

ESTRUCTURA GENERAL DE UN SOFTWARE PARA CAPTURA Y PROCESAMIENTO DE DATOS. APLICACIONES A POTENCIOMETRÍA Y MICROCALORIMETRÍA DE ALTA PRECISIÓN

Daniel A. Barragán R., Liliana Giraldo G., Jesús A. Agreda B., Juan Carlos Moreno P.

Recibido: Diciembre 12/97 - Aceptado: Abril 1/98

Keywords: calorimetric software, oscillating chemical reactions, Belousov-Zhabotinsky reaction, immersion carbon, protonation enthalpy.

RESUMEN

Se describe la estructura general de un programa desarrollado para la captura y procesamiento de datos calorimétricos y potenciométricos. Se destaca su utilidad a través del estudio de diferentes sistemas químicos como: evaluación de la entalpía de protonación del THAM-HCl, seguimiento cuantitativo de la concentración del ion bromuro y del par redox Ce(III)/Ce(IV) durante el transcurso de la reacción química oscilante de Belousov-Zhabotinsky, y cuantificación de la entalpía de reacción con piridina de los sitios ácidos superficiales en una muestra de carbón estándar.

ABSTRACT

It is described the general structure of a program of compute developed for the apprehension and processing calorimetric and potentiometric data. It is emphasized its utility by of different systems: evaluation of protonation en-

thalpy for the system THAM-HCl, quantitative follow-up of the concentration of the ion bromide and of the par redox during the course of the oscillatory chemical reaction of Belousov-Zhabotinsky and cuantification of the enthalpy reaction with piridine of the sites acids in a sample of standard coal.

INTRODUCCIÓN

El computador se ha convertido en un elemento importante en la mayoría de instrumentos que se usan en química, dado que permite el registro, almacenamiento y procesamiento de los datos. Desde luego, la señal de salida del equipo debe ser acondicionada para lograr la adecuada comunicación con el computador y; una vez que esta se logre, se hace necesario el uso de un software apropiado para conseguir un eficiente manejo de los datos que entrega el instrumento.

En las instalaciones calorimétricas modernas se emplea ampliamente este tipo de software ya que para llegar a la obtención de un resultado calorimétrico final, tal como la capacidad calorífica de un material dado o la entalpía de determinada reacción, generalmente se hace necesario construir un termograma con un buen número de datos de temperatura en función del tiempo (1).

Las diferencias de temperatura se miden con termistores, termocuplas o termopilas, dispositivos electrónicos que permiten elaborar termómetros de alta sensibilidad y que son fáciles de adaptar

Laboratorio de Termodinámica y Calorimetría. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Apartado Aéreo 14490. Santafé de Bogotá. Colombia.

a las celdas calorimétricas (2); dichos cambios de temperatura estarán entonces asociados a cambios en la resistencia o potencial eléctrico del dispositivo que se utiliza.

Algunos de los calorímetros construidos en nuestro laboratorio tienen como termómetro uno o varios de estos termoelementos (3-7) y entregan como señal de salida del equipo un valor de resistencia o potencial que se mide en función del tiempo. La labor de registro de tales lecturas, que consume buena parte del tiempo del experimentador puede ser reemplazada muy adecuadamente por un microcomputador, una interface apropiada y un software que realice la comunicación entre el calorímetro y el microcomputador (8).

El uso de este tipo de software permite el registro de un mayor número de datos, lo que conlleva a una mejor observación del proceso que se estudia. En este artículo se describe el software desarrollado en nuestro laboratorio (8) para la operación de los microcalorímetros de conducción de calor (9,10) y que se ha utilizado exitosamente con CSTRS (continuous stirred tank reactor) para la observación térmica y potenciométrica de reacciones químicas oscilantes, ya que establece una interface amigable para interactuar con el usuario, lo que implica una facilidad de operación cuando se especifican los requisitos mínimos de trabajo. Además asegura al investigador no sólo la captura, sino el almacenamiento y posterior procesamiento de los datos.

PARTE EXPERIMENTAL

Estructuración del programa.

El programa se diseñó para ser ejecutado en microcomputadores compatibles IBM, y con requerimientos de mínima configuración, ya que opera eficientemente con procesadores de la generación 8086/8088, 560 Kb de RAM, 8 MHz de velocidad y sistema operativo DOS 3.01.

Este tipo de configuraciones se consideran obsoletas para la mayoría de las aplicaciones actuales, pero se convierte en una excelente herramienta, de muy bajo costo, para ser utilizadas en la adquisición de datos.

El código del programa se implementó en Turbo Pascal 7.0 y el archivo ejecutable (CETAC3.EXE) es de unos pocos kilobytes. Los datos capturados se almacenan en archivos de formato ASCII; las dimensiones de este archivo dependen del tiempo de registro, del intervalo y de la velocidad de adquisición de datos y del número de sensores utilizados durante la aplicación.

El algoritmo que describe la captura de datos, se implementó con base a la siguiente secuencia de instrucciones, explicadas en lenguaje de comandos guardados:

- * inicializar puerto de comunicación
Puerto [] ← 0
- * solicitar especificaciones al usuario
Tiempo de Registro (treg)
Dimensiones de la escala (MINy, MAXy)
Intervalo y velocidad de captura (Intervalo, Velocidad)
- * establecer comunicación
Lectura ← Puerto[]
Reloj Interno ← 0
- * control del ciclo de captura de datos bajo el invariante de tiempo
DO Reloj Interno ≤ treg
Lectura ← Puerto[]
Graficar (Lectura, Reloj Interno)
Verificar (Velocidad, Intervalo)
Almacenar (Lectura, Reloj Interno))
OD.

Una vez implementado y verificada la subrutina de captura y registro de datos, fue necesario diseñar una subrutina mucho más compleja, que permita hacer el procesamiento de los datos. En el mercado se dispone de un gran número de paquetes informáticos que manipulan datos de cientos de maneras, pero como generalmente los requerimientos de cada

laboratorio son específicos, más aún cuando se trabaja con técnicas calorimétricas, nosotros tuvimos que desarrollar un programa que permitiera hacer el procesamiento específico de los datos.

La subrutina del programa que realiza el procesamiento de los datos cubre bastantes puntos: transferencia de los datos desde el archivo ASCII a un archivo con formato específico, para facilitar la búsqueda secuencial de información; filtro digital para eliminar datos y procesar intervalos específicos; transformación de los ejes X y Y con un amplio número de funciones; construcción de series de tiempo y plano de fases. En la subrutina de procesamiento se destaca un algoritmo eficiente implementado para evaluar áreas bajo la curva, ya que los termogramas característicos de la calorimetría de conducción de calor tiene forma de pico. Nosotros partimos de un método de Integración Numérica Compuesta de Simpson (11), que es el más apropiado para intervalos grandes de integración, se hicieron todas las modificaciones necesarias para poder procesar datos X-Y y lo más importante, para poder evaluar con respecto a una línea base definida por la técnica y el equipo calorimétrico de trabajo. La subrutina integra entre un par de puntos, ya sea que se los suministre el usuario o que los calcule estadísticamente del análisis de los períodos anterior y posterior del pico.

Este algoritmo se implementó con base en la siguiente secuencia de instrucciones, presentadas en lenguaje de comandos guardados:

- * ubicar los extremos de integración:
tizq, tder
Usuario o Análisis Estadístico (Datos X-Y)
 $f(tizq) \leftarrow \text{DatoY}(tizq)$
 $f(tder) \leftarrow \text{DatoY}(tder)$
- * verificar que todos los puntos se encuentren igualmente espaciados (requerimiento de la integración numérica)
Calcular y Verificar (Δt)

- * inicializar variables para evaluar área
 $C \leftarrow 0$
 $D \leftarrow 0$
 $i \leftarrow 0$
- * ciclo para integrar bajo el invariante de extremos
 $t=tizq$. Aquí está la clave de la integración que realiza este programa, ya que el $f(t)$ se corrige de acuerdo a la línea base experimental.
DO $t \leq tder$
 $C \leftarrow C + f(t)$; para los i impares
 $D \leftarrow D + f(t)$; para los i pares
 Incrementar t
 Incrementar i
OD
- * cálculo del área
 $AREA = (\Delta t/3) * (f(tizq) + 4C + 2D + f(tder))$

Disposición del sistema de captura.

La figura 1 ilustra la forma en que están dispuestos cada uno de los componentes del sistema de captura de datos. La señal de salida del calorímetro o de los electrodos, se lee con un multímetro digital de precisión Hewlett-Packard 3478A con sensibilidad de $0.1 \mu V$; éste se conecta a una interface NI-488.2 de propósito general que se instala en un puerto paralelo de un microcomputador compatible IBM y sirve de puente de comunicación entre éste y el multímetro.

Al iniciar la captura, el sensor debe estar conectado al multímetro y éste a su vez a la tarjeta en el computador. El proceso de captura se realiza a una velocidad de 8 datos por segundo, la máxima permitida por el multímetro; el usuario decide si trabaja a esta velocidad o a una menor dependiendo de la respuesta del sensor, de la rapidez de cambio del proceso que se estudia y de la conveniencia del usuario. Un registro continuo de 1 hora a una velocidad de 8 datos por segundo genera un archivo, en formato ASCII, de 432000 bytes, mientras que si la captura se realiza cada 10 segundos y a una velocidad de 1 dato por segundo, el espacio ocupado por el archivo será de 5400 bytes; para la gran mayoría de

los procesos estudiados en calorimetría el resultado final del termograma que se observa, no se ve afectado si se hace un registro masivo o moderado de datos.

Otros sistemas de captura, también utilizados en este laboratorio, no hacen uso del multímetro sino de una sola tarjeta interface que permite leer directamente del sensor, solo registra diferencias de potencial, pero permite múltiples comunicaciones simultáneas de entrada y/o salida; el criterio importante para su escogencia es la resolución en bits que esta permite, ya que de ello depende la sensibilidad en la lectura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aplicación del software de captura y procesamiento de datos a la observación de procesos químicos.

A continuación se muestran algunos de los registros obtenidos mediante el software de captura y procesamiento de

datos; las tres primeras gráficas corresponden a termogramas de estudios calorimétricos obtenidos en microcalorímetros de conducción de calor tipo "batch" y de flujo y la última a la observación potenciométrica de la reacción de Belousov-Zhabotinskii, reacción BZ.

a. Determinación de la entalpía de protonación de THAM-HCl

Las gráficas 1 y 2 corresponden a termogramas para la determinación de la entalpía de protonación de (tri hidroximetil amino metano) THAM con HCl; la diferencia en las dos gráficas está determinada por la manera en que se lleva a cabo el proceso. En el caso de la gráfica 1, que representa un termograma típico, este se obtiene en un microcalorímetro de conducción de calor tipo batch y se observa como la reacción, relativamente rápida, se desarrolla cuando los dos reactivos se ponen en contacto, lo que corresponde a la aparición del primer pico. El segundo pico, se debe a la calibración

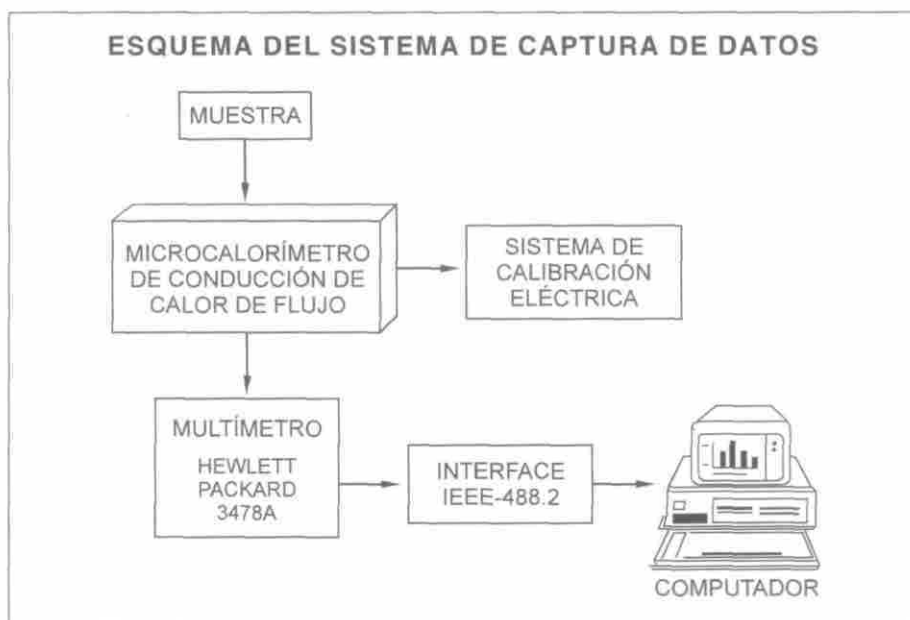
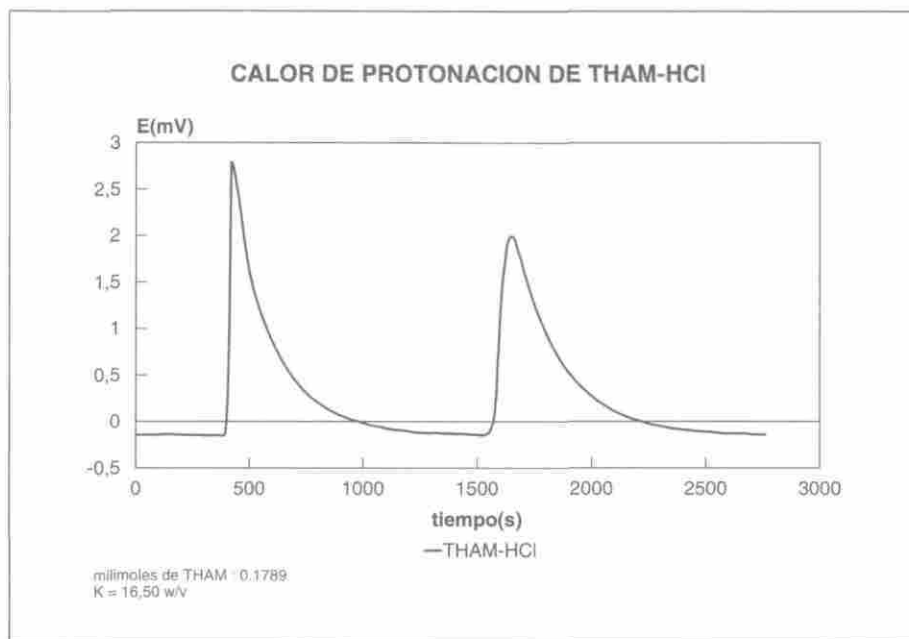
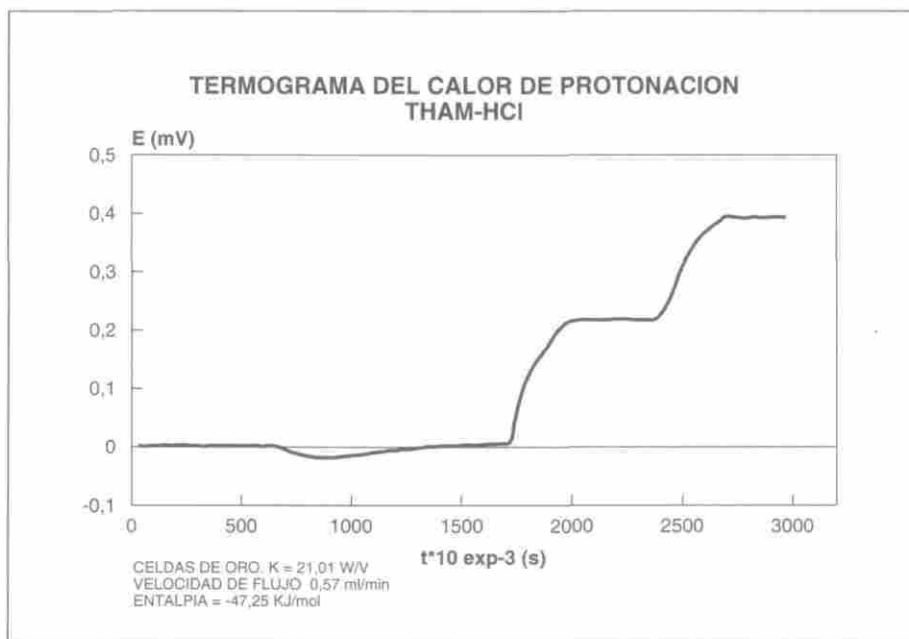


Figura 1. Esquema del sistema de captura de datos.



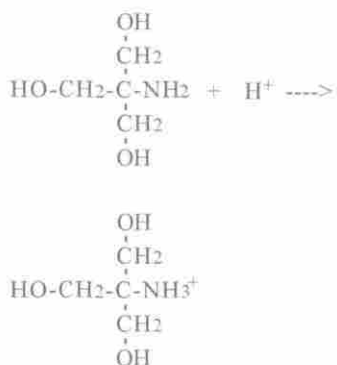
Gráfica 1. Calor de protonación de THAM-HCl.



Gráfica 2. Termograma del calor de protonación de THAM-HCl.

eléctrica. La gráfica 2, muestra un termograma obtenido en un microcalorímetro de conducción de calor de flujo, aquí la reacción se sucede continuamente y genera un estado estacionario, que se mantiene siempre y cuando la reacción se produzca; el primer salto de potencial se debe a la reacción química y el segundo a la calibración eléctrica.

La reacción de protonación de esta amina es:



El THAM, se usa como estándar calorimétrico ya que la reacción es rápida, definida y presenta un valor alto en su entalpía de reacción (12). Los reactivos utilizados para preparar las soluciones usadas en las determinaciones fueron marca Merck, grado analítico, y el agua destilada y desmineralizada, puesta previamente a ebullición para eliminar el CO_2 . Las soluciones empleadas con el microcalorímetro de conducción de calor tipo batch, fueron THAM 0,0830 M y HCl 0,1046 M y con el microcalorímetro de flujo fueron THAM 10 mg/mL y HCl 0,01 M.

La tabla 1 muestra algunos de los resultados obtenidos en el microcalorímetro tipo batch, en ella aparecen la cantidad de THAM en milimoles, el calor desarrollado en la experiencia, Q_r , en Julios y la entalpía de protonación, ΔH , en KJ/mol.

La tabla 2 presenta los resultados, para la misma reacción determinadas en el microcalorímetro de flujo. Con el propó-

Tabla 1. Entalpía de protonación THAM-HCl. Microcalorímetro de conducción de calor tipo BATCH (T 25 °C)

milimoles de THAM	Q_r (Julios)	ΔH (KJ/mol)
0,1699	-8,393	-47,45
0,1789	-8,489	-47,40
0,1978	-9,761	-47,36
0,2090	-10,32	-47,40
0,2133	-10,53	-47,40

Tabla 2. Entalpía de protonación THAM-HCl. Microcalorímetro de conducción de calor de flujo (T 25 °C)

v (ml/min)	Q_r (mJ)	ΔH (KJ/mol)
0,57	-4,54	-47,25
0,71	-5,68	-47,25
0,91	-7,28	-47,26
1,51	-12,1	-47,25
2,13	-17,1	-47,21

sito de observar la influencia de la velocidad de flujo de los reactivos en el resultado, la reacción se lleva a cabo a diferentes velocidades de flujo, desde 0,57 mL/min hasta 2,13 mL/min. En la tabla se indican la velocidad de flujo, v , en mL/min, el calor desarrollado en la experiencia, Q_r , en mJ y la entalpía de protonación, ΔH , en KJ/mol.

Los valores de la entalpía de protonación encontrados con los equipos desarrollados en nuestro laboratorio están en buen acuerdo con resultados de otros autores (13,14).

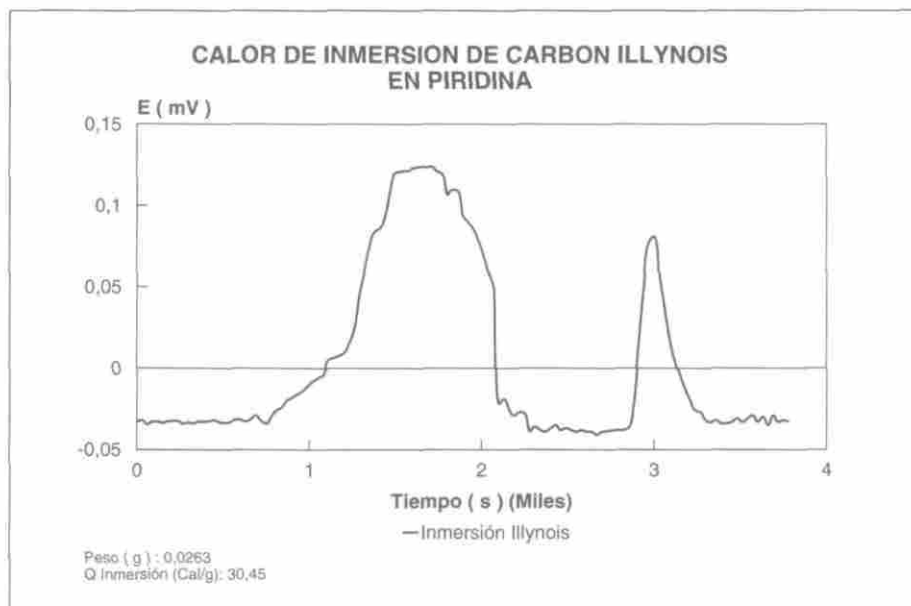
Además, el programa entrega el valor de la constante K del equipo, para cada experiencia determinada por el método de trabajo eléctrico o de estado estacionario (7). El método del trabajo eléctrico requiere la evaluación del área bajo la curva que genera la producción de calor en un determinado proceso, se destaca la utilidad del software de captura y procesamiento de datos, ya que la magnitud de las áreas calculadas con éste son de

un 20 a 25% más grandes, respecto a los valores conseguidos cuando las áreas se evalúan por un método de conteo directo sobre la gráfica.

b. Determinación del calor de inmersión del carbón Illynois en piridina.

El poder de adsorción de los carbones activados está dado por dos fenómenos de origen diferente: uno por las características texturales y energéticas del material, y el otro por las funciones químicas específicas de la superficie del mismo. La técnica calorimétrica proporciona el calor generado cuando el carbón, con cierto tipos de grupos funcionales de superficie, se pone en contacto con una sustancia capaz de reaccionar con ellos. Por esta razón se realizaron medidas de un carbón estándar (Carbón Illynois #6 de Argonne National Laboratories (15)) en piridina.

La gráfica 3 muestra un termograma registrado con el software de captura y procesamiento de datos, con el microca-



Gráfica 3. Calor de inmersión de carbón Illynois en piridina.

lorímetro tipo batch. El primer pico corresponde al calor desarrollado por la interacción entre el carbón y la piridina, el segundo pico muestra la calibración eléctrica. La tabla 3 muestra los resultados obtenidos en esta determinación, en ella se indican el peso del carbón en gramos, el calor de inmersión, Q en julios, de la experiencia y la entalpía de inmersión, ΔH_{imm} en J/g. El valor promedio obtenido es de $127,3 \pm 0,8$ J/g, el cual presenta una buena concordancia con el valor de $127,6 \pm 3,3$ J/g publicado en la literatura (15).

c. Estudio potenciométrico de la reacción de Belousov-Zhabotinsky.

El programa también fue usado en el estudio de reacciones químicas oscilantes. En estas reacciones no se observa un aumento o disminución monotónica en la concentración de las especies intermediarias; por el contrario dichas concentraciones pueden oscilar entre valores altos y bajos, por esto su nombre de reacciones químicas oscilantes. La gráfica 4 ilustra este comportamiento en las concentraciones del ion bromuro y del par redox Ce(IV)/Ce(III), en el estudio de la reacción de Belousov-Zhabotinsky (reacción BZ) en sistema abierto bajo las siguientes concentraciones iniciales: Bromato de potasio 0.0233 M, ácido malónico 0.136 M, nitrato de cerio (III) 0.00048M, flujo total 3.0 mL/min, volumen del reactor 78.6 cm³.

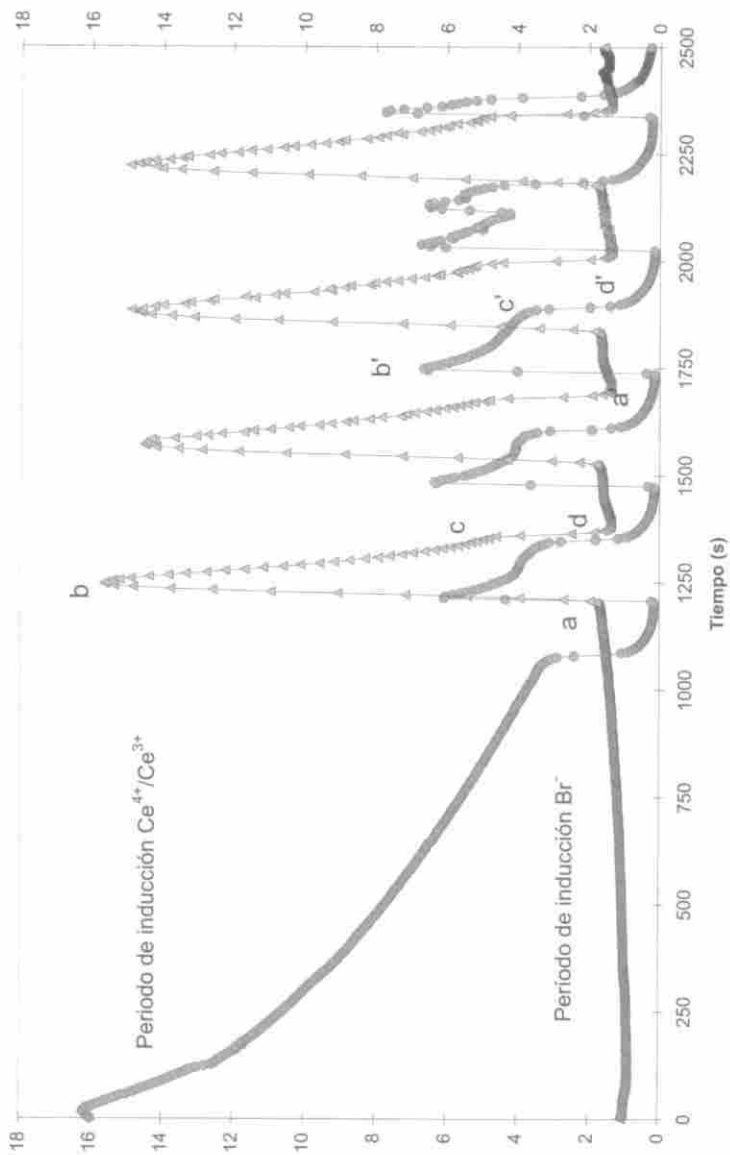
La reacción BZ es la reacción química oscilante más estudiada desde los años

70 hasta la fecha. En nuestros experimentos los reactivos iniciales, el bromato, ácido malónico, cerio (IV) y ácido sulfúrico, se mezclan en una celda termostataada. Inicialmente, el potencial redox es alto debido a la concentración alta de Cerio (IV), y la concentración del intermediario ion bromuro es baja (períodos de inducción en la figura), debido a que inicialmente este se encuentra únicamente como impureza del bromato. Una vez iniciada la reacción, la lenta oxidación de las especies orgánicas bromadas se constituye en una segunda fuente de bromuros. La reacción transcurre de manera monotónica, hasta alcanzar una concentración crítica alta de especies orgánicas bromadas, capaz de generar una concentración suficiente de ion bromuro que permita activar el comportamiento oscilatorio de la reacción (intervalo ab). Paralelamente, el ion cerio (IV) se reduce a ion cerio (III), debido a las reacciones anteriores. Luego y nuevamente en el punto crítico, se reducen grandes cantidades de cerio (IV), al punto de bajar el potencial redox a su mínimo valor (punto a'). Las oscilaciones se producen por el aumento de la concentración del ion bromuro debido a la oxidación de las especies orgánicas bromadas (intervalo ab), y la consecuente disminución en la concentración del ion cerio (IV) (intervalo b'd'), cerrándose el ciclo con una brusca caída en la concentración de bromuro (intervalo bd), debida a la bromación de las especies orgánicas, mientras que el cerio (III) se reduce a cerio (IV) por un intermediario generado durante el proceso de bromación.

Tabla 3. Calor de inmersión del carbón Illynois en piridina (T 25 °C).

Peso (g)	Q_{imm} (J)	ΔH_{imm} (J/g)
0,0370	-4,694	-126,9
0,0211	-2,690	-127,5
0,0263	-3,351	-127,4

Gráfica 4
 Seguimiento potenciométrico de la reacción oscilante de Belousov-Zhabotinsky
 Electrodo ión selectivo a bromuros y redox



Con la ayuda de este programa se pudo realizar el registro masivo de los datos generados por los electrodos ion selectivo y redox. Gracias a esto, se realizaron determinaciones cuantitativas de los puntos c y c' , que corresponden a un brusco y rápido cambio en los procesos cinéticos que controlan la reacción (16,17).

CONCLUSIONES

A partir de las especificaciones de sensibilidad, velocidad y características de respuesta de los electrodos ion selectivo, redox y de los calorímetros se ha desarrollado un software que permite la captura, almacenamiento y procesamiento de los datos calorimétricos y potenciométricos. La disponibilidad de este software tiene como ventajas el ahorro en el tiempo del experimentador y el permitir una mejor observación de los procesos, dado que es posible obtener datos en intervalos pequeños de tiempo.

Nota.

Para obtener mayor información del programa dirigirse al profesor Daniel Barragán, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. e-mail: dbarrag@ciencias.ciencias.unal.edu.co.

BIBLIOGRAFÍA

- Hemminger, W. and Holne, G. *Calorimetry fundamentals and practice*. Capítulo 3. Ed. Verlag Chemie. Florida. 1984.
- Wadso, I. *Solution Calorimetry*. Capítulo 12. Marsh K.N. and O'Hare P.A.G. (Editors). IUPAC. Commission on Thermodynamics. Blackwell Scientific Publications. Oxford. 1994.
- Gómez, A.; de Milleri, P. y Ewert, C. Diseño, construcción y calibración de un calorímetro de solución de precisión media. *Rev. Col. Quim.* 1986, 15, 9.
- Pardo, G.H. *Diseño construcción y calibración de un calorímetro de solución de precisión*. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá. 1987.
- Giraldo, L.; Moreno, J.C. y Gómez, A. Construcción de un calorímetro isoperibólico de inmersión de precisión. *Rev. Col. Quim.* 1994, 23(1), 1.
- Ruiz, C.A.; Giraldo, L. y Gómez, A. Construcción de celdas calorimétricas metálicas con escudos adiabáticos. *Rev. Col. Quim.* 1994, 23(1), 15.
- Moreno, J.C.; Giraldo, L. and Gómez, A. A batch type heat conduction microcalorimeter for immersion heat determinations: design and calibration. *Thermochim. Acta.* 1996, 290, 1.
- Barragán, D.A. *Estudio Teorico-Experimental en Sistema Abierto de una Reacción Química Oscilante tipo Belousov-Zhabotinky: Modelamiento por Procesos Estocásticos y Monitoreo en un Sistema CSTR*. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá. 1995.
- Moreno, J.C. *Microcalorímetro de conducción de calor: diseño, construcción y aplicación al estudio de sólidos porosos*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá. 1997.
- Giraldo, L. *Construcción de un microcalorímetro de conducción de calor de flujo y su aplicación en la determinación de entalpías de transferencia de solutos*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Bogotá. 1997.
- Burden, R. and Douglas Fairies, J. *Análisis Numérico*. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 1985.

12. Gunn, S.R. Comparison standards for solution calorimetry. *J. Phys. Chem.* **1963**, 69, 2902-2913.
13. Grenthe, I.; Heikki, O.; Ginstrup, O. A calorimetry determination of the enthalpy of ionization of water and enthalpy of protonation of Tham. *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 1067-1080 .
14. Monk, P. and Wadso, I. A flow micro reaction calorimeter. *Acta Chem.Scand.*, **1963**, 22, 1842.
15. Vorres, K.S. *Argonne Premium Coal Samples.* **1993**, 46.
16. Field, R.J. and Burger, M. (Eds). *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems.* John Wiley. New York. **1985**.
17. Field, R.J.; Koros, E. and Noyes, R.M. Oscillations in Chemical Systems II. Through Analysis of Temporal Oscillations in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94,8649-8665.