Diseño y operación de un calorímetro semi-micro: Aplicaciones en docencia, investigación y vinculación con productores de biocombustibles y alimentos

Design and operation of a semi-micro calorimeter: Applications in teaching, research, and linkage with biofuel and food productors

Juan Mentado [1,*], **Javier Salinas** [2]

[1] Instituto de Industrias, Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel. Email: juan_mentado@aulavirtual.umar.mx

[2] Instituto de Ecología, Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel. Email: jsl@aulavirtual.umar.mx

[*] Autor de correspondencia: juan_mentado@aulavirtual.umar.mx; Tel.: 9585843049, ext. 115.

Fecha de Recepción: 20 de marzo del 2025
Fecha de Revisión: 31 de marzo del 2025
Fecha de Publicación:

ISSN: *En trámite*.

Citación: Juan Mentado, Javier Salinas. Diseño y operación de un calorímetro semi-micro: Aplicaciones en docencia, investigación y vinculación con productores de biocombustibles y alimentos. Revista en Ciencia y Tecnología del Valle de Tehuacán, 2025, 1, 1-8.

Copyright: © 2025 por los autores. Enviado para posible publicación en acceso abierto bajo los términos y condiciones de la Ley de Creatividad.

Resumen

La calorimetría de combustión es una técnica analítica crucial utilizada para determinar la cantidad de energía liberada durante la combustión de una sustancia. Esta técnica es fundamental en diversas áreas de la ciencia, como la Química, Bioquímica, Alimentos, Ciencia de Materiales y áreas afines, ya que permite evaluar la eficiencia energética de combustibles, el contenido calórico de alimentos y bebidas, así como comprender los procesos termodinámicos involucrados en la liberación de energía. En este trabajo, se presenta el diseño y operación de un calorímetro de combustión semi-micro, que, a diferencia de un calorímetro convencional, se reduce el uso de la cantidad de muestra de 1 g a ≈30 mg, así como la reducción de insumos y gas para su operación, obteniendo resultados confiables y de alta precisión. El objetivo del trabajo consiste en contribuir experimentalmente al aprendizaje de los principios de la Termodinámica por parte de los estudiantes del área de ciencias e ingeniería. Además, se busca potenciar la técnica de calorimetría con fines de investigación para obtener información y conocimiento que incidan en el avance del conocimiento de compuestos y materiales de interés científico y tecnológico. Finalmente, la puesta en marcha de la técnica de calorimetría cumple satisfactoriamente con la Norma Oficial Mexicana NOM-051-SCOFPRYDS-2010 para poner al servicio de los productores regionales de biocombustibles, alimentos y bebidas la cuantificación del contenido calorífico de sus productos. El calorímetro de semi-micro ha sido calibrado con ácido benzoico estándar del NIST determinando un valor de $\varepsilon(\text{calor}) = 2042.4 \pm 0.3\ \text{J·K}^{-1}$ y validado con estándares secundarios. A partir de esto, se ha contribuido en tres ejes prioritarios para el desarrollo del país: 1.- Docencia; se han implementado prácticas de laboratorio para estudiantes del área de ciencias e ingeniería de la UMAR. 2.- Investigación; se han publicado trabajos de investigación en revistas arbitradas. 3.- Desarrollo comunitario; se atienden las solicitudes de productores regionales en la obtención del contenido calorífico de sus productos.

Palabras clave: Calorímetro semi-micro, diseño de un calorímetro, contenido calórico.

Abstrac

Combustion calorimetry is a crucial analytical technique used to determine the amount of energy released during the combustion of a substance. This technique is fundamental in various scientific fields, such as Chemistry, Biochemistry, Food Science, Materials Science, and related areas, as it allows for the evaluation of fuel energy efficiency, the caloric content of foods and beverages, and a better understanding of the thermodynamic processes involved in energy release. This work presents the design and operation of a semi-micro combustion calorimeter, which, unlike a conventional calorimeter, reduces the sample amount from 1 g to approximately 30 mg while obtaining reliable and highly precise results. The objective of this study is to experimentally contribute to students' learning of Thermodynamics principles in the fields of science and engineering. Additionally, it aims to enhance the calorimetry technique for research purposes, providing information and knowledge that drive advancements in the understanding of compounds and materials of scientific and technological interest. Finally, the implementation of the calorimetry methodology successfully complies with the Mexican Official Standard NOM-051-SCOFPRYDS-2010, serving regional producers of biofuels, food, and beverages by enabling the quantification of the calorific content of their products. The semi-micro calorimeter has been calibrated using NIST standard benzoic acid, determining a value of $\varepsilon(\text{heat}) = 2042.4 \pm 0.3\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, and validated with secondary standards. Based on this, contributions have been made in three priority areas for the country's development: 1. Teaching – Laboratory practices have been implemented for science and engineering students at UMAR. 2. Research – Research studies have been published in peer-reviewed journals. 3. Community Development – Requests from regional producers for the determination of the calorific content of their products are being addressed.

Keywords: Semi-micro calorimeter, design of a calorimeter, calorie content.

1. Introducción

La calorimetría de combustión es una técnica avanzada que permite determinar con precisión la energía de combustión de compuestos orgánicos formados por carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N). Este método se ha beneficiado enormemente del avance de la tecnología, lo que ha permitido miniaturizar la técnica. Como resultado, la cantidad de muestra necesaria para los ensayos de combustión se ha reducido significativamente, llegando a ser tan baja como 30 mg, más de 30 veces menos que la muestra convencional de 1 g. Esta reducción en el tamaño de la muestra no solo disminuye la cantidad de material necesaria, sino que también reduce los insumos asociados a la reacción de combustión. Esto incluye, principalmente, la pérdida de platino, material auxiliar, la cantidad de oxígeno de alta pureza, así como la formación de ácido nítrico y otros gases producidos durante la reacción de combustión. Un calorímetro semi-micro de combustión es una versión miniaturizada de un calorímetro convencional, caracterizada por una bomba de combustión de menor volumen. Mientras que una bomba de combustión convencional, como la bomba Parr, tiene un volumen interno de aproximadamente 0.33 L, la bomba de un calorímetro semi-micro reduce este volumen a 0.022 L. Esta reducción del volumen tiene un impacto significativo en la cantidad de agua necesaria para cubrir la bomba de combustión y monitorear el incremento de temperatura durante la reacción de combustión. Específicamente, el calor específico del agua es de 4.184 J/g·°C, lo que significa que se requiere 4.184 J para aumentar la temperatura de 1 g de agua en 1°C. Por lo tanto, la disminución del volumen de la bomba de combustión en un calorímetro semi-micro permite un uso más eficiente del agua y una mayor precisión en la medición del calor liberado durante la reacción. Varios autores de diferentes países han demostrado que la reducción del

tamaño del calorímetro de combustión convencional (macro bomba) no afecta la exactitud de las cuantificaciones de la energía de combustión o el contenido calórico de las muestras orgánicas [1-3]. Estos resultados se han obtenido tanto mediante calorimetría de combustión macro como mediante calorimetría de semi-micro.
En este estudio, se presenta el diseño, ensamble y operación de un calorímetro semi-micro. Este dispositivo ha sido desarrollado para minimizar la pérdida de calor y proporcionar resultados precisos en la medición de la energía de combustión de compuestos orgánicos, así como el uso de materiales fáciles de adquirir en el mercado para la constitución final del dispositivo. El calorímetro semi-micro fue calibrado utilizando ácido benzoico de referencia (39J) obtenido del National Institute of Standards and Technology (NIST), un estándar reconocido Internacionalmente por su precisión y fiabilidad [4]. Para validar la precisión y exactitud del método, se realizaron ensayos adicionales utilizando 1,2,4-triazol como material de control. Este compuesto fue seleccionado por su valor de energía conocido y su estabilidad, lo que permite una comparación directa y una verificación rigurosa de los resultados obtenidos [5].

2. Metodología

El desarrollo experimental de este trabajo de diseño y operación de un calorímetro de combustión de bomba semi-micro se divide en dos fases principales. En la primera fase, se detalla el ensamblado del equipo, incluyendo la constitución y la configuración de sus componentes. En la segunda fase, se lleva a cabo la calibración y validación del equipo, siguiendo los estándares recomendados en la bibliografía especializada.

2.1. Ensamblado

El calorímetro utilizado en este trabajo se desarrolló a partir de una bomba semi-micro de combustión modelo 1109A de 22 mL de la marca Parr. Basándose en las dimensiones de este reactor, se diseñó una cubeta calorimétrica tipo Dewar para albergar el agua que debe cubrir completamente la bomba una vez que esté dentro. Una de las características principales y cambios con respecto a otros calorímetros macro o semi-micro es la cubeta Dewar que presenta la capacidad para minimizar la pérdida de energía en forma de calor gracias a su incrustado de plata y pulido fino que refleja al calor de la reacción que se lleva a cabo dentro de la bomba de combustión. También, se construyó un recipiente donde se coloca la cubeta Dewar, el cual cuenta con un espacio interno vacío, conocido como chaqueta, donde fluye un líquido termostatizado mediante un recirculador Polyscience modelo 9502 con una sensibilidad de ± 0.001 K. Este sistema permite controlar la temperatura del entorno y considerar al calorímetro como un tipo isoperibólico. Para aislar este sistema en su conjunto y disminuir la fuga térmica, se añadió espuma de poliuretano alrededor de la chaqueta. La agitación del sistema se realizó mediante una propela conectada a un motor de 1/70 HP. La energía necesaria para iniciar la reacción de combustión se aplicó a través de una unidad de ignición que proporciona una cantidad controlada de energía de 4.184 J por cada descarga. El incremento de temperatura se registró con un termistor Hart Scientific modelo 5610, conectado a un multímetro digital Agilent. En la Figura 1 se presenta el esquema general del calorímetro de micro combustión utilizado en este estudio.

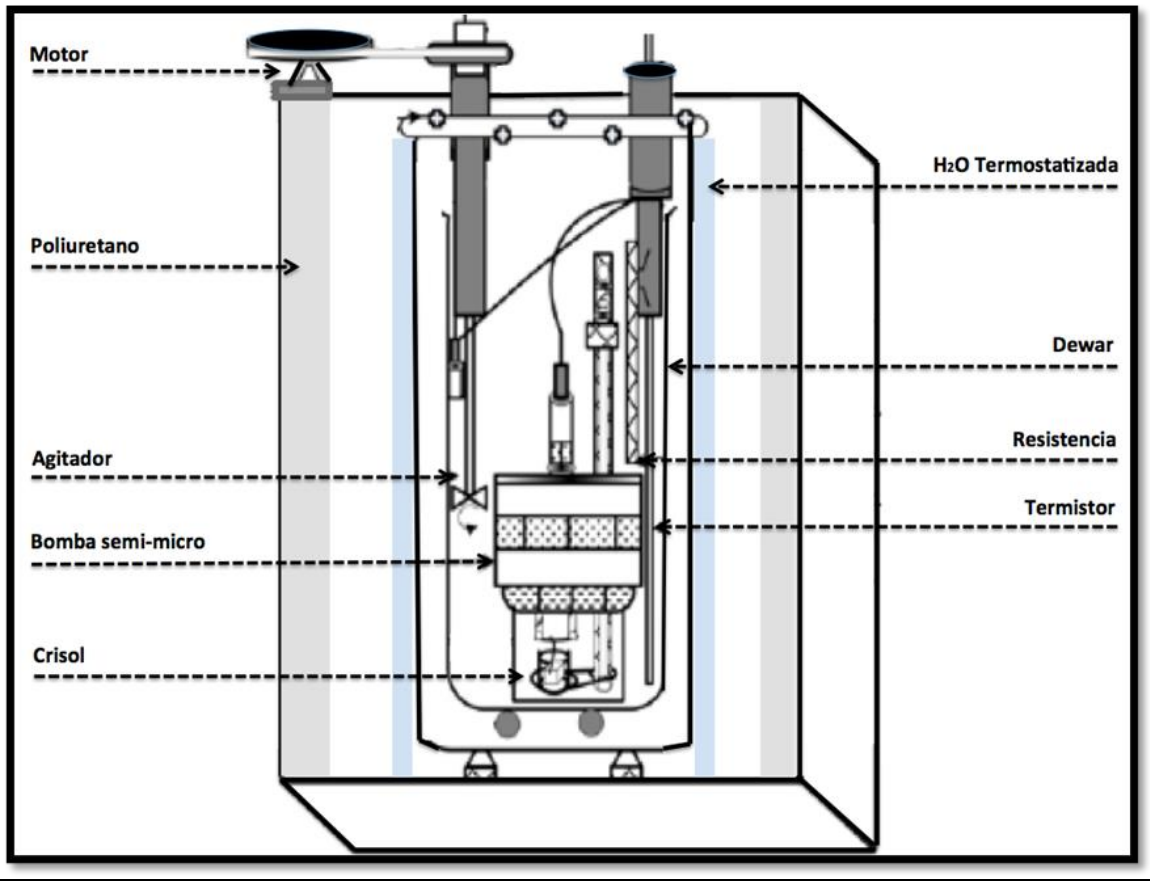

Figura 1. Diagrama general del calorímetro de semi- micro de combustión

2.2. Calibración y validación

El proceso de calibración del equipo consistió en determinar la constante de calibración, también conocida como el equivalente calorimétrico (ε(calor)), que se refiere a la cantidad de energía necesaria o absorbida en cada reacción de combustión. La cuantificación precisa de este valor es esencial y se realizó siguiendo las recomendaciones del National Institute of Standards and Technology (NIST) [4]. El ácido benzoico utilizado para la calibración del calorímetro de semi-micro combustión, con un valor de energía de combustión certificado por el NIST de $\Delta_c u = -26434 \pm 3\ J \cdot g^{-1}$, bajo las condiciones establecidas por el NIST y en un calorímetro clásico. A continuación, se detallan las principales consideraciones para la calibración:

- Se añadieron 30 atmósferas de presión de oxígeno de alta pureza dentro de la bomba calorimétrica.
- La masa de ácido benzoico utilizada fue de aproximadamente 30 mg.
- Se colocaron 0.1 ml de agua desionizada dentro de la bomba.
- El circuito se cerró con hilo de platino para facilitar la combustión.
- Se utilizó algodón (4 a 5 mg) como material auxiliar para la combustión.
- Se empleó un crisol de platino con una masa de 200 mg.
- La temperatura inicial de los experimentos fue de 22 grados Celsius.

Para la validación del equipo calorimétrico, se recomienda determinar la energía de combustión del estándar secundario el 1,2,4-triazol. Esta práctica permite verificar la precisión y reproducibilidad de las

mediciones del equipo, asegurando que los resultados obtenidos sean confiables y comparables con otros estudios. El procedimiento experimental fue el mismo que el utilizado para la calibración, con la diferencia en la del 1,2,4-triazol, dado que uno de los productos es nitrógeno gaseoso, y que bajo las condiciones experimentales este tiende a formar ácido nítrico, absorbiendo una cantidad pequeña pero significativa de energía, fue necesario cuantificar esta energía. Para ello, los residuos de la solución acuosa de los experimentos fueron titulados con una solución de hidróxido de sodio, previamente valorada con biftalato de potasio, con el fin de determinar la concentración de ácido nítrico formado durante los experimentos de combustión.

3. Resultados y discusión

3.1 Calibración y validación

A partir de cinco experimentos de combustión con el ácido benzoico estándar 39j adquirido del NIST se obtuvo la constante de calibración del calorímetro de semi-micro de combustión tipo isoperibólico tomando en cuenta los cálculos del balance de masa y energía del proceso dentro de la bomba, cálculos conocidos como correcciones de Washburn [6]. Los resultados se muestran en la Tabla 1, donde se presentan los detalles de cada experimento de calibración, específicamente, se indica la cantidad de muestra y el material auxiliar (algodón) utilizado. También se muestra la temperatura inicial, la temperatura final de la reacción de combustión, y el incremento de temperatura corregido mediante el método de Regnault-Pfaundler, este último muy importante y medular para la obtención de los resultados experimentales. Además, se reportan las energías de combustión del material auxiliar (algodón) y del estándar primario (ácido benzoico) liberadas durante la reacción de combustión: m'(AB) es la masa del ácido benzoico, m'' (algodón) la masa del algodón, m'''(Pt) la masa del platino, T_i y T_f representan la temperatura inicial y final, respectivamente, ΔT_c es el incremento de temperatura corregido, ε_{cont} ($-\Delta T_c$) es el equivalente calorimétrico del contenido de la bomba, ΔU_{ign} energía de ignición aplicada para realizar el proceso de combustión, ΔU_{IBP} es la energía del proceso isotérmico de la bomba, ΔU, representa la corrección al estado estándar, $\Delta_c u°$ es la energía de combustión másica y ε(calor) es el equivalente calorimétrico del calorímetro.

Tabla 1. Resultados de los experimentos de calibración con Ácido Benzoico (NIST 39j) a 298.15 K y 0.1 MPa.

m(ácido benzoico)/g	0.04038	0.03811	0.04045	0.04005	0.04190
m'(algodón)/g	0.00076	0.00054	0.00045	0.00055	0.00068
m''(platino)/g	0.22622	0.22658	0.22645	0.22665	0.22611
ΔT_c/K	0.5325	0.5021	0.5317	0.5269	0.5516
ε(cont)($-\Delta T_c$)/kJ	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
ΔU_{ign}/kJ	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
$-\Delta U_{IBP}$/kJ	1.0798	1.0160	1.0763	1.0674	1.1186
$-m\Delta_c U°$(algodón)/kJ	0.0132	0.0094	0.0078	0.0096	0.0118
$-\Delta_c U°$(ácido benzoico)/kJ g^{-1}	1.0666	1.0066	1.0684	1.0579	1.1067
ε(calor)($-\Delta T_c$)/kJ	1.0834	1.0196	1.0799	1.0710	1.1221
ε(calor) / kJ K^{-1}	2.0343	2.0308	2.0308	2.0326	2.0342
ε(calor) / J K^{-1}	2034.32	2030.82	2030.77	2032.63	2034.17

Tomando en cuenta los cinco resultados de la tabla 1, se derivó el equivalente calorimétrico promedio del equipo cuyo valar es de ε (calor) = (2032.54 ± 0.77) J·K^{-1}. La incertidumbre de este valor corresponde una vez la desviación estándar de la media. Con base a este resultado y comparándolo con uno valor que se obtuvo en este laboratorio para un sistema calorimétrico en el que se sumerge dentro de un recirculador y cuyo ε (calor) = (1497.39 ± 0.37) J·K^{-1} se observa que los valores son diferentes y esto se debe a la constitución de cada calorímetro [7]. Una de las ventajas del calorímetro presentado en este trabajo frente al que se reportó en 2013 es la rapidez con la que el sistema se estabiliza y la facilidad para llevar a cabo los experimentos. A diferencia del equipo anterior, que requería hasta 3.5 horas por experimento, el nuevo calorímetro solo necesita en promedio 1.5 horas. Este ahorro de tiempo es significativo, ya que para cuantificar la energía de combustión o el poder calorífico de una muestra se requieren realizar mínimo 5 experimentos. En consecuencia, con este diseño de calorímetro, se logra un ahorro considerable de tiempo. En suma, es importante destacar que el valor obtenido de la calibración y su incertidumbre estén en acuerdo con los valores reportados por otros autores, lo que confirma y certifica la precisión y confiabilidad de los resultados que se obtengan en futuras determinaciones. Tras finalizar el proceso de calibración y determinar el equivalente calorimétrico del sistema, se realizó una validación empleando como estándar secundario el 1,2,4-triazol, una sustancia recomendada para compuestos que en su estructura contienen carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O) y nitrógeno (N). El valor obtenido en este trabajo es de $\langle -\Delta_c u° \rangle$ /J·g^{-1} = (19213.5 ± 1.2) y al compararlo con los reportados por otros autores se observa que el valor calculado se encuentra dentro de la incertidumbre, lo que da certeza y validez para usar el equipo calorimétrico en las cuantificaciones energéticas para futuras determinaciones [8-10].

3.2 Determinación del contenido energético de biocombustibles y alimentos

Para cumplir con satisfacción la Norma Oficial Mexicana NOM-051-SCOFPRYDS-2010, se implementó la operación del calorímetro de combustión semi-micro y se detalló la metodología experimental. Esto ha permitido establecer una proporción de manera eficiente el contenido calorífico de productos regionales de Oaxaca. En particular, esta implementación se llevó a cabo para servir a los productores de biocombustibles, alimentos y bebidas en la cuantificación del contenido calorífico de sus productos. En la Tabla 2, se presenta una tabla que detalla los datos necesarios e indispensables para cuantificar de forma clara y precisa los resultados del contenido energético de muestras en fase condensada.

Tabla 2. Tabla de datos para la cuantificación del contenido calórico de biocombustibles, alimentos y bebidas a 298.15 K y 0.1 MPa.

	Muestra			**Datos energéticos**		
	Exp 1	Exp 2	Exp 3	**εcalor**	2032.54	J/K
masa de parafina /g	**0.01875**	**0.01425**	**0.01513**	$\Delta_c U$ **parafina**	46239.82	J/g
masa de algodón /g	**0.00062**	**0.0006**	**0.00059**	$\Delta_c U$ **algodón**	16946.38	J/g
masa de muestra /g	**0.03981**	**0.04235**	**0.04183**			
masa de residuo /g	**0.0005**	**0.00007**	**0.0001**	**1 caloría = 4.184 J**		
masa orgánica real /g	0.03931	0.04228	0.04173			
	<	0.041106667	>			
% de residuo)	1.256	0.165	0.239			
(sales y metales)	<	0.553	>			

% de muestra	98.744		99.835		99.761	
		<	99.447	>		
$(HNO_3)/N$	0.00051		0.00048		0.00058	
ΔT de combustión/K	**0.792**		**0.752**		**0.787**	
g de Nitrógeno	0.00036		0.00034		0.00041	
% de Proteínas	5.605		4.959		6.066	**% Proteínas**
		<	5.543	>		= P2/P0 x 100 x F
U HNO_3 /J	0.009		0.008		0.010	(F = 6.25)
$\Delta_c U$ parafina /J	867.00		658.92		699.61	
$\Delta_c U$ algodón /J	10.51		10.17		10.00	
Energía por unidad de gramo						
$\Delta_c U$ alga (J/g)						
$\Delta_c U$ muestra (J/g)	18464.9		20344.9		21338.0	
$\Delta_c U$ muestra (kJ/g)	18.5		20.3		21.3	
$\Delta_c U$ muestra (cal/g)	4413.2		4862.6		5099.9	
$\Delta_c U$ muestra (kcal/g)	4.4		4.9		5.1	
Energía por 100 gramos de muestra						
$\Delta_c U$ muestra /kcal	441		486		510	
$\Delta_c U$ muestra /kJ	1846		2034		2134	
PROMEDIO						
$\Delta_c U$ muestra /kcal		<	**479.2**	>		
$\Delta_c U$ muestra /kJ		<	**2004.9**	>		

La Tabla 2 muestra un ejemplo de los datos recopilados utilizados para evaluar el contenido calórico de una muestra de galleta. En particular, los datos incluyen varios indicadores relevantes para la evaluación, como son: cantidad de sustancia de los materiales empleados por experimento, residuos, cantidad de ácido nítrico formado en la reacción, el incremento de temperatura, las cantidades energéticas, el equivalente calorimétrico, el factor para la cuantificación de proteínas, los resultados del contenido energético de los auxiliares y el de la muestra.

4. Reflexiones finales y/o conclusiones

La implementación del dispositivo calorimétrico en los laboratorios de investigación de la Universidad del Mar, campus Puerto Ángel, ha tenido un impacto significativo no solo en la infraestructura de estos espacios, sino también en la calidad y alcance de la investigación que se realiza en ellos. Actualmente, esta metodología calorimétrica está siendo utilizado para realizar prácticas de docencia a nivel licenciatura para la comprensión de los principios de la termodinámica de los alumnos de Ingeniería y Ciencias del Mar. Este dispositivo se está empleando en las tesis de Maestría en Ciencias Ambientales con interés en la determinación de las entalpías de formación de compuestos orgánicos con aplicación en celdas solares. En consecuencia, la utilización de este dispositivo calorimétrico en los trabajos de tesis contribuye a la formación de investigadores altamente calificados, quienes no solo adquieren experiencia práctica en el uso de tecnología de vanguardia, sino que también desarrollan habilidades de análisis y resolución de problemas complejos. Estas actividades, así como la publicación de resultados en revistas internacionales indexadas son esenciales para el crecimiento y consolidación de las líneas de investigación en la UMAR, llevando a los investigadores

abordar desafíos científicos de manera más efectiva. Finalmente, la puesta en marcha del equipo calorimétrico satisface una necesidad prioritaria para los productores regionales de biocombustibles, especialmente de alimentos y bebidas. Estos productores necesitan cumplir con los etiquetados de sus productos y es prioritario informar a sus consumidores sobre el contenido energético de los mismos. En consecuencia, esta implementación ha logrado vincular a los productores regionales de Oaxaca con UMAR, para ayudarlos a cumplir con las normas establecidas, garantizando la calidad y seguridad de sus productos en el mercado.

Contribución de los autores: Conceptualización, J.M.M. y J.S.L.; metodología, J.M.M.; análisis formal, J.M.M. y J.S.L.; investigación, J.M.M.; redacción: preparación del borrador original, J.M.M.; redacción: revisión y edición, J.M.M y J.S.L.; Todos los autores han leído y están de acuerdo con la versión publicada del manuscrito.

Financiamiento: Esta investigación no recibió financiamiento.

Agradecimientos: Los autores agradecen a la Universidad del Mar campus Puerto Ángel, Oaxaca, por promover la investigación en los diferentes campos de la ciencia.

Referencias

1. An Xu-wu, He Jun. 2000. Mini-bomb Combustion Calorimeter. Thermochimica Acta, 352-353:273-277.
2. Camarillo E. Adriana, Flores Henoc. 2006. Construction, Calibration and Testing of a Micro-combustion Calorimeter. J. Chem. Thermodynamics, 38:1269-1273.
3. Ribeiro da Silva Manuel A.V., Pilcher Geoffrey, Santos Luís M.N.B.F., S. Lima Spencer. 2007. Calibration and Test of an Aneroid Mini-bomb Combustion Calorimeter. J. Chem. Thermodynamics, 39:689–697.
4. National Institute of Standards and Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j Benzoic Acid (Calorimetric Standard), (2007).
5. R. Sabbah (France, Chairman), An Xu-wu (China), J.S. Chickos (USA), M.L. Planas Leitão (Portugal), M.V. Roux (Spain), L.A. Torres (México). 1999. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. Thermochimica Acta, 331:93-2004.
6. Washburn Edwar W. Standar State for Bomb Calorimetry. Bureau of Standars of Research, 10: 525-558.
7. M. Juan, M. Ernan. 2013. Calibration And Testing of an Isoperibolic Micro-Combustion Calorimeter Developed to Measure the Enthalpy of Combustion of Organic Compounds Containing C, H, O and N. J. Chem. Thermodynamics, 59:209-213.
8. Diogo Herminio P. and Minas da Piedade. 1995. A Micro-Combustion Calorimeter Suitable for Samples of Mass 10 mg to 50 mg. Application to Solid Compounds od C, H, and O and C, H, O, and N. J. Chem. Thermodynamics, 27:197-206.