-05 15:50  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PEBD (inyección)\_Rambal5  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

File: C:\...\PEBD(inyección)\_Rambal5.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 08-Mar-05 17:34  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

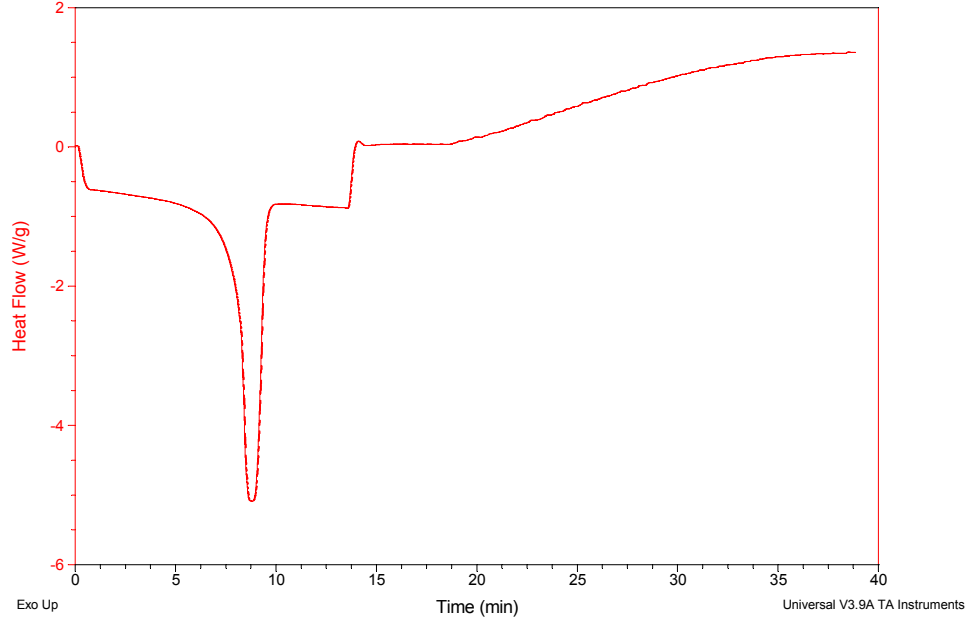


# PEAD

Sample: PEAD(inyección)\_Rambal  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

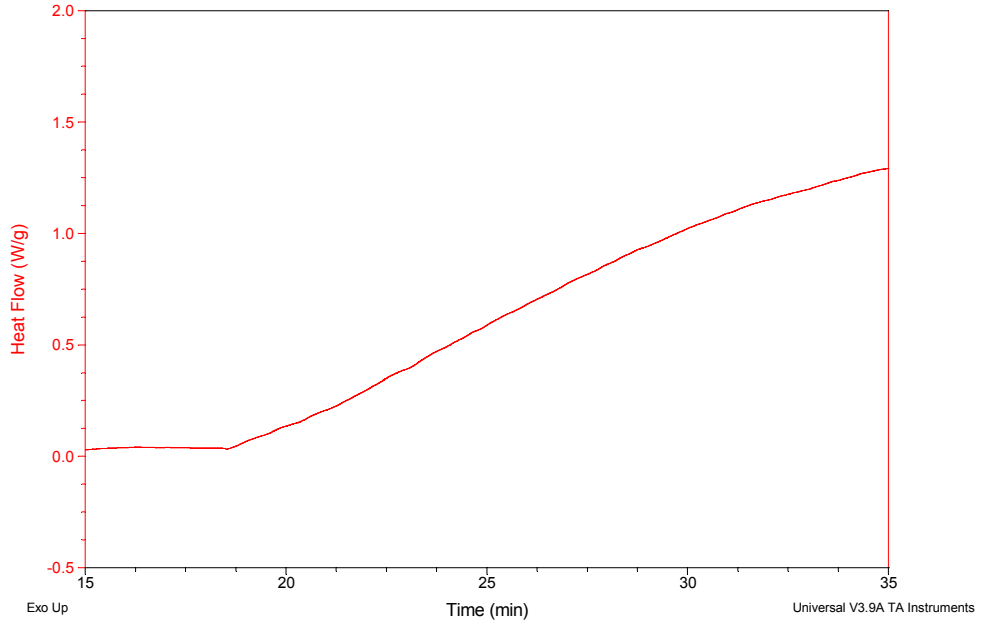
File: C:\...\OIT PEAD(inyección)\_1.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 05-Mar-05 10:01  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PEAD(inyección)\_Rambal  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

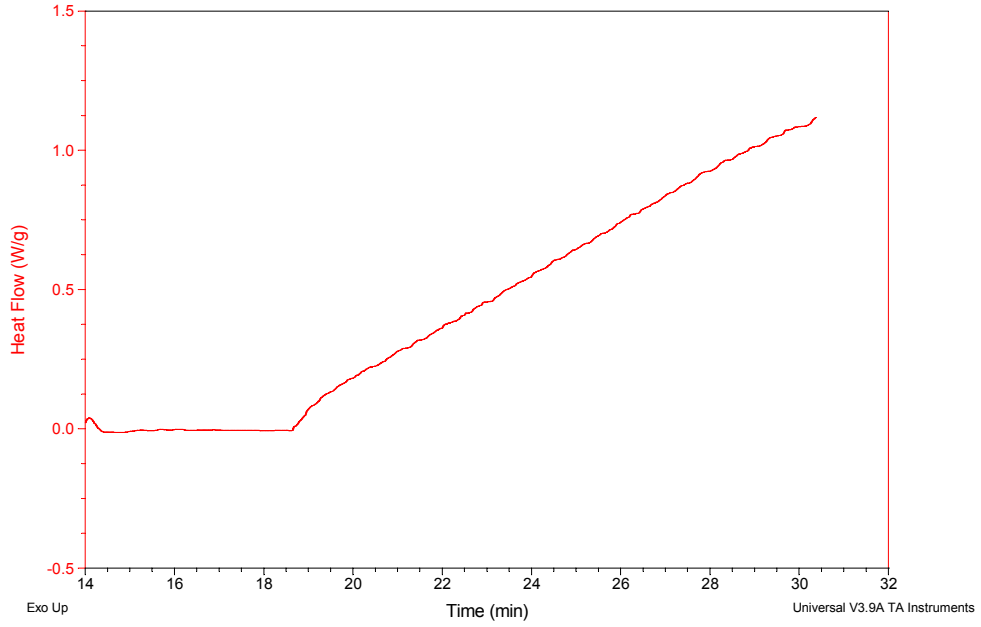
File: C:\...\OIT PEAD(inyección)\_1.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 05-Mar-05 10:01  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PEAD (inyección)\_Rambal5  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

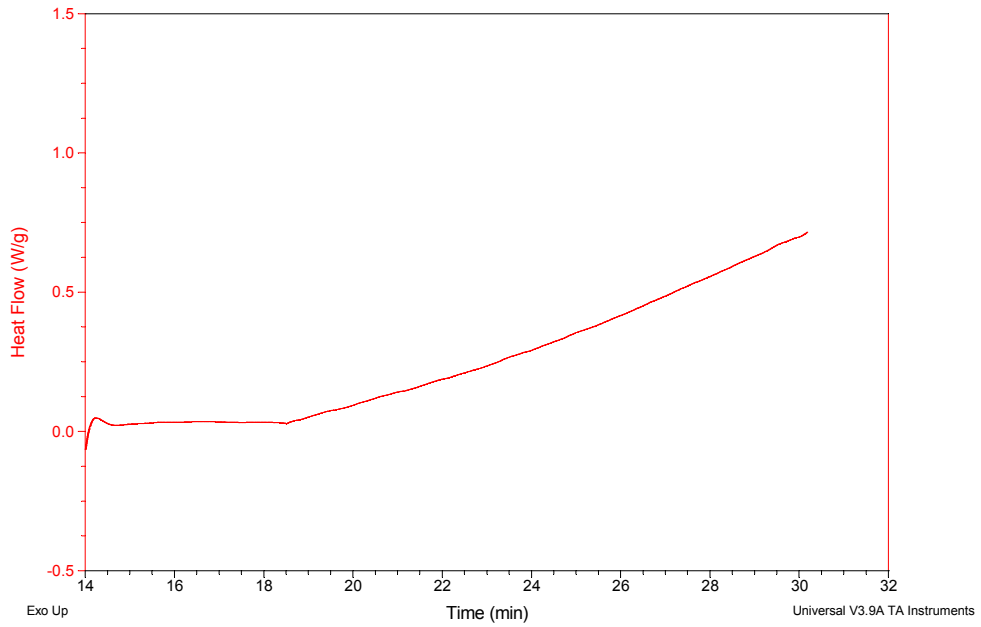
File: C:\...\PEAD(inyección)\_Rambal5.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 09-Mar-05 08:33  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PEAD (inyección)\_Rambal6  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

File: C:\...\PEAD(inyección)\_Rambal6.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 09-Mar-05 16:04  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

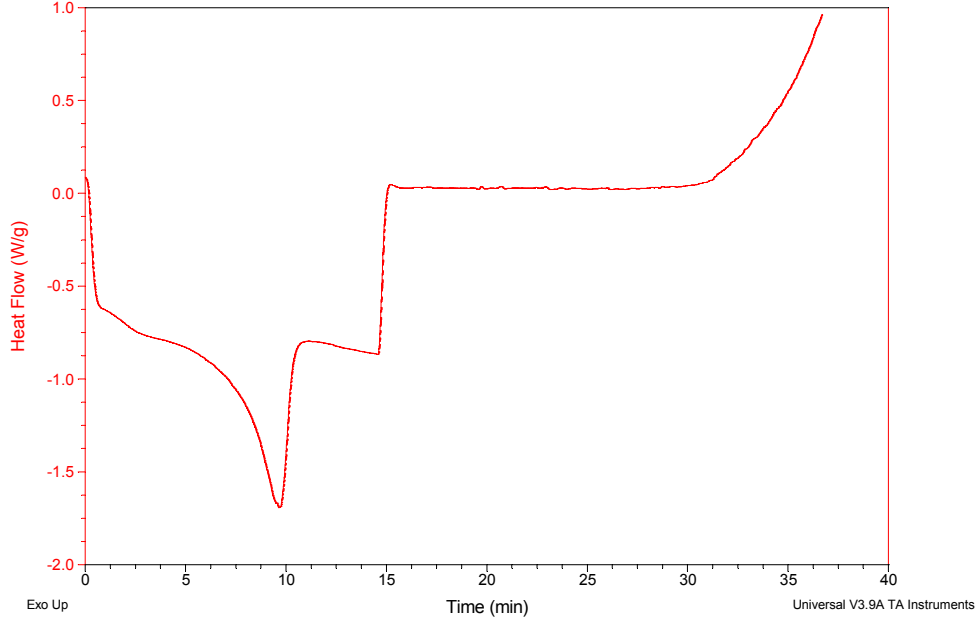


**PP**

Sample: PP (soplado)\_Rambal3  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

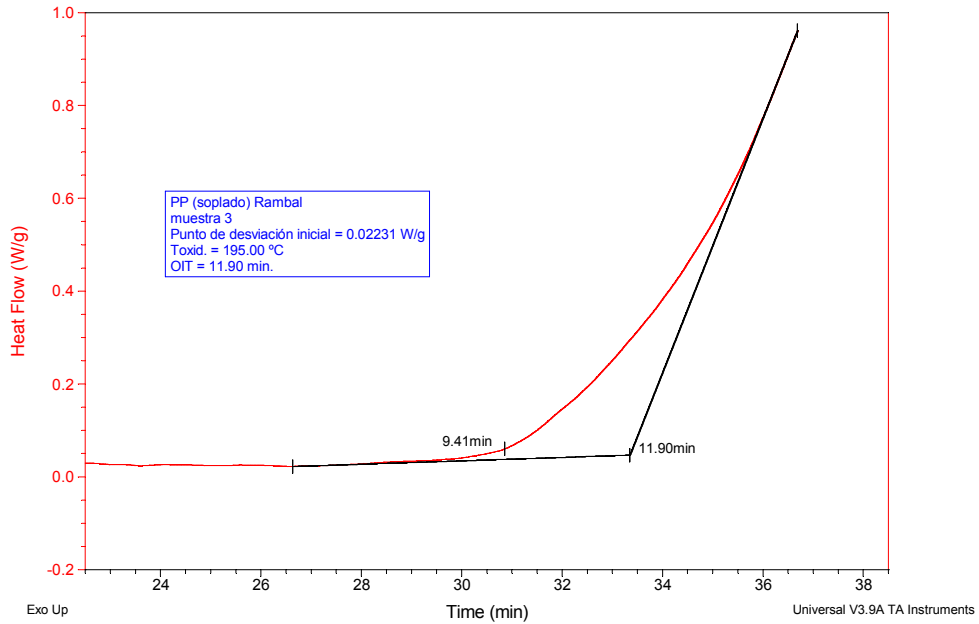
File: C:\...PP(soplado)\_Rambal3.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 08-Mar-05 11:17  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PP (soplado)\_Rambal3  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

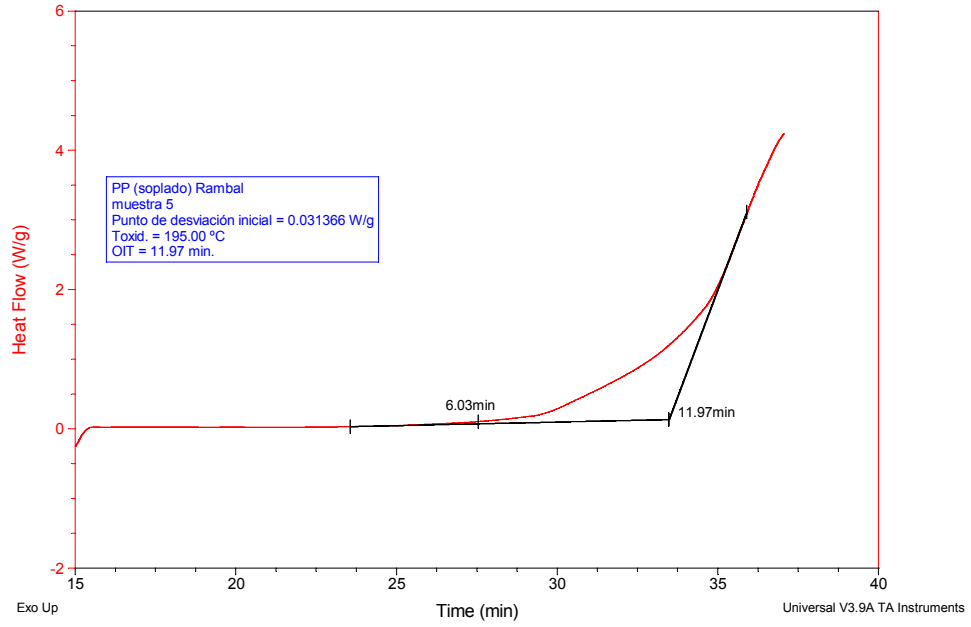
File: C:\...PP(soplado)\_Rambal3.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 08-Mar-05 11:17  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PP (soplado)\_Rambal5  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

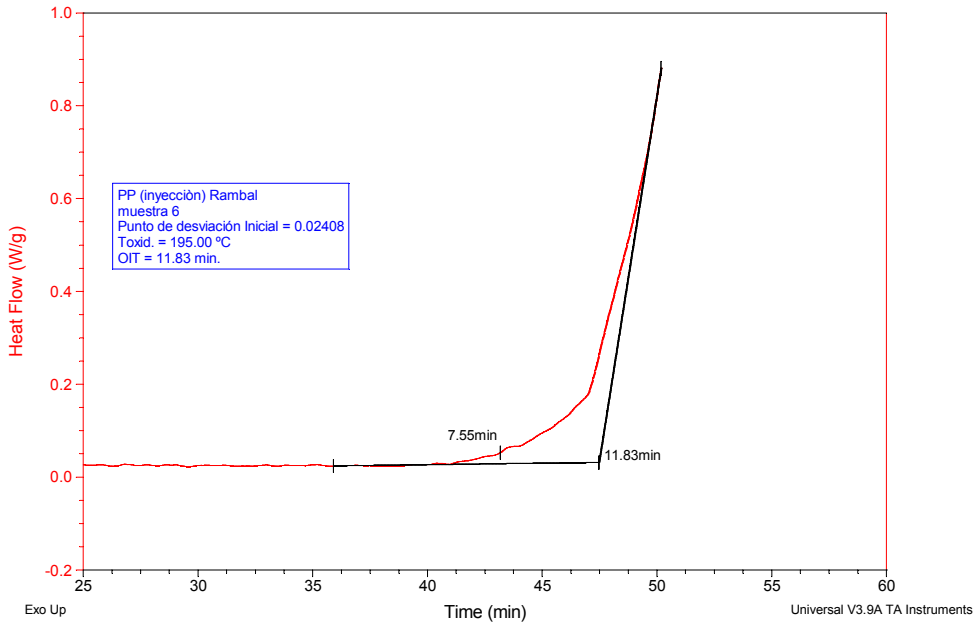
File: C:\...PP(soplado)\_Rambal5.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 09-Mar-05 09:21  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PP (soplado)\_Rambal6  
Size: 10.0000 mg  
Method: Oxygen induction time  
Comment: Vc = 10.00 °C/min

DSC

File: C:\...PP(soplado)\_Rambal6.001  
Operator: Proyecto DSC Q10  
Run Date: 09-Mar-05 10:10  
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



## **ANEXO D**

**Autores**

**JAVIER ANTONIO OSPINA JIMÉNEZ  
ANDREA JULIANA RONDÓN ARCINIEGAS**

**Trabajo de grado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**PROTOCOLOS  
PARA ANÁLISIS TÉRMICO MEDIANTE EL  
CALORÍMETRO DE BARRIDO DIFERENCIAL  
DSC Q10**

**Bucaramanga, Febrero de 2006**

## **INTRODUCCIÓN**

El análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o químicas en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada.

Mediante la Calorimetría de Barrido Diferencial es posible caracterizar muestras por medio de la determinación de sus transiciones térmicas como fusión, cristalización, transición vítrea, y/o transiciones de reacción.

Esta técnica también es de gran importancia en la industria Nacional, ya que permite establecer pruebas para el control de calidad de sus diferentes productos.

Este recurso, que forma parte de la Escuela de Ingeniería Química, posee un alto potencial que puede ser explorado y adecuado a la industria, mediante el establecimiento de técnicas estándares, fundamentadas en Normas Técnicas previamente estipuladas.

Este protocolo es producto de un estudio minucioso de las condiciones adecuadas en cada caso para la obtención de los resultados más representativos.

## TABLA DE CONTENIDO

1. CALIBRACIÓN DEL DSC Q10	4
1.1. Calibración de la línea base	4
1.2. Calibración de la constante de celda	8
1.3. Calibración de temperatura	11
2. APLICABILIDAD DEL DSC Q10	14
2.1. Transiciones Térmicas Físicas	14
2.1.1. Prueba de Reconocimiento	14
2.1.2. Fusión	17
2.1.3. Cristalización	21
2.1.4. Transición Vítrea	25
2.2. Transiciones Térmicas Químicas	29
2.2.1. Calores de Reacción	29
2.3. Capacidades Caloríficas	33
3. CONTROL DE CALIDAD MEDIANTE EL DSC Q10	40
3.1. Determinación de Hidratos de Sulfato de Calcio en Cemento	40
3.2. Determinación del Porcentaje mol de Pureza en Compuestos Sólidos (Fertilizante Urea).	46
3.3. Determinación del Tiempo de Inducción Oxidativa de Polímeros (Industria de Envases).	53
4. MANEJO BÁSICO DEL PROGRAMA "TA UNIVERSAL ANALYSIS"	59
4.1 Integración de Picos	59
5. CD. PRESENTACIÓN INTERACTIVA DSC Q10	

## **1. CALIBRACIÓN DEL DSC Q10**

### **GENERALIDADES**

La calibración es un aspecto importante para la realización analítica de cualquier práctica instrumental. El DSC Q10, debe ser previamente calibrado, cada vez que se requiera cambiar la velocidad de calentamiento, o cuando se hayan efectuado un número considerable de corridas.

Un calorímetro DSC Q10 debe calibrarse mediante tres etapas:

### **1.1 CALIBRACIÓN DE LA LÍNEA BASE**




La línea base es la respuesta gráfica del equipo en ausencia de muestra. Obtenida la calibración, al correr el experimento con muestra, el equipo corrige automáticamente con respecto a esta línea base.

Para calibrar la línea base, se debe calentar la celda vacía (sin cápsulas), durante el intervalo de temperatura que se desea en subsecuentes experimentos.

El programa de calibración se usa para determinar los valores de la desviación (offset) y la pendiente de la misma, requeridos para tarar el flujo de calor cuando no existe muestra alguna.


## Método Calibración de la Línea Base

1. Cerciórese que la celda del DSC se encuentre vacía. Cierre la celda con los accesorios provistos.

2. Ingrese al software **Q Series Explorer** , el cual mostrará el icono  Q10-0371 . Dé click sobre él.

3. Revise que el gas de purga (N<sub>2</sub>) esté conectado.

4. A continuación se deben registrar los datos referentes a la calibración, así como el programa de temperatura controlada a trabajar:

4.1. Seleccione el link **Experiment view**  de la barra de herramientas del software e ingrese a **Summary**. En esta ventana aparecen diferentes opciones de entrada.

4.1.1. En la opción **Mode**, escoja de la lista desplegable: **Calibration**.


4.1.2. En la opción **Test** y **Sample name**, seleccione **Baseline**.

4.1.3. Escriba en **Sample size** (peso de muestra) el valor de cero (0 mg).


4.2. Ingrese a la ventana **Procedure**. Registre los parámetros de ensayo requeridos que calentarán la celda del DSC Q-10, sobre el rango de temperatura de interés:

- Temperatura de inicio (dar click en **Use current** para modificarla)
- Velocidad de Calentamiento (que usará en los experimentos subsecuentes)
- Temperatura final

**4.3.** Ingrese a la ventana **Notes**, para verificar o modificar la información solicitada, tal como el operador, el tipo de cápsula empleado y alguna nota adicional. Además cerciórese del tipo de gas de purga y de su velocidad de flujo (50.00 ml/min.).

**4.4.** Regrese a la ventana **Summary** y presione el botón **Data file name**  y guarde el archivo de calibración con su respectivo nombre. Dé click en el botón inferior **Aplicar** para guardar los parámetros de la muestra ingresados a la corrida.

**Nota 1.** Si se instala un equipo de enfriamiento, es necesario establecer la velocidad de flujo deseada, para la corriente del gas a emplear.

**5.** Seleccione el botón **Start**  en la barra de herramientas principal del software para dar inicio a la corrida. Espere a que ésta termine.

**6.** Acceda al programa de calibración usando **Calibration** y dé click en **Analysis** de la lista desplegable en el menú del DSC.

**Nota 2.** El programa de calibración automáticamente intentará determinar el tipo de calibración de la información suministrada. La letra B, C o T, aparecerá junto a cada calibración realizada, indicando el tipo: Baseline, Cell o Temperature.

**Nota 3.** Para la calibración de la línea base, el software automáticamente establecerá los límites adecuados para el cálculo de la desviación y la pendiente de la línea base.

**7.** En la misma ventana **Analysis**, dé click sobre el botón **Open file** y escoja el archivo de calibración, guardado en el ítem **4.4.**

8. Una vez se muestren los resultados de la calibración, dé click en el botón **Accept** para guardarlos y actualizarlos.

9. Imprima los resultados con Print.


10. Dé click en el botón **Close** para cerrar la ventana de análisis.

**Nota 3.** Para verificar la calibración de la línea base, ingrese a **Cell/Temperature table** del menú **Calibration** en la barra principal.

## 1.2. CALIBRACIÓN DE LA CONSTANTE DE CELDA

Se basa en una corrida en la cual un metal estándar, como por ejemplo Indio, se calienta a través de la transición de fusión y se obtiene un valor experimental de energía empleada en la fusión de esa muestra. La relación entre este valor y el calor de fusión teórico de la muestra es la constante de celda.

### Método Calibración Constante de Celda

1. Escoja un material de calibración apropiado cuyo calor de fusión sea conocido (por ejemplo Indio).
2. Ubique la cápsula del material de calibración sobre la plataforma inferior de la celda. Si no se cuenta con estándares encapsulados, prepare 10.00 mg del material de calibración en una cápsula de muestra y preense la cápsula.
3. Ubique la cápsula de referencia en la plataforma superior de la celda. Si no se cuenta con referencias encapsuladas, selle una cápsula vacía para muestras sólidas.
4. Cubra la celda con los accesorios provistos.
5. Revise que el gas de purga esté conectado a la velocidad de flujo deseada. Si se usa un accesorio de enfriamiento (RCS o LNCS) asegúrese que esté conectado un gas de purga base.
6. Seleccione **Experiment view**  y acceda a la ventana **Summary**.
  - 6.1. Seleccione en **Mode** la opción **Calibration** de la lista desplegable.

6.2. Seleccione la opción **Cell constant** de la lista **Test**.


6.3. Seleccione el material de calibración de la lista **Sample name**. Ingrese en **Sample size** el peso de muestra exacto. Cualquier comentario adicional puede agregarse en el ítem **Comments**.


7. Dé click sobre la opción **Procedure**:

7.1. Verifique que la velocidad de calentamiento sea la adecuada, es decir, la misma velocidad de calentamiento que usará en los experimentos subsecuentes. Los límites de temperatura son preestablecidos por el software.

**Nota 1.** Si se va a usar un estándar por primera vez, ingrese a la opción **Premelt** de esta ventana, para fundir la muestra antes de iniciar el experimento.

8. Ingrese a la ventana **Notes**, para verificar o modificar la información solicitada, tal como el operador, el tipo de cápsula empleado y alguna nota adicional. Además cerciórese del tipo de gas de purga y de su velocidad de flujo (50.00 ml/min.).

9. Regrese a la ventana **Summary** y presione el botón **Data file name**  y guarde el archivo de calibración con su respectivo nombre. Dé click en el botón inferior **Aplicar** para guardar los parámetros de la muestra ingresados a la corrida.

10. Presione el botón **Start**  para iniciar la práctica de calibración.

11. Una vez finalizada la corrida, acceda al programa de calibración usando **Calibration** y dé click en **Analysis** de la lista desplegable en el menú del DSC. Seleccione **Open file** en esta ventana y de él, el archivo de este experimento.


12. Dé click en **Analyze**, presione la opción **Limits OK** y luego dé click en el botón **Accept** para registrar y actualizar los datos en el equipo.

**Nota 2.** Puede verificar este resultado viendo en el menú **Calibration**, en la opción **Cell/temperature**.

### 1.3. CALIBRACIÓN DE TEMPERATURA

Se basa en la determinación de puntos de fusión de varios estándares, cuyas temperaturas se encuentran en el intervalo de operación. Cada material es calentado hasta una temperatura mayor a la de fusión, la misma velocidad de calentamiento y velocidad de gas de purga que se utilizará en experimentos posteriores. Los puntos de fusión obtenidos se comparan con los puntos de fusión conocidos para obtener internamente una curva convencional de fusión.

#### Método Calibración de Temperatura

1. Escoja un material de calibración apropiado con un punto de fusión conocido.
2. Ubique la cápsula del material de calibración sobre la plataforma inferior. Si no se cuenta con estándares encapsulados, prepare 10.00 mg del material de calibración en una cápsula de muestra y preense la cápsula.
3. Ubique la cápsula de referencia sobre la plataforma superior. Si no se cuenta con referencias encapsuladas, selle una cápsula vacía para muestras sólidas.
4. Cubra la celda con sus accesorios.
5. Revise que el gas de purga este conectado y ajuste a la velocidad de flujo deseada. Si usa (RCS) asegúrese de que un gas de purga base sea también usado.
6. Seleccione **Experiment view**  y acceda a la ventana **Summary**.

**6.1** Seleccione en **Mode** la opción **Calibration** de la lista desplegable.

6.2 Seleccione la opción **Temperature** de la lista **Test**.

6.3 Seleccione el material de calibración de la lista **Sample name**. Ingrese en **Sample size** el peso de muestra exacto. Cualquier comentario adicional puede agregarse en el ítem **Comments**.

7. Dé click sobre la opción **Procedure**:

7.1 Verifique que la velocidad de calentamiento sea la adecuada, es decir, la misma velocidad de calentamiento que usará en los experimentos subsecuentes. Los límites de temperatura son preestablecidos por el software.

**Nota 1.** Si se va a usar un estándar por primera vez, ingrese a la opción **Premelt** de esta ventana, para fundir la muestra antes de iniciar el experimento.


8. Ingrese a la ventana **Notes**, para verificar o modificar la información solicitada, tal como el operador, el tipo de cápsula empleado y alguna nota adicional. Además cerciórese del tipo de gas de purga y de su velocidad de flujo (50.00 ml/min.).

9. Regrese a la ventana **Summary** y presione el botón **Data file name**



y guarde el archivo de calibración con su respectivo nombre.

Dé click en el botón inferior **Aplicar** para guardar los parámetros de la muestra ingresados a la corrida.

10. Seleccione **Start**  para iniciar la práctica de calibración.

11. Una vez finalizada la corrida, acceda al programa de calibración usando **Calibration** y dé click en **Analysis** de la lista desplegable en el menú del DSC.

Seleccione **Open file** en esta ventana y posteriormente el archivo de datos de temperatura del DSC creado en el ítem 9.

12. Dé click en **Analyze**, presione la opción **Limits OK** y dé click en el botón **Accept** para registrar y actualizar los datos en el equipo.

**Nota 2.** Puede verificar este resultado, viendo en el menú **Calibration** de la barra principal, en la opción **Cell/temperature table** y posteriormente en **Temperature table**.

**Nota 3.** Este procedimiento puede llevarse a cabo hasta con cinco estándares diferentes.

## **2. APLICABILIDAD DEL DSC Q10**

### **2.1. TRANSICIONES TÉRMICAS FÍSICAS**

Para la determinación de estas transiciones (fusión, cristalización, transición vítrea), es necesario efectuar una corrida previa con el fin de conocer el intervalo en el cual ocurren a través del intervalo de operación del equipo.

#### **2.1.1. PRUEBA DE RECONOCIMIENTO**

##### **1. Pesado**

**1.1.** Pese un fondo para cápsulas de sólidos (no-herméticas) en una balanza analítica. Registre el resultado.

**1.2.** Tome el fondo de la cápsula con unas pinzas y agregue pequeñas cantidades de la muestra teniendo en cuenta que debe quedar completamente dispersa sobre el fondo.

**1.3.** Tare la balanza vacía y pese el fondo con la muestra. Pese la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg)

##### **2. Prensado**

Selle cuidadosamente la cápsula de la muestra con su respectiva tapa, asegurándose de obtener un buen sellado.


##### **3. Procedimiento**

**3.1.** Ubique la cápsula de la muestra en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique la cápsula de referencia (sellada previamente vacía), en la plataforma superior.

3.2. Cierre la celda con las dos tapas y la campana de material aislante.


3.3. Ingrese al programa **Q Series Explorer**  del escritorio del PC.

Presione el icono  Q10-0371 , que aparece en la ventana.

3.4. Seleccione **Experiment view**  de la Barra de Herramientas y acceda a la ventana **Summary**.

3.4.1. Seleccione en **Mode** la opción **Standard**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom** con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.

3.4.2. Escriba en la opción **Sample name** el nombre de la muestra. Ingrese en **Sample size** el peso de muestra exacto. Cualquier comentario adicional puede agregarse en el item **Comments**.

3.5. Dé click sobre la opción **Procedure**. Presione el botón **Editor** y a continuación el botón , para buscar el archivo "Reconocimiento\_muestras". Ábralo y revise que se encuentren los siguientes pasos:

- 1- Equilibrio a 30.00°C
- 2- Rampa a Vel. Calentamiento deseada (°C/min) hasta 550.00°C
- 3- Marque el final del ciclo en 3.

Si el archivo no existe, en la opción **Editor**, cree el método, escogiendo cada paso de la página derecha y llevándolo con el click izquierdo oprimido a la página izquierda. Para modificar o escribir los valores numéricos dentro de cada paso, dé click sobre ellos una vez estén en la página izquierda. Una vez creado guarde el archivo con su respectivo nombre. Dé click en **Aplicar**.

3.6. Ingrese a la ventana **Notes**, para verificar o modificar la información solicitada, tal como el operador, el tipo de cápsula empleado y alguna nota adicional. Además cerciórese del tipo de gas de purga y de su velocidad de flujo (50.00 ml/min.).

3.7. Regrese a la ventana **Summary** y presione el botón **Data file name**




y guarde el archivo con su respectivo nombre.

Dé click en el botón inferior **Aplicar** para guardar los parámetros de la muestra ingresados para la corrida si es necesario.

3.8. Seleccione **Start**  para iniciar la práctica.

#### 4. Análisis de resultados

4.1. Una vez finalizada la corrida, acceda al programa **TA Universal**

**Analisis**,  y seleccione el icono **Open Data File**. Abra el archivo del experimento, el cual contiene el registro gráfico de la práctica.

4.2. Identifique las temperaturas iniciales y finales de la transición o transiciones de interés.

## 2.1.2. FUSIÓN

Es el cambio de fase de una sustancia sólida a líquida, normalmente por adición de calor. Cuando una sustancia se encuentra a su temperatura de fusión, el calor que se suministra es absorbido por la sustancia durante su transformación (transición endotérmica), y no produce variación de temperatura. Este calor adicional se conoce como calor de fusión.

### 1. Objetivo

Esta prueba permite determinar la Temperatura y Calor de Fusión.

### 2. Muestreo

Tome una muestra representativa, extrayendo pequeñas cantidades de diferentes puntos de la misma.

### 3. Pesado

**3.1.** Pese un fondo para cápsulas de sólidos (no-herméticas) en una balanza analítica. Registre el resultado.

**3.2.** Tome el fondo de la cápsula con unas pinzas y agregue pequeñas cantidades de la muestra teniendo en cuenta que debe quedar completamente dispersa sobre el fondo. Evite contaminarla.

**3.3.** Tare la balanza vacía y pese el fondo con la muestra. Pese la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg).

#### 4. Prensado

Selle cuidadosamente la cápsula de la muestra con su respectiva tapa, asegurándose de obtener un buen sellado.


#### 5. Procedimiento

5.1. Ubique la cápsula de la muestra en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique la cápsula de referencia (sellada previamente vacía), en la plataforma superior. Las cápsulas deben quedar bien centradas sobre cada plataforma de la celda.

5.2. Cierre la celda con las dos tapas y la campana de material aislante.


5.3. Ingrese al programa **Q Series Explorer**  del escritorio del PC.

Presione el icono Q-10-0371  , que aparece en la ventana.

5.4. Seleccione **Experiment view**  de la Barra de Herramientas y acceda a la ventana **Summary**.

5.4.1. Seleccione en **Mode** la opción **Standard**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom** con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.


5.4.2. Escriba en la opción **Sample name** el nombre de la muestra. Ingrese en **Sample size** el peso de muestra exacto. Cualquier comentario adicional puede agregarse en el ítem **Comments**.

5.5. Dé click sobre la opción **Procedure**, Presione el botón **Editor** y a continuación el botón  , para buscar el archivo "Fusión". Ábralo y revise que se encuentren los siguientes pasos:

- 1- Equilibrio a 30.00°C
- 2- Establecer Rampa a Velocidad Calentamiento deseada (°C/min) hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la muestra.
- 3- Marque el final del ciclo en 3.

Si el archivo no existe, en la opción **Editor**, cree el método, escogiendo cada paso de la página derecha y llevándolo con el click izquierdo oprimido a la página izquierda. Para modificar o escribir los valores numéricos dentro de cada paso, dé click sobre ellos una vez estén en la página izquierda. Una vez creado guarde el archivo con su respectivo nombre. Dé click en **Aplicar**.

**5.6.** Ingrese a la ventana **Notes** para verificar o modificar la información solicitada, tal como el operador, el tipo de cápsula empleado y alguna nota adicional. Además cerciórese del tipo de gas de purga y de su velocidad de flujo (50.00 ml/min.).


**5.7.** Regrese a la ventana **Summary** y presione el botón **Data file name**  y guarde el archivo con su respectivo nombre.

Dé click en el botón inferior **Aplicar** para guardar los parámetros de la muestra ingresados para la corrida si es necesario.

**5.8.** Seleccione **Start**  para iniciar la práctica.

## 6. Análisis de resultados

6.1. Una vez finalizada la corrida, acceda al programa **TA Universal**

**Analysis**,  y seleccione el icono **Open Data File**. Abra el archivo del experimento, el cual contiene el registro gráfico de la práctica.

6.2. Integre el pico. Ingrese en la opción **Analyze a Integrate peak** y escoja del menú la mejor opción según el cambio de la línea base (Ver capítulo 4.).

6.3. Los resultados obtenidos son: el Calor de Fusión [J/g] y la Temperatura de Fusión [°C].

**Nota 1.** Realice como mínimo otras dos replicas de la prueba y calcule la desviación estándar (SD) y desviación estándar relativa (% RSD).

## 7. Reporte

El reporte de la práctica debe contener lo siguiente:

- Nombre de la muestra
- Origen
- Peso de la muestra
- Calor de Fusión (J/g)
- Temperatura de Fusión (°C)
- SD y % RSD para ambas determinaciones

### 2.1.3. CRISTALIZACION

El punto de cristalización es la temperatura a la cual se alcanza la suficiente energía para adoptar una disposición ordenada o arreglo cristalino. Es un cambio físico que conlleva una liberación de calor (transición exotérmica).

#### 1. Objetivo

Esta prueba permite determinar la Temperatura y Calor de Cristalización.

#### 2. Muestreo

Tome una muestra representativa, extrayendo pequeñas cantidades de diferentes puntos de la misma.

#### 3. Pesado

**3.1.** Pese un fondo para cápsulas de sólidos (no-herméticas) en una balanza analítica. Registre el resultado.

**3.2.** Tome el fondo de la cápsula con unas pinzas y agregue pequeñas cantidades de la muestra, teniendo en cuenta que debe quedar completamente dispersa sobre el fondo. Evite contaminarla.

**3.3.** Tare la balanza vacía y pese el fondo con la muestra. Pese la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg)

#### 4. Prensado

Selle cuidadosamente la cápsula de la muestra con su respectiva tapa, asegurándose de obtener un buen sellado.

## 5. Procedimiento

**5.1.** Ubique la cápsula de la muestra en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique la cápsula de referencia (sellada previamente vacía), en la plataforma superior. Las cápsulas deben quedar bien centradas sobre cada plataforma de la celda.

**5.2.** Cierre la celda con las dos tapas y la campana de material aislante.


**5.3.** Ingrese al programa **Q Series Explorer**  del escritorio del PC.

Presione el icono Q-10-0371  , que aparece en la ventana.

**5.4.** Seleccione **Experiment view**  de la Barra de Herramientas y acceda a la ventana **Summary**.

**5.4.1.** Seleccione en **Mode** la opción **Standard**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom** con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.

**5.4.2.** Escriba en la opción **Sample name** el nombre de la muestra. Ingrese en **Sample size** el peso de muestra exacto. Cualquier comentario adicional puede agregarse en el item **Comments**.

**5.5.** Dé click sobre la opción **Procedure**, Presione el botón **Editor** y a continuación el botón  , para buscar el archivo “Cristalización”. Ábralo y revise que se encuentren los siguientes pasos:


- 1- Equilibrio a 30.00°C
- 2- Establecer Rampa a Velocidad Calentamiento deseada (°C/min) hasta una temperatura por encima del punto de cristalización de la

muestra.

3- Marque el final del ciclo en 3.

Si el archivo no existe, en la opción **Editor**, cree el método, escogiendo cada paso de la página derecha y llevándolo con el click izquierdo oprimido a la página izquierda. Para modificar o escribir los valores numéricos dentro de cada paso, dé click sobre ellos una vez estén en la página izquierda. Una vez creado guarde el archivo con su respectivo nombre. Dé click en **Aplicar**.


5.6. Ingrese a la ventana **Notes**, para verificar o modificar la información solicitada, tal como el operador, el tipo de cápsula empleado y alguna nota adicional. Además cerciórese del tipo de gas de purga y de su velocidad de flujo (50.00 ml/min.).

5.7. Regrese a la ventana **Summary** y presione el botón **Data file name**  y guarde el archivo con su respectivo nombre.

Dé click en el botón inferior **Aplicar** para guardar los parámetros de la muestra ingresados para la corrida.

5.8. Seleccione **Start**  para iniciar la práctica.

## 6. Análisis de resultados

6.1. Una vez finalizada la corrida, acceda al programa “TA Universal Analysis”,  y seleccione el icono Open Data File. Abra el archivo del experimento, el cual contiene el registro gráfico de la práctica.

**6.2.** Integre el pico. Ingrese en la opción **Analyze a Integrate peak** y escoja del menú la mejor opción según el cambio de la línea base (Ver capítulo 4.).

**6.3.** Los resultados obtenidos son: el Calor de Cristalización [J/g] y la Temperatura de Cristalización [°C].

**Nota 1.** Realice como mínimo otras dos replicas de la prueba y calcule la desviación estándar (SD) y desviación estándar relativa (% RSD).

## **7. Reporte**

El reporte de la práctica debe contener lo siguiente:

- Nombre de la muestra
- Origen
- Peso de la muestra
- Calor de Cristalización (J/g)
- Temperatura de Cristalización (°C)
- SD y % RSD de ambas determinaciones

#### **2.1.4. TRANSICION VITREA**

Transición térmica de los polímeros, exclusiva de las regiones amorfas, que pasan de estado vítreo a estado “gomoso”. El polímero amorfo pasa de comportarse como un material rígido a hacerlo como un material fácilmente deformable. A nivel molecular, la transición vítrea define la temperatura (o intervalo de temperaturas) a partir de la cual los segmentos que constituyen la cadena comienzan a tener una gran libertad de rotación interna.

##### **1. Objetivo**

Esta prueba permite determinar la Temperatura de Transición Vítrea.

##### **2. Muestreo**

Tome una muestra representativa, extrayendo pequeñas cantidades de diferentes puntos de la misma.

##### **3. Pesado**

**3.1.** Pese un fondo para cápsulas de sólidos (no-herméticas) en una balanza analítica. Registre el resultado.

**3.2.** Tome el fondo de la cápsula con unas pinzas y agregue pequeñas cantidades de la muestra, teniendo en cuenta que debe quedar completamente dispersa sobre el fondo. Evite contaminarla.

**3.3.** Tare la balanza vacía y pese el fondo con la muestra. Pese la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg).

#### 4. Prensado

Selle cuidadosamente la cápsula de la muestra con su respectiva tapa, asegurándose de obtener un buen sellado.


#### 5. Procedimiento

5.1. Ubique la cápsula de la muestra en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique la cápsula de referencia (sellada previamente vacía), en la plataforma superior. Las cápsulas deben quedar bien centradas sobre cada plataforma de la celda.

5.2. Cierre la celda con las dos tapas y la campana de material aislante.


5.3. Ingrese al programa **Q Series Explorer**  del escritorio del PC.

Presione el icono Q-10-0371  , que aparece en la ventana.

5.4. Seleccione **Experiment view**  de la Barra de Herramientas y acceda a la ventana **Summary**.

5.4.1. Seleccione en **Mode** la opción **Standard**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom** con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.


5.4.2. Escriba en la opción **Sample name** el nombre de la muestra. Ingrese en **Sample size** el peso de muestra exacto. Cualquier comentario adicional puede agregarse en el ítem **Comments**.

5.5. Dé click sobre la opción **Procedure**. Presione el botón **Editor** y a continuación el botón  , para buscar el archivo “Transición\_Vítrea”. Ábralo y revise que se encuentren los siguientes pasos:


- 1- Equilibrio a 30.00°C
- 2- Establecer rampa a Velocidad de Calentamiento deseada (°C/min) hasta una temperatura por encima de la transición vítrea de la muestra.
- 3- Marque el final del ciclo en 3.

Si el archivo no existe, en la opción **Editor**, cree el método, escogiendo cada paso de la página derecha y llevándolo con el click izquierdo oprimido a la página izquierda. Para modificar o escribir los valores numéricos dentro de cada paso, dé click sobre ellos una vez estén en la página izquierda. Una vez creado guarde el archivo con su respectivo nombre. Dé click en **Aplicar**.

**5.6.** Ingrese a la ventana **Notes**, para verificar o modificar la información solicitada, tal como el operador, el tipo de cápsula empleado y alguna nota adicional. Además cerciórese del tipo de gas de purga y de su velocidad de flujo (50.00 ml/min.).


**5.7.** Regrese a la ventana **Summary** y presione el botón **Data file name**  y guarde el archivo con su respectivo nombre.

Dé click en el botón inferior **Aplicar** para guardar los parámetros de la muestra ingresados para la corrida.

**5.8.** Seleccione **Start**  para iniciar la práctica.

## 6. Análisis de resultados

6.1. Una vez finalizada la corrida, acceda al programa **TA Universal**

**Analysys**,  y seleccione el icono **Open Data File**. Abra el archivo del experimento, el cual contiene el registro gráfico de la práctica.

6.2. Ingrese en la opción **Analyze** y seleccione **Glass Transition**. De doble click sobre el punto en el cual comienza a cambiar de pendiente la línea base y posteriormente doble click sobre el punto en el cual se retorna a la nueva línea base. Presione la tecla **Enter** para obtener los resultados.

6.3. El resultado es la Temperatura de Transición Vítrea [°C].

**Nota 1.** Realice como mínimo otras dos replicas de la prueba y calcule la desviación estándar (SD) y desviación estándar relativa (% RSD).

## 7. Reporte

El reporte de la práctica debe contener lo siguiente:

- Nombre de la muestra
- Origen
- Peso de la muestra
- Temperatura de Transición Vítrea (°C)
- SD y % RSD de la Temperatura de transición vítrea

## **2.2. TRANSICIONES TÉRMICAS QUÍMICAS**

### **2.2.1. CALORES DE REACCIÓN**

**Nota 1.** Para la realización de esta práctica, el DSC Q10 debe estar previamente calibrado a una velocidad de calentamiento de 10 o 15 °C/min.

#### **1. Objetivo**

Este método determina los calores de reacción que puedan tener lugar, ya sea en medio inerte (descomposiciones, deshidrataciones), o en medio oxidante (oxidaciones).

**Nota 2.** Para realizar esta prueba es necesario que la muestra esté en contacto con el oxígeno o nitrógeno (cápsula abierta), pero si se conoce que las muestras producen sustancias tóxicas o peligrosas para el equipo, ésta no se debe realizar.

#### **2. Muestreo**

Tome una muestra representativa, extrayendo pequeñas cantidades de diferentes puntos de la misma.

#### **3. Pesado**

**3.1.** Pese un fondo de cápsula, en una balanza analítica. Registre el resultado.

**3.2.** Tome el fondo de la cápsula con unas pinzas y agregue pequeñas cantidades de la muestra, teniendo en cuenta que debe quedar completamente dispersa sobre el fondo.

**3.3.** Tare la balanza vacía y pese el fondo con la muestra. Pese la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg)

#### **4. Procedimiento**

**4.1.** Ubique el fondo con la muestra en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique un fondo de referencia en la plataforma superior. Los fondos deben quedar bien centrados sobre cada plataforma de la celda.

**4.2.** Cierre la celda con las dos tapas y la campana de material aislante.

**4.3.** Ingrese al programa **Q Series Explorer**  del escritorio del PC.

Presione el icono  Q10-0371 , que aparece en la ventana.


**4.4.** Seleccione **Experiment View**  y acceda a la ventana **Summary**:

**4.4.1.** Ajuste el instrumento en **Standard** de la lista desplegable que aparece en la opción **Mode**.

**4.4.2.** Seleccione en **Test**, la opción **Custom**, con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.

**4.4.3.** Escriba el nombre de la muestra en la opción **Sample name**. A continuación, registre el peso de la muestra determinado con la balanza, en **Sample size**.

**4.5.** Ingrese a la siguiente ventana **Procedure** con el fin de establecer el método de temperatura controlada del experimento:

**4.5.1.** Presione el botón **Editor** y a continuación , para buscar el archivo “Reacciones”. Ábralo y revise que se encuentren los siguientes pasos:

- 1- Equilibrar a 30.00 °C
- 2- Rampa Velocidad de calentamiento deseada [°C/min] hasta 550.00 °C
- 3- Marque el final del ciclo en 3

Si el archivo no existe, en la opción **Editor**, cree el método, escogiendo cada paso de la página derecha y llevándolo con el click izquierdo oprimido a la página izquierda. Para modificar o escribir los valores numéricos dentro de cada paso, dé click sobre ellos una vez estén en la página izquierda. Una vez creado guarde el archivo con su respectivo nombre. Dé click en **Aplicar**.


**4.6.** Ingrese a la tercera ventana **Notes**.

**4.6.1.** Registre el nombre del operador en la opción **Operator** y en **Pan type**, el tipo de cápsula empleado (aluminio hermético).

**4.6.2.** Escriba las notas respectivas que desee, tales como características cualitativas de la muestra, el nombre del fabricante, etc.


**4.6.3.** Revise que el gas de purga a emplear (nitrógeno u oxígeno), se encuentre conectado y su flujo dentro de la celda sea de 50.00 ml/min.

**4.7.** Regrese a la ventana **Summary**. Dé click en el botón inferior **Aplicar** si es necesario, para registrar la información. Guarde el archivo de la

práctica presionando el botón **Data File name**  y escriba un nombre adecuado para el mismo.

**4.8.** Inicie la práctica, presionando **Start**  en el menú principal del software.

## **5. Análisis de resultados**

**5.1.** Una vez finalice el experimento (la celda del DSC Q10 comienza a enfriarse y el registro de temperatura comienza a caer) ingrese al programa **Universal Analysis**, presionando el botón .

**5.2.** Abra el archivo del experimento, el cual contiene el registro gráfico de la práctica. Realice las integraciones de las transiciones térmicas. Ingrese en la opción **Analyze** a **Integrate peak** y escoja del menú la mejor opción según el cambio de la línea base (Ver capítulo 4.).

**Nota 3.** El procedimiento es muy flexible, y el programa de temperatura controlada, puede ser diseñado según los requerimientos del operador (alternar los flujos de gas: gas inerte y gas oxidante, representar un proceso, etc). Realice como mínimo otras dos replicas de la prueba y calcule la desviación estándar (SD) y desviación estándar relativa (% RSD).

## **6. Reporte**

El reporte de la práctica debe contener lo siguiente:

- Nombre de la muestra
- Origen
- Peso de la muestra
- Calores de las diferentes transiciones químicas [J/g]
- SD y % RSD para cada calor de reacción

## 2.3. DETERMINACIÓN DE CAPACIDADES CALORÍFICAS PARA COMPUESTOS SÓLIDOS Y LÍQUIDOS

**Nota 1.** Para la realización de esta práctica, el DSC Q10 debe estar previamente calibrado a una velocidad de calentamiento de 10 o 15 °C/min.

### 1. Objetivo

Esta técnica permite determinar la capacidad calorífica de un compuesto o un material ya sea líquido o sólido en un intervalo de temperatura determinado.

### 2. Procedimiento

#### 2.1. Determinación de la Línea Base

Ubique una cápsula vacía prensada del mismo tipo que se va a emplear para la muestra (hermética o no hermética), en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique una cápsula vacía del mismo tipo como referencia (sellada previamente), en la plataforma superior. Las cápsulas deben quedar bien centradas sobre cada plataforma de la celda.

**2.1.1.** Cierre la celda con las dos tapas y la campana de material aislante.

**2.1.2.** Ingrese al programa **Q Series Explorer**  del escritorio del PC.


Presione el icono Q-10-0371 , que aparece en la ventana.

**2.1.3.** Seleccione **Experiment View** y acceda a la ventana **Summary**.

**2.1.3.1.** Ajuste el instrumento en **Standard** de la lista desplegable que aparece en la opción **Mode**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom**, con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.

**2.1.3.2.** Escriba “vacía” en la opción **Sample name**. A continuación, registre el peso como 0 mg, en **Sample size**.

**2.1.4.** Ingrese a la siguiente ventana **Procedure** con el fin de establecer el método de temperatura controlada del experimento:

Presione el botón **Editor** y a continuación el botón , para buscar el archivo “Cp”. Ábralo y revise que se encuentren los siguientes pasos:


- 1- Equilibrio a temperatura inicial de interés menos 5.00 °C.
- 2- Isoterma por 5.00 min.
- 3- Rampa a 10.00 o 15.00 °C/min hasta temperatura máxima de interés menos 5.00 °C.
- 4- Isoterma por 5.00 min.
- 5- Marque el final del ciclo en 5

Si el archivo no existe, en la opción **Editor**, cree el método, escogiendo cada paso de la página derecha y llevándolo con el click izquierdo oprimido a la página izquierda. Para modificar o escribir los valores numéricos dentro de cada paso, dé click sobre ellos una vez estén en la página izquierda. Una vez creado guarde el archivo con su respectivo nombre. Dé click en **Aplicar**.

**2.1.5.** Ingrese a la tercera ventana **Notes**.

**2.1.5.1.** Registre el nombre del operador en la opción **Operator** y en **Pan type**, el tipo de cápsula empleado (aluminio hermético o aluminio).

**2.1.5.2.** Revise que el gas de purga a emplear (nitrógeno), se encuentre conectado y su flujo dentro de la celda sea de 50.00 ml/min.

**2.1.6.** Regrese a la ventana **Summary**. Dé click en el botón inferior **Aplicar** si es necesario, para registrar la información. Guarde el archivo de la práctica presionando el botón **Data File name**  y escriba un nombre adecuado para el mismo.

**2.1.7.** Inicie la práctica, presionando **Start**  en el menú principal del software.

## **2.2. Determinación curva zafiro**

Ubique en una cápsula del mismo tipo que se va a emplear para la muestra (hermética o no hermética), la muestra de zafiro sin ser prensada. Colóquela en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique una cápsula vacía del mismo tipo como referencia (sin sellar), en la plataforma superior. Las cápsulas deben quedar bien centradas sobre cada plataforma de la celda.

**2.2.1.** Seleccione **Experiment View** y acceda a la ventana **Summary**.

**2.2.1.1.** Ajuste el instrumento en **Standard** de la lista desplegable que aparece en la opción **Mode**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom**, con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.

**2.2.1.2.** Escriba “zafiro” en la opción **Sample name**. A continuación, registre el peso de la muestra como 25.00 mg, en **Sample size**.

**2.2.2.** Ingrese a la siguiente ventana **Procedure** con el fin de establecer el método de temperatura controlada del experimento.

Realice el mismo procedimiento desde el numeral **2.1.4.** hasta **2.1.7.**

### **2.3. Determinación curva de la muestra**

#### **2.3.1 Pesado**

**2.3.1.1.** Pese el fondo de la cápsula a emplear en una balanza analítica. Registre el resultado.

**2.3.1.2.** Tome el fondo de la cápsula con unas pinzas y agregue la muestra, teniendo en cuenta que debe quedar completamente dispersa sobre el fondo.

**2.3.1.3.** Tare la balanza vacía y pese el fondo con la muestra. Pese la muestra (entre 6.00 y 10.00 mg).

#### **2.3.2. Prensado**

Selle cuidadosamente la cápsula de la muestra con su respectiva tapa, asegurándose de un buen sellado.

**2.3.3.** Seleccione **Experiment View** y acceda a la ventana **Summary**:

**2.3.3.1.** Ajuste el instrumento en **Standard** de la lista desplegable que aparece en la opción **Mode**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom**, con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.


**2.3.3.2.** Escriba el nombre de la muestra en la opción **Sample name**. A continuación, registre el peso de la muestra determinado con la balanza, en **Sample size**.

**2.3.4.** Ingrese a la siguiente ventana: **Procedure** con el fin de establecer el método de temperatura controlada del experimento.

Realice el mismo procedimiento desde el numeral **2.1.4.** hasta **2.1.7.**

### **3. Análisis de resultados**

Analice los resultados obtenidos, extrayendo del software Universal Analysis, los datos de temperatura Vs. Flujo de calor para cada una de las tres pruebas.

**3.1.** Una vez finalice el experimento, ingrese al programa **Universal Analysis**, presionando el botón  en la barra principal del software o en el escritorio del PC.

**3.2.** Abra el archivo del experimento, el cual contiene el registro gráfico de la práctica.

**3.3.** Dé clic en el botón **View** de la barra principal del software de análisis. escoja la opción **Data Table** y de ella **Report**. Escriba en la opción **Start**, el valor de temperatura inicial de los datos a analizar y en **Stop**, la temperatura final de análisis. Escriba en el espacio **Increment**, el incremento de los datos para el rango de temperatura. Elija la opción **Time and Temperature**, si desea ver también los respectivos valores del tiempo. Dé clic en **OK**.

**3.4.** Copie los datos, y trabájelos en un software como Excel:

**3.4.1.** Convierta los datos de las tres pruebas (cápsulas vacías, zafiro y muestra) en W (J/s). Para ello:

- ✓ Divida la columna de los valores del flujo de calor de la prueba de las cápsulas vacías por mil (1000); ya que se encuentran en [mW].
- ✓ Multiplique los datos del flujo de calor para el zafiro por su masa (0.025 g), ya que se encuentran en [W/g].
- ✓ Multiplique los datos del flujo de calor para la muestra por su masa, ya que se encuentran en [W/g].

**3.4.2.** La capacidad calorífica del material puede determinarse como sigue:

$$\frac{C_p}{C'_p} = \left(\frac{y}{y'}\right) * \left(\frac{m'}{m}\right)$$

De donde:

$$C_p = \left(\frac{y}{y'}\right) * \left(\frac{m'}{m}\right) * C'_p$$

$C_p$  : Capacidad calorífica de la muestra [J/KgK].

$y$  : Diferencia entre el flujo de calor registrado de la muestra y la cápsula vacía a la misma temperatura. [J/s].

$y'$  : Diferencia entre el flujo de calor registrado del zafiro y la cápsula vacía a la misma temperatura. [J/s].

$m'$  : Masa del zafiro [g].

$m$  : Masa de la muestra [g].

$C'_p$  : Capacidad calorífica del zafiro [J/KgK].

**Tabla 1. Capacidades Caloríficas Específicas Zafiro ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )\***

Temperatura [K]	C <sub>p</sub> Zafiro [J/KgK]	Temperatura [K]	C <sub>p</sub> Zafiro [J/KgK]
300	778.8	540	1069.2
310	799.4	550	1075.6
320	818.8	560	1081.7
330	837.3	570	1087.6
340	854.8	580	1093.2
350	871.3	590	1098.7
360	887.1	600	1103.8
370	902.0	610	1108.9
380	916.1	620	1113.6
390	929.6	630	1118.3
400	942.3	640	1122.3
410	954.5	650	1127.1
420	966.0	660	1131.3
430	977.0	670	1135.3
440	987.5	680	1139.3
450	997.5	690	1143.1
460	1007.0	700	1146.7
470	1016.1	720	1153.8
480	1024.7	740	1160.4
490	1033.0	760	1166.7
500	1040.9	780	1172.6
510	1048.4	800	1178.3
520	1055.7	820	1183.7
530	1062.7	840	1188.8

\* Norma **ASTM E 968**. Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters.

### **3. CONTROL DE CALIDAD MEDIANTE EL DSC Q10**

#### **3.1. DETERMINACIÓN DE HIDRATOS DE SULFATO DE CALCIO EN CEMENTO**

**Nota 1.** Para la realización de esta práctica, el DSC Q10 debe estar previamente calibrado a una velocidad de calentamiento de 15.00 °C/min.

##### **1. Objetivo**

Este método permite determinar los calores de deshidratación tanto del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como del hemihidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ), presentes en la muestra. Determinando los calores de cada deshidratación y comparándolos con valores obtenidos a partir de muestras estándares de composición conocida (curvas de calibración) es posible calcular los porcentajes de los mismos.

##### **3. Muestreo**

Tome una muestra representativa del cemento a analizar, extrayendo pequeñas cantidades de diferentes puntos del mismo.

##### **3. Pesado**

**3.1.** Pese un fondo para cápsulas herméticas en una balanza analítica. Registre el resultado.

**3.2.** Tome el fondo de la cápsula con unas pinzas y agregue pequeñas cantidades de la muestra, teniendo en cuenta que debe quedar completamente dispersa sobre el fondo. Evite contaminarla.

**3.3.** Tare la balanza vacía y pese el fondo con la muestra. Pese la muestra (8.00 mg).

#### 4. Prensado

El prensado correcto proporcionará los mejores resultados para este método. Selle cuidadosamente la cápsula de la muestra con su respectiva tapa, asegurándose de un sellado hermético (no deben existir muescas o agujeros, alrededor del prensado).

#### 5. Procedimiento

5.1. Ubique la cápsula de la muestra en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique la cápsula de referencia (sellada previamente vacía), en la plataforma superior. Las cápsulas deben quedar bien centradas sobre cada plataforma de la celda.

5.2. Cierre la celda con las dos tapas y la campana de material aislante.

5.3. Ingrese al programa **Q Series Explorer**  del escritorio del PC.


Presione el icono Q-10-0371  , que aparece en la ventana.

5.4. Seleccione **Experiment View**  y acceda a la ventana **summary**:

5.4.1. Ajuste el instrumento en **Standard** de la lista desplegable que aparece en la opción **Mode**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom**, con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.

5.4.2. Escriba el nombre de la muestra (Tipo de cemento) en la opción **Sample name**. A continuación, registre el peso de la muestra determinado con la balanza, en **Sample size**.

**5.5.** Ingrese a la siguiente ventana **Procedure** con el fin de establecer e método de temperatura controlada del experimento:

**5.5.1.** Presione el botón **Editor** y a continuación , para buscar el archivo “cemento”. Ábralo y revise que se encuentren los siguientes pasos:

- 1- Equilibrio a 30.00 °C
- 2- Rampa 15.00 °C/min hasta 225.00 °C
- 3- Marque el final del ciclo en 3


Si el archivo no existe, en la opción **Editor**, cree el método, escogiendo cada paso de la página derecha y llevándolo con el click izquierdo oprimido a la página izquierda. Para modificar o escribir los valores numéricos dentro de cada paso, dé click sobre ellos una vez estén en la página izquierda. Una vez creado guarde el archivo con su respectivo nombre. Dé click en **Aplicar**.

**5.6.** Ingrese a la tercera ventana **Notes**.

**5.6.1.** Registre el nombre del operador en la opción **Operator** y en **Pan type**, el tipo de cápsula empleado (aluminio hermético). Escriba las notas respectivas que desee, tales como características cualitativas de la muestra, el nombre del fabricante del cemento, etc.


**5.6.2.** Revise que el gas de purga a emplear (nitrógeno), se encuentre conectado y su flujo dentro de la celda sea de 50.00 ml/min.

**5.7.** Regrese a la ventana **Summary**. Dé click en el botón inferior **Aplicar** si

es necesario, para registrar la información. Guarde el archivo de la práctica presionando el botón **Data File name**  y escriba un nombre adecuado para el mismo.

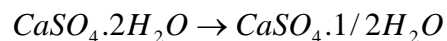
**5.8.** Inicie la práctica, presionando **Start**  en el menú principal del software.

## 6. Análisis de resultados

**6.1.** Una vez finalice el experimento (la celda del DSC Q10 comienza a enfriarse y el registro de temperatura comienza a caer) ingrese al programa **Universal Analysis**, presionando el botón .

**6.2.** Abra el archivo del experimento, el cual contiene el registro gráfico de la práctica.

**Nota 3.** Para que la práctica sea satisfactoria y adecuada, deben existir dos picos separados lo mejor posible (debe retornarse a la línea base una vez finalice el primero), de manera que sea posible integrarlos por separado. El primer pico representa la deshidratación parcial del yeso en hemihidrato de sulfato de calcio:



El segundo representa la deshidratación de hemihidrato a sulfato de calcio ( $CaSO_4$ ). Si los dos picos no son diferenciables, se puede justificar fundamentalmente a problemas en el sellado de la cápsula (debido a que el vapor de agua generado en la primera deshidratación, es quien retarda la segunda, ocurriendo a una temperatura mayor); por tanto el vapor no debe escaparse de la misma.

**6.3.** Si los resultados son satisfactorios, integre los picos por separado. Ingrese en la opción **Analyze a Integrate peak**. y escoja del menú la mejor opción según el cambio de la línea base (Ver capítulo 4.).

**Nota 4.** Los resultados obtenidos son: el calor de deshidratación del yeso en hemihidrato y el calor de deshidratación del hemihidrato en sulfato de calcio en [J/g], la temperatura inicial (onset) y la temperatura máxima de cada pico en [°C].

**Nota 5.** Si existe una diferencia **mínima**, aceptable, entre el punto medio de los picos con la línea base, puede emplearse el siguiente procedimiento:

- ✓ Integre los dos picos como si fueran uno solo seleccionando la opción **Analyze** y en **Integrate peak**, escoja la opción **Perpendicular drop**.
- ✓ En la gráfica aparecerá un marcador rojo. Dé doble click izquierdo sobre el punto que une los dos picos. Presione Enter.
- ✓ El resultado obtenido, será la integración de los dos picos por separado.

**6.4.** Para determinar el contenido de yeso y hemihidratos, ingrese al archivo "Curvas de calibración" de Excel. Con estas dos curvas de calibración (área de pico (J/g) vs. % de yeso y % de hemihidrato respectivamente), se calculan los porcentajes en la muestra de yeso y hemihidrato empleando los calores de reacción obtenidos. (Ingrese el valor de cada calor en J/g en su casilla correspondiente).

## 7. Reporte

El reporte de la práctica debe contener lo siguiente:

- Nombre de la muestra
- Origen (empresa fabricante)
- Descripción del instrumento usado
- Peso de la muestra
- Calor de deshidratación del yeso [J/g]
- Calor de deshidratación del hemihidrato [J/g]
- %Yeso
- %Hemihidrato
- SD y %RSD para cada porcentaje

**Nota 6.** Los porcentajes de cada componente deben ser el promedio de como mínimo tres determinaciones.

## **3.2. DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE MOL DE PUREZA EN COMPUESTOS SÓLIDOS**

### **APLICACIÓN A FERTILIZANTES (UREA)**

**Nota 1.** Para la realización de esta práctica, el DSC Q10 debe estar previamente calibrado a una velocidad de calentamiento de 0.50 °C/min.

#### **1. Objetivo**

Esta técnica determina el calor de fusión de un compuesto sólido impuro térmicamente estable, con el fin de calcular mediante la ecuación de Van't Hoff el porcentaje de impurezas presentes en la muestra, y así su grado de pureza.

Mediante el software de análisis se ejecuta un método iterativo, el cual calcula Temperaturas de fusión para diferentes fracciones de muestra que funden a lo largo de la curva. Así se determina un valor adecuado de la diferencia entre la temperatura de fusión de la muestra y del material puro para determinar dicho porcentaje.

#### **2. Muestreo**

Tome una muestra representativa, extrayendo pequeñas cantidades de diferentes puntos de la misma. Almacene la muestra en el desecador en un crisol limpio y seco.

#### **3. Preparación de la cápsula**

##### **3.1. Lavado**

Lave una cápsula hermética con hexano teniendo cuidado de no doblarla mediante su manipulación.

### **3.2. Secado**

Caliente la cápsula a 430.00 °C durante un minuto. Déjela enfriar y almacénela en un desecador.

### **4. Pesado**

**4.1.** Pese el fondo de la cápsula hermética en una balanza analítica. Registre el resultado.

**4.2.** Tome el fondo de la cápsula con unas pinzas y agregue pequeñas cantidades de la muestra tratada, teniendo en cuenta que debe quedar completamente dispersa sobre el fondo.

**4.3.** Tare la balanza vacía y pese el fondo con la muestra. Pese la muestra (3.00 mg).

### **5. Prensado**

Selle cuidadosamente la cápsula de la muestra con su respectiva tapa, asegurándose de un buen sellado.

### **6. Procedimiento**

**6.1.** Ubique la cápsula de la muestra en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique la cápsula de referencia (sellada previamente vacía) en la plataforma superior. Las cápsulas deben quedar bien centradas sobre cada plataforma de la celda.

**6.2.** Cierre la celda con las dos tapas y la campana de material aislante.

**6.3.** Ingrese al programa **Q Series Explorer**  del escritorio del PC.


Presione el icono Q-10-0371 , que aparece en la ventana.

**6.4.** Seleccione **Experiment View**  y acceda a la ventana **Summary**.

**6.4.1.** Ajuste el instrumento en **Standard** de la lista desplegable que aparece en la opción **Mode**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom**, con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.

**6.4.2.** Escriba el nombre de la muestra (urea) en la opción **Sample name**. A continuación, registre el peso de la muestra determinado con la balanza, en **Sample size**.

**6.5.** Ingrese a la siguiente ventana **Procedure** con el fin de establecer el método de temperatura controlada del experimento:

**6.5.1.** Presione el botón **Editor** y a continuación el botón , para buscar el archivo "pureza". Ábralo y revise que se encuentren los siguientes pasos:


- 1- Equilibrio a una temperatura menor al punto de fusión del material.
- 2- Rampa 0.50 °C/min hasta fusión completa
- 3- Marque el final del ciclo en 3

Si el archivo no existe, en la opción **Editor**, cree el método, escogiendo cada paso de la página derecha y llevándolo con el click izquierdo oprimido a la página izquierda. Para modificar o escribir los valores numéricos dentro de cada paso, dé click sobre ellos una vez estén en la página izquierda. Una vez creado guarde el archivo con su respectivo nombre. Dé click en **Aplicar**.

**6.6.** Ingrese a la tercera ventana **Notes**.

**6.6.1.** Registre el nombre del operador en la opción **Operator** y en **Pan type**, el tipo de cápsula empleado (aluminio hermético). Escriba las notas respectivas que desee, tales como características cualitativas de la muestra, el nombre del fabricante del producto, etc.


**6.6.2.** Revise que el gas de purga a emplear (nitrógeno), se encuentre conectado y su flujo dentro de la celda sea de 50.00 ml/min.

**6.7.** Regrese a la ventana **Summary**. Dé click en el botón inferior **Aplicar** si es necesario, para registrar la información. Guarde el archivo de la práctica presionando el botón **Data File name**  y escriba un nombre adecuado para el mismo.

**6.8.** Inicie la práctica, presionando **Start**  en el menú principal del software.

**6.9.** Una vez se enfríe el equipo, repese la cápsula con la muestra para comprobar que no hubo pérdida de material.

## **7. Análisis de resultados**

**7.1.** Una vez finalice el experimento (la celda del DSC Q10 comienza a enfriarse y el registro de temperatura comienza a caer) ingrese al programa **Universal Analysis**, presionando el botón  en la barra principal del software o en el escritorio del PC.

**7.2.** Abra el archivo del experimento, el cual contiene el registro gráfico de la práctica.

**Nota 2.** Para el caso de otro tipo de muestras, es importante saber que la curva generada se trata de la fusión, y que el compuesto no se descompone en el momento de fundirse, ya que los resultados serían equívocos. Si no se tiene certeza de esto, se debe realizar un procedimiento preliminar, propuesto en la Norma ASTM E928-03, donde el punto de fusión de la muestra no debe cambiar en más de unas décimas de grado cuando se cambia la velocidad de calentamiento.

**7.3.** Ingrese a la opción **Analyze** del menú principal del programa.

**7.3.1.** Escoja la opción **Purity** del menú desplegable y posteriormente **Analyze** de la lista siguiente.

**7.3.2.** Escriba el peso molecular de la muestra en g/mol (60.06 g/mol).

**7.3.3.** Presione el botón inferior **Aceptar**.

**Nota 3.** A continuación aparecerá sobre el registro de la curva de fusión obtenido en el experimento, los puntos tomados por el software para el cálculo de las diferentes temperaturas de fusión de las fracciones ( $T_s$ ) a lo largo de la curva de fusión.

Si se define cada fracción del pico como:

$$f = \frac{T_o - T_m}{T_o - T_s}$$

Donde:

**$T_o$ :** Temperatura de fusión del material puro (K)

**$T_m$ :** Temperatura de fusión del material impuro (K)

**$T_s$ :** Temperatura de fusión de la fracción f (K)

De donde se obtiene la expresión:

$$T_s = T_o - \frac{(T_o - T_m)}{f}$$

En los resultados se muestra esta curva ( $T_s$  vs.  $1/f$ ), la cual se linealiza, considerando un ajuste de la siguiente manera:

$$\frac{1}{f} = \frac{\text{Arealparcial} + x}{\Delta H(\text{fusión}) + x}$$

Donde x es el ajuste para que la línea sea recta.

Una vez realizado este procedimiento, el programa encuentra un valor que representa la pendiente de dicha línea recta: la diferencia ( $T_o - T_m$ ). Utilizando la ecuación de Van't Hoff:

$$T_o - T_m = \frac{RT_o^2 x_2}{\Delta H(\text{fusión})}$$

Donde:

**$\Delta H$  (fusión):** Entalpía molar de fusión (J/mol)

**R:** Constante del gas ideal = 8.314 (J/molK)

**$x_2$ :** fracción mol de la impureza.

Se determina  $x_2$  o fracción de impureza.

El programa da como resultados tabulados:

- El calor de fusión [J/g]
- El porcentaje mol de pureza

La pureza del compuesto es:

$$\% \text{ pureza} = (1 - x_2) * 100$$

**Nota 4.** Realice dos réplicas más para cada muestra.

## **8. Reproducibilidad de los resultados**

Para juzgar la aceptabilidad de los datos, según la Norma ASTM E928-03:

- ✓ Repetibilidad: La desviación estándar de los resultados obtenidos ha sido estimada en 0.075 %mol. Dos resultados deben considerarse sospechosos (95 % de nivel de confianza) si difieren en más de 0.21 % mol.

## **9. Reporte**

El reporte debe contener:

- Identificación completa de la muestra
- Origen (empresa fabricante)
- Descripción del instrumento usado
- Masa de las muestras individuales
- Porcentaje de pureza de las muestras individuales
- Porcentaje de pureza calculado como el promedio aritmético de los valores obtenidos en cada prueba.
- SD y %RSD

### **3.3. TIEMPO DE INDUCCIÓN OXIDATIVA DE POLÍMEROS**

#### **APLICACIÓN A LA INDUSTRIA DE ENVASES**

**Nota 1.** Para la realización de esta práctica, el DSC Q10 debe estar previamente calibrado a una velocidad de calentamiento de 10.00 °C/min.

#### **1. Objetivo**

Esta técnica mide el tiempo durante el cual el antioxidante presente en el material, impide la oxidación mientras se mantiene a una temperatura constante en un medio oxidante (oxígeno).

La temperatura de la prueba debe ser aquella con la cual el material es típicamente procesado o moldeado.

#### **2. Muestreo**

Cortar una muestra rectangular del material mediante bisturí, en lo posible que la muestra abarque la mayor parte del fondo de una cápsula no hermética.

#### **3. Pesado**

**3.1.** Pese un fondo de cápsulas para sólidos en una balanza analítica. Registre el resultado.

**3.2.** Tare la balanza con el fondo encima de su plataforma. Tome unas pinzas delgadas y coloque la muestra en el fondo. Pese la muestra (10.00 mg).

## 4. Procedimiento

4.1. Ubique la cápsula abierta (sin tapa), en la plataforma inferior de la celda del DSC Q10. Igualmente ubique un fondo de cápsula no hermética como referencia en la plataforma superior. Los fondos deben quedar bien centrados sobre cada plataforma de la celda.

4.2. Cierre la celda con las dos tapas y la campana de material aislante.

4.3. Ingrese al programa **Q Series Explorer**  del escritorio del PC.


Presione el icono Q-10-0371 , que aparece en la ventana.

4.4. Seleccione **Experiment View**  y acceda a la ventana **Summary**.

4.4.1. Ajuste el instrumento en **Standard** de la lista desplegable que aparece en la opción **Mode**. Seleccione en **Test**, la opción **Custom**, con el fin de poder programar o elegir más adelante un método especial para esta técnica.

4.4.2. Escriba el nombre de la muestra en la opción **Sample name**. A continuación, registre el peso de la muestra determinado con la balanza, en **Sample size**.

4.5. Ingrese a la siguiente ventana **Procedure** con el fin de establecer el método de temperatura controlada del experimento:

**4.5.1.** Presione el botón **Editor** y a continuación el botón , para buscar el archivo "OIT". Ábralo y revise que se encuentren los siguientes pasos:

- 1- Data storage off
- 2- Equilibrio a 30.00 °C
- 3- Rampa 10.00 °C/min hasta la temperatura de interés.
- 4- Isotherma por 5.00 min
- 5- Data storage On
- 6- Seleccionar gas 2
- 7- Isotherma por 25.00 min. o hasta que se observe el pico exotérmico (cambio en la pendiente de la curva).

Si el archivo no existe, en la opción **Editor**, cree el método, escogiendo cada paso de la página derecha y llevándolo con el click izquierdo oprimido a la página izquierda. Para modificar o escribir los valores numéricos dentro de cada paso, dé click sobre ellos una vez estén en la página izquierda. Una vez creado guarde el archivo con su respectivo nombre. Dé click en **Aplicar**.

**4.6.** Ingrese a la tercera ventana **Notes**.


**4.6.1.** Registre el nombre del operador en la opción **Operator** y en **Pan type**, el tipo de cápsula empleado (aluminio). Escriba las notas respectivas que desee, tales como características cualitativas de la muestra, el nombre del fabricante del producto, etc.

**4.6.2.** Revise que el gas de purga a emplear (nitrógeno), se encuentre conectado y su flujo dentro de la celda sea de 50.00 ml/min.

**4.7.** Regrese a la ventana **Summary**. Dé click en el botón inferior **Aplicar** si es necesario, para registrar la información. Guarde el archivo de la

práctica presionando el botón **Data File name**  y escriba un nombre adecuado.

**4.8.** Revise que se encuentre conectado el gas oxidante (oxígeno) en la segunda entrada de gas al equipo.


**4.9.** Inicie la práctica, presionando el botón **Start**  en el menú principal del software.

**4.10.** Una vez el equipo haya alcanzado los primeros minutos (2 a 3) de la isoterma a la temperatura de la prueba, abra la válvula del cilindro de oxígeno, para que el equipo más adelante realice el cambio de gas transcurridos los 5 minutos de flujo de nitrógeno Isotérmicamente.

**4.11.** Anote el tiempo total (**Method time**) desde el inicio del experimento, en que se cambia de N<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> (después de 5.00 minutos de equilibrio a la temperatura de interés).

## **5. Análisis de resultados**

**Nota 2.** Si la temperatura de la determinación del OIT, pasados los 5 minutos de la isoterma es 0.70 °C mayor, según el registro de temperatura del equipo, realice de nuevo la prueba, cambiando el final de la rampa del programa (en **4.5.1**) en T - 0.70 °C para corregir el sobrepaso del instrumento. Proceda de la misma manera para cualquier otro sobrepaso.

**5.1.** Una vez finalice el experimento a la temperatura de operación deseada, ingrese al programa **Universal Analysis**, presionando el botón  en la barra principal del software o en el escritorio del PC.

**5.2.** Abra el archivo del experimento, el cual contiene el registro gráfico de la práctica.

**5.3.** Para realizar la determinación del tiempo de inducción oxidativa del material, se deben definir los siguientes parámetros:

- **Signal Threshold:** Es el punto en el cual se inicia el desvío de la línea base, en (W/g) como un valor positivo.
- **Oxidation Gas Start:** Es el tiempo en el cual se cambió el flujo de  $N_2$  a  $O_2$  del tiempo total del procedimiento (tiempo registrado en el paso **4.12**).

**5.3.1.** Para conocer el valor del flujo de calor en el cual se inicia el cambio en la línea base (signal threshold), seleccione en **Analyze**, la opción **Curve value at X**, dé doble click izquierdo sobre el inicio de la oxidación o cambio en la línea base en la gráfica y presione la tecla **Enter**. En la ventana que aparece **Label Point**, elija la opción **Signal: Heat flow (W/g)** y dé click en **OK**.

**5.4.** Ingrese a la opción **Analyze** del menú principal del programa.

**5.4.1.** Escoja la opción **Oxidation Time** del menú desplegable. Escriba en la ventana los parámetros del paso **5.3**. (Signal threshold en W/g y Oxidation Gas Start en minutos). Dé click en **OK**.

**5.4.2.** A continuación aparecerán dos marcadores rojos. Dé doble click sobre el punto inicial de la desviación de la línea base, y después doble click sobre el punto en el cual se inicia la pendiente positiva de la curva generada. Presione la tecla **Enter**.

**Nota 3.** El resultado es el OIT o tiempo de inducción oxidativa en minutos. Este parámetro es muy importante para el control de calidad de envases, ya que permite establecer el tiempo en el cual se puede trabajar el material a la temperatura de operación, sin alterar sus propiedades antioxidantes como parte del producto final. Esto permite establecer una mayor durabilidad del material en uso.

**Nota 4.** Realice dos réplicas más para cada muestra.

## **6. Reporte**

El reporte debe contener:

- Identificación completa de la muestra.
- Origen (empresa fabricante)
- Descripción del instrumento usado
- Temperatura de la prueba
- Tiempos de Inducción oxidativa individuales
- OIT como media aritmética de las tres determinaciones
- SD y %RSD para cada OIT

## 4. MANEJO BÁSICO DEL PROGRAMA “TA UNIVERSAL ANALYSIS”

El programa TA Universal Análisis, brinda un medio interactivo para analizar todos los archivos o curvas obtenidas en el DSC.

### 4.1. INTEGRACIÓN DE PICOS

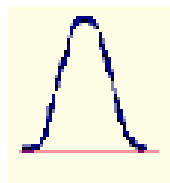
El programa emplea el tamaño de muestra, para normalizar el área bajo el pico y obtener el calor experimental en Joules por gramo [J/g]. Si el tamaño de muestra es cero (0), el calor se expresa en Joules [J].

#### TIPOS DE LÍNEA BASE PARA LA INTEGRACIÓN

Para realizar la integración, debe conocerse el tipo de línea base a emplear:

##### ❖ Línea Base Lineal

Una línea base lineal se define como una línea recta dibujada entre el inicio de la transición seleccionado y el límite o fin de la transición.



Pasos para el análisis:

1. Seleccione del menú **Analyze** y del menú **Integrate Peak** la opción **Linear**. Dos marcadores rojos aparecerán en la gráfica.

2. Doble click en la intersección de la curva, donde se desea el inicio de la línea base. Esto posicionará el primer marcador.
3. Doble click en la intersección de la curva, donde se desea el fin de la línea base. Esto posicionará el segundo marcador.
4. Presione la tecla **Enter** para obtener el resultado.

Además del calor expresado en [J/g], se mostrará la temperatura máxima y la temperatura inicial (onset point).

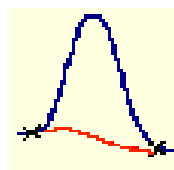
Con el botón  puede reemplazarse el paso 1 y continuar.

#### ❖ Líneas Base Sigmoidales

Una línea base sigmoideal es una línea en forma de “s”, que cambia de nivel y/o pendiente antes o después de un pico. Se usa para compensar el cambio en la línea principal que ocurre durante la transición.

#### ✓ Líneas base horizontales sigmoidales

Se establecen mediante dos líneas horizontales dibujadas entre los límites seleccionados, y posteriormente se unen mediante la graficación de una curva sigmoideal con su punto medio a mitad de la transición entre las horizontales.



Pasos para el análisis:

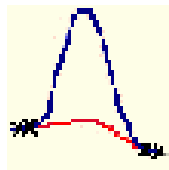
1. Seleccione del menú **Analyze** y del menú **Integrate Peak** la opción **Sig Horizontal**. Dos marcadores rojos aparecerán en la gráfica.
2. Doble click en la intersección de la curva, donde se desea el inicio de la línea base. Esto posicionará el primer marcador.
3. Doble click en la intersección de la curva, donde se desea el fin de la línea base. Esto posicionará el segundo marcador.
4. Presione la tecla **Enter** para obtener el resultado.

Además del calor expresado en [J/g], se mostrará la temperatura máxima y la temperatura inicial (onset point).

Con el botón  puede reemplazarse el paso 1 y continuar.

#### ✓ Líneas base tangentes sigmoidales

Consisten en dos líneas tangentes, ajustadas dentro de los límites seleccionados en cada lado de la transición. Una curva sigmoideal junta estas dos líneas.



Pasos para el análisis:

1. Seleccione del menú **Analyze** y del menú **Integrate Peak** la opción **Sig Tangent**. Cuatro marcadores rojos aparecerán en la gráfica.

2. Click derecho sobre la gráfica para mostrar el menú **Analyze**. Seleccione la opción **Point 1** para activar el primer marcador.
3. Doble click para ubicar el primer marcador sobre la curva, donde se desea que inicie la primera línea tangente.
4. Click derecho sobre la gráfica para mostrar el menú **Analyze**. Seleccione la opción **Point 2** para activar el segundo marcador.
5. Doble click para ubicar el segundo marcador sobre la curva, donde se desea que termine la primera línea tangente.
6. Click derecho sobre la gráfica para mostrar el menú **Analyze**. Seleccione la opción **Point 3** para activar el tercer marcador.
7. Doble click para ubicar el tercer marcador sobre la curva, donde se desea que inicie la segunda línea tangente.
8. Click derecho sobre la gráfica para mostrar el menú **Analyze**. Seleccione la opción **Point 4** para activar el cuarto marcador.
9. Doble click para ubicar el cuarto marcador sobre la curva, donde se desea que finalice la segunda línea tangente.
10. Presione la tecla **Enter** para obtener el resultado.

Además del calor expresado en [J/g], se mostrará la temperatura máxima y la temperatura inicial (onset point).

#### ❖ Línea base extrapolada

Se deben seleccionar cuatro puntos. A través de los dos pares de puntos, se dibujan dos líneas tangentes, de manera que la línea base extrapolada (línea recta), intercepte en un punto del primer intervalo seleccionado. El programa determina automáticamente si los primeros dos puntos o los dos últimos especifican la línea tangente.

Los pasos a seguir son similares a los pasos para la determinación del área mediante líneas base tangentes sigmoidales.