

881217
8
2ej



UNIVERSIDAD ANAHUAC
VINCE IN BONO MALUM

UNIVERSIDAD ANAHUAC
ESCUELA DE INGENIERIA

Con estudios incorporados a la
Universidad Nacional Autónoma de
México, con Núm. de Acuerdo 3238-17

**CRITERIOS DE DISEÑO, FUNCIONAMIENTO Y
OPERACION DE UN CALORIMETRO ISOPERIBOLICO
DE BOMBA DE OXIGENO CON CHAQUETA
ISOTERMICA DE FIBRA DE VIDRIO**

T E S I S

Para obtener el Título de:
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA
EN EL AREA MECANICA

p r e s e n t a

José Alejandro Lebrija Acuña

Director de Tesis:
ING. GUILLERMO HIJAR FERNANDEZ

México, D. F.

TESIS CON
FALLA DE GRADO

1987



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CAPITULO I		
INTRODUCCION Y OBJETIVOS		1
CAPITULO II		
FUNDAMENTOS DE CALORIMETRIA		4
2.1	CONCEPTO DE CALORIMETRIA	5
2.2	UNIDADES EN CALORIMETRIA	7
2.3	METODOS EN CALORIMETRIA	11
2.3.1	METODO DE LA COMPENSACION DEL EFECTO TERMICO	11
2.3.1.1	Compensación por una Transición de Fase	11
2.3.1.2	Compensación por Efectos Eléctricos	24
2.3.1.3	Compensación por Calor Químico de Reacción	27
2.3.2	METODO DE LA MEDICION DE DIFERENCIAS DE TEMPERATURA	30
2.3.2.1	Medición de Diferencias de Temperatura que dependen del Tiempo	31
2.3.2.1.1	Calorímetros con Sustancia Calorimétrica Líquida	37
2.3.2.1.1.1	Calorímetros Líquidos Clásicos	37
2.3.2.1.1.2	Calorímetros Líquidos con Recipiente de Reacción	41
2.3.2.1.1.3	Calorímetros Líquidos con Sustancia Calorimétrica Reaccionante	43
2.3.2.1.2	Calorímetros con Sustancia Calorimétrica Sólida	45
2.3.2.1.2.1	Calorímetro Aneroide Clásico	45
2.3.2.1.2.2	Calorímetro Aneroide con Recipiente de Reacción	47
2.3.2.1.2.3	Calorímetro Aneroide con Sustancia Calorimétrica Reaccionante	49
2.3.2.1.3	Calorímetros para Medir Calores Específicos	50
2.3.2.1.3.1	Método de Joule (para muestras líquidas)	50
2.3.2.1.3.2	Método de Nernst (para muestras sólidas)	52
2.3.2.2	Medición de Diferencias de Temperatura Locales	53
2.3.2.2.1	Calorímetro de Flujo de Calor	54
2.3.2.2.2	Calorímetro de Flujo Continuo	57
2.4	MODOS DE OPERACION Y ALREDEDORES	63
2.4.1	Operación Isotérmica	64
2.4.2	Operación Isoperibólica	65
2.4.3	Operación Adiabática	66
2.4.4	Operación de Rastreo	68
CAPITULO III		
CALORIMETRIA CON BOMBA DE OXIGENO		73
3.1	ANTECEDENTES	74
3.2	EVOLUCION DE LAS BOMBAS DE OXIGENO	79
3.3	CARACTERISTICAS GENERALES	85
3.4	TIPOS DE CALORIMETROS DE BOMBA DE OXIGENO	87
3.5	DEFINICION DEL PODER CALORIFICO DE LOS COMBUSTIBLES	90
3.5.1	Poder Calorífico Total a Volumen Constante	92
3.5.2	Poder Calorífico Total a Presión Constante	92
3.5.3	Poder Calorífico Neto a Volumen Constante	93
3.5.4	Poder Calorífico Neto a Presión Constante	93
3.6	PRINCIPIOS DE OPERACION	94

3.6.1	Descripción General	94
3.6.2	Análisis y Evaluación del Incremento de Temperatura y su Curva de Comportamiento en el Calorímetro Isoperibólico de Bomba de Oxígeno con Chaqueta Isotérmica	99
3.6.2.1	Ecuación del Intercambio de Calor	99
3.6.2.2	Transferencia de Calor por Radiación	101
3.6.2.3	Transferencia de Calor por Convección	103
3.6.2.4	Transferencia de Calor por Conducción	107
3.6.2.5	Curva Tiempo-Temperatura del Calorímetro	113
3.6.2.6	Cálculo de la Corrección del Incremento de Temperatura	114
3.6.3	Análisis de la Presión y Temperatura Máxima Alcanzada Dentro de la Bomba de Oxígeno	123
3.6.3.1	Planteamiento General	123
3.6.3.2	Análisis Termodinámico	125

CAPITULO IV

CRITERIOS DE DISEÑO PARA LA BOMBA DE OXIGENO

		130
4.1	TIPOS DE BOMBAS DE OXIGENO	131
4.2	CARACTERISTICAS GENERALES	137
4.3	SELECCION DE LOS MATERIALES PARA LA BOMBA DE OXIGENO	139
4.4	DIMENSIONADO DE LA BOMBA	152
4.4.1	Requerimientos Generales para el Dimensionado de la Bomba	152
4.4.2	Presión de Operación	152
4.4.3	Presión de Diseño	152
4.4.4	Valor del esfuerzo Máximo Permitido	153
4.5	ANALISIS DE ESFUERZOS EN LAS PAREDES DE RECIPIENTES CILINDRICOS SOMETIDOS A PRESION	155
4.5.1	Esfuerzos en Recipientes Cilíndricos de Pared Delgada Sometidos a Presión	155
4.5.2	Esfuerzos en Cilíndros de Pared Gruesa Sometidos a Presión	159
4.6	ANALISIS DE ESFUERZOS EN LAS TAPAS Y CABEZAS DE RECIPIENTES CILINDRICOS SOMETIDOS A PRESION	165
4.6.1	Planteamiento General	165
4.6.2	Flexión de una Placa en una Dirección	166
4.6.3	Flexión de una Placa en Dos Direcciones Perpendiculares	171
4.6.4	Flexión de Placas Circulares de Espesor Constante	174
4.6.5	Flexión en Placas Uniformemente Cargadas de Espesor Constante	181
4.6.5.1	Bordes Empotrados	181
4.6.5.2	Bordes Simplemente Soportados	184
4.7	CALCULO DEL ESPESOR DE LAS PEREDES, TAPAS Y CABEZAS DE RECIPIENTES CILINDRICOS SOMETIDOS A PRESION SEGUN LAS FORMULAS RECOMENDADAS POR LA ASME EN SU SECCION VIII, DIVISION 1 Y 2	190
4.7.1	Espesor de las Paredes de Recipientes Cilíndricos Sometidos a Presión Interna	190
4.7.2	Espesor de las Tapas y Cabezas Planas de Recipientes Cilíndricos Sometidos a Presión Interna	192
4.7.3	Cálculo del Espesor de la Pared de la Bomba	197

4.7.4	Cálculo del Espesor de la Cabeza Inferior de la Bomba	197
4.7.5	Cálculo del Espesor de la Tapa de la Bomba	198
4.8	CALCULO DEL ESPESOR DEL ANILLO DE LA BOMBA	199
4.9	CALCULO DE LAS ROSCAS DE LA BOMBA	203
4.10	DETALLES SOBRE LAS VALVULAS Y SELLOS DE LA BOMBA	209
4.11	DETALLES SOBRE LOS ELECTRODOS DE LA BOMBA	216
4.12	DIMENSIONES RECOMENDADAS POR LA BRITISH STANDARDS INSTITUTION PARA LA CONSTRUCCION DE BOMBAS DE OXIGENO (BS 4791 : 1985)	219
4.13	PRUEBAS DE RESISTENCIA PARA BOMBAS DE OXIGENO	223
4.13.1	American National Standard	
	ASTM E-144-64 (revisada en 1981)	223
4.13.1.1	Generalidades	223
4.13.1.2	Requerimientos	223
4.13.1.3	Precauciones en el Manejo de Bombas de Oxígeno	225
4.13.2	British Standard	
	BS 4791 : 1985	226
4.13.2.1	Pruebas de Resistencia y Pruebas para Fugas	226
4.13.2.2	Marcas que Debe Llevar la Bomba	227
4.13.2.3	Información Suplementaria	228
4.13.2.4	Cantidad de Muestra Permitida	228
4.14	ACABADOS	229
4.14.1	Acabados en el Cuerpo y la Tapa de la Bomba	229
4.14.2	Recubrimientos Metálicos	229
CAPITULO V		
CRITERIOS DE DISEÑO PARA EL RECIPIENTE CALORIMETRICO Y LA CHAQUETA ISOTERMICA DEL CALORIMETRO		230
5.1	CRITERIOS DE DISEÑO PARA EL RECIPIENTE CALORIMETRICO	231
5.1.1	Características Generales	231
5.1.2	Tipos	231
5.1.3	Materiales	232
5.1.4	Dimensionado	232
5.1.5	Acabados	235
5.2	CRITERIOS DE DISEÑO PARA LA CHAQUETA ISOTERMICA	236
5.2.1	Características Generales	236
5.2.2	Tipos	237
5.2.3	Materiales	237
5.2.4	Dimensionado	238
5.2.5	Acabados	240
CAPITULO VI		
CARACTERISTICAS GENERALES DE ACCESORIOS, REACTIVOS Y EQUIPO AUXILIAR DEL CALORIMETRO		242
6.1	ACCESORIOS Y EQUIPO AUXILIAR	243
6.1.1	Cuarto de Prueba	243
6.1.2	Cápsulas Portamuestras	243
6.1.3	Fusible	244
6.1.4	Agitador	244
6.1.5	Termómetro	245
6.1.6	Equipo para Llenar la Bomba con Oxígeno	247

6.1.7	Circuito de Ignición	250
6.1.8	Cronómetro	251
6.1.9	Balanza	251
6.1.10	Prensa Pastilladora	251
6.1.11	Pinzas de Disección	251
6.1.12	Soporte	251
6.1.13	Pipeta	252
6.1.14	Matras Erlenmeyer	252
6.1.15	Toalla para Secar la Bomba	252
6.1.16	Equipo Usual de Laboratorio	252
6.2	REACTIVOS	252
6.2.1	Agua del Calorímetro	252
6.2.2	Acido Benzoico	252
6.2.3	Carbonato de Sodio	253
6.2.4	Anaranjado de Metilo (indicador)	253
6.2.5	Oxígeno	253

CAPITULO VII

MANUAL DE OPERACION Y MANTENIMIENTO PARA EL CALORIMETRO ISOPERIBOLICO DE BOMBA DE OXIGENO CON CHAQUETA DE FIBRA DE VIDRIO	254
---	-----

7.1	GENERALIDADES	255
7.2	OPERACION DE LA BOMBA DE OXIGENO	255
7.3	TAMAÑO PERMITIDO DE MUESTRA	256
7.4	COMBUSTIBLES SOLIDOS	256
7.4.1	Tamaño de las Partículas de Muestra y Contenido de Humedad	256
7.4.2	Sustancias Auxiliares para la Combustión	257
7.4.3	Muestras Combustibles y Materiales Celulosos	257
7.4.4	Materiales Fibrosos	257
7.4.5	Muestras Corrosivas	258
7.4.6	Muestras para Calibración	258
7.5	COMBUSTIBLES LIQUIDOS	258
7.6	COMBUSTIBLES EXPLOSIVOS	258
7.7	COLOCACION DEL FUSIBLE Y LA CAPSULA EN LA BOMBA	259
7.8	LIQUIDOS EN LA BOMBA	260
7.9	CERRADO DE LA BOMBA	260
7.10	LLENADO DE LA BOMBA CON OXIGENO	260
7.11	LLENADO DEL RECIPIENTE CALORIMETRICO	261
7.12	COLOCACION DE LA BOMBA DENTRO DEL RECIPIENTE CALORIMETRICO	261
7.13	PREPARACION DEL CALORIMETRO PARA LA IGNICION	262
7.14	IGNICION	262
7.15	PERIODO PRINCIPAL DEL INCREMENTO DE TEMPERATURA	263
7.16	POSTERIORIDAD	264
7.17	RECUPERACION DE LOS PRODUCTOS DE LA COMBUSTION	264
7.18	CALCULOS	265
7.19	CALCULO DEL INCREMENTO DE TEMPERATURA	266
7.20	CORRECCIONES TERMOQUIMICAS	266
7.21	CALIBRACION	266
7.22	CALCULO DEL PODER CALORIFICO TOTAL DEL COMBUSTIBLE	267
7.23	PODER CALORIFICO NETO	267

7.24	DISCUSION DE LOS CALCULOS	260
7.24.1	Corrección para el Termómetro	260
7.24.2	Correcciones Termoquímicas	269
7.24.3	Corrección del Acido Nítrico	269
7.24.4	Corrección del Azufre	269
7.24.5	Corrección del Fusible	270
7.24.6	Corrección por Transferencia de Calor	270
7.25	SUGERENCIAS DE OPERACION	271
7.26	PRECISION INICIAL DE OXIGENO	272
7.27	PRECISION DEL TERMOMETRO	272
7.28	MAGNITUD DE ERRORES	273
7.29	PRECAUCIONES Y MANTENIMIENTO	273
7.29.1	Mantenimiento de la Bomba de Oxígeno	273
7.29.2	Reparaciones	275
7.29.3	Mantenimiento del Calorímetro	275
7.29.4	Mantenimiento del Circuito de Ignición	275
	HUJA DE DATOS Y CALCULOS	276
	PRUEBA DE CALIBRACION CON ACIDO BENZOICO	277
	PRUEBA PARA DETERMINAR EL PODER CALORIFICO DE UN COMBUSTIBLE	283
	CAPITULO VIII	
	CONCLUSIONES	289
	ANEXOS	300
	DEFINICIONES DE CONCEPTOS BASICOS	301
	INDICE DE TABLAS Y FIGURAS	309
	INDICE DE TABLAS	310
	INDICE DE FIGURAS	311
	BIBLIOGRAFIA	315

CAPITULO I

INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Una de las características más importantes a determinar de los combustibles es su poder calorífico, el cual se puede definir como la cantidad de calor liberado por la combustión completa del mismo. Dicho valor se determina rutinariamente con el fin de establecer el precio del combustible, así como para calcular la eficiencia total en motores y sistemas para generación de potencia y calor. La eficiencia térmica basada en el combustible se define como la razón entre el efecto útil generado por los productos de la combustión y el poder calorífico del combustible.

Durante el proceso de la combustión, la energía química del combustible se transforma en energía cinética molecular o en energía potencial. Por el incremento de temperatura que se produce, los productos de la combustión pueden realizar trabajo directa o indirectamente, así como funcionar como una fuente de calor. Actualmente los combustibles fósiles o hidrocarburos constituyen la mayor fuente de potencia y calor, por lo que es de gran utilidad el examinar la energía asociada con la combustión de los mismos. Teniendo esto en mente, se consideró de utilidad dotar al laboratorio de termofluidos de la Universidad Anáhuac de un calorímetro de bomba de oxígeno. El objetivo primordial de esta tesis es plantear los criterios básicos de diseño, funcionamiento y operación de un calorímetro de bomba de oxígeno isoperibólico para la determinación del poder calorífico de los combustibles sólidos y líquidos. Dicho calorímetro proporcionará las bases necesarias para el estudio

de la calorimetría, y servirá para determinar los valores del poder calorífico de diversos combustibles utilizados en motores y sistemas para generación de calor con el fin de determinar sus eficiencias totales.

En este trabajo primeramente se trata de dar al lector un panorama general sobre calorimetría, sus antecedentes y fundamentos, así como los diversos tipos de calorímetros que existen. Posteriormente se entra en los criterios de diseño, funcionamiento y operación de cada una de las partes que componen al calorímetro, constituyendo ésta la parte principal de la tesis.

Finalmente se desarrolla un manual de operación para el calorímetro con el método para la obtención del poder calorífico del combustible, así como las consideraciones necesarias y pertinentes para el manejo del equipo, incluyendo precauciones y mantenimiento.

CAPITULO II
FUNDAMENTOS DE CALORIMETRIA

CONCEPTO DE CALORIMETRIA

Calorimetría es el término científico que se le da a la técnica cuya finalidad es la medición de la cantidad de calor en un proceso.

El calor es una forma de energía que se transmite de un cuerpo a otro en virtud de la diferencia de temperatura entre ellos. La liberación de calor se pone en evidencia por la elevación de temperatura provocada en los cuerpos vecinos al cuerpo en estudio. La calorimetría mide entonces cuantitativamente el calor al observar los efectos que éste produce. Los efectos más importantes son:

- A) Cambio en la temperatura.
- B) Cambio de fase.
- C) Transformación de energía química, eléctrica o mecánica en calor o viceversa.

Se han desarrollado diferentes tipos de calorímetros para medir cantidades de calor al observar los efectos producidos o comparando estos cuando se transforman en otros tipos de energía.

Gran parte de los datos utilizados comúnmente en termodinámica se obtienen de resultados de pruebas calorimétricas. Gracias a la calorimetría, pueden conocerse los calores específicos de diversos sólidos, líquidos y gases. Esta técnica permite determinar entre otras cosas, los calores de fusión y vaporización que son importantes en las máquinas de

vapor para conocer la cantidad de calor que hay que suministrar para transformar agua a una cierta temperatura en vapor, así como para medir cambios de energía interna o de entalpía, cambios de estado o de fase y cambios debidos a reacciones químicas.

Existen calorímetros para medir cantidades de calor desarrolladas por reacciones exotérmicas como la combustión, o el calor absorbido por una reacción endotérmica. También pueden determinarse calores de formación que permiten medir la estabilidad de los diferentes compuestos químicos y la afinidad de sus componentes.

Un calorímetro puede medir el calor desarrollado por una resistencia eléctrica cuando pasa una corriente a través de ella, así como el trabajo que puede realizar el calor sobre un sistema mecánico.

Todas estas aplicaciones de la calorimetría nos dan una idea de la importancia que tiene el estudio del calor como fuente de energía y desarrollo de la industria moderna.

2.2 UNIDADES EN CALORIMETRIA

Por muchos años la cantidad de calor se midió en términos de la elevación de temperatura de una masa de agua conocida. Es de aquí, que la unidad de cantidad de calor fue definida originalmente como la cantidad de calor necesaria para elevar en 1°C la temperatura de 1 gramo de agua a presión atmosférica. A esta unidad se le llamó " caloría ".

Existen varios tipos de calorías dependiendo del intervalo de temperaturas escogido para definir las. Cada una de ellas recibe un nombre distinto y son las siguientes:

A) Caloría chica de Regnault.- Se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua de 0°C a 1°C .

B) Caloría común.- Se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua de 3.5°C a 4.5°C .

C) Caloría de 20°C .- Se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua de 19.5°C a 20.5°C .

D) Caloría normal (llamada también de Bunsen o de 15°C).- Se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua de 14.5°C a 15.5°C .

E) Caloría media.- Se define como la centésima parte de la cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de 1 gramo de agua desde 0°C hasta 100°C .

F) Caloría grande o kilocaloría.- es aquella que equivale a 1000 calorías.

La caloría que se utiliza como unidad fundamental de calor en calorimetría es la caloría normal o de 15°C.

En el sistema inglés, la unidad de calor es el B.T.U. que se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 libra de agua en 1°F.

El calor se relaciona con otras formas de energía por medio de la primera ley de la termodinámica que nos dice que el cambio de energía de una sustancia es igual a la suma del calor absorbido por la sustancia más la energía adquirida por algún tipo de trabajo hecho en ella. Por este motivo, se decidió adoptar una unidad de calor aceptada para otros tipos de energía.

En 1830, Carnot estimó que el calor necesario para elevar la temperatura de 1 kilogramo de agua en 1°C era equivalente a 370 kg-m, que es aproximadamente 13% más bajo que el valor aceptado actualmente. De 1840 a 1878, James Prescott Joule utilizó calorímetros en donde la energía mecánica era transformada en calor al aprovechar la energía potencial de unas pesas que movían unas paletas y a su vez agitaban un líquido incrementando su temperatura. De aquí surgió el equivalente mecánico del calor que se expresa en Joules en honor a su inventor.

No fue sino hasta 1948, en la novena Conferencia General de Pesos y Medidas, cuando se adoptó el uso del Joule como unidad de calor. En la actualidad, con el desarrollo de las mediciones

eléctricas de alta precisión, el calor puede ser medido en Joules en lugar de utilizar términos basados en el calor específico del agua.

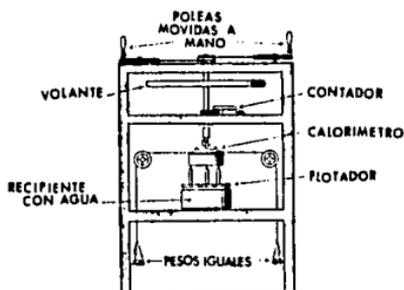


FIGURA 2.1.- Aparato de Joule para la determinación del equivalente mecánico del calor.

Con el fin de convertir datos basados en el calor específico del agua a otros sistemas, se creó una tabla que expresa el calor específico del agua en Joules/ $^{\circ}$ C gramo. Parte de esta tabla se muestra a continuación:

TEMPERATURA $^{\circ}$ C	CALOR ESPECIFICO	TEMPERATURA $^{\circ}$ C	CALOR ESPECIFICO
0	4.2174	50	4.1804
10	4.1919	60	4.1841
15	4.1855	70	4.1893
20	4.1816	80	4.1961
30	4.1782	90	4.2048
40	4.1783	100	4.2156

TABLA 2.1.- Calor específico del agua en Joules/ $^{\circ}$ C gramo. (1)

(1) Tomada de la Enciclopedia Britannica, Tomo 4 , pag. 664.

En la tabla 2.2 se muestran diez de las unidades de energía más utilizadas, cada una expresada en términos de las otras.

UNIDADES	JOULE	JOULE I.T.	Caloría	Caloría I.T.	B.T.U.	kw.hr.	hp.hr.	lb. pie
I JOULE	I	0.999835	0.239006	0.238849	0.947831×10^{-3}	2.777778×10^{-3}	3.72505×10^{-3}	0.737561
I I.T. Joule	1.000165	I	0.239045	0.238889	0.947988×10^{-3}	2.778236×10^{-3}	3.72567×10^{-3}	0.737682
I Caloría	4.1840	4.18331	I	0.999346	3.96573×10^{-3}	1.16222×10^{-3}	1.558562×10^{-3}	3.08595
I I.T. Cal.	4.18647	4.18665	1.000654	I	3.96832×10^{-3}	1.16281×10^{-3}	1.559582×10^{-3}	3.08797
I B.T.U.	1055.040	1054.866	252.161	251.996	I	2.930667×10^{-4}	3.93008×10^{-4}	778.136
I kw.hr.	3,600,000	3,599,406	866,421	859,858	3412.19	I	1.341019	2,655,218
I hp.hr.	2,684,525	2,684,082	641,617	641,197	2548.48	0.745701	I	1,980,000
I lb. pie	1.355821	1.355597	0.324049	0.323837	1.285089×10^{-3}	3.766169×10^{-3}	5.05051×10^{-3}	I

Tabla 2.2 .- Factores de conversión para unidades de energía.
El símbolo I.T. quiere decir Tabla Internacional de Vapor. (2)

(2) Tomada de la Enciclopedia Britannica, tomo 4, pag. 664.

2.3 METODOS EN CALORIMETRIA

2.3.1 METODO DE LA COMPENSACION DEL EFECTO TERMICO

El fundamento de este método consiste en suprimir continuamente el efecto térmico que se presenta por el cambio de temperatura dentro del calorímetro, provocado por el calor liberado por la muestra. El efecto térmico se suprime compensando el flujo de calor en el calorímetro.

Se utilizan varios métodos para suprimir el efecto térmico, siendo los más importantes los de compensación por una transición de fase, compensación por efectos eléctricos y compensación por calor químico de reacción.

2.3.1.1 Compensación por una Transición de Fase

Uno de los efectos más importantes del calor es aquél en el que se produce un cambio de fase. Este no puede llevarse a cabo sin la adición o sustracción de una cierta cantidad de calor.

Si se tiene un trozo de hielo abajo del punto de congelamiento y se calienta gradualmente, su temperatura aumenta regularmente hasta alcanzar el punto de congelamiento. En este punto, el hielo comienza a derretirse y su temperatura deja de aumentar. Al calor absorbido al producirse un cambio de fase sin un incremento de temperatura se le llama " Calor latente ".

Durante la fusión existe también un considerable cambio de volumen, que en el caso del hielo, equivale a una contracción del orden del 9%.

En un principio, el método más sencillo y directo para medir calor consistía en observar los efectos producidos al convertir una cierta cantidad de sustancia de una fase a otra. Fue de hecho, por medio de la fusión de hielo, como fueron llevadas a cabo las primeras mediciones de calor.

El primer dispositivo para medir calor se basó en la transformación de hielo-agua y fue inventado por Joseph Black por el año de 1760. Este dispositivo consistía en un bloque de hielo cubierto por una losa de hielo y con una cavidad en el centro donde se ponía una muestra caliente. Después de que la muestra había alcanzado la temperatura del hielo (0 ° C), se determinaba la masa de hielo derretido al pesarla. La cantidad de hielo derretido era pues, directamente proporcional a la cantidad de calor perdido por la muestra al enfriarse hasta 0°C.

Lo anterior expresado en forma analítica es:

$$Q = \Delta m_h c_f \dots\dots\dots (1)$$

donde:

Q = calor liberado por la muestra a ser determinado.

Δm_h = masa de hielo transformado a ser medida.

c_f = calor latente de fusión del hielo que es conocido.

Este método presenta dificultad en la medición de la cantidad de hielo derretido, aparte de la cantidad de calor que se pierde al trasladar la muestra caliente dentro del bloque. Black estimó la cantidad de hielo derretido al secar la

superficie de la cavidad con una esponja pesándola antes y después de mojarla en el interior. Sin embargo, existe una película variable de agua adherida a las paredes de la cavidad, que hace que se pierda precisión en el método.

En 1780 Pierre Laplace y Antoine L. Lavoisier mejoraron el calorímetro de Black al sustituir el bloque de hielo por tres cavidades concéntricas hechas de metal, tal como se muestra en la figura 2.2.

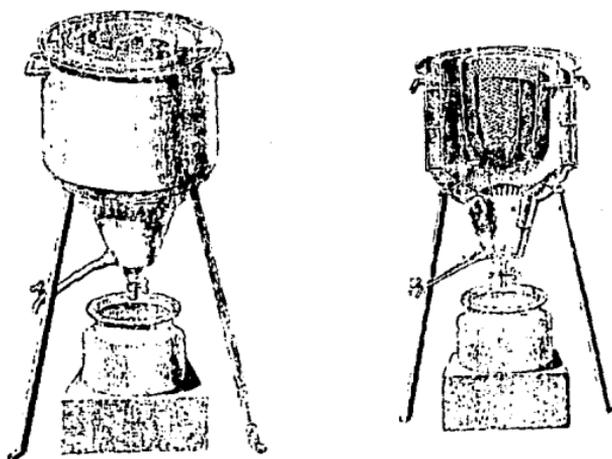


FIGURA 2.2.- Calorímetro de Lavoisier y Laplace (1780)

La cavidad donde se encuentra la muestra está rodeada completamente por un recipiente de doble pared que contiene trozos de hielo. Este recipiente está rodeado a su vez por otro recipiente de doble pared lleno con una mezcla hielo-agua. El sistema completo se encuentra en equilibrio térmico a 0°C.

La idea básica de este calorímetro consistía en aislar el recipiente intermedio en donde se lleva a cabo la medición de hielo derretido, con la chaqueta exterior en donde cualquier flujo de calor de los alrededores hacia el interior del calorímetro se compensa con una transición de fase hielo-agua. Cualquier calor liberado en la cavidad de la muestra, sirve entonces para derretir el hielo del recipiente interior. Como no hay diferencia de temperatura entre el recipiente interior y exterior, no hay intercambio de calor entre ellos.

Con este calorímetro se midieron calores específicos de sólidos y líquidos, así como también calores de combustión y calores producidos por animales. Estas mediciones se llevaban a cabo en invierno cuando las temperaturas del medio ambiente permitían realizar las pruebas en intervalos más largos (cerca de 20 horas) para poder medir calores específicos pequeños.

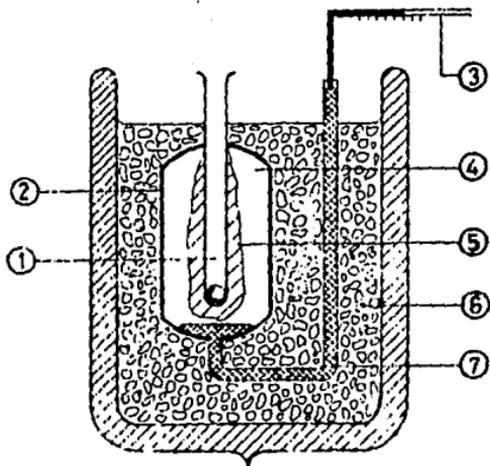
Este método presenta también el problema de la película de agua adherida a los trozos de hielo y a las paredes del recipiente, así como la pequeña cantidad de calor que se pueda colar por la tapa y los largos períodos que se requieren para realizar las pruebas.

Después de mucho tiempo, Robert W. E. Bunsen diseñó en 1870, un calorímetro de hielo en donde la dificultad de la

película de hielo fue superada al medir el cambio de volumen que se presenta en la fusión de hielo, en lugar de la cantidad de agua derretida. En este método, el calor desprendido por la muestra funde el hielo provocando una disminución de volumen, de cuya medida se deduce el peso de hielo fundido.

El aparato consta de un tubo en "U" con una de sus ramas cerrada y de mayor diámetro que la otra. La rama más estrecha continúa por un tubo capilar horizontal y graduado. En la parte superior de la rama ancha hay agua, mientras que en el fondo de la misma hay mercurio que ocupa la parte estrecha de la rama así como también el tubo capilar. En algunas ocasiones se sustituye el tubo capilar por una cápsula llena de mercurio, evaluándose entonces, la pérdida de peso que ha experimentado la cápsula con su contenido después del experimento.

Dentro de la rama ancha va otro tubo abierto que es el que contiene a la muestra. El dispositivo entero se encuentra rodeado por una mezcla hielo-agua (isotérmica). Antes de llevar a cabo el experimento, parte de la rama ancha que rodea a la muestra se congela, estando entonces en equilibrio térmico con la mezcla hielo-agua que la rodea. Cualquier calor liberado dentro del tubo que contiene a la muestra, derrite la masa de hielo correspondiente. Como el hielo a 0°C tiene una densidad $\rho_h = 0.91674$ gramos/cm³, mientras que el agua a 0°C tiene una densidad $\rho_l = 0.99984$ gramos/cm³, la transición de fase altera el volumen de la mezcla hielo-agua dentro de la rama ancha desplazando entonces al mercurio.



(1) Depósito de la muestra, (2) Recipiente calorimétrico, (3) Tubo capilar con mercurio, (4) Agua, (5) Hielo, (6) Mezcla hielo-agua (termostato), (7) Mercurio.

FIGURA 2.3.- Calorímetro de hielo de Bunsen (1870).

En el calorímetro de hielo, el calor medido es proporcional a la masa de hielo derretido, siendo el factor de proporcionalidad el calor latente de fusión del hielo, tal como se establece en la ecuación (1), es decir:

$$Q = c_f \cdot \Delta m_h$$

La masa de hielo derretida durante la transición de fase debe ser igual al aumento de masa de agua de tal forma que:

$$\Delta m_h = \Delta m_a$$

De otra forma:

$$\Delta m_h = \Delta V_h \rho_h$$

en donde ΔV_h es el cambio de volumen y ρ_h es la densidad del hielo. Estas dos ecuaciones se pueden expresar como:

$$\Delta V_h \rho_h = \Delta V_a \rho_a$$

El cambio de volumen medido ΔV es:

$$\Delta V = \Delta V_h - \Delta V_a$$

La eliminación del volumen de agua en estas ecuaciones da:

$$\Delta V = \Delta V_h \left(1 - \rho_h / \rho_a \right)$$

como $\Delta V_h = \Delta m_h / \rho_h$ se tiene que:

$$\Delta V = \Delta m_h (1 - \rho_h / \rho_a) / \rho_h$$

consecuentemente

$$\Delta m_h = \Delta V \rho_h / (1 - \rho_h / \rho_a)$$

Junto con la ecuación (1) se obtiene:

$$Q = c_f \Delta V \rho_h / (1 - \rho_h / \rho_a) \dots\dots (2)$$

Si se tiene una cápsula llena de mercurio en lugar del tubo capilar, se mide el cambio de masa del mercurio que se presenta en el proceso en lugar de medir el cambio de volumen.

En este caso:

$$\Delta V = \Delta m_{Hg} / \rho_{Hg}$$

Sustituyendo en la ecuación (2) se tiene:

$$Q = c_f \Delta m_{Hg} \rho_h / (\rho_{Hg} (1 - \rho_h / \rho_a))$$

o bien:

$$Q = K \cdot \Delta m_{Hg} \dots\dots (3)$$

en donde:

$$K = c_f \rho_h \rho_a / (\rho_{Hg} (\rho_a - \rho_h))$$

Si $c_f = 333.7$ Joule/gramo, $\rho_s = 0.99984$ gramo/cm³, $\rho_l = 0.91874$ gramo/cm³, $\rho_g = 13.5951$ gramo/cm³ se tiene que:

$$K = 270.74 \text{ Joule/gramo}$$

La sensibilidad del calorímetro de hielo es $\Delta m/Q$ que representa el recíproco de K. La sensibilidad de un calorímetro de transición de fase se incrementa con la diferencia entre las densidades de las dos fases y es inversamente proporcional al calor de transición.

$$\frac{1}{K} = \frac{\Delta \rho}{c_f} \left(\frac{1}{\rho_h} - \frac{1}{\rho_s} \right) = 3.69 \times 10^{-3} \text{ gramos / Joule}$$

Una desventaja que presentan todos los calorímetros de transición de fase es que la temperatura experimental de la prueba (0 °C en el caso del hielo) está dada por la temperatura de transición. Consecuentemente, solo se pueden obtener diferentes temperaturas experimentales utilizando otras sustancias que no sean hielo y agua. Una alternativa son los calorímetros de transición de fase líquido-gas.

Las densidades de las fases sólida y líquida difieren muy poco, por lo que la razón entre ellas es cercana a la unidad. Sin embargo, la razón entre las densidades de un líquido y un gas es mucho mayor por lo que la sensibilidad que se puede lograr con un calorímetro de transición de fase sólido-líquido es menor que la que se puede lograr con uno de transición de fase líquido-gas.

Esto se puede ver más claro al comparar la sensibilidad de

un calorímetro de hielo y un calorímetro de transición agua-vapor siendo para el primero igual a 3.69×10^3 gramos de Hg / Joule y para el segundo igual a 10.07 gramos de Hg / Joule. La siguiente tabla muestra algunos valores característicos de transiciones de fase líquido-gas.

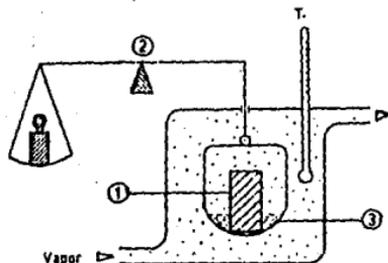
SUSTANCIA	TEMPERATURA		DENSIDAD		RAZON DE DENSIDADES	CALOR LATENTE DE EVAPORACION Joule/GRAMO
	°K	°C	LIQUIDO - GAS GRAMOS/CM ³		LIQUIDO/GAS	
H ₂ O	373	100	0.958	0.598×10^{-3}	1600	2256
NH ₃	240	-33	0.681	0.897×10^{-3}	759	1370
N ₂	77	-196	0.404	2.230×10^{-3}	176	199

TABLA 2.3.- Valores característicos de transiciones de fase líquido-gas a 1 bar de presión. (3)

Otro ejemplo de calorímetros de transición de fase es el calorímetro de vapor que se basa en la transición de gas-líquido. Un calorímetro de este tipo fue publicado por Bunsen en 1877, pero quien llevó a los calorímetros de vapor a su auge

(3) Tomada del libro "Calorimetry, Fundamentals and Practice", Heminger & Hohne, pag 141.

máximo fue John Joly. En este tipo de instrumento la muestra que va a ser estudiada se suspende del brazo de un delicada balanza. Después de haber nivelado la balanza y llamando T_2 a la temperatura inicial de la muestra, se hace pasar un flujo de vapor saturado a través de ésta última. El vapor que se condensa en la muestra transmite su calor latente a ésta hasta que alcanza la temperatura del vapor T_1 . Si se conoce el calor latente de condensación se puede calcular la capacidad calorífica de la muestra en estudio entre las temperaturas $T_1 - T_2$, a partir de la masa de agua condensada. Inversamente, si se conoce la capacidad calorífica de la muestra se puede determinar el calor latente de condensación del vapor.



(1) Muestra, (2) Balanza, (3) Recipiente portamuestras con el condensado.

FIGURA 2.4.- Calorímetro de vapor de Dunsen (1887).

La ecuación para el calorímetro de vapor es:

$$C_m (T_1 - T_2) = C_c \Delta m \dots\dots\dots (4)$$

en donde:

C_m = capacidad calorífica de la muestra o cuerpo en estudio a ser determinada o conocida.

T_1 = temperatura del vapor que se conoce.

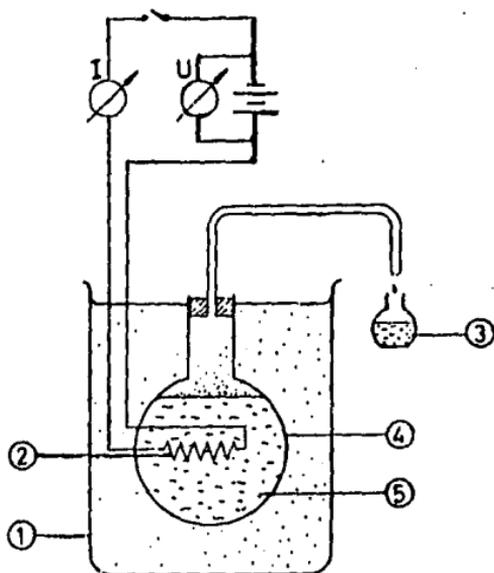
T_2 = temperatura inicial de la muestra o cuerpo en estudio que se conoce.

C_c = calor latente de condensación a ser determinado o conocido.

Δm = masa medida del condensado.

Para la medición de calores latentes de evaporación, se emplean calorímetros donde se entrega una cantidad conocida de energía eléctrica a un líquido que se encuentra en equilibrio con sus vapores en el punto de ebullición. La relación entre la energía entregada y la masa evaporada da el calor latente de evaporación del líquido. Jamin en 1870, describió un calorímetro basado en este principio. El calorímetro consistía en un recipiente que contenía el líquido de prueba y una resistencia de calentamiento dentro de un segundo recipiente que contenía el mismo líquido en ebullición. Después de un cierto intervalo, se generaba un estado estable en el que se evaporaba una cantidad constante del líquido del recipiente interior. Ahora bien, al encender la resistencia eléctrica, se evaporaba una cantidad adicional de líquido durante el mismo período que se determinaba por peso y que es la que servía para calcular el calor latente

de evaporación.



(1) Recipiente con líquido en ebullición (termostato), (2) Calentador eléctrico, (3) Condensado, (4) Recipiente calorimétrico, (5) Líquido (muestra).

FIGURA 2.5 .- Calorímetro para la determinación de calores de evaporación (Jamin, 1870).

La ecuación para el calorímetro anterior es:

$$C_e \Delta m = \int U(t) I(t) dt \dots\dots (5)$$

en donde:

C_e = calor latente de evaporación a ser determinado.

Δm = masa del líquido evaporado por calentamiento eléctrico que debe ser medida.

U = tensión eléctrica conocida.

I = corriente eléctrica conocida.

t = tiempo.

2.3.1.2

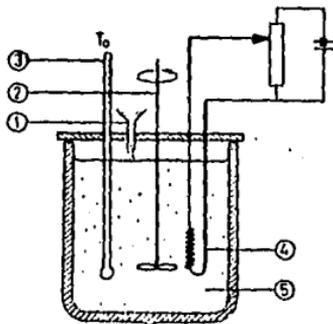
Compensación por Efectos Eléctricos

Este método fue aplicado por primera vez por Steinwehr en 1901 y por Bronsted en 1906. El procedimiento que mejor ilustra este método es el llevado a cabo por Bronsted.

El calorímetro de Bronsted sirve para la medición del calor de solución endotérmico de sal en agua. En un recipiente que contiene agua se disuelve una cantidad de sal con un agitador para tener una solución uniforme. Una resistencia eléctrica entrega una cantidad regulada de calor de tal forma que conserva constante la temperatura de la solución. Si la tensión eléctrica $U(t)$ y la corriente $I(t)$ se registran constantemente, entonces se tiene que:

$$Q = \int U(t) I(t) dt \dots\dots (6)$$

siendo el calor generado eléctricamente igual al calor de solución de sal en agua.



(1) Reactivo (sal), (2) Agitador, (3) Termómetro, (4) Calentador eléctrico, (5) Líquido calorimétrico.

FIGURA 2.6 .- Calorímetro de Bronsted (1906).

La ecuación para el calorímetro de Bronsted es:

$$C_s \Delta m = \int U(t) I(t) dt \dots\dots (7)$$

en donde:

C_s = calor de solución de la sal
(endotérmico) a determinarse.

Δm = masa conocida de sal disuelta.

U = tensión eléctrica a medir.

I = corriente eléctrica a medir.

Condiciones de frontera:

T_0 = temperatura constante del líquido calorimétrico.

Una ventaja de este método es que las condiciones de transferencia de calor con los alrededores permanecen invariables durante la medición. Consecuentemente, se pueden utilizar termómetros muy sensibles pero no necesariamente graduados. La única corrección que debe hacerse es el calor generado por el agitador.

Actualmente se utilizan los calorímetros conocidos como " calorímetros de rastreo " cuyo principio de compensación termoelectrónica es el siguiente:

La muestra y la referencia son calentadas separadamente aumentando su temperatura proporcionalmente con el tiempo. La diferencia de temperatura entre la referencia y la muestra se mantiene igual a cero controlando la energía suministrada al calentador de la muestra. Ahora bien, si el calor que va a ser medido es liberado por la muestra durante el calentamiento, es obvio que la muestra requerirá menor cantidad de energía eléctrica que la referencia para conservar la diferencia de temperatura igual a cero. La diferencia entre la energía eléctrica de calentamiento de la muestra y la energía eléctrica de calentamiento de la referencia durante el intervalo de reacción, representa el calor de solución que se quiere medir.

Los calorímetros que involucran una compensación eléctrica

del efecto térmico, no requieren una calibración previa ya que el calor que se desea medir puede ser determinado directamente como energía eléctrica con gran precisión y facilidad.

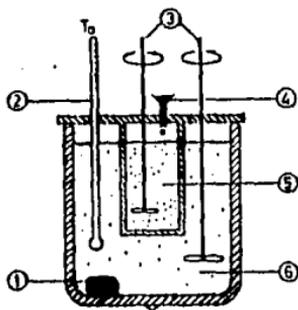
La desventaja consiste en que la operación automática de este tipo de calorímetros es muy costosa. Además, si la diferencia de temperatura es demasiado pequeña, se pueden originar errores en la señal de medición.

2.3.1.3 Compensación por Calor Químico de Reacción

Este método es superado ampliamente por otros métodos por lo que su utilización está restringida a casos particulares y tiene muy pocas aplicaciones.

En 1870, Regnault describió un calorímetro al cual se refirió como " método de compensación " que se describe a continuación:

Dentro de un recipiente calorimétrico, donde se libera el calor que va a ser medido, hay un segundo recipiente hecho de un material de muy alta conductividad térmica. Este segundo recipiente contiene a un líquido capaz de reaccionar con otro que es derramado dentro del mismo, de tal forma que el calor de reacción compensa al calor liberado por la muestra en el recipiente que lo rodea. Se utiliza un termómetro para verificar que la temperatura no varíe.



(1) Muestra, (2) Termómetro, (3) Agitador, (4) y (5) Reactivos, (6) Líquido calorimétrico.

FIGURA 2.7 .- Calorímetro de Regnault con compensación del efecto térmico por calor químico de reacción (1070).

La ecuación para el calorímetro de Regnault es:

$$Q = Cr \Delta m \dots\dots\dots (8)$$

en donde:

Q = calor liberado por la muestra a determinarse.

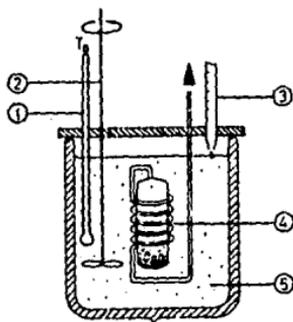
Cr = calor de reacción conocido.

Δm = masa añadida de reactivos a medir.

Condiciones de frontera:

T_0 = temperatura constante del líquido calorimétrico.

En 1890, Mathias describió un método análogo de compensación para medir calores de evaporación de gases licuados. El calorímetro consistía en un recipiente que contenía agua y que a su vez albergaba a otro recipiente de metal en donde un gas licuado (CO_2 por ejemplo) experimentaba una evaporación estable a temperatura ambiente. El enfriamiento del agua que resultaba, era compensado al añadir una cantidad suficiente de ácido sulfúrico para mantener la temperatura del agua constante. Si se conocía el calor de disolución del ácido sulfúrico en agua, se podía determinar el calor de evaporación del gas licuado a partir de la cantidad de ácido añadido.



(1) Termómetro, (2) Agitador, (3) Pipeta para la introducción del ácido sulfúrico, (4) Recipiente que contiene al gas en ebullición, (5) Líquido calorimétrico (agua).

FIGURA 2.8 .- Calorímetro de Mathias para la medición de calores de evaporación de gases (1890).

La ecuación para el calorímetro de Mahias es:

$$C_{el} \Delta m_1 = C_{d2} \Delta m_2$$

en donde:

C_{el} = calor latente de evaporación del gas a determinarse.

Δm_1 = masa de vapor evaporado a medirse.

C_{d2} = calor de disolución de H_2SO_4 en H_2O que es conocido.

Δm_2 = masa de ácido añadido a medirse.

Condiciones de frontera:

T_0 = temperatura constante del líquido calorimétrico.

2.3.2 METODO DE LA MEDICION DE DIFERENCIAS DE TEMPERATURA

Los calorímetros que se basan en la medición de diferencias de temperatura se pueden dividir en dos grupos. El primero abarca a los calorímetros en donde el calor se determina al medir el cambio de temperatura de la sustancia calorimétrica, de calor específico conocido, como una función del tiempo. En el segundo grupo se encuentran los calorímetros en donde el calor se determina al medir diferencias locales de temperatura y su dependencia con el tiempo, es decir, en función de la posición y el tiempo.

2.3.2.1 Medición de Diferencias de Temperatura que Dependen del Tiempo

En este procedimiento se entrega una cantidad de calor a la sustancia calorimétrica y se mide el cambio de temperatura que resulta como una función del tiempo. Si se conoce la cantidad de calor entregado, se puede determinar la capacidad calorífica de la sustancia calorimétrica al medir el cambio de temperatura. Por el contrario, si se quiere determinar la cantidad de calor liberado, se tiene que conocer la capacidad calorífica de la sustancia calorimétrica y el cambio de temperatura producido.

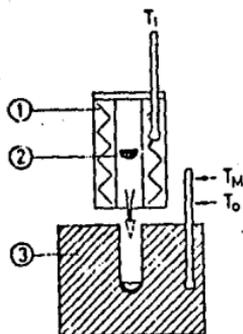
En todos estos casos, la muestra participa en un intercambio de calor con la sustancia calorimétrica. Esto se puede llevar a cabo al colocar la muestra caliente dentro de la sustancia calorimétrica, al hacerla reaccionar dentro de la misma o bien al hacerla reaccionar con ella. En algunos casos, la muestra realmente se mezcla con la sustancia calorimétrica y en otros, aunque la mezcla no se realiza físicamente, los contenidos de energía de ambas sí se mezclan por la transferencia de calor, lo que da como resultado que los dos terminen con la misma temperatura final. Es por este motivo que a este procedimiento se le conoce con el nombre de "método de las mezclas".

A los calorímetros que pertenecen a la medición de diferencias de temperatura que dependen del tiempo, se les puede clasificar de acuerdo al tipo de sustancia calorimétrica en calorímetros sólidos o aneroides y calorímetros líquidos.

Uno de los métodos más antiguos para la determinación de una cantidad de calor consistía en medir el cambio de temperatura que se producía en una masa de agua al introducir una muestra caliente. El principio de este método consiste en que una determinada cantidad de calor siempre produce el mismo cambio de temperatura en una misma masa de agua. Esto sería cierto solo si la capacidad calorífica del agua no variara con la temperatura, suposición que no es del todo correcta. Sin embargo, si la diferencia de temperaturas se mide dentro de un rango pequeño, se puede considerar que la capacidad calorífica del agua se conserva constante sin caer en un error apreciable.

La sustancia calorimétrica no tiene que ser agua necesariamente. Otros líquidos e inclusive sólidos se pueden utilizar de la misma manera. Si la sustancia calorimétrica es un sólido, el intercambio de calor entre ésta y la muestra se lleva a cabo principalmente por conducción. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de temperatura depende de la transferencia de calor entre ambos, así como de la conductividad térmica y la geometría de la sustancia calorimétrica. Para hacer que este tiempo sea lo más corto posible, se utilizan masas pequeñas de metal de muy alta conductividad térmica.

Este tipo de calorímetros se utilizan principalmente a temperaturas extremas (muy altas o muy bajas) debido a que en la ausencia de líquidos para distribuir el calor, el calorímetro está libre de restricciones como la volatilidad o el punto de congelamiento que tienen los calorímetros líquidos.



(1) Horno, (2) Muestra, (3) Sustancia calorimétrica.

FIGURA 2.9 .- Calorímetro aneroides (calorímetro de caída).

La ecuación para los calorímetros aneroides es la siguiente:

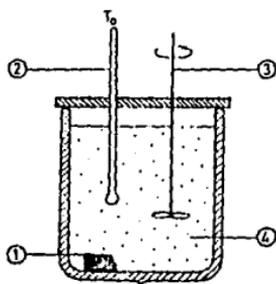
$$C_m (T_1 - T_{me}) = C_k (T_{me} - T_o) \dots\dots (10)$$

en donde:

- C_m = capacidad calorífica de la muestra a determinarse.
- C_k = capacidad calorífica de la sustancia calorimétrica sólida que se conoce.

- T_0 = temperatura inicial de la sustancia calorimétrica sólida que se conoce.
- T_1 = temperatura inicial de la muestra que se conoce.
- T_{me} = temperatura final de la sustancia calorimétrica sólida después del equilibrio a medirse.

Si la sustancia calorimétrica es un líquido, el equilibrio térmico puede acelerarse significativamente por medio de agitación (convección). Sin embargo, se tiene que tomar en cuenta la cantidad de calor introducido por el agitador, valor que puede ser incluido en la llamada "capacidad calorífica del calorímetro", la cual representa la suma de las capacidades caloríficas de la sustancia calorimétrica y de los demás componentes e instrumentos que de alguna manera intervienen en el cambio de temperatura que se produce.



(1) Muestra, (2) Termómetro, (3) Agitador, (4) Sustancia calorimétrica líquida.

FIGURA 2.10 .- Calorímetro líquido clásico.

La ecuación para los calorímetros líquidos es la misma que para los calorímetros sólidos solo que la sustancia calorimétrica es líquida, por lo que se tiene que:

$$C_m (T_i - T_{me}) = C_k (T_{me} - T_o)$$

en donde:

C_m = capacidad calorífica de la muestra a determinarse.

C_k = capacidad calorífica de la sustancia calorimétrica líquida que se conoce.

T_i = temperatura inicial de la muestra que se conoce.

T_o = temperatura inicial de la sustancia calorimétrica líquida que se conoce.

T_{me} = temperatura final después de la mezcla a medirse.

La capacidad calorífica C_k , representa el factor de calibración del calorímetro, válido solamente para condiciones específicas. Por este motivo, es importante que estas condiciones se repitan en cada prueba.

En un principio, a C_k se le conocio como " peso de agua equivalente " que quiere decir: " masa de agua que posee la misma capacidad calorífica que la de los componentes del calorímetro involucrados parcial o totalmente en el cambio de temperatura que se produce ". Este valor da una idea de la sensibilidad del calorímetro puesto que indica la cantidad de calor necesaria para obtener un determinado cambio de temperatura en el calorímetro.

Actualmente se utiliza el término "equivalente de energía" puesto que la determinación experimental del factor de calibración puede realizarse con gran precisión si se utiliza energía eléctrica para llevar a cabo el calentamiento.

Las pérdidas de calor hacia los alrededores por radiación, conducción y convección pueden minimizarse utilizando un recipiente calorimétrico con superficies bien pulidas, con una chaqueta de doble pared que aisle la prueba, con soportes de baja conductividad térmica y con la presencia de una capa de aire entre el recipiente calorimétrico y la chaqueta.

En el siguiente sumario se da una clasificación general de varios tipos de calorímetros que involucran mediciones de diferencias de temperatura que dependen del tiempo.

a) Calorímetros con sustancia calorimétrica líquida

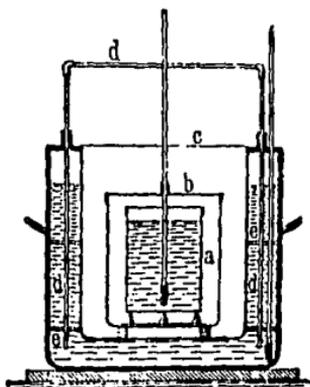
- Calorímetro clásico líquido.- No hay reacción entre la muestra y la sustancia calorimétrica.
- Calorímetros con recipiente de reacción.- Se lleva a cabo una reacción arbitraria dentro de un recipiente que se encuentra inmerso en la sustancia calorimétrica.
- Calorímetros con sustancia calorimétrica reaccionante.- La muestra reacciona con la sustancia calorimétrica.

b) Calorímetros con sustancia calorimétrica sólida

- Calorímetro aneroide clásico.- sin muestras que reaccionen.
- Calorímetros con recipiente de reacción.
- Calorímetros con sustancia calorimétrica reaccionante.

2.3.2.1.1 Calorímetros con Sustancia Calorimétrica Líquida

2.3.2.1.1.1 Calorímetros Líquidos Clásicos



(a) Recipiente calorimétrico, (b) Escudo para prevenir pérdidas por radiación y convección, (c) Tapa, (d) Agitador por movimiento alternativo, (e) Chaqueta con líquido (termostato).

FIGURA 2.11 .- Calorímetro de mezclas clásico (Meyers, 1895).

A este calorímetro se le conoce también como calorímetro de mezclas. La sustancia calorimétrica se encuentra dentro de un recipiente aislado térmicamente del medio ambiente exterior. El líquido empleado como sustancia calorimétrica debe tener una presión de vapor baja para las temperaturas normales de operación, debe ser químicamente inerte y perfectamente

miscible. El agua cumple muy bien estos requisitos para mediciones a temperatura ambiente, además su capacidad calorífica es conocida entre 0 y 100°C con una variación de no más de 0.001%.

El calorímetro de mezclas constituye el medio más usado para la determinación de calores específicos. En este tipo de calorímetro, la muestra que se encuentra inicialmente a la temperatura T_i se introduce en el líquido calorimétrico que se encuentra a una temperatura T_o . Después de un tiempo determinado, la muestra y el líquido calorimétrico llegan a la temperatura de equilibrio T_{me} . El balance del intercambio de calor puede formularse de la siguiente manera:

$$C_m m (T_i - T_{me}) = C_k m_k (T_{me} - T_o) \dots\dots (11)$$

en donde:

- C_m = calor específico de la muestra.
- m = masa de la muestra.
- T_i = temperatura inicial de la muestra.
- T_{me} = temperatura del líquido calorimétrico después de la mezcla (equilibrio).
- C_k = capacidad calorífica del líquido calorimétrico.
- m_k = masa del líquido calorimétrico.
- T_o = temperatura inicial del líquido calorimétrico.

El balance anterior solo considera el caso ideal en que todo el calor liberado por la muestra sirve para cambiar la temperatura de la sustancia calorimétrica sin pérdidas. En el

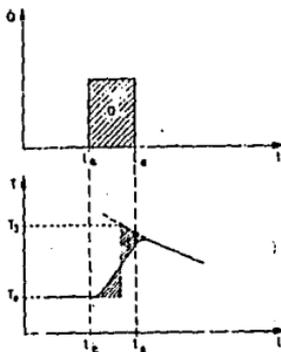
caso real, sin embargo, parte del calor liberado sirve para calentar al recipiente calorimétrico y otros componentes del calorímetro, además de las pérdidas que se tienen por la transferencia de calor hacia los alrededores. Bajo estas circunstancias se tiene que:

$$C_m m (T_1 - T_m) = C_{cal} (T_m - T_0) \dots (12)$$

donde C_{cal} es la capacidad calorífica del calorímetro que se determina experimentalmente.

La calibración del calorímetro puede hacerse eléctricamente basándose en la ecuación:

$$C_{cal} = Q / (T_3 - T_0)$$



en donde:

- Ccal = capacidad calorífica del calorímetro o factor de calibración.
- Q = calor proporcionado por el calentador eléctrico.
- \dot{Q} = flujo de calor liberado por el calentador.
- t = tiempo.
- te, ta = momento en que el calentador se enciende y se apaga, respectivamente.
- T = temperatura de la sustancia calorimétrica.
- To = temperatura inicial de la sustancia calorimétrica.
- T3 = temperatura final extrapolada de la sustancia calorimétrica (criterio: las dos áreas sombreadas son iguales).

Antes de que las calibraciones se llevaran a cabo eléctricamente, éstas se realizaban con agua. En este caso, una masa de agua Mw (con calor específico igual a 1 cal/gramo°C) a una temperatura T1 se vaciaba en el calorímetro y se medía subsecuentemente la temperatura de equilibrio de la mezcla Tm. Con esto se tiene que:

$$Ccal = Mw (T1 - Tme) / (Tme - To)$$

factor que se conoce comúnmente como peso de agua equivalente.

2.3.2.1.1.2 Calorímetros Líquidos con Recipiente de Reacción

En este caso se sumerge un recipiente donde se lleva a cabo una reacción dentro del líquido calorimétrico y se mide el cambio de temperatura que se produce en este último. A diferencia del calorímetro de mezclas, la calibración se lleva a cabo por la liberación de un calor conocido dentro del recipiente de reacción. Este recipiente puede estar completamente sellado, o bien, estar conectado con los alrededores para liberar gases. La reacción puede consistir en la combustión de un gas en otro, o en la combustión de un sólido o un líquido dentro de un recipiente cerrado, en la presencia de aire u oxígeno. Este método se utiliza también para la determinación del calor liberado por organismos vivos.

El calorímetro más importante de los que contienen un recipiente de reacción es el de combustión, que en su versión cerrada se le conoce como bomba de Berthelot o simplemente bomba de oxígeno. La bomba sirve para la combustión de sólidos y líquidos por ignición eléctrica en presencia de oxígeno a presión. En los capítulos siguientes de esta tesis se trata a detalle todo lo relacionado con este calorímetro.

En el calorímetro de combustión con recipiente de reacción abierto es necesario tener en cuenta los siguientes puntos de importancia:

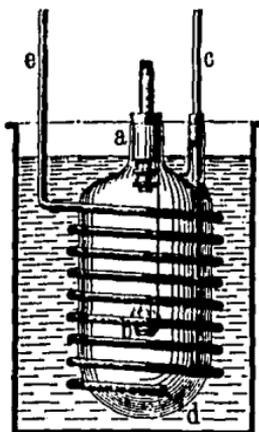
- a) Si los gases se queman a presión constante, es decir, en la presencia de un flujo continuo de entrada y salida, los

productos de la combustión pueden salir del calorímetro llevando consigo calor por convección.

b) Si uno de los productos de la combustión es agua, parte de esta se condensa, parte se escapa en forma de vapor y parte permanece dentro del recipiente de reacción como vapor. El vapor que se genera debe ser evaluado y el calor latente de evaporación tomado en cuenta en el cálculo del calor de combustión.

c) Si el combustible se enciende eléctricamente, se tiene que considerar la energía de ignición y el calor de combustión de la sustancia que enciende al combustible, para propósitos de corrección.

d) Para prevenir pérdidas por convección, los productos de la combustión que fluyen hacia fuera del calorímetro deben ser enfriados en el líquido calorimétrico hasta que alcancen la temperatura de este último, por medio de un serpentín. Como los gases que fluyen hacia dentro del calorímetro difieren en temperatura con el líquido calorimétrico, debe determinarse el error sistemático que se genera haciendo una prueba de calibración en donde se quema oxígeno o hidrógeno puro. Para que el factor de calibración sea válido para todas las pruebas, se tienen que repetir las mismas condiciones de flujo en cada prueba.

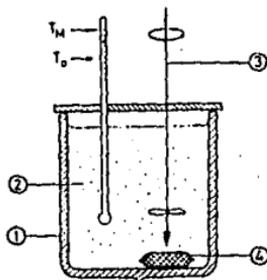


(a) Tapón, (b) Cápsula portamuestras, (c) Tubo de entrada de aire, (d) Abertura de escape, (e) Tubo de escape.

FIGURA 2.12 .- Calorímetro de combustión con recipiente de reacción abierto.

2.3.2.1.1.3 Calorímetros Líquidos con Sustancia Calorimétrica Reaccionante

En los calorímetros de este tipo, se mezclan dos reactivos con la misma temperatura inicial.



(1) Recipiente calorimétrico, (2) Líquido calorimétrico (primer reactivo), (3) Agitador con rompeampolletas, (4) Ampolleta con segundo reactivo.

FIGURA 2.13 .- Calorímetro de mezclas con sustancia calorimétrica líquida reaccionante.

En la figura anterior, uno de los reactivos es el líquido calorimétrico y el otro puede ser un sólido, un líquido o un gas. Inclusive, el líquido calorimétrico puede consistir en un metal derretido en donde otros metales son disueltos subsecuentemente. En todos los calorímetros de este tipo, la reacción que resulta entre la muestra y la sustancia calorimétrica da como resultado un producto cuyas propiedades

termofísicas pueden diferir de aquellas que tienen los reactivos. Este factor es muy importante y debe tomarse en cuenta para la calibración del calorímetro.

La ecuación que se utiliza para calcular el calor de reacción en los calorímetros con sustancia calorimétrica reaccionante es:

$$Q = Cr (T_{me} - T_o) \dots\dots (13)$$

en donde:

Q = calor de reacción a determinarse.

Cr = capacidad calorífica del producto de la reacción que se conoce.

To = temperatura inicial conocida.

Tme = temperatura final a medir.

2.3.2.1.2 Calorímetros con Sustancia Calorimétrica Sólida

2.3.2.1.2.1 Calorímetro Aneroides Clásico

Los calorímetros aneroides utilizan cuerpos sólidos como sustancia calorimétrica que pueden ser metales con alta conductividad térmica (cobre, plata, oro, etc) como es el caso de la mayoría de los calorímetros aneroides. Los calorímetros aneroides clásicos conocidos también como " calorímetros de caída ", sirven para la determinación de calores específicos y calores latentes.

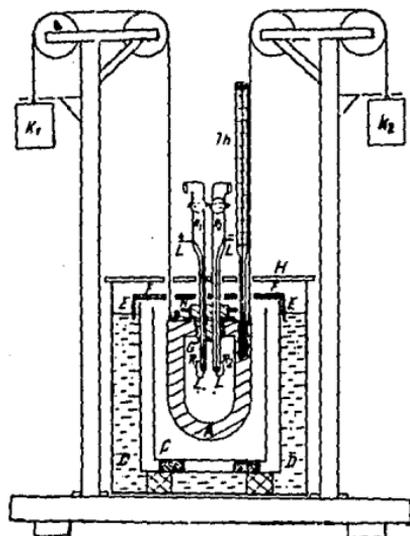
La ventaja que los calorímetros aneroides presentan sobre los calorímetros líquidos incluye una capacidad calorífica constante del sólido calorimétrico a una temperatura predeterminada, la posibilidad de operar a temperaturas muy bajas o muy altas, y la eliminación de las correcciones que hay que hacer cuando se agita o se evapora la sustancia calorimétrica. La temperatura de la muestra puede ser mucho mayor o mucho menor que la temperatura del calorímetro sin riesgo a que ocurra una transición de fase en la sustancia calorimétrica. Naturalmente, si se emplean metales líquidos como muestras, debe tenerse cuidado de no formar una aleación con la sustancia calorimétrica. Cualquier cambio de temperatura de la muestra al pasar del horno donde se calienta o el baño de enfriamiento (según sea el caso) al calorímetro, debe evitarse o considerarse en el cálculo del calor liberado. Inmediatamente después de depositar la muestra, se debe cerrar la tapa del calorímetro con un aislante térmico para prevenir pérdidas por radiación y convección.

Una desventaja que presenta este método, es que la magnitud buscada frecuentemente aparece como una pequeña diferencia entre dos cantidades muy grandes de calor cuya medición está sujeta a errores.

2.3.2.1.2.2 Calorímetros Aneroides con Recipiente de Reacción

En este caso se le da al bloque de metal (sustancia calorimétrica) una forma tal, que sirva, como recipiente de reacción.

En 1928, Eucken y Meyer diseñaron un calorímetro aneroides con recipiente de reacción para la determinación de calores de combustión. En este calorímetro, se quemaban pequeñas cantidades de sustancia a presión atmosférica dentro de un recipiente sellado hecho de cobre. El recipiente de reacción (que en este caso es igual a la sustancia calorimétrica) estaba suspendido por medio de cables de acero dentro de un medio aislante hecho de hojas de cobre pulidas para prevenir pérdidas por radiación y convección. Los alrededores consistían en una chaqueta de doble pared hecha de cobre y llena de agua. Para asegurar una combustión completa y uniforme, se empleaban polvos inertes o combustibles puros para ayudar en la combustión de la muestra. En la siguiente figura se puede apreciar este calorímetro.



(A) Bloque de cobre, (B) Sello, (C) Escudo antirradiación, (D) Chaqueta (termostato), (E, F) Tapa aislante, (G) Tapón de mica, (H) Tapa de la chaqueta, (K) Pesas, (L) Cables de ignición, (R) Tubos de vidrio, (Th) Termómetro tipo Beckman.

FIGURA 2.14 .- Calorímetro de Eucken y Meyer (1928).

2.3.2.1.2.3 Calorímetros Aneroides con Sustancia Calorimétrica Reaccionante

Este tipo de instrumentos pertenecen a la categoría de los calorímetros de deformación. Aquí la muestra sólida experimenta una deformación y libera calor como parte del proceso físico que sufre.

Se pueden aplicar una variedad de procedimientos calorimétricos para determinar el calor liberado durante la deformación plástica de un cuerpo sólido. La mayor parte del trabajo aplicado para la deformación es liberado por la muestra en forma de calor. Sin embargo, parte de esta energía de deformación (cerca del 10% en metales) puede servir para la creación de cambios estructurales. Esta fracción permanece en el material deformado como energía almacenada, por lo que tiene que ser determinada.

La diferencia entre el trabajo realizado para la deformación y el calor medido, representa la energía almacenada en el material deformado. Para poder medir esto, es necesario tener instrumentos de mucha precisión para no inducir errores de consideración.

Existen calorímetros de deformación que involucran una transición de fase líquido-gas para medir el calor liberado. Estos pertenecen al tipo de calorímetros de compensación por una transición de fase. El calor liberado también puede emplearse para calentar una sustancia calorimétrica líquida, en cuyo caso pertenecen al tipo de calorímetros líquidos. En el caso de los calorímetros aneroides de deformación, se utiliza la muestra

como sustancia calorimétrica y entonces se determina directamente el incremento de temperatura que ésta experimenta. En este procedimiento se elimina el calor que hubiera de transferir la muestra a la sustancia calorimétrica por lo que tiene mayor sensibilidad y es más rápido en su operación.

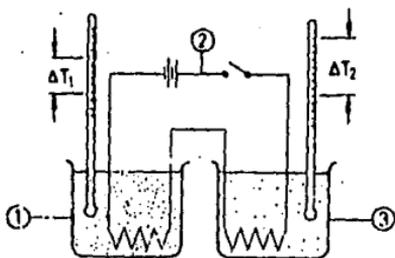
2.3.2.1.3 Calorímetros para medir Calores Específicos

El método de la medición de diferencias de temperatura representa actualmente el método más importante para la medición de calores específicos, especialmente a bajas temperaturas. El principio en el cual se basan estos calorímetros se ilustra con los siguientes métodos:

2.3.2.1.3.1 Método de Joule (para muestras líquidas)

En 1845, Joule fue el primero en aplicar el método de la medición de diferencias de temperatura para determinar calores específicos.

El calorímetro de Joule consiste en dos recipientes iguales, uno de los cuales contiene agua y el otro una masa de líquido cuyo calor específico va a ser determinado. Cada recipiente está equipado con una resistencia eléctrica de calentamiento igual a la del otro. Después de que el circuito eléctrico permanece cerrado por algún tiempo, se mide la temperatura del agua y la del líquido.



(1) Recipiente calorimétrico con agua, (2) Circuito de calentamiento, (3) Recipiente calorimétrico con muestra líquida.

FIGURA 2.15 .- Calorímetro de Joule para medir calores específicos de líquidos.

El calor específico del líquido está dado por la ecuación:

$$C_m = \Delta T_1 / \Delta T_2 \dots\dots (14)$$

en donde:

C_m = calor específico de la muestra líquida a determinarse.

ΔT_1 = incremento de temperatura del agua a medirse.

ΔT_2 = incremento de temperatura de la muestra líquida a medirse.

Condiciones de fronteras:

Masas iguales de líquidos

Temperaturas iniciales iguales

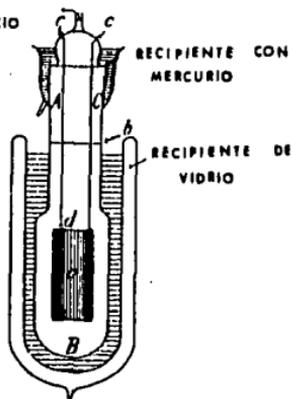
Misma energía eléctrica de calentamiento

El agua, que en este caso sirve como sustancia de referencia, tiene un calor específico igual a la unidad (cuando está dado en calorías/gramo°C). Como las dos resistencias pertenecen al mismo circuito, las magnitudes del tiempo y de la corriente eléctrica no interfieren en la medición por lo que no tienen que ser medidas.

2.3.2.1.3.2 Método de Nernst (para muestras sólidas)

En este calorímetro se suspende una muestra (un metal por ejemplo) dentro de un recipiente de vidrio y se rodea por un fluido refrigerante que puede ser hidrógeno líquido. La muestra se calienta de una manera controlada por medio de cables de platino colocados dentro de unas perforaciones hechas en la muestra, que a su vez sirven también como termopares y miden la temperatura. De la misma manera, los termopares sirven para suspender a la muestra produciendo muy pocas pérdidas térmicas. Las pérdidas por radiación que se pudieran presentar, pueden determinarse al medir el cambio de temperatura de la muestra antes y después de calentarla.

CONEXION PARA
BOMBA DE VACIO



(A,B,C) Recipiente electroplateado interiormente, (a) Muestra o contenedor de la muestra, (b) Placas de mica (escudo antirradiación), (c,d) Entradas de los cables de corriente eléctrica.

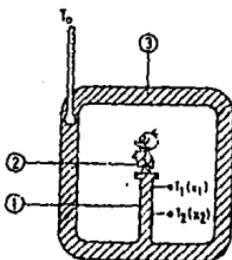
FIGURA 2.16 .- Calorímetro de Eucken y Nernst para la determinación de calores específicos (1909).

2.3.2.2 Medición de Diferencias de Temperatura Locales

Los calorímetros que se basan en la medición de diferencias de temperatura locales se dividen en calorímetros de flujo de calor y calorímetros flujo continuo.

2.3.2.2.1 Calorímetro de Flujo de Calor

En este caso, la muestra esta dentro de un contenedor conectado a un termostato (recipiente con temperatura constante) por medio de una barra conductora de calor.



(1) Barra conductora con puntos para la medición de temperatura, (2) Muestra, (3) Termostato.

FIGURA 2.17 .- Calorímetro para la medición de diferencias de temperatura locales (calorímetro de flujo de calor).

Inicialmente, el dispositivo completo se encuentra a una temperatura T_0 . Sin embargo, esta temperatura se ve alterada cuando ocurre una reacción en la muestra, generando un flujo de

calor igual a

$$\dot{Q} = dQ / dt$$

que tiene lugar a lo largo de la barra conductora. Bajo condiciones ideales, todo el calor que se libera fluye a través de dicha barra.

En un estado estable, el flujo de calor entre dos secciones transversales adyacentes de la barra está asociado con la diferencia de temperaturas:

$$\Delta T = \dot{Q} / L$$

donde L es el coeficiente de conducción térmica entre los puntos de la barra donde se mide la temperatura. Estos puntos se encuentran separados por una distancia Δx , con lo que se tiene que:

$$L = K A / \Delta x$$

donde K es la conductividad térmica del material de la barra y A es el área de su sección transversal. En un estado estable, la diferencia de temperatura entre las dos secciones transversales adyacentes de la barra es proporcional al flujo de calor.

Para determinar el flujo de calor que se desconoce, se mide la diferencia de temperaturas producida, como una función del tiempo.

$$\Delta T(t) = T(x_1, t) - T(x_2, t)$$

Cuando el sistema completo regresa a la temperatura T_0 , quiere decir que todo el calor ha fluído a través de la barra. El intercambio de calor puede entonces determinarse de la integral

$$\int \Delta T(t) dt,$$

de la geometría y de la conductividad térmica de la barra. Sin embargo, este valor solo considera el caso ideal en que todo el calor que se libera fluye a través de la barra sin que existan pérdidas por radiación y convección. En el caso real es necesario considerar estas pérdidas, por lo que se introduce un factor de proporcionalidad $K(T_0)$ que se determina por calibración, llegando finalmente a que:

$$Q = K(T_0) \int \Delta T(t) dt \dots\dots\dots (15)$$

en donde:

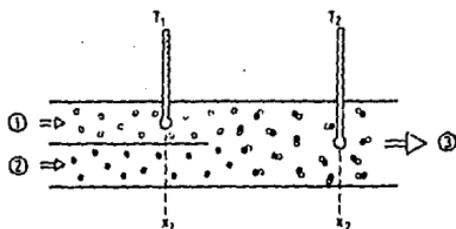
- Q = calor liberado por la muestra a determinarse.
- K(T₀) = factor de calibración que se conoce.
- $\Delta T(t) = T(x_1, t) - T(x_2, t)$ a medirse.
- T = temperatura.
- x = coordenada de posición.
- t = tiempo.

2.3.2.2.2 Calorímetro de Flujo Continuo

Los calorímetros de flujo continuo sirven para la medición de calores específicos de líquidos y gases, calores de reacciones químicas, calores de mezclas, calores de combustión y calores de solución. Solo se pueden utilizar en procesos donde todos los reactivos, al igual que sus productos, puedan fluir sin problemas.

En estos calorímetros, el calor puede ser entregado desde afuera por medio de una flama o una resistencia eléctrica, o bien, puede producirse dentro del calorímetro por medio de una reacción química. Los tiempos específicos antes y después de la reacción o del intercambio de calor, pueden correlacionarse con posiciones bien definidas dentro del medio cuando su flujo es constante. La diferencia de temperaturas se mide en estas posiciones. Esta diferencia representa una medida del flujo de calor generado en la sustancia o intercambiado con ella.

En el caso de que se tengan dos líquidos capaces de reaccionar el uno con el otro, se utiliza un calorímetro de flujo continuo como el mostrado en la figura 2.18.



(1) (2) Reactivos, (3) Producto de la reacción.

FIGURA 2.18 .- Calorímetro para la medición de diferencias de temperatura locales (calorímetro de flujo continuo).

Los líquidos en la posición x_1 poseen la misma temperatura inicial T_1 . En la posición x_2 , donde la reacción ya se ha completado, el líquido fluye hacia afuera del tubo a una temperatura T_2 . El proceso se lleva a cabo continuamente. Cuando se detecta un estado térmico estable entre el tubo y sus alrededores, se establece una diferencia constante de temperaturas

$$\Delta T = T(x_1) - T(x_2) = T(x_1, x_2)$$

que es proporcional al calor de reacción. La ecuación que se aplica a estos calorímetros es:

$$C_r \Delta m = K \Delta T \dots\dots (16)$$

en donde:

C_r = calor de reacción a determinarse o conocido.

Δm = masa que reacciona a determinarse o conocida.

K = factor de calibración.

ΔT = $T(x_1) - T(x_2)$

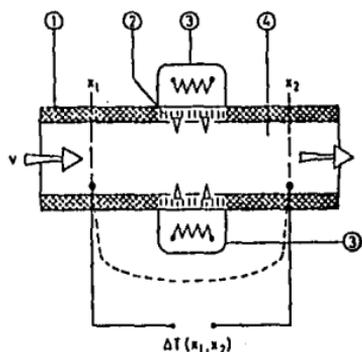
T = temperatura a medirse.

x = coordenada de posición.

El factor de calibración o de proporcionalidad tiene que ser determinado experimentalmente y es diferente para cada tipo de medio. La forma más común para determinar K es por medio de una resistencia eléctrica que libere una cantidad constante de calor \dot{Q} cal dentro del medio que fluye entre x_1 y x_2 , produciendo una diferencia de temperatura ΔT cal que es medida. De esta forma se tiene que:

$$K = \dot{Q} \text{ cal} / \Delta T \text{ cal}$$

Si el calor que va a ser medido se entrega desde afuera, se utiliza un calorímetro de flujo continuo como el mostrado en la figura 2.19.



$$T(x_1, x_2) = T(x_2) - T(x_1)$$

en donde:

T = temperatura del flujo.

x = coordenada de posición.

v = caudal

(1) Tubo (de baja conductividad térmica), (2) Tubo (de alta conductividad térmica), (3) Fuente de calor, (4) Flujo.

FIGURA 2.19 .- Calorímetro de flujo continuo con fuente de calor afuera del tubo donde se encuentra el flujo.

En este caso, la fuente de calor puede ser una flama, una resistencia eléctrica o un recipiente de reacción.

En 1895, Junkers describió un calorímetro de flujo continuo

para la determinación de calores de combustión. (ver figura 2.20).

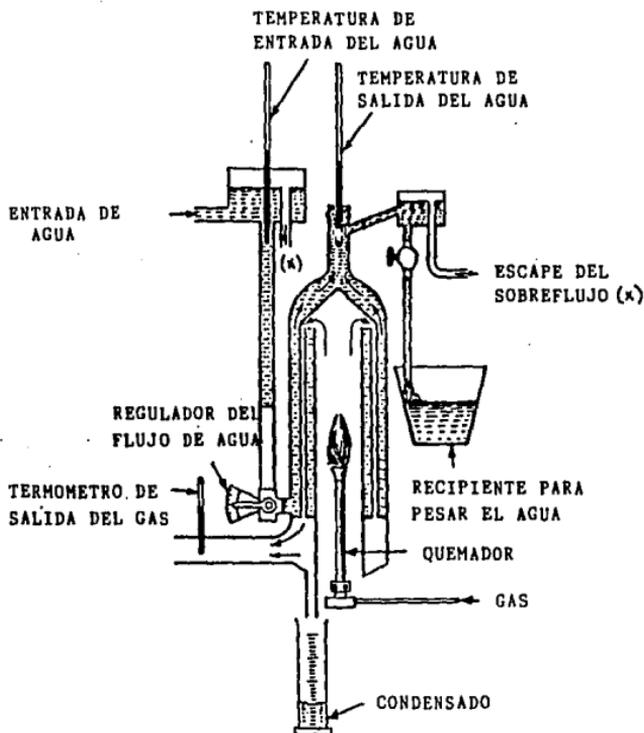


FIGURA 2.20 .- Calorímetro de flujo continuo para la combustión de gases.

El líquido que fluye dentro del tubo es agua en este caso. La fuente de calor es una flama que se quema constantemente, entregando su calor al agua que fluye a una cierta velocidad

dentro del calorímetro. La temperatura del agua se mide a la entrada y salida del mismo. Cuando se alcanza un estado térmico estable, es decir, cuando las diferencias de temperatura medidas se vuelven constantes, se mide el flujo de gas. El calor de combustión que se desea obtener es proporcional a la diferencia de temperaturas y a la cantidad de gas quemado. El factor de calibración o de proporcionalidad se mide al quemar hidrógeno puro cuyo valor de combustión se conoce de antemano.

En cualquier calorímetro se puede distinguir entre la parte que pertenece a los alrededores y la parte que pertenece al sistema de medición. Esta distinción se debe hacer desde el punto de vista funcional ya que el termómetro, el agitador, los electrodos, el recipiente calorimétrico y otros componentes del calorímetro forman parte del sistema de medición y parte de los alrededores. Todos estos componentes pertenecen al sistema de medición hasta el punto en el que intervengan de alguna manera en los cambios ocasionados por la muestra.

Los alrededores determinan la cantidad de fugas o pérdidas de calor, por lo que se deben aislar para prevenir cualquier afectación que pueda tener el medio ambiente exterior sobre el sistema de medición, y así evitar errores en calorimetría. Los modos de operación dependen del tipo de alrededores que se tengan en el calorímetro.

Si llamamos a la temperatura homogénea de los alrededores T_f y a la del sistema de medición T_m , resulta que esta última es la que realmente se mide durante las pruebas y corresponde a la temperatura de la sustancia calorimétrica o a la de las paredes del recipiente que contiene a la muestra. Existen muchos tipos de calorímetros dependiendo del tipo de comportamiento que se tenga entre T_f y T_m . Las fronteras entre cada uno de los sistemas que forman al calorímetro y que son el medio ambiente exterior, los alrededores y el sistema de medición, permiten o no que exista intercambio de calor entre ellos.

Las designaciones que se dan a los modos de operación de

los calorímetros como isotérmico y adiabático, no están en estricta concordancia con los conceptos termodinámicos de los mismos. En calorimetría existe una tendencia a usar estos conceptos aunque no se cumplan las condiciones ideales que se requieren. Este hecho tiene que tomarse en cuenta para el análisis de errores.

2.4.1 Operación Isotérmica

En la operación isotérmica los alrededores y el sistema de medición tienen la misma temperatura constante, es decir:

$$T_f = T_m = \text{constante}$$

En un experimento bajo condiciones ideales, el estado isotérmico se establece al tener un intercambio de calor a través de una resistencia térmica infinitesimalmente baja, con unos alrededores de capacidad calorífica infinita. En calorimetría esto no es posible, por lo que la operación isotérmica necesita una compensación del flujo de calor liberado por la muestra. Esta compensación se lleva a cabo por una transición de fase o por efectos termoelectricos. Bajo condiciones estrictamente isotérmicas, T_f y T_m deberían permanecer constantes, pero entonces, no existiría ningún flujo de calor. En un calorímetro de compensación, no se puede esperar que la temperatura se conserve constante dentro del recipiente que contiene a la muestra, puesto que sería imposible que se

llevara a cabo una transferencia de calor entre la muestra y la sustancia calorimétrica que sufre una transformación, sin que exista una diferencia de temperaturas. En los calorímetros de compensación eléctrica se aplican consideraciones similares debido a la transferencia de calor que existe entre la muestra, los sensores de temperatura y la resistencia eléctrica. La magnitud de la diferencia de temperaturas depende de la cantidad de calor liberada por la muestra por unidad de tiempo, de la conductividad térmica de la sustancia calorimétrica, del recipiente calorimétrico y de su geometría.

A pesar de estas limitaciones, es común designar con el nombre de isotérmicos a los calorímetros en donde $T_f \approx T_m \approx$ constante.

2.4.2 Operación Isoperibólica

En la operación isoperibólica, la temperatura de los alrededores es constante mientras que la temperatura del sistema de medición puede variar. En este caso, la resistencia térmica entre el sistema de medición y los alrededores tiene un valor finito por lo que el intercambio de calor depende únicamente de T_f y T_m . Más aún, como T_f es constante en la operación isoperibólica, el flujo de calor solamente será una función de T_m . Esta relación, que por lo general es lineal, se determina por calibración. La temperatura del sistema de medición, T_m , varía hasta que se establece un equilibrio térmico después de un cierto intervalo. Si se deja de liberar calor, T_m se aproxima finalmente a T_f .

Para obtener mediciones con buena precisión con este método, no es absolutamente necesario que las pérdidas de calor (trasferencia de calor entre el recipiente calorimétrico y los alrededores) se mantengan al mínimo posible. Lo que es importante es que estas pérdidas se repitan de igual forma en cada prueba, en cuyo caso, se pueden determinar por calibración con buena exactitud. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que entre mayores sean las pérdidas, menor será la sensibilidad del calorímetro.

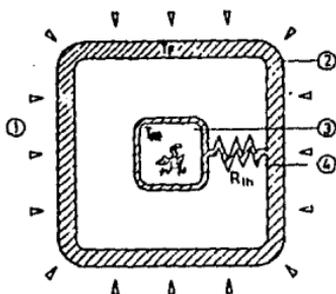
2.4.3 Operación Adiabática

En una operación adiabática bajo condiciones ideales, no existe intercambio de calor entre el sistema de medición y los alrededores. Existen tres formas para cumplir este requerimiento lo mejor posible y son:

- a) La reacción de la muestra es tan rápida, que ninguna cantidad de calor puede salir o entrar durante el intervalo de medición.
- b) Separando al sistema de medición de los alrededores por medio de una resistencia térmica infinitamente grande, es decir, aislándolo térmicamente lo mejor posible.
- c) Controlando la temperatura de los alrededores de tal forma que sea igual en todo momento a la temperatura del sistema de medición, es decir, $T_f(t) = T_m(t)$.

Como se puede apreciar, solamente la tercera posibilidad es suficientemente adecuada para calorímetros en donde se miden diferentes magnitudes de calor y tiempos de liberación.

Este método presenta una ventaja notable sobre los demás métodos en las reacciones en donde el calor es liberado lentamente. Sin embargo, cuando el calor liberado genera cambios bruscos de temperatura o cuando los alrededores poseen una superficie muy grande, se presentan muchas dificultades para poder igualar las dos temperaturas. Otra desventaja que presentan estos calorímetros, es que los controles electrónicos que se requieren para mantener la diferencia de temperaturas prácticamente igual a cero, son muy costosos y solo se justifican cuando se tienen que llevar a cabo un gran número de pruebas en un lapso corto de tiempo.



Operación Isotérmica
 R_{th} muy pequeña
 $T_f = T_m = cte$

Operación Adiabática
 R_{th} muy grande
 $T_f(t) = T_m(t)$

Operación Isoperibólica
 R_{th} definida
 T_f constante
 $T_m = T_m(t)$

T_f = temperatura de los alrededores, T_m = temperatura del sistema de medición, R_{th} = resistencia térmica.

(1) Medio ambiente exterior, (2) Alrededores, (3) Sistema de medición, (4) resistencia térmica.

FIGURA 2.21 .- Representación esquemática de un calorímetro.

2.4.4 Operación de Rastreo

Este tipo de operación se refiere a los casos en los que la temperatura de los alrededores y/o del sistema de medición, se modifica linealmente con el tiempo hasta un punto predeterminado.

Si se suministra calor a los alrededores, el sistema de medición sigue con un retardo el incremento de temperatura que se produce debido a que el intercambio de calor con los alrededores se lleva a cabo a través de una resistencia térmica definida R_{th} . Consecuentemente se tiene que:

$$T_f = T_{fo} + \omega t$$

en donde:

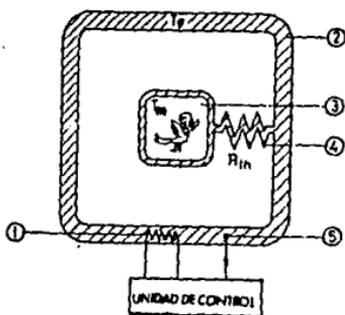
T_f = temperatura de los alrededores.

T_{fo} = temperatura inicial de los alrededores.

ω = tasa de calentamiento.

t = tiempo.

Este tipo de operación se utiliza comúnmente en calorímetros de flujo de calor.



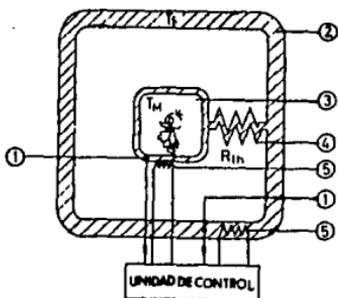
R_{th} pequeña y definida
 $T_f = T_f(t) = T_{fo} + \omega t$

- R_{th} = resistencia térmica
- T_f = temperatura de los alrededores.
- T_m = temperatura del sistema de medición.
- T_{fo} = temperatura inicial de los alrededores.
- ω = tasa de calentamiento.
- t = tiempo.

(1) Calentador de los alrededores, (2) Alrededores, (3) Sistema de medición, (4) Resistencia térmica, (5) Sensor de temperatura.

FIGURA 2.22 .- Operación de rastreo de los alrededores.

Otra posibilidad consiste en proporcionarle al sistema de medición un calentador propio y asegurar que su temperatura sea siempre igual a la del los alrededores. Aquí $T_f(t) = T_m(t)$ por lo que se tiene una operación de rastreo adiabática. Este tipo de operación requiere de muy buen equipo electrónico de control. La versión más común de este tipo de calorímetros es el llamado DPSC o Calorímetro de Rastreo de Poder, en el que tanto el sistema de medición como el de referencia se programan con ajustes de temperatura para tener condiciones adiabáticas.



R_{th} muy grande

$$T_f(t) = T_m(t) = T_{fo} + \omega t$$

R_{th} = resistencia
térmica.

T_f = temperatura de los
alrededores.

T_m = temperatura del
sistema de
medición.

T_{fo} = temperatura inicial
de los alrededores.

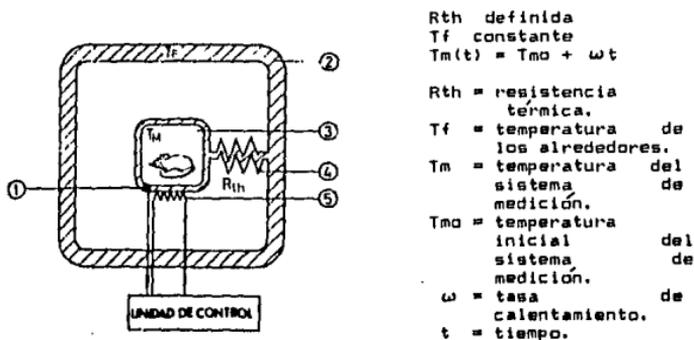
ω = tasa de
calentamiento.

t = tiempo.

(1) Sensor de temperatura, (2) Alrededores, (3) Sistema de medición, (4) Resistencia térmica, (5) Calentador.

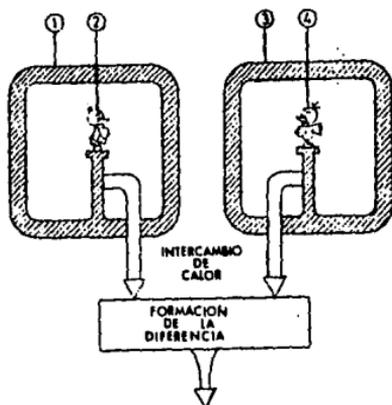
FIGURA 2.23 .- Operación de rastreo adiabática.

Los instrumentos del tipo DPSC se utilizan también para operaciones de rastreo isoperibólicas. En estos casos la temperatura de los alrededores se conserva constante, mientras que la temperatura del sistema de medición, compuesto normalmente de dos sistemas separados, se calienta linealmente con el tiempo. Cada uno de los sistemas de medición separados tienen un calentador controlado que hace que los dos sistemas siempre tengan la misma temperatura. El calor que se quiere medir se obtiene de la diferencia de energía que se necesita suministrar a los dos sistemas por separado.



(1) Sensor de temperatura, (2) Alrededores, (3) Sistema de medición, (4) Resistencia térmica, (5) Calentador.

FIGURA 2.24 .- Operación de rastreo isoperibólica.



(1) Calorímetro 1, (2) Muestra, (3) Calorímetro 2, (4) Referencia.

FIGURA 2.25 .- Principio de operación de un calorímetro doble.

El uso continuo y amplio de este tipo de calorímetros se debe a que tienen la posibilidad de seleccionar diferentes temperaturas de trabajo y a que se pueden estudiar reacciones que tienen diversas temperaturas de reacción o de transición de fase.

Este tipo de calorímetros representa lo más reciente en calorimetría, cuya tendencia futura, es la creación de dispositivos completamente automáticos.

CAPITULO III

CALORIMETRIA CON BOMBA DE OXIGENO

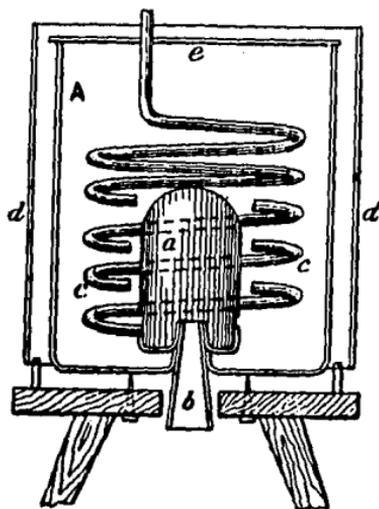
3.1 ANTECEDENTES

Se tienen reportes de estudios y observaciones sobre experimentos de combustión que datan de finales del siglo XVIII. En 1784, Lavoisier y Laplace determinaron calores de combustión utilizando el calorímetro de hielo del que se hizo mención en el capítulo anterior. Crawford en 1788 fue probablemente el primero en determinar el calor generado por un organismo viviente en un recipiente de reacción. Su calorímetro consistía en un recipiente con tomas de aire colocado dentro de otro recipiente lleno de agua. El calor generado se determinaba a partir del incremento de temperatura del agua y de la cantidad de oxígeno consumido por el animal.

En 1848, Andrews determinó el calor de combustión de diversas sustancias como son el metano, etileno, hidrógeno, monóxido de carbono, azufre, fósforo, carbón y muchos metales. Las sustancias fueron quemadas en lo que probablemente fue el primer calorímetro de bomba. Las muestras se colocaban dentro de un cilindro de cobre lleno de oxígeno que después se sumergía en otro recipiente lleno de agua. La ignición se llevaba a cabo al pasar una corriente eléctrica de una pila voltaica a través de un alambre de platino dentro del cilindro de cobre. El cilindro podía rotarse para tener una mejor distribución del calor en el agua.

Favre y Silberman publicaron los resultados de varios experimentos hechos con compuestos orgánicos en 1852, utilizando un modelo antiguo de un calorímetro de combustión con flama de oxígeno. Las sustancias sólidas o líquidas que iban a ser quemadas se colocaban en una cápsula dentro de un recipiente de metal dentro del cual se surtía oxígeno. Los productos gaseosos de la combustión eran pasados a través de un intercambiador de calor a una serie de bulbos de absorción. A partir de la cantidad de productos de la combustión absorbidos (generalmente dióxido de carbono) se podía determinar la duración de la reacción. Tanto el recipiente donde se realizaba la combustión como el intercambiador de calor se encontraban inmersos en agua dentro del calorímetro. La calibración se llevaba a cabo al sumar la capacidad calorífica de cada una de las partes individuales del calorímetro.

Durante el período de 1851 a 1885, J. Thomsen realizó una serie de experimentos para determinar la afinidad química de los elementos de un compuesto y la cantidad de calor involucrada cuando dicho compuesto experimentaba una reacción.



(a) Cámara de combustión de platino, 200 cm³ de volumen, (b) tubo de entrada de gases, (cc) tubo de salida de gases, (d) cilindro exterior de ebonita, (e) cubierta de ebonita, (A) recipiente calorimétrico, de 3 dm³ de volumen.

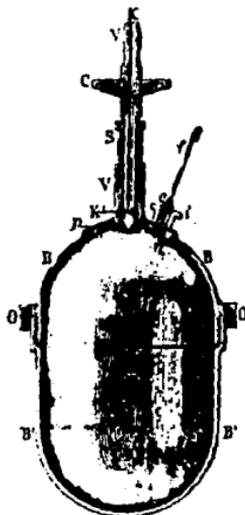
FIGURA 3.1 .- Calorímetro de flama de Thomsen.

Thomsen describió un calorímetro de combustión de flama en donde el gas seco que iba a ser quemado salía de un gasómetro que regulaba el flujo del mismo dentro del calorímetro donde reaccionaba con oxígeno.

La combustión de sustancias dentro de un recipiente sellado y presurizado fue desarrollada por Berthelot entre 1827 y 1907.

Berthelot reportó los resultados de sus primeros experimentos con bombas de oxígeno en 1881 sin embargo, estos estudios estaban restringidos a gases únicamente.

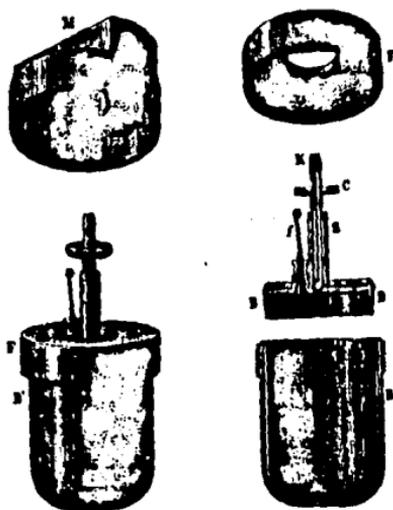
En las siguientes figuras se pueden apreciar dos de las bombas desarrolladas por Berthelot. La primera que aparece en la figura 3.2, tenía un volumen de 218 cm³ y estaba contruida de acero con un espesor de pared de 2.5 mm. El interior tenía un recubrimiento de oro y la superficie exterior un recubrimiento de níquel.



(B') Cuerpo de la bomba, (B) Tapa de la bomba, (e) Unión roscada del electrodo, (f) Alambre de ignición de platino, (i) Aislante de marfil, (KK') Canal de entrada de gas, (O) Anillo lateral, (p) Orificio de entrada de la bomba, (s) Collar roscado, (V V) Ensamble de la válvula de aguja.

FIGURA 3.2 .- Primera bomba de Berthelot.

La segunda bomba que se puede ver en la figura 3.3, tenía un volumen de 247 cm³ con un forro interior de 662 gramos de platino y 419 gramos de acero. Se utilizaba cuando se tenía cloro, sulfuro o vapores ácidos como parte del proceso de la combustión.



(B') Cuerpo de la bomba, (B) Tapa de la bomba, (C) Ensamble de la válvula de aguja, (F) Anillo roscado, (f) Alambre de ignición de platino, (K) Canal de gas de entrada, (M) Dispositivo utilizado para apretar la tapa de la bomba, (S) Collar roscado.

FIGURA 3.3 .- Segunda bomba de Berthelot.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

En 1885, Berthelot y Vieille describieron por primera vez un método aplicable a sólidos y líquidos de baja volatilidad en donde una bomba se llenaba con oxígeno a presión con el fin de obtener una combustión rápida y completa. Este nuevo método utilizaba 25 atm de oxígeno a presión y era considerado más exacto porque las reacciones eran casi instantáneas y completas. Las bombas en este caso tenían un volumen interior de entre 300 a 450 cm³, con un forro de 1300 gramos de platino y 2750 gramos de acero. La bomba era sumergida en un recipiente calorimétrico que tenía de 1600 a 2000 gramos de agua. Las correcciones aplicadas comúnmente a este método eran por la energía cedida por el fusible, por las pérdidas de calor hacia los alrededores y por la formación de ácido nítrico. Comenzaron a surgir también sustancias químicas que servían como patrones de calibración. Algunas de estas sustancias eran el ácido benzoico, el naftaleno y la sucrosa.

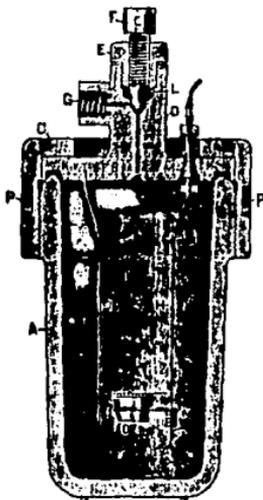
3.2 EVOLUCION DE LAS BOMBAS DE OXIGENO

La bomba de combustión de Berthelot era muy costosa por la gran cantidad de platino con el que estaba hecho el forro interior de la misma. Mahler diseñó una bomba en donde el platino era reemplazado por esmalte, reduciendo en gran medida el costo de la misma. Sin embargo, el esmalte no tenía de ninguna manera tan buena resistencia a la corrosión como el platino. Mahler también desarrolló diseños simplificados de bombas de únicamente dos partes: cuerpo y tapa roscada.

Hempel construyó una bomba de hierro con un volumen interior de 250 cm³. Otra bomba desarrollada por Kroeker, con un

volumen interior de 200 cm³ y similar a la de Hempel, fue la primera en tener válvulas separadas para la entrada y salida de gases. Esta bomba utilizaba un empaque de plomo para obtener un cierre hermético seguro entre la tapa y el cuerpo.

Atwater y Snell describieron la bomba de combustión mostrada en la figura 3.4.



(A) Cuerpo de la bomba, (B) Tapa de la bomba, (C) Anillo roscado, (D) Cuello, (E) Cople de la válvula, (F) Tornillo de la válvula, (G) Conexión para la entrada de gases, (H, I) Electrodo de platino, (K) Empaque de plomo, (L) Sello de plomo, (M) Parte cónica del electrodo de ignición, (N) Soporte de la cápsula, (O) cápsula de platino, (P) Orificios para apretar.

FIGURA 3.4 .- Bomba de combustión de Atwater.

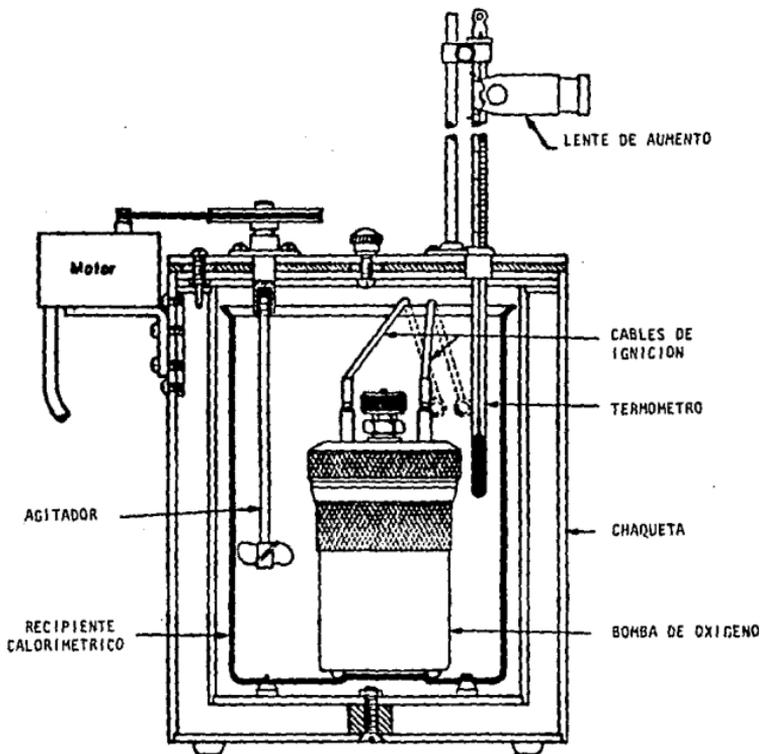
La bomba tenía un volumen interior de 380 cm³. Un surco o canal en la cubierta contenía un empaque de plomo y cuando el anillo o collar era atornillado con una llave, la bomba sellaba perfectamente inclusive para presiones de 30 a 40 atm. Tanto la tapa como el cuerpo de la bomba estaban forradas con platino. La muestra que iba a ser quemada se colocaba en una cápsula de platino y la ignición se realizaba con un fusible de hierro.

En 1912, el profesor S. W. Parr desarrolló una aleación especial de níquel y cromo resistente a la corrosión de ácidos. Esta aleación conocida como Inium se utilizó para la construcción de bombas de oxígeno, teniendo la siguiente composición química en porcentajes: Ni, 58; Cr, 22; Cu, 6 a 7; Fe, 6 a 7; Mo, 4; W, 2; Mn, 1. La bomba Parr sustituyó el empaque de plomo por uno de hule con buenos resultados, considerando que el diseño de la bomba no permitía que el empaque estuviera en contacto con la flama o con los productos corrosivos de la combustión.

Se realizaron numerosos avances en el calorímetro de bomba de oxígeno por trabajadores y científicos como H. C. Dickinson, T. W. Richards y W. P. White, quienes contribuyeron a la creación de toda una gama de principios científicos relacionados con la calorimetría de la combustión.

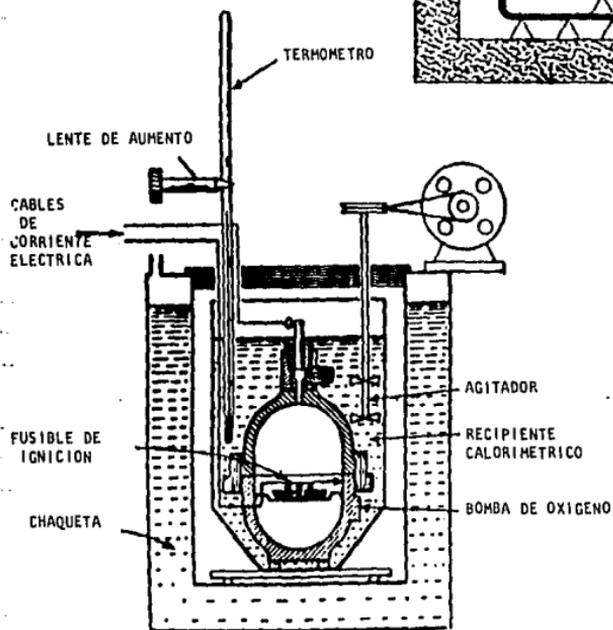
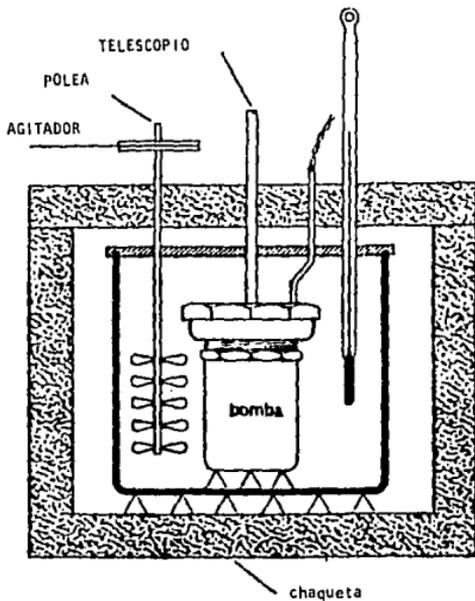
En la actualidad, las especificaciones de los calorímetros de bomba así como los procedimientos para la obtención del poder calorífico de los combustibles han sido normalizados por asociaciones mundialmente reconocidas como la DIN, ASTM, ISO y BS, por lo que numerosas firmas fabrican este tipo de instrumentos.

Algunas de las firmas que fabrican calorímetros de bomba de oxígeno son Parr, Emerson, Williams, Peters, Davis, Atwater y Mahler. En las siguientes figuras podemos apreciar algunos de ellos.

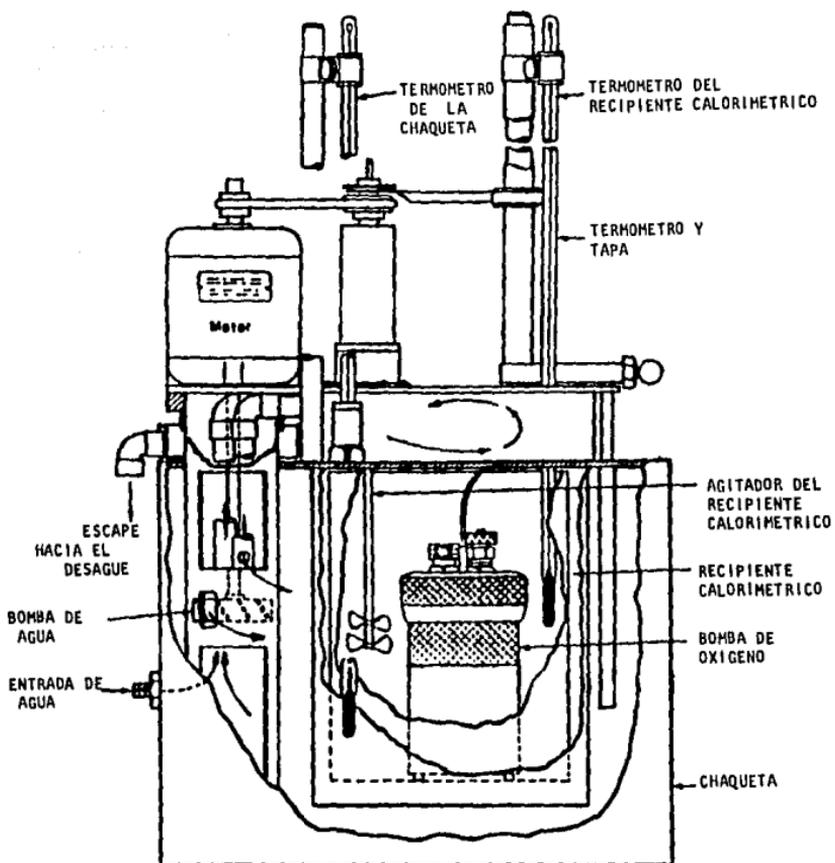


SECCION TRANSVERSAL DE UN CALORIMETRO ISOTERMICO DE BOMBA DE OXIGENO DE PARR INSTRUMENT COMPANY

CALORIMETRO WILLIAMS DE BOMBA DE OXIGENO



CALORIMETRO EMERSON DE BOMBA DE OXIGENO



SECCION DE UN CALORIMETRO ADIABATICO DE BOMBA DE OXIGENO
DE PARR INSTRUMENT COMPANY

FIGURA 3.5 .- Diversos tipos de calorímetros de bomba de oxígeno.

3.3 CARACTERISTICAS GENERALES

El calorímetro de bomba de oxígeno se compone esencialmente de cuatro partes que son:

- 1) La bomba donde se lleva a cabo la combustión.
- 2) El recipiente calorimétrico dentro del cual se coloca la bomba junto con la cantidad de agua necesaria para absorber el calor liberado por la muestra y un agitador para mantener la temperatura uniforme.
- 3) La chaqueta o recipiente de doble pared que sirve para aislar la prueba y minimizar la transferencia de calor con el medio ambiente exterior.
- 4) Un termómetro graduado especial para calorímetros que sirve para medir el cambio de temperatura del agua dentro del recipiente calorimétrico.

La bomba consiste en un recipiente de metal de pared gruesa, capaz de soportar altas presiones y la corrosión por óxidos y ácidos a altas temperaturas. Esta debe de poderse abrir con facilidad para colocar la muestra, para limpiarla y para recuperar los productos de la combustión. La bomba debe estar provista de válvulas para llenarla con oxígeno a presión y para descargar los gases residuales. Así mismo, se requieren electrodos que lleven la corriente eléctrica al fusible y provocar la ignición del combustible.

El recipiente calorimétrico debe estar diseñado de tal forma que contenga la cantidad suficiente de agua para absorber el calor liberado en la combustión, pero no demasiada para como disminuir la sensibilidad del calorímetro. El agitador y la

geometría del recipiente calorimétrico deben ayudar a conseguir rápidamente el equilibrio térmico sin introducir cantidades considerables de calor por la agitación mecánica. La superficie de estos recipientes se pule hasta tener un acabado de espejo con el fin de minimizar la absorción y emisión de calor por radiación.

La chaqueta funciona como un escudo térmico que impide la transferencia de calor hacia el medio ambiente exterior y controla la transferencia de calor entre el recipiente calorimétrico y los alrededores. Una chaqueta bien diseñada minimiza las pérdidas de calor que puedan ocurrir por cambios de temperatura en el cuarto donde se realizan las pruebas.

El termómetro del calorímetro debe tener resolución y precisión excelentes. Sin embargo, no es necesario que tenga una muy alta exactitud en términos absolutos ya que, en calorimetría, interesa el cambio o diferencia total de temperatura más que la temperatura absoluta en sí. Los termómetros que se han utilizado con mayor éxito son los de bulbo de mercurio y los de resistencia de platino (termopares).

3.4 TIPOS DE CALORIMETROS DE BOMBA DE OXIGENO

Existen básicamente dos tipos de calorímetros de bomba de oxígeno cuya diferencia recae en el tipo de alrededores (chaqueta) empleados en su operación. El modo de operación de estos calorímetros puede ser isoperibólico o adiabático. En el primero, la chaqueta funciona como un termóstato que mantiene la temperatura de los alrededores constante. Por este motivo comúnmente se les conoce como calorímetros de bomba con chaqueta isotérmica. En este tipo de calorímetros se necesitan hacer varias lecturas de temperatura para poder determinar la pérdida o ganancia neta de calor del recipiente calorimétrico hacia los alrededores.

Hay dos diferentes modelos de chaquetas isotérmicas. En uno de los modelos, la temperatura de la chaqueta puede ser controlada y mantenida en un cierto valor deseado. El otro modelo carece de control de temperatura por lo que se supone que la temperatura de la chaqueta se mantiene lo suficientemente constante.

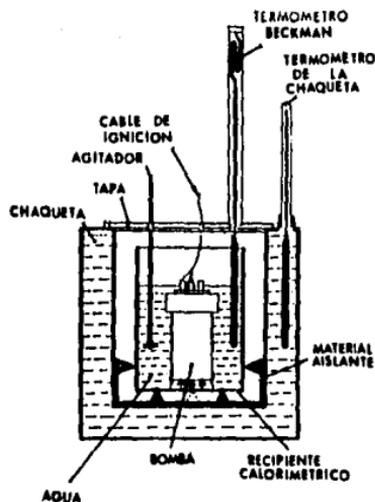
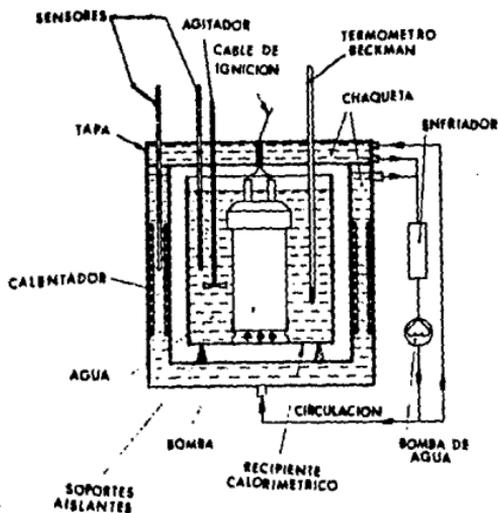


FIGURA 3.6 .- Representación esquemática de un calorímetro isoperibólico de bomba de oxígeno con chaqueta isotérmica.

En el método de operación adiabática, la temperatura de la chaqueta se controla durante la prueba para mantenerla igual en todo momento, a la temperatura del recipiente calorimétrico. Como la diferencia de temperaturas entre los dos se elimina, no es necesario hacer correcciones de temperatura en los cálculos como los que se requieren realizar en los calorímetros con chaqueta isotérmica. En este caso, no hay transferencia de calor entre el recipiente calorimétrico y los alrededores. Este tipo de calorímetros se utiliza en laboratorios donde se requieren

realizar varias pruebas en un lapso muy corto de tiempo ya que el tiempo que se requiere para determinar el poder calorífico de un combustible es mucho menor para los calorímetros adiabáticos que para los isoperibólicos.



FIBURA 3,7 .- Representación esquemática de un calorímetro adiabático de bomba de oxígeno.

3.5 DEFINICIONES DEL PODER CALORIFICO DE LOS COMBUSTIBLES

Se denomina poder calorífico del combustible a la cantidad de calor liberado por la combustión completa del mismo, en un calorímetro y bajo ciertas condiciones.

La combustión completa a presión atmosférica se puede lograr con combustibles gaseosos, sin embargo, los combustibles sólidos y líquidos requieren de mayores presiones. Como el calor liberado a altas presiones difiere del que se obtendría a presión atmosférica, las condiciones para los combustibles sólidos y líquidos se definen de tal manera que esta diferencia pueda evaluarse y mantener lo mas pequeña posible, para ser despreciable en la mayor parte de los casos.

Existen cuatro poderes caloríficos que se definen para los combustibles y son los siguientes:

PODER CALORIFICO TOTAL A VOLUMEN CONSTANTE

PODER CALORIFICO TOTAL A PRESION CONSTANTE

PODER CALORIFICO NETO A VOLUMEN CONSTANTE

PODER CALORIFICO NETO A PRESION CONSTANTE

La palabra " total ", quiere decir que el agua formada o liberada durante la combustión permanece en fase líquida, y la palabra " neto " significa que el agua formada o liberada durante la combustión permanece en fase de vapor.

El poder calorífico que se obtiene experimentalmente en el calorímetro es considerado como básico, mientras que los otros

tres poderes, que pueden calcularse a partir del básico, se consideran como poderes caloríficos derivados. El poder calorífico básico para los combustibles sólidos y líquidos, es el poder calorífico total a volumen constante y para los combustibles gaseosos es el poder calorífico total a presión constante. Los combustibles no pueden ser comparados de una manera precisa sin que sus poderes caloríficos estén referidos a las mismas condiciones.

Las definiciones de los poderes caloríficos toman en cuenta las bases sobre las que se mide la cantidad de combustible y las condiciones bajo las cuales estos pueden quemarse por completo. La cantidad de combustible se mide por peso para los combustibles sólidos y líquidos y por volumen para los combustibles gaseosos.

El calorímetro de bomba de oxígeno se utiliza para determinar el poder calorífico de los combustibles sólidos y líquidos, siendo el único método satisfactorio en la actualidad. En este método se determina el poder calorífico total a volumen constante. Los otros tres poderes caloríficos pueden calcularse a partir de éste, si se conoce la composición química del combustible.

Cuando se quema un combustible en la bomba de oxígeno, el equivalente en calor del trabajo que pudo haber realizado la atmósfera en los productos de la combustión, si la misma cantidad de combustible se quemara a presión constante, puede calcularse y añadirse al poder calorífico total a volumen constante para obtener el poder calorífico total a presión constante. De la misma manera, puede calcularse el calor latente

de evaporación del agua formada por la combustión y sustracción del poder calorífico total a volumen o presión constante, para obtener el correspondiente poder calorífico neto.

A continuación, se darán formalmente las definiciones del poder calorífico de los combustibles sólidos y líquidos:

3.5.1 Poder Calorífico Total a Volumen Constante

El poder calorífico total a volumen constante para un combustible sólido o líquido, es el número medido de unidades de calor por cantidad de combustible que son liberadas dentro de la bomba de oxígeno, bajo condiciones normales, de tal forma que los materiales después de la combustión consisten en los gases oxígeno, dióxido de carbono, dióxido de azufre y nitrógeno; agua líquida en equilibrio con sus vapores y saturada con dióxido de carbono, ácidos en solución y cenizas sólidas.

3.5.2 Poder Calorífico Total a Presión Constante

El poder calorífico total a presión constante para un combustible sólido o líquido, es el número de unidades de calor que serían liberadas si una cantidad unitaria de combustible se quemara en oxígeno a presión constante, de tal forma que el calor liberado fuera igual a la suma del poder calorífico total a presión constante y el equivalente en calor del trabajo que hubiera sido hecho por la atmósfera bajo condiciones isotérmicas, permaneciendo la presión constante.

3.5.3 Poder Calorífico Neto a Volumen Constante

El poder calorífico neto a volumen constante para un combustible sólido o líquido es igual al número de unidades de calor que serían liberadas si una cantidad unitaria de combustible se quemara en oxígeno a volumen constante, de tal forma que el calor liberado fuera igual a poder calorífico total a volumen constante menos el calor latente de evaporación (a 25 °C y volumen constante) del agua, incluyendo a la que originalmente tenía el combustible y la que se formó en la combustión.

3.5.4 Poder Calorífico Neto a Presión Constante

El poder calorífico neto a presión constante para un combustible sólido o líquido es el número de unidades de calor que serían liberadas si una cantidad unitaria de combustible se quemara en oxígeno a presión constante, de tal forma que el calor liberado fuera igual al poder calorífico total a presión constante menos el calor latente de evaporación (a 25 °C y presión constante) del agua, incluyendo la que originalmente tenía el combustible y la formada en la combustión.

3.6 PRINCIPIOS DE OPERACION

3.6.1 Descripción General

El método para determinar el poder calorífico total de un combustible sólido o líquido a volumen constante y los cálculos correspondientes que se necesitan llevar a cabo para la obtención del mismo, dependen del tipo de calorímetro utilizado. Son dos los procedimientos que se tienen, siendo uno de ellos el método para calorímetros adiabáticos y el otro el método para calorímetros isoperibólicos con chaqueta isotérmica. La diferencia entre estos dos procedimientos, es que en el calorímetro isoperibólico con chaqueta isotérmica es necesario tomar varias lecturas de temperatura durante la determinación, con el fin de evaluar el intercambio de calor entre el recipiente calorimétrico y la chaqueta, mientras que en el calorímetro adiabático, solamente es necesario medir la temperatura de ignición y la temperatura máxima alcanzada. Ya que los criterios de diseño mencionados en esta tesis se refieren al calorímetro isoperibólico con chaqueta isotérmica, se explicarán los principios de operación de este último.

En términos generales, el método consiste en quemar una cantidad de combustible que se pesó previamente, dentro de la bomba junto con oxígeno a presión y una pequeña cantidad de agua destilada para saturar el espacio interior y completar la condensación del vapor de agua generado en la combustión. Se mide el incremento de temperatura del agua dentro del recipiente calorimétrico y se determina el poder calorífico después de

haber hecho las correcciones pertinentes.

A pesar de que el agua en el recipiente calorimétrico absorbe la mayor parte del calor liberado, se tienen que hacer correcciones por las siguientes razones:

1) La bomba junto con el recipiente calorimétrico, el agitador, el termómetro y los cables de ignición absorben parte del calor.

2) Existe un intercambio de calor con los alrededores (chaqueta isotérmica).

3) El fusible utilizado para la ignición, genera parte del calor liberado dentro de la bomba.

4) Debido a que la combustión se lleva a cabo dentro de una atmósfera de oxígeno a alta presión y temperatura, algunas reacciones que tienen lugar dentro de la bomba (formación de ácidos) generan cantidades apreciables de calor que no pertenecen al poder calorífico del combustible.

Antes de que se pueda analizar un combustible de poder calorífico desconocido, se debe determinar la capacidad calorífica del calorímetro. Este valor depende de la capacidad calorífica de los materiales de los que está hecho el calorímetro, específicamente la bomba de oxígeno, el agua dentro del recipiente calorimétrico, el recipiente calorimétrico, el agitador, el termómetro, los cables de ignición, los soportes

del recipiente calorimétrico y cualquier otro elemento que de alguna manera intervenga en el incremento de temperatura producido por el calor liberado por el combustible.

La capacidad calorífica del calorímetro, también conocida como equivalente de energía y peso de agua equivalente, se determina empíricamente al quemar una muestra de poder calorífico conocido bajo condiciones de operación controladas y reproducibles. Normalmente se emplea ácido benzoico como patrón de referencia para calibrar los calorímetros de bomba de oxígeno.

Existen dos formas para llevar a cabo la calibración y el cálculo del poder calorífico total a volumen constante. En una de ellas se determina el peso de agua equivalente, siendo este la cantidad de agua que tiene la misma capacidad calorífica de todos los componentes que absorben calor dentro del calorímetro. Una vez que se obtiene este valor, se le suma al peso total del agua en el recipiente calorimétrico, compensando de esta manera el calor que absorben los componentes antes mencionados.

En el segundo caso, la cantidad de calor introducida por la muestra de referencia (ácido benzoico) se determina al multiplicar su calor de combustión por su peso. Si este valor se divide por el incremento neto de temperatura que se produce, se obtiene el equivalente de energía del calorímetro.

En ambos casos se emplea la misma fórmula básica de calor, tanto para la calibración como para el cálculo del poder calorífico del combustible. Esta fórmula es:

$$Q = C_{cal} m \Delta T \dots\dots (17)$$

en donde:

Q = calor liberado por la muestra

C_{cal} = capacidad calorífica del calorímetro

m = masa de la muestra

ΔT = incremento de temperatura

La diferencia entre las dos formas para calibrar el calorímetro es que una expresa el factor de calibración como un peso de agua y el otro como energía por unidad de temperatura. Para que este factor tenga validez, es importante que se repitan las condiciones de operación en cada prueba.

El intercambio de calor con los alrededores se tiene que corregir para determinar el incremento neto de temperatura en el calorímetro. Se supone que la pérdida de calor con los alrededores sucede a intervalos iguales de temperatura antes de la ignición y después de que deja de tener efecto el calor liberado por la muestra. Las fórmulas empleadas para corregir el incremento de temperatura son básicamente dos, la fórmula de Regnault-Pfaundler y la fórmula de Dickinson. La primera es la más antigua y complicada por lo que actualmente tiene mayor aplicación la de Dickinson. Además del intercambio de calor con los alrededores, es necesario corregir la lectura del termómetro, en el caso de que se utilice un termómetro de bulbo de mercurio, con respecto a cualquier desviación que pueda tener.

Otra corrección que se tiene que hacer es por el calor liberado por el fusible en la ignición. Este libera calor por la

resistencia que ofrece al paso de corriente eléctrica y por el calor de combustión de la parte del fusible que se quema. La cantidad de fusible quemado en cada prueba se determina al medir la longitud del fusible no quemado y restarla de la longitud total original. Al multiplicar esta longitud por su calor de combustión, se obtiene el calor liberado por el fusible. El calor que se libera por la resistencia que ofrece al paso de corriente eléctrica no se tiene que corregir ya que se considera que es el mismo para todas las pruebas, y por lo tanto, se incluye en el factor de calibración del calorímetro.

Por último, se tienen que llevar a cabo correcciones por la formación de ácido nítrico (HNO_3) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Para esto, es necesario recolectar el condensado del interior de la bomba después de la combustión y añadir una solución alcalina para determinar por titulación, la cantidad de ácido nítrico formado y el porcentaje de azufre en la muestra. El calor liberado se determina al multiplicar la energía de formación de la reacción por la cantidad de ácido formado.

3.6.2 Análisis y Evaluación del Incremento de Temperatura y su Curva de Comportamiento en el Calorímetro Isoperibólico de Bomba de Oxígeno con Chaqueta Isotérmica

3.6.2.1 Ecuación del Intercambio de Calor

El proceso que va a ser estudiado tiene lugar dentro de las fronteras de un espacio cerrado que se conoce como " propiedad calorimétrica (pc) " cuya temperatura es $T(c)$ y que se encuentra en contacto térmico controlado con sus alrededores, que son la chaqueta (s) cuya temperatura es $T(s)$. En los calorímetros isoperibólicos, la propiedad calorimétrica está rodeada por una chaqueta a temperatura constante ($T(s) = cte$) y la conductividad térmica del espacio intermedio entre los dos se conserva lo mas pequeña posible.

La transferencia de calor por unidad de tiempo entre las dos superficies, es una función de la diferencia de temperatura entre ellas y otros factores más que se analizarán posteriormente.

$$dq / dt = P = f(\Delta T) = f [T(c) - T(s)]$$

en donde:

q = calor de flujo desde el calorímetro.

t = tiempo.

P = transferencia de calor por unidad de tiempo.

$T(c)$ = temperatura exterior de la propiedad calorimétrica.

$T(s)$ = temperatura interior de la chaqueta (alrededores).

En algunos tipos de calorímetros, la condición para que en todo momento $\Delta T = 0$ puede aproximarse con buena precisión, pero es especialmente difícil de cumplir cuando $dT(c) / dt$ es grande como sucede en la calorimetría de combustión, en donde se libera una gran cantidad de calor en unos cuantos segundos. En el caso de los calorímetros isoperibólicos, la integral

$$\Delta q = \int_1^2 dq = \int_1^2 f(\Delta T) dt = \int_1^2 f [T(c) - T(s)] dt$$

debe evaluarse con exactitud. Para poder calcular el intercambio de calor entre el calorímetro y los alrededores a temperatura constante, es necesario conocer la naturaleza explícita de $f(\Delta T)$. Los factores que intervienen en el intercambio de calor son: la diferencia de temperatura ΔT , los parámetros geométricos tales como el tamaño y distancia entre las superficies, las propiedades de dichas superficies como lo son sus emisividades, las características y cantidad de materia entre las dos superficies (generalmente aire), y los elementos que de alguna manera intervienen en la transferencia como son los soportes, el agitador, los cables de corriente eléctrica, etc.

El calor es transportado por tres diferentes mecanismos que son radiación, convección y conducción. La conducción y la convección dependen de la presencia de materia en el espacio intermedio entre las dos superficies y desaparecen cuando se tiene vacío. La radiación, sin embargo, siempre está presente y no es igual a cero cuando hay vacío.

Las leyes que gobiernan el intercambio de calor son

diferentes para cada uno de los mecanismos; la radiación sigue la ley de Stefan-Boltzman, la conducción en un estado estable es lineal y directamente proporcional a ΔT . La convección, sin embargo, es más compleja por que depende del flujo de la masa en el espacio intermedio entre las dos superficies.

En términos generales, la ley de enfriamiento de Newton se puede aplicar satisfactoriamente para calcular el intercambio total de calor en los calorímetros isoperibólicos, obteniéndose buenos resultados.

$$P_{ex} = P_r + P_{cv} + P_{cd} = \bar{h}x [T(c) - T(s)] \dots (18)$$

en donde:

P_{ex} = intercambio total de calor.

r, cv, cd = radiación, convección y conducción.

$\bar{h}x$ = coeficiente global de transferencia de calor.

3.6.2.2 Transferencia de Calor por Radiación

Para la parte del intercambio de calor entre el recipiente calorimétrico y la chaqueta que corresponde a radiación se tiene que:

$$P_r = \sigma \times f [T(c)^4 - T(s)^4]$$

en donde:

σ = constante de Stefan-Boltzman

$$\sigma = 5.6697 \times 10^{-8} \text{ W / m}^2 \text{ K}^4$$

f = factor que depende de la emisividad total e1 y e2 de las superficies que se encuentran una frente a la otra.

La rapidez de transferencia de energía radiante por unidad de área desde la superficie 1 hasta la superficie 2, considerando que son superficies grises sólidas con transmisividad cero (no transparentes) y con absorptividad y reflectividad uniformes, está dado por la fórmula:

$$Pr = \frac{\sigma [T(c)^4 - T(s)^4]}{1/e1 + 1/e2 - 1} \dots (19)$$

en donde:

e1 = emisividad total de la superficie 1.

e2 = emisividad total de la superficie 2.

nota: la emisividad es la relación entre la potencia emisiva total del cuerpo y la potencia emisiva total de un cuerpo negro a la misma temperatura.

En un cuerpo negro, e1 y e2 = 1 y f se convierte en 1; si se utilizan superficies de oro o plata altamente pulidas, e1 = e2 \approx 0.02 y f adquiere un valor de 0.01 en cuyo caso, la potencia emisiva (potencia emisiva = energía térmica radiante total emitida por la superficie por unidad de tiempo y por

unidad de área de la superficie emisora sin incluir ningún tipo de energía reflejada por la superficie y depende del material, las condiciones superficiales, rugosidad y temperatura) se reduce al 1% de su valor de cuerpo negro. Para superficies cromadas y pulidas como las utilizadas comúnmente en calorimetría, $e \approx 0.1$ y $f \approx 0.053$. Si la superficie cromada se oxida ligeramente, el valor de e aumenta a 0.3 (o más) por lo que es importante mantener las superficies en buen estado. El intercambio de calor por radiación es responsable del 10 al 15% del coeficiente total de transmisión de calor de la ecuación de enfriamiento de Newton, utilizada en la corrección del incremento de temperatura.

La desviación de linealidad no introduce un error apreciable si la calibración como los demás experimentos se llevan a cabo sobre el mismo rango de temperaturas. Aún si la gama de temperaturas varía de experimento en experimento, el error introducido que depende del incremento de temperatura es muy pequeño y afectaría el resultado final en tan solo de 1 a 2 ppm.

3.6.2.3 Transferencias de Calor por Convección

La transferencia de calor por convección entre el recipiente calorimétrico y la chaqueta es un caso de convección libre o natural, en la que el aire atrapado entre las dos superficies se mueve bajo la influencia de las fuerzas de empuje originadas por los cambios de densidad que a su vez se deben a

la diferencia de temperatura entre los dos recipientes.

Cuando se calcula la magnitud de la convección libre, se necesita conocer el número adimensional de Grashof que representa la relación de las fuerzas de empuje y las fuerzas viscosas del sistema.

$$Gr = \frac{g \beta [T(c) - T(s)] L^3}{\nu^2} \dots\dots (20)$$

en donde:

$\beta = 1/T =$ coeficiente de expansión volumétrica del gas atrapado entre las dos superficies.

$T =$ temperatura absoluta del gas.

$g =$ aceleración de la gravedad.

$\nu =$ viscosidad cinemática del gas.

$L =$ ancho del espacio ocupado por el gas.

En la convección libre en espacios cerrados, se define un coeficiente promedio de transferencia de calor \bar{h} mediante:

$$q = \bar{h} A (T_1 - T_2) \dots\dots (21)$$

donde T_1 y T_2 son las temperaturas de las superficies opuestas, cada una de las cuales tiene un área A . Las

propiedades del fluido se evalúan a la temperatura media aritmética de las dos temperaturas superficiales $(T_1 - T_2)/2$, y la longitud característica en el número de Grashof es la distancia entre las dos superficies.

El coeficiente promedio de transferencia de calor por convección \bar{h} se puede calcular a partir del número dimensional de Nusset "Nu".

$$Nu = \bar{h} L / k' = C (Gr Pr)^a \dots\dots (22)$$

en donde:

\bar{h} = coeficiente promedio de transferencia de calor por convección.

L = longitud característica de la configuración.

k = coeficiente de transferencia de calor por conducción.

Pr = número dimensional de Prandtl = V/α

α = difusividad térmica = $k / \rho C_p$

ρ = densidad.

C_p = calor específico a presión constante.

C = coeficiente que depende de la configuración geométrica que se tenga (forma de los recipientes).

a = exponente que depende del tipo de flujo que se tenga. (1/4 para flujo laminar y 1/3 para flujo turbulento).

ν = viscosidad cinemática.

En el siguiente esquema, se puede apreciar un diagrama de los regímenes de flujo en una capa vertical de convección.

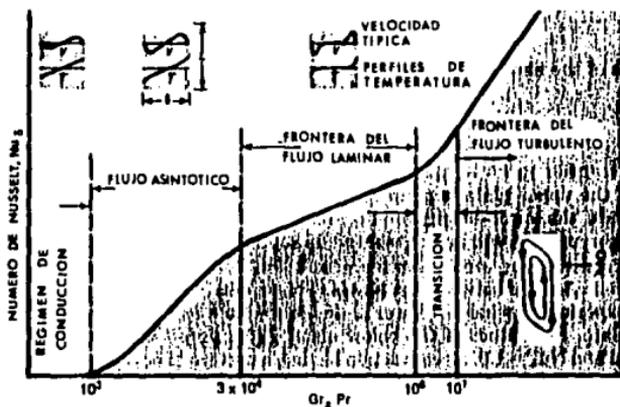


FIGURA 3.8 .- Diagrama de los regímenes de flujo en una capa vertical de convección.

Para números de Grashof menores a 1000 , la convección es muy pequeña ya que las corrientes de convección libre también lo son y la transferencia de calor se lleva a cabo principalmente por conducción. Esta situación permite minimiza la transferencia de calor por convección, por lo que es deseable obtenerse en calorimetría.

Para el aire a temperatura ambiente y a 0.1 MPa,

$$Gr \approx (150 / \text{cm}^3 \cdot \text{K}) L^3 [T(c) - T(s)]$$

por lo que para que Gr adquiera valores menores a 1000 , la distancia L entre el recipiente calorimétrico y la chaqueta

para una diferencia de temperatura entre ellos de 4°K debe ser:

$$L \leq 1.6 \text{ cm}$$

Esta es una regla útil que se debe tomar en cuenta en el diseño del calorímetro.

Si la densidad decrece entonces el número de Grashof decrece rápidamente por lo que en algunos calorímetros se evacúa el espacio entre las dos superficies. Sin embargo, en los calorímetros con sustancia calorimétrica líquida, esto puede propiciar a que el líquido calorimétrico se evapore y pase a ocupar el espacio intermedio.

3.6.2.4 Transferencia de Calor por Conducción

La parte del intercambio de calor que corresponde a conducción depende de la diferencia de temperatura entre las superficies así como de la materia existente en el espacio intermedio. Esta materia (aire, cables, soportes, etc.) se considera invariable durante todo el experimento. El sistema entonces tiene una constante característica gobernando la parte de conducción de la transferencia de calor que se define con la

relación para un estado estable. Considerando homogénea toda la materia se tiene que:

$$P_{cd} = -k A \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

en donde:

k = conductividad térmica en $W / cm^{\circ}K$.

A = área ocupada por el aire intermedio.

$\frac{\partial T}{\partial x}$ = gradiente de temperatura a lo largo de la coordenada x perpendicular a las superficies paralelas.

En un estado estable, tanto T como $\frac{\partial T}{\partial x}$ no varían con respecto al tiempo para ningún valor de x . Si $T(x)$ varía con respecto al tiempo, como lo hace en los calorímetros isoperibólicos, la ecuación general en una dimensión del balance térmico sin generación de calor es aplicable, por lo que:

$$\frac{\partial T^2}{\partial x^2} = (1/\alpha) \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right); \alpha = k / \rho C_p \dots (23)$$

en donde:

α = difusividad térmica.

C_p = calor específico.

ρ = densidad.

T = temperatura.

t = tiempo.

x = distancia.

Sin embargo, aquí hay que ver que tan bien puede describir

la ley de enfriamiento de Newton la parte que corresponde a la transferencia de calor por conducción bajo condiciones en las que no se tiene un estado estable, como en el caso de los calorímetros isoperibólicos. Esto es importante tomarlo en cuenta ya que la conducción es responsable del 85 al 90% del intercambio total de calor entre el recipiente calorimétrico y la chaqueta. Como se puede ver en la ecuación anterior, la magnitud de la desviación de la linealidad depende de la magnitud de $\partial T / \partial t$ y de α . Entre más pequeña sea $\partial T / \partial t$ y $1/\alpha$, el sistema se acercará más a un estado estable. Durante los períodos cuando no se lleva a cabo reacción alguna dentro de la propiedad calorimétrica, el cambio de temperatura de las superficies es muy pequeña, tal vez de 5 a 100 $\mu\text{K} / \text{s}$. El cociente $(\partial T / \partial t) / \alpha$ toma entonces un valor de 25 a 450 $\mu\text{K} / \text{cm}^2$, que para todo propósito práctico lleva a un error despreciable. Sin embargo, durante el período de reacción, la temperatura de la propiedad calorimétrica aumenta rápidamente hasta un valor máximo de $dT(c) / dt = B$, que comúnmente es de 0.02 a 0.003 $^{\circ}\text{K} / \text{s}$. De aquí en adelante se calculará el error para el caso en que B se conserva constante.

Para comenzar se propone un estado estable descrito por las siguientes condiciones: Para $t \leq 0$

$$T_{\text{iso}} = T(c) = T(s) - D \quad ; \quad T_a = T(s) - D(1 - \kappa) / L \quad ;$$

$$\partial T / \partial \kappa = D / L$$

en donde L es la distancia entre las superficies.

Desde $t = 0$ en adelante, la temperatura de la superficie del recipiente calorimétrico aumenta a una razón constante, B . En el tiempo t es entonces:

$$T(c) = T(s) - D + Bt ; \quad dT(c) / dt = B$$

La función que satisface a (23) y las condiciones de frontera es:

$$U = U(t, x) = (Bt - D) \left(1 - x / L \right) - (2 B L^2) \alpha^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \pi n^{-3} \left[1 - \exp \left(- \pi^2 n^2 L^{-2} \alpha t \right) \right] \operatorname{sen} \pi n x / L$$

El gradiente de temperatura para $x = 0$ en el tiempo t es igual a la aproximación estacionaria

$$dT / dx = (D - Bt) / L$$

menos un error, que cuando t parte desde cero, aumenta desde cero al valor asintótico

$$B L / 3\alpha \dots\dots (24)$$

En el tiempo t este valor ha sido alcanzado en aproximadamente

$$1 - \exp \left(- \pi^2 L^{-2} \alpha t \right)$$

Con $L = 1.1 \text{ cm}$ y $\alpha = 0.22 \text{ cm}^2 / \text{s}$ (valor para el

aire), 99.5% del valor asintótico es alcanzado en 3 segundos.

Con la aproximación lineal

$$P_{\text{ex}} = P_r + P_{\text{cv}} + P_{\text{cd}} = \bar{h} \times [T(\infty) - T(s)],$$

se puede calcular el intercambio de calor por conducción a lo largo del período de calentamiento t_h con

$$q_{\text{cd}} = \int_0^{t_h} P_{\text{cd}} dt = \int_0^{t_h} (D - Bt / L) dt = C_{\text{cd}} L [(D/L) t_h - (B/2L) t_h^2]$$

Aquí $C_{\text{cd}} L$ es el factor de proporcionalidad. El error de acuerdo a (24) es:

$$\delta q_{\text{cd}} = -C_{\text{cd}} L \int_0^{t_h} (BL / 3\alpha) dt = -C_{\text{cd}} L (BL / 3\alpha) t_h$$

De esta manera, el porcentaje de error que se hace asumiendo una aproximación lineal es:

$$\delta q_{\text{cd}} / q_{\text{cd}} = - 200 DL^2 / 3\alpha (2D - \Delta T)$$

recordando que $Bt_h = \Delta T$.

Para $D = \Delta T = 1^\circ\text{K}$ y $B = 0.02$, 0.002 y $0.0001^\circ\text{K} / \text{s}$ el porcentaje de error toma valores de 7.3, 0.73 y 0.04 %.

A continuación se puede calcular el error durante el período de reacción suponiendo un incremento de temperatura casi exponencial de 0.8°K y una constante de tiempo de 25 segundos.

$$T / K = T_{\infty} / K - 1 + 0,8 \left[\left(1 - \exp \left(- t / 25 \text{ s} \right) \right) \right]$$

La curva es aproximada por un número de segmentos consecutivos. Para cada uno de estos, el intercambio de calor y su error son calculados y sumados. A lo largo de un período de reacción de 6 minutos, bajo condiciones específicas, el error es 1.5%, para un período de 10 minutos se reduce a 1%. El error absoluto es virtualmente idéntico en los dos casos. Se puede concluir entonces que 50% del error se presenta durante los primeros 15 segundos.

Estos resultados demuestran que el error de no linealidad en la parte del intercambio de calor que corresponde a conducción, es insignificante particularmente si se realizan experimentos comparativos.

3.6.2.5 Curva Tiempo - Temperatura del Calorímetro

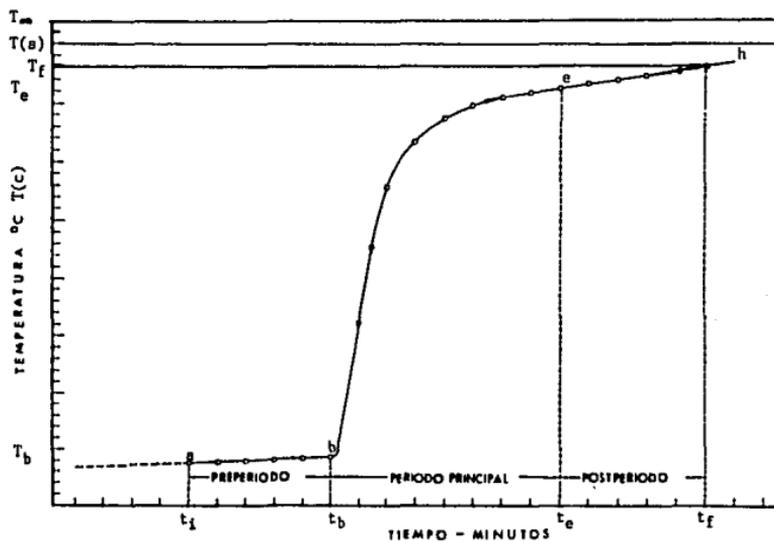


FIGURA 3.9 .- Curva tiempo-temperatura del calorímetro isoperibólico con chaqueta isotérmica.

El experimento se divide en tres períodos; un período inicial en donde el cambio de temperatura en el calorímetro se debe enteramente al intercambio de calor de la propiedad

calorimétrica con los alrededores y al calor generado por la agitación; un período principal o de reacción en donde tiene lugar la parte principal del incremento de temperatura como resultado de la combustión dentro de la bomba; y un período final en donde el cambio de temperatura se debe nuevamente por completo al intercambio de calor de la propiedad calorimétrica con los alrededores y al calor generado por la agitación.

En la gráfica anterior se puede ver la relación entre la temperatura $T(t)$ del calorímetro y el tiempo t en que se lleva a cabo el experimento. Las partes *ab*, *bc* y *cd* de la curva, representan los períodos inicial, principal y final respectivamente. Las líneas horizontales en la parte superior representan la temperatura de la chaqueta $T(s)$ y la temperatura de convergencia T_{∞} del calorímetro, es decir, la temperatura a la que el calorímetro llegaría en un tiempo infinito si $T(s)$ y la relación de agitación se mantuvieran constantes.

La duración del período inicial y final es de 5 a 10 minutos cada uno y durante estos períodos se efectúan las mediciones de temperatura a intervalos de 1 minuto con la mayor precisión posible. La longitud del período principal depende de la reacción que tiene lugar dentro de la bomba.

3.6.2.6 Cálculo de la Corrección del Incremento de Temperatura

Si se designa como T_b y T_e a las temperaturas del calorímetro al principio y final del período principal respectivamente, entonces el incremento de temperatura observado

en el calorímetro puede tomarse como $[T_e - T_b]$. Esta diferencia debe ser corregida tomando en cuenta el calor generado por el agitador y la transferencia de calor hacia los alrededores. Esta corrección se calcula por medio de las observaciones de tiempo y temperatura en la curva de comportamiento del calorímetro, suponiendo que el incremento de temperatura por unidad de tiempo " u ", debido al calor generado por la agitación, es constante y el incremento de temperatura por unidad de tiempo debido a la transferencia de calor hacia los alrededores, es proporcional a la diferencia entre las temperaturas de la propiedad calorimétrica y la chaqueta (ley de enfriamiento de Newton). El incremento de temperatura por unidad de tiempo total debido al calor generado por la agitación y por la transferencia de calor hacia los alrededores esta dada por:

$$dT / dt = u + \bar{h}x [T(s) - T(c)] \dots (25)$$

en donde:

$\bar{h}x$ = constante de enfriamiento del calorímetro o coeficiente global de transferencia de calor.

El primer término de la ecuación es una constante que representa la razón de cambio de la temperatura del calorímetro debido al calor generado por la agitación y el segundo término representa la razón de cambio de la temperatura debido a la transferencia de calor entre la propiedad calorimétrica y los alrededores (chaqueta).

Se obtiene otra expresión equivalente de la ecuación (25) al hacer $dT / dt = 0$ cuando $T(s) = T_{\infty}$, de tal manera que:

$$T(s) = T_{\infty} - u / \bar{h}x$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (25) se obtiene:

$$dT / dt = \bar{h}x (T_{\infty} - T(s)) \dots\dots (26)$$

Las constantes u y $\bar{h}x$ o T_{∞} y $\bar{h}x$, pueden calcularse con los datos de los períodos inicial y final. Si g_i y g_f representan los valores de dT / dt a las temperaturas principales T_i y T_f de los períodos inicial y final respectivamente, se obtienen de las ecuaciones (25) y (26):

$$\bar{h}x = (g_i - g_f) / (T_f - T_i) \dots\dots (27)$$

$$u = g_f + \bar{h}x [T_f - T(s)] \dots\dots (28)$$

$$T_{\infty} = (g_f / \bar{h}x) + T_f = (g_i T_f - g_f T_i) / g_i - g_f \dots\dots (29)$$

Se puede derivar una tercera expresión para dT / dt en donde no intervienen u , $T(s)$ o T_{∞} al combinar

$$g_f = u + \bar{h}x [T(s) - T_f]$$

con la ecuación (25) o al combinar

$$gf = \bar{h}x [T_{\infty} - T_f]$$

con la ecuación (26). En cualquier caso se deduce:

$$dT / dt = gf + \bar{h}x [T_f - T(c)] \dots (30)$$

La corrección ΔT que se tiene que añadir al incremento de temperatura observado $[T_e - T_b]$ para eliminar el efecto del calor generado por el agitador y por la transferencia de calor hacia los alrededores, se puede obtener al integrar cualquiera de las ecuaciones (25), (26) y (30). Las expresiones que se obtienen para ΔT son las ecuaciones (31), (32) y (33) respectivamente.

$$\begin{aligned} \Delta T &= -u (t_e - t_b) - \bar{h}x \int_{t_b}^{t_e} [T(s) - T(c)] dt \\ &= - (u + \bar{h}x [T(s) - T_m]) (t_e - t_b) \dots (31) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= -\bar{h}x \int_{t_b}^{t_e} [T_{\infty} - T(c)] dt \\ &= -\bar{h}x [T_{\infty} - T_m] (t_e - t_b) \dots (32) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta T &= -gf (t_e - t_b) - \bar{h}x \int_{t_b}^{t_e} [T_f - T(c)] dt \\ &= - (gf + \bar{h}x [T_f - T_m]) (t_e - t_b) \dots (33) \end{aligned}$$

En estas expresiones T_m representa la temperatura

promedio de la pared del recipiente calorimétrico en el período principal.

No se ha encontrado una expresión analítica simple para la relación entre la temperatura y tiempo en el período principal de un experimento donde se lleva a cabo una combustión, por lo que el valor de T_m debe encontrarse por medio de una integración gráfica o numérica. Un método que se utiliza es el de Regnault - Pfaundler en donde se miden " n " temperaturas T_r , a intervalos iguales ΔT , durante el período principal. La temperatura promedio está dada entonces por:

$$\begin{aligned}
 T_m &= \left(\sum_{r=t}^{n-1} T_r + (T_b + T_e) / 2 \right) \Delta T / (t_e - t_b) \\
 &= \left(\sum_{r=t}^{n-1} T_r + (T_b + T_e) / 2 \right) 1 / (n - 1) \dots (34)
 \end{aligned}$$

Se han obtenido resultados de suficiente precisión con la fórmula (34) utilizando intervalos iguales de no más de 15 segundos. El valor máximo permisible de los intervalos iguales puede diferir para diferentes calorímetros. Entre más rápido cambie dT / dt , más pequeño debe ser el intervalo entre las lecturas.

De acuerdo a lo establecido anteriormente, el incremento corregido de temperatura está dado por la ecuación:

$$\Delta T \text{ corregida} = T_e - T_b + \Delta T$$

en donde ΔT puede obtenerse de cualquiera de las ecuaciones (31), (32) o (33) y T_m de la ecuación (34).

La precisión del valor de $[T_e - T_b]$ puede aumentarse al dibujar la curva de temperatura contra tiempo utilizando los valores obtenidos en las mediciones y leer los valores correctos de T_b y T_e .

Estríctamente hablando, la curva de la temperatura contra el tiempo en el período inicial y final no es una línea recta sino que sigue la curva de la función exponencial que representa la solución de la ecuación:

$$T = T_{\infty} - [T_{\infty} - T_0] \exp(-\bar{h}_x t)$$

en donde T_0 representa la temperatura para $t = 0$, no siendo la misma para el período inicial y el final.

Sin embargo, el error que se induce es muy pequeño y se elimina si el mismo método se utiliza para el cálculo tanto de la calibración como de las demás pruebas.

Otro método más reciente para la obtención del incremento de temperatura corregido es el empleo por Dickinson. Este consiste en encontrar un tiempo t_x de tal forma que:

$$-g_b (t_x - t_b) - g_e (t_e - t_x) = \bar{h}_x \int_{t_b}^{t_e} [T(t) - T_{\infty}] dt = \Delta T$$

..... (35)

Dickinson demostró que esta condición se cumplía si las dos áreas sombreadas que aparecen en la curva de temperatura contra tiempo que se muestra a continuación son iguales.

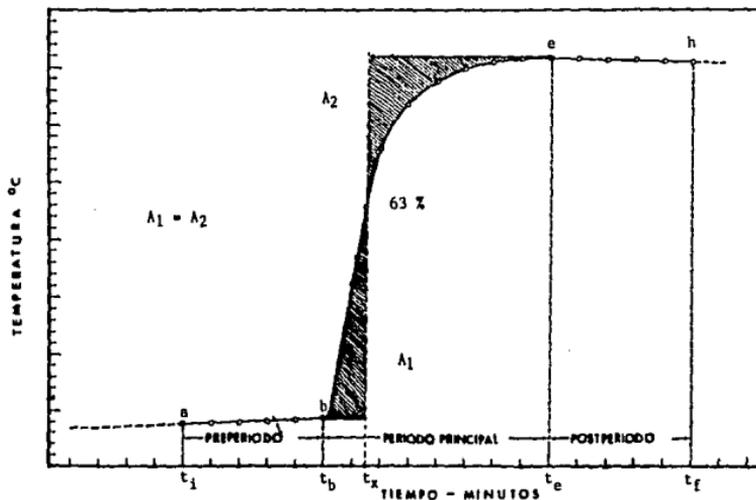


FIGURA 3.10 .- Curva tiempo-temperatura según Dickinson.

El método para encontrar t_x consiste en dibujar la curva de temperatura contra tiempo en un papel milimétrico y encontrar el punto t_x para el cual las dos áreas sombreadas son iguales, contando los cuadros en el papel. Después de utilizar este método por algún tiempo, se encontró que t_x coincidía con el 63% del incremento de temperatura total del período principal. Por este motivo se supone que el calorímetro es calentado por los alrededores durante el primer 63% del incremento de temperatura en el período principal, en una razón igual a la medida durante el período inicial y después, durante el 37% restante, es calentado o enfriado en la misma razón que la observada durante el período final. En la mayor parte de los

cálculos donde se utiliza este método, t_x se calcula en el 60% del incremento total de temperatura durante el período principal.

Todos los métodos anteriores consideran que la relación del cambio de temperatura debido a la transferencia de calor hacia los alrededores y el calor generado por la agitación, es una función lineal de la temperatura del calorímetro. Sin embargo, se ha encontrado que esta suposición es válida para el rango de temperaturas encontrados comúnmente en calorimetría.

Una calorímetro con sustancia calorimétrica líquida y chaqueta isotérmica bien diseñado tiene que cumplir las siguientes características:

- a) No se debe usar ningún material aislante que no sea aire en el espacio entre el calorímetro y la chaqueta.
- b) El espesor del espacio con aire entre el recipiente calorimétrico y la chaqueta no debe exceder de 1.6 cm (para una diferencia de 4 °C entre el recipiente calorimétrico y la chaqueta) para minimizar la transferencia de calor por convección.
- c) Las paredes de la chaqueta deben permanecer a temperatura uniforme y constante a lo largo del experimento.
- d) La superficie exterior del recipiente calorimétrico debe estar muy bien pulida para minimizar la transferencia de calor por radiación.

e) La agitación debe ser suficientemente estable para asegurar que se mantenga una temperatura uniforme de la sustancia calorimétrica. La relación de agitación debe permanecer constante para asegurar que el calor generado sea constante durante el experimento.

f) La evaporación del agua (sustancia calorimétrica) debe minimizarse. Esto se logra al tener una tapa que selle lo mejor posible y reduzca al mínimo el área de la superficie en donde el agua se pueda evaporar. Además, se recomienda que la temperatura de la chaqueta exceda a la temperatura del calorímetro a lo largo del experimento, para minimizar de esta forma también, la evaporación del agua.

3.6.3 Análisis de la Presión y Temperatura Máxima Alcanzada dentro de la Bomba de Oxígeno

3.6.3.1 Planteamiento General

El análisis de la presión y temperatura máxima que se llegan a tener dentro de la bomba de oxígeno durante la combustión es de suma importancia para el diseño de la misma. Los espesores de las paredes y tapas de la bomba dependen en gran medida de la presión y temperatura máxima alcanzada, ya que determinan los esfuerzos a los que va a estar sujeta.

Para comenzar el análisis se tienen que definir las condiciones que prevalecen dentro del calorímetro durante la combustión y fijar algunos parámetros de diseño. El calor que libera la muestra de combustible dentro de la bomba de oxígeno es transferido a todos los componentes del calorímetro que están en contacto directa o indirectamente con la bomba. Estos componentes son además de la bomba misma, la sustancia calorimétrica (agua), el recipiente calorimétrico, el agitador, el termómetro, los cables de ignición y en mucho menor medida los soportes del recipiente calorimétrico, además del calor que se transfiere a los alrededores. Todos estos componentes absorben más o menos calor dependiendo de la capacidad calorífica de cada uno de ellos. La presión y temperatura máxima alcanzada dentro de la bomba dependen entonces, de que tan rápido se disipe el calor liberado y de la capacidad de los componentes para absorber dicho calor. La rapidez de absorción de calor depende a su vez de la difusividad térmica de los

componentes ($\alpha = k / \rho c$) y del contorno de convección que exista alrededor de la bomba (agua + agitación).

Si se analiza el problema desde el punto de vista de la transferencia de calor nos encontraríamos con un caso de conducción variable con el tiempo en un contorno de convección. De esta forma se tendría que calcular un coeficiente de convección promedio que depende de las propiedades del agua a una temperatura promedio, y de la agitación que determinaría el régimen de flujo que se tiene (laminar o turbulento). Además el problema se complica al tener en cuenta que se genera calor dentro del sistema que varía con el tiempo y que hace sumamente difícil establecer la distribución de temperaturas que se tiene dentro de la bomba. Sin embargo, existe otra forma de atacar el problema que consiste en tratarlo desde un punto de vista termodinámico, tomando como el sistema de análisis el interior de la bomba y considerando solo el calor absorbido por la bomba para encontrar la presión y temperatura máxima alcanzada. El problema entonces se reduce a encontrar la parte del calor total liberado que absorbe cada componente y hacer un análisis termodinámico del interior de la bomba durante la combustión. Este análisis nos da una buena aproximación de la presión y temperatura máxima instantánea que se llega a tener dentro de la bomba ya que pruebas experimentales realizadas con anterioridad han demostrado la veracidad y ceterza de los valores obtenidos a partir de este procedimiento.

3.6.3.2 Análisis Termodinámico

Los parámetros fijos de diseño son: el volumen interior de la bomba, la presión inicial máxima permitida, la masa de combustible utilizada y la cantidad de calor máxima que se le permite liberar al combustible para mantenerse dentro de un rango aceptable de seguridad.

La presión inicial máxima de oxígeno permitida para las pruebas es de 40 atm. El volumen interior de la bomba es de 340 ml. La temperatura inicial de la prueba se fija en 25 °C pero este parámetro puede variar dependiendo de la temperatura ambiente. La masa de combustible utilizada se establece en 1 gramo y la cantidad máxima de calor que se le permite liberar a la muestra es de 10,000 calorías / gramo.

Con estos datos, se puede comenzar con el análisis termodinámico del interior de la bomba entre un estado inicial (1) y un estado final (2) para encontrar la presión y temperatura máxima alcanzada durante la prueba.

ESTADO (1)

$P_1 = 40 \text{ atm} = 4000 \text{ kPa}$

$V_1 = 340 \text{ ml} = 0.000340 \text{ m}^3$

$T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298.15 \text{ }^\circ\text{K}$

ESTADO (2)

$P_2 = ?$

$V_1 = V_2 = 0.000340 \text{ m}^3$

$T_2 = ?$

Considerando al oxígeno como un gas ideal, se encuentra la masa de oxígeno que ocupa el volumen interior de la bomba y que se conserva constante.

$$\begin{aligned}
 m &= P V / R T \\
 &= (4000 \text{ kPa})(0.000340 \text{ m}^3) / (0.25983 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K})(298.15^\circ\text{K}) \\
 &= 0.017556 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

Como el volumen es constante, se tiene que:

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2 = 13.416 \text{ kPa}/^\circ\text{K} \dots (36)$$

El calor que libera el combustible dentro de la bomba se puede expresar como:

$$q = m C_v (T_2 - T_1) \dots\dots\dots (37)$$

en donde:

m = masa

C_v = calor específico a volumen constante de O_2
 $= 0.6618 \text{ kJ/kg } ^\circ\text{K}$

T = temperatura

despejando se tiene que:

$$T_2 = (q / C_v m) + T_1 \dots\dots\dots (38)$$

Se tiene que establecer una relación entre la masa de oxígeno y la masa de combustible dentro de la bomba por lo que si llamamos " a " a las partes de O_2 por partes de combustible se tiene que:

$$m_{O_2} = 0.017556 \text{ kg} \quad \text{y} \quad m_{\text{comb}} = 0.001 \text{ kg}$$

$$a = m_{O_2} / m_{\text{comb}} = 0.017556 \text{ kg} / 0.001 \text{ kg} = 17.556$$

la porción de la masa de oxígeno con respecto a la masa de combustible se obtiene de:

$$m_{O_2} + m_{\text{comb}} / m_{\text{comb}} = m_{O_2} / m_{\text{comb}} + 1 = a + 1$$

sustituyendo en (38) se obtiene:

$$T_2 = T_1 + Q / C_v (a + 1) \dots\dots\dots (39)$$

en donde Q es el calor absorbido por la bomba de oxígeno dado en kilo Joules por kilogramo de combustible y C_v en kilo Julios por kilogramo por grados Kelvin.

Para poder determinar el calor absorbido por la bomba de oxígeno se tiene que conocer la capacidad calorífica del material con el que esta hecha, su masa total y el cambio total de temperatura que se produce. Ya que el sistema compuesto por la bomba de oxígeno, el agua, el recipiente calorimétrico y los demás componentes del calorímetro que intervienen en el cambio de temperatura se encuentran a la misma temperatura inicial antes de la ignición y después de la combustión llegan a tener la misma temperatura final, la cantidad de calor absorbido por cada componente se calcula con el mismo incremento de temperatura medido en el agua del recipiente calorimétrico. Si

se calcula el calor absorbido por el agua, se puede ver claramente que es la que absorbe la mayor parte del calor liberado por el combustible (82.44%), la bomba de oxígeno sigue en orden de importancia en cuanto al calor absorbido (13.58%) junto con el recipiente calorimétrico (2.9%) y finalmente en mucho menor importancia el resto de los componentes que intervienen en el intercambio de calor (1.079%).

Cuando el combustible libera 10,000 calorías / gramo produce un incremento total de temperatura ΔT de $4.122^{\circ} C$ en el agua dentro del recipiente calorimétrico. Sabiendo que el agua tiene una capacidad calorífica de $1 \text{ cal/gramo}^{\circ} C$, y que su masa es de 2000 gramos, el calor absorbido por el agua por unidad de masa de combustible es entonces igual a:

$$\begin{aligned} Q_{\text{H}_2\text{O}} &= (2000 \text{ gramos})(1 \text{ cal/gramo}^{\circ} C)(4.122^{\circ} C) \\ &= 8244 \text{ cal/gramo (34509 kJ/kg)} \end{aligned}$$

de la misma manera, si el recipiente calorimétrico tiene una capacidad calorífica de $0.0919 \text{ cal/gramo}^{\circ} C$ y su masa es de 765.3 gramos, el calor absorbido por éste por unidad de masa de combustible es:

$$\begin{aligned} Q_{\text{recip. cal.}} &= (765.3 \text{ gramos})(0.0919 \text{ cal/gramo}^{\circ} C)(4.122^{\circ} C) \\ &= 290 \text{ cal/gramo (1213.94 kJ/kg)} \end{aligned}$$

el calor absorbido por la bomba por unidad de masa de combustible, sabiendo que tiene una capacidad calorífica de $0.1098 \text{ cal/gramo}^{\circ} C$ y una masa de 3000 gramos, es:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{bomba}} &= (3000 \text{ gramos}) (0.1098 \text{ cal/gramo } ^\circ\text{C}) (4.122 ^\circ\text{C}) \\
 &= 1358.9 \text{ cal/gramo } (5688.37 \text{ kJ/kg})
 \end{aligned}$$

y el calor absorbido por los demás componentes por unidad de masa de combustible es lo que resta del calor, siendo igual a:

$$Q_{\text{comp.}} = 107.09 \text{ cal/gramo } (448.27 \text{ kJ/kg})$$

De acuerdo a los datos anteriores y utilizando las ecuaciones (39) y (36) se tiene que:

$$\begin{aligned}
 T2 &= 298.15 ^\circ\text{K} + (5688.37 \text{ kJ/kg}) / (0.6618 \text{ kJ/kg } ^\circ\text{K}) (18.556) \\
 &= 761.36 ^\circ\text{K} \quad (488.2 ^\circ\text{C})
 \end{aligned}$$

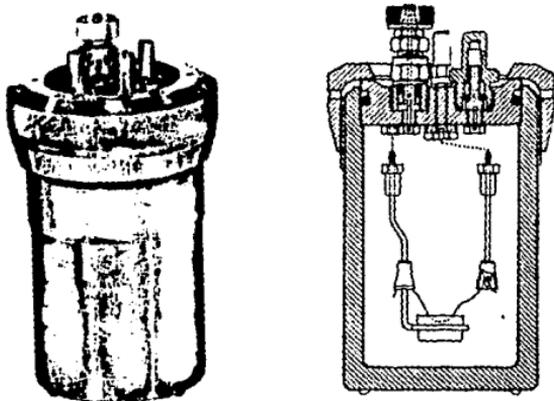
$$\begin{aligned}
 P2 &= (13.416 \text{ kPa/ } ^\circ\text{K}) (761.36 ^\circ\text{K}) \\
 &= 10214.39 \text{ kPa} \quad (1481.42 \text{ psi}) \quad (102.14 \text{ atm})
 \end{aligned}$$

siendo estas dos la presión y temperatura máxima que se pueden llegar a tener dentro de la bomba de oxígeno y que se emplearán posteriormente en el diseño de la misma.

CAPITULO IV

CRITERIOS DE DISEÑO PARA LA BOMBA DE OXIGENO

La combustión con oxígeno a presión dentro de una bomba sellada es uno de los métodos más efectivos para liberar toda la energía que se puede obtener de una muestra sin perder porción ninguna de la misma o de sus productos de la combustión. Todas las bombas de oxígeno aseguran una combustión rápida y completa de cualquier combustible sólido o líquido. Existe una gran variedad de diseños, diferenciándose en formas, tamaños y requerimientos especiales que deben cumplir en su operación. Estos requerimientos dependen principalmente del tipo de combustible que se utilice, del tipo de productos corrosivos que se liberen y de la cantidad de combustible que se queme dentro de la bomba. A pesar de estas diferencias, los componentes son básicamente los mismos en todas ellas.



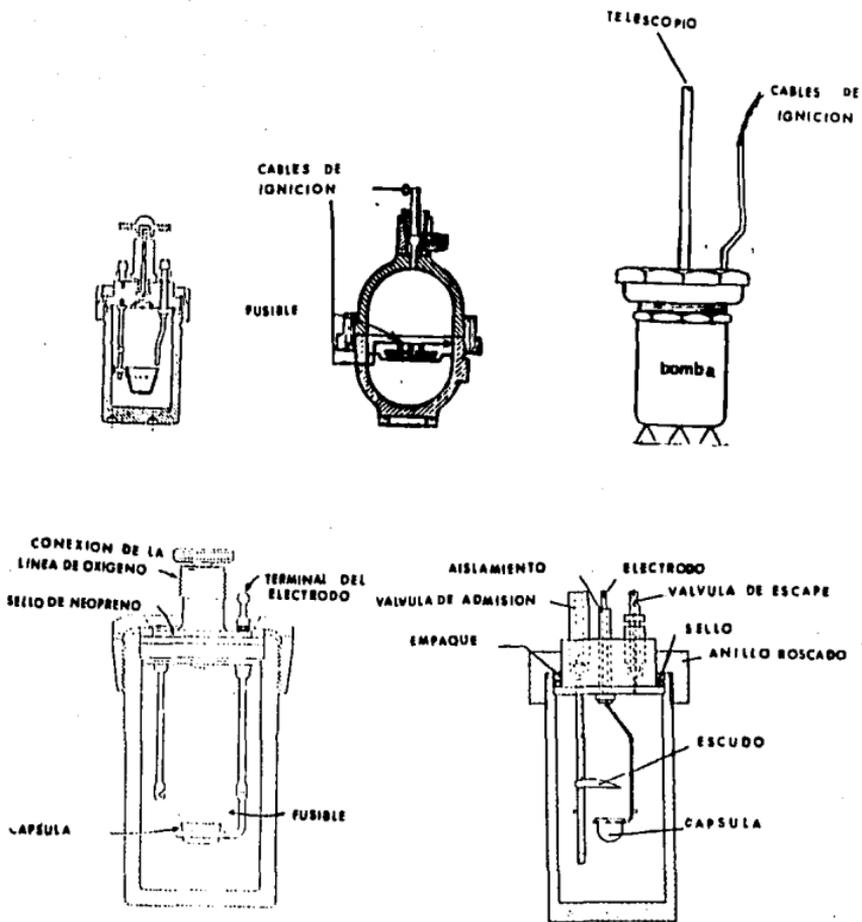
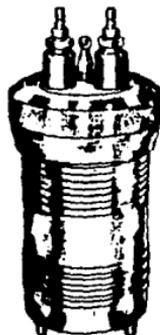
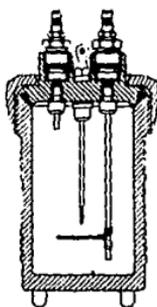


FIGURA 4.1 .- Diversos tipos de bombas de oxígeno.

Las bombas de oxígeno son recipientes de pared gruesa que resisten altas temperaturas y presiones, y que están diseñadas para poder abrirse y limpiarse con facilidad. Consisten en un cuerpo, una tapa y un anillo roscado que mantiene ambas partes unidas durante la combustión. La muestra está contenida en una cápsula suspendida de la tapa. Todas están provistas de válvulas para admitir oxígeno a presión y para dejar salir los gases después de la combustión. También poseen electrodos para llevar la corriente eléctrica al fusible y realizar la ignición.

Actualmente las bombas están hechas de aceros inoxidable de alta aleación, resistentes a la corrosión de ácidos como el sulfúrico y el nítrico, que son los que con mayor frecuencia suelen formarse durante la combustión de hidrocarburos a presión. En el caso de que se requiera una mayor protección contra la corrosión, como cuando se queman combustibles que contienen cloro y otros halógenos que forman productos altamente corrosivos, se le da a la bomba un recubrimiento de platino o de cuarzo a todas las superficies interiores expuestas de la misma, o bien, se utiliza un forro protector.



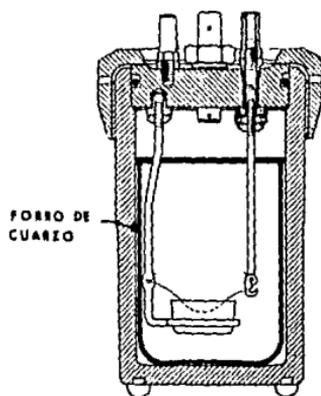


FIGURA 4.2 .- Bombas con recubrimientos y forros anticorrosivos.

Otros diseños presentan arreglos que son ventajosos cuando se queman materiales que producen una flama caliente poco usual como en el caso de los combustibles para los propulsores de cohetes, que pueden llegar a dañar los sellos de las válvulas y electrodos.

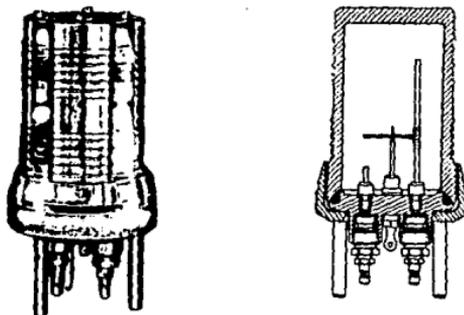


FIGURA 4.3 .- Bombas con arreglos especiales.

Para probar muestras explosivas que liberan energía con violencia o que se queman rápidamente, se requieren bombas especiales con una resistencia mayor a la usual. En la siguiente figura se puede apreciar un ejemplo de este tipo de bombas donde se queman muestras que liberan hasta 12,000 calorías por gramo de combustible empleado.

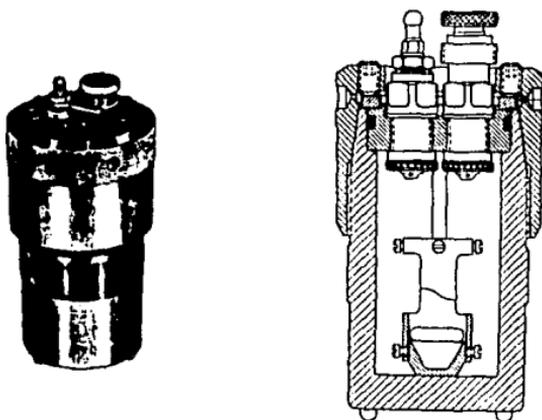


FIGURA 4.4 .- Bombas utilizadas con muestras explosivas.

Por último, otros diseños permiten quemar muestras pequeñas (entre los 25 y 200 miligramos) que liberan hasta 1,200 calorías por gramo o muestras grandes como pueden ser granos, fibra de madera, papel u otros materiales que se queman lentamente y de los cuales se desea recuperar los productos de la combustión.



1850 ml

22 ml

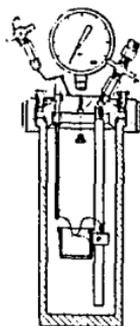
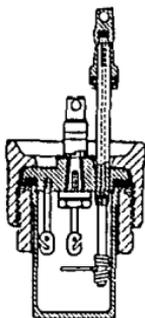


FIGURA 4.5 .- Bombas para quemar muestras especiales.

Algunas de las características generales ya han sido mencionadas a lo largo de los incisos y capítulos anteriores sin embargo, se mencionarán nuevamente junto con otros puntos que no han sido nombrados en una lista que contiene a todos ellos.

- Recipiente de metal de pared gruesa;
- Forjado o maquinado de una barra sólida, sin tener partes soldadas o pegadas;
- Resistente a las altas presiones generadas en la combustión;
- Resistente a las altas temperaturas que se producen;
- Resistente a la corrosión de los ácidos que se forman durante la combustión;
- Debe poder abrirse con facilidad sin utilizar herramientas especiales;
- El diseño debe de permitir colocar la muestra fácilmente en su lugar dentro de la bomba;
- Sus superficies y formas deben permitir limpiarla y recuperar los productos condensados de la combustión sin problema alguno;
- Debe tener válvulas para llenar la bomba con oxígeno a presión y dejar salir los gases residuales después de la combustión;
- El diseño de las válvulas debe asegurar una buena protección contra los gases calientes y la flama que se produce;
- Debe tener electrodos para llevar la corriente de ignición al fusible;

- Los electrodos deben estar diseñados de tal forma que permitan colocar al fusible con facilidad y soportar a la muestra en su cápsula con seguridad;
- Debe sellar herméticamente y no tener fugas;
- Debe cumplir con las normas y patrones establecidos por las distintas asociaciones científicas e ingenieriles en lo que se refiere al diseño y construcción de bombas de oxígeno, así como con las pruebas de resistencia correspondientes.

4.3 SELECCION DE LOS MATERIALES PARA LA BOMBA DE OXIGENO

El material de la bomba debe escogerse de tal forma que cumpla con las características necesarias para el adecuado funcionamiento de la misma. Estas características o requisitos son los siguientes:

- A) Altas propiedades mecánicas, entre las cuales figuran la resistencia a la tracción y a la fluencia, alargamiento porcentual, dureza, etc.
- B) Buena resistencia a las altas temperaturas.
- C) Buena resistencia a la corrosión de ácidos y a la oxidación.
- D) Buena conductividad térmica.

Estos requisitos hacen evidente la utilización de aceros inoxidables de alta aleación y con bajo contenido de carbono, que además de presentar buenas propiedades mecánicas y buena conductividad térmica, presentan buena resistencia a la corrosión, especialmente a altas temperaturas. Existe sin embargo, una gran variedad de aceros inoxidables con distintas aleaciones y porcentajes de aleación. La selección del acero apropiado se hará entonces con base en las condiciones específicas a las que estará sujeto, siendo las de mayor importancia las correspondientes a la corrosión de los ácidos sulfúrico y nítrico en distintas concentraciones y a elevadas temperaturas.

La resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables varía considerablemente con la composición, estructura y

tratamiento térmico que contienen. El elemento aleante principal de estos aceros es el cromo, encontrándose en porcentajes desde el 11.5 hasta el 30% , siendo responsable de la mayor parte de la resistencia a la oxidación y a la acción corrosiva de los compuestos del azufre. Hay tres clases de aceros inoxidable que se clasifican de acuerdo al tipo de estructura que poseen y son: austeníticos, ferríticos y martensíticos. La estructura depende de la composición y del tratamiento térmico. Estos aceros contienen a menudo elementos aleantes como el cromo, níquel, aluminio, cobalto, cobre, manganeso, molibdeno, fósforo, plomo, selenio, silicio, titanio, columbio, tantalio, tungsteno y vanadio.

A continuación se darán algunas observaciones breves acerca de las principales aleaciones que se utilizan en los aceros inoxidables:

1) CROMO (Cr).- mejora económicamente la templabilidad, la resistencia a la corrosión (con otras aleaciones), la resistencia mecánica a altas temperaturas y las propiedades de resistencia al desgaste (alto contenido de carbono). Incrementa la resistencia a la oxidación a altas temperaturas y la acción corrosiva del ácido sulfúrico.

2) NIQUEL (Ni).- confiere mayor resistencia a los aceros no templados y recocidos, incrementando dureza y elasticidad sin afectar la ductilidad. Es el elemento más eficaz para reducir la fragilidad de acero a temperaturas muy bajas. Es un excelente aleante para prevenir la corrosión por esfuerzo y evitar el agrietamiento, fisuramiento y fractura del acero cuando se

encuentra bajo la acción de ambientes ácidos u oxidantes.

3) ALUMINIO (Al).- Es un antioxidante eficiente; se emplea en aceros aleados para nitruración y favorece la obtención de grano fino mejorando las propiedades mecánicas.

4) COBALTO (Co).- Mejora la dureza al rojo y por lo tanto la resistencia a altas temperaturas. En combinación con el cromo presenta una considerable resistencia a los agentes químicos.

5) COBRE (Cu).- mejora la resistencia del acero a la corrosión atmosférica; en proporciones hasta del 4% aumenta la fluidez de la colada, mejora la resistencia a la tracción y la relación de fluencia (esfuerzo a la fluencia/esfuerzo último a la tensión) en estado normalizado. Con más de 0.75% de Cu, los aceros pueden ser endurecidos por precipitación o envejecimiento.

6) MANGANESO (Mn).- mejora la resistencia y aumenta moderadamente la templabilidad, contrarrestando la fragilidad producida por el azufre.

7) MOLIBDENO (Mo).- aumenta notoriamente la templabilidad económicamente, tiende a disminuir el ablandamiento del revenido, mejora la resistencia al desgaste por la formación de partículas resistentes a la abrasión. Es el elemento de aleación más eficaz para mejorar la resistencia a altas temperaturas.

8) FOSFORO (P).- aumenta la templabilidad, da mayor resistencia a los aceros de bajo contenido de carbono, mejora la facilidad de maquinado y la resistencia a la corrosión. En exceso disminuye la ductilidad y tenacidad del acero.

9) PLOMO (Pb).- en términos generales mejora la facilidad de maquinado, pero afecta de distinta manera a diferentes

aleaciones.

10) SELENIO (Se).- mejora la facilidad de trabajo a maquina del acero inoxidable.

11) SILICIO (Si).- aumenta la resistencia de los aceros de baja aleación y mejora la resistencia a la oxidación a altas temperaturas y la resistencia a la corrosión del azufre; es un buen agente antioxidante y promueve la finura del grano; ayuda a prevenir la precipitación de carburos.

12) TITANIO (Ti).- se utiliza para desoxidar y para estabilizar los aceros austeníticos inoxidables impidiendo la corrosión intergranular y la fragilidad cáustica (resistencia a la precipitación de carburos); aumenta la resistencia y la dureza del acero de bajo contenido de carbono y mejora la resistencia al escurrimiento plástico.

13) COLUMBIO (Cb).- se utiliza frecuentemente para estabilizar el acero inoxidable, es decir, para que prevalezca sobre el carbono y evite la formación de carburos perjudiciales. Da mayor resistencia al impacto, al ataque intergranular y a las incrustaciones por oxidación cuando se encuentra presente junto con tantalio.

14) TANTALIO (Ta).- se utiliza como estabilizador.

15) TUNGSTENO (W).- en pequeñas cantidades aumenta notoriamente la templabilidad y mejora la resistencia y dureza a altas temperaturas.

16) VANADIO (V).- proporciona una estructura de grano fino, mejora la relación entre la resistencia a la fatiga y la resistencia máxima a la tracción de los aceros de contenido

medio de carbono, aumenta considerablemente la templeabilidad cuando esta disuelto y hace que el acero conserve su resistencia y dureza a altas temperaturas. Es el elemento más eficaz para retardar el ablandamiento durante el revenido e inhibe el crecimiento del grano durante el tratamiento térmico.

AZUFRE (S).- es nocivo para el acero ya que reduce la resistencia al impacto y la resistencia transversal. Afecta también la calidad de la superficie y la soldabilidad. Solo se utiliza para mejorar la facilidad de maquinado.

Aceros Inoxidables Austeníticos

Cerca de la mitad de los aceros inoxidables que se producen son austeníticos. Su característica principal son las grandes cantidades de níquel y cromo que contienen. Poseen un mínimo de 8% de níquel y al menos 17% de cromo. El níquel hace que se amplíe el campo de la austenita hasta el punto en que la vuelve estable a temperatura ambiente. Otros elementos que se le agregan para darle resistencia son el Cu, Mo, Co, Ta, Ti, Mn, Al, Nb, V y W. La adición de estos elementos estabiliza el acero y mejora su resistencia a la corrosión intergranular. Otra forma de reducir la corrosión intergranular de estos aceros es reduciendo el contenido de carbono hasta tener del 0.03 al 0.07%. El Mo junto con el Ni aumentan la resistencia a la picadura por oxidación y la resistencia a las altas temperaturas. En términos generales, los aceros inoxidables austeníticos son los mejores para servicio a temperaturas elevadas y los más resistentes en medios ácidos. A medida que se

someten a condiciones más severas se necesita agregar más aleantes. Tienen la propiedad de formar capas pasivas autorreparantes que inhiben la acción corrosiva posterior evitando mayor penetración. Son buenos para soldar sin que sea necesario revenirlos posteriormente. Las mayores resistencias y propiedades mecánicas las presentan en su estado normalizado. Estos aceros no pueden ser endurecidos por temple, solamente se puede aumentar su dureza por trabajo en frío. No son tan resistentes a la acción del cloro, fluor u otros halógenos de este tipo.

Aceros Inoxidables Ferríticos

Son aceros con estructura ferrítica que no contienen níquel y que tienen un contenido bajo de carbono. Contienen por lo menos 12% de cromo y menos del 0.10% de carbono. Su resistencia a la picadura por oxidación es buena cuando contienen Mo, y su resistencia a la corrosión intergranular mejora si contiene Ti y Co además de bajo contenido de carbono (0.02%). La pasividad que presentan no es tan buena como la de los aceros inoxidables austeníticos, su mayor resistencia es en estado normalizado. No se pueden endurecen con tratamiento térmico, solo se pueden endurecer con trabajo en frío. Poseen gran ductilidad y facilidad para trabajarse en caliente y en frío. No son buenos para ser soldados ya que forman uniones frágiles. Como la resistencia a la erosión está en función de la dureza superficial y a la resistencia a la corrosión, este tipo

de aceros son buenos para condiciones en que se tenga erosión. No son resistentes en ambientes de hidrógeno cuando se trabajan en frío o están envejecidos.

Aceros Inoxidables Martensíticos

Son aceros inoxidables con alto contenido de carbono. Contienen un mínimo de cromo para impartir pasividad en aire húmedo y para permitir la transformación de austenita en martensita por el hecho de que el cromo favorece la formación de ferrita. El níquel, al restringir la formación de martensita, se mantiene en muy pequeñas cantidades en estos aceros. Al contener limitadas cantidades de cromo y de níquel, su resistencia a la corrosión es pobre. No son tan resistentes a la corrosión intergranular y a la picadura por oxidación. Tienen una alta templabilidad y se utilizan para condiciones corrosivas no muy demandantes donde se requiera gran dureza. Son difíciles de soldar por su tendencia a endurecerse en aire. Después de soldarlos hay que recocerlos.

Al analizar las características de los tres diferentes tipos de aceros inoxidables se llega a la conclusión de que el acero inoxidable austenítico de alta aleación es el que mejor resiste las condiciones que se presentan dentro de la bomba de oxígeno. De estos aceros, los que mejor se comportan ante la acción corrosiva del ácido nítrico y sulfúrico, así como con cloro y fluor a elevadas temperaturas, son los que contienen alto contenido de níquel (30 a 72%) y de cromo (18 a 23%),

además de aleaciones como el Co, Ta, Mo, Mn, Cu, Si, P, W, Ti y Cb, con bajo contenido de carbono.

Las normas establecidas por las distintas asociaciones de ingeniería no recomiendan la utilización de un determinado acero especial ya que hay varios tipos de aceros inoxidables austeníticos con alto contenido de níquel que se pueden utilizar satisfactoriamente en la construcción de bombas de oxígeno. Sin embargo, estas normas sí establecen los requerimientos mínimos, en cuanto a las propiedades mecánicas, que debe reunir el material. Estos requerimientos mínimos surgieron a partir de que las dimensiones, capacidades y características de las bombas de oxígeno han sido estandarizadas y limitadas por las normas. Las restricciones que se han establecido con respecto al volumen interior de la bomba, que es de 325 ± 25 ml, y a su peso que debe ser $\leq 3,25$ kg, limitan por consiguiente los espesores de las paredes y las tapas de la misma.

Las propiedades mecánicas recomendadas para el acero utilizado en la construcción de bombas de oxígeno (4) son:

Esfuerzo último a la tensión	\geq	490 N/mm ² (70,000 psi)
Esfuerzo a la cedencia	\geq	210 N/mm ² (30,000 psi)
Elongación antes de la ruptura	\geq	30%

Algunos de los aceros que se recomiendan para bombas de oxígeno se presentan en la tabla que se muestra a continuación:

(4) Datos tomados de la norma BS 4791 ; 1985.

TABLA 4.1.- Aceros austeníticos recomendados en la construcción de bombas de océgeno.

AÑO	COMPOSICIÓN QUÍMICA	ESPESES A LA TENSIÓN	ESPESES A LA FLUENCIA	EFECTIVACION	NOTA
CRONINIP 21b-3 (normalizado)	C 0.07 % máx. Mn 2.00 % máx. P 0.035 % máx. S 0.035 % máx. Si 1.00 % máx. Cr 19.00/21.00 % Ni 30.00/38.00 % Mo 1.00/3.00 % Cu 3.00/4.00 % Cb + Ta No más de 1.00 %	90,000 psi	40,000 psi	50 %	Rockwell B 94 BHN 160
HASTELLOY B (normalizado)	Fe 4/7 % Mo 26/30 % Ni 1 % máx. Cr 1 % máx. C 0.12 % máx. Si 1 % máx. Ni el resto	130,000-140,000 psi	56,000-60,000 psi	50-55 %	Rockwell B 92-98 BHN 177-225
HASTELLOY C (normalizado)	Mo 15/18 % Si 1 % máx. Cr 15.5/17.5 % P 0.04 % máx. C 0.12 % máx. S 0.03 % máx. W 3.75/4.75 % Ni 1 % máx. Ni el resto	120,000-130,000 psi	55,000-65,000 psi	40-50 %	Rockwell B 92-98 BHN 195-226
ILLUMIN (normalizado)	Mn 0.4 % Cr 22 % Cu 2.5 % Mo 5 % Fe 6 % Ni 0.3 % Si 0.15 % C 0.05 %	112,000 psi	50,000 psi	50 %	BHN 162-178
INCONEL (normalizado)	Mn 0.3/0.5 % Al 2.0/4.0 % Fe 2.0 % máx. Ti 0.25/1 % Si 1 % máx. Mo 1.5 % máx. C 0.25 % máx. S 0.01 % máx. Cu el resto	90,000-100,000 psi	40,000-60,000 psi	45-55 %	Rockwell B 75-90 BHN 140-185
INCONEL (normalizado)	Ni 75 % mín. Cr 14/17 % Fe 6/10 % Cu 0.5 % máx. Ni 1 % máx. Si 0.5 % máx. C 0.15 % máx. S 0.015 % máx.	80,000-90,000 psi	25,000-30,000 psi	55-75 %	Rockwell B 65-85 BHN 121-170
316 (normalizado)	C 0.10 % máx. Cr 16/19 % Ni 9/14 % Mo 2/3 % Si 0.75 % máx. Ni 0.60 % máx. S 0.03 % máx. P 0.03 % máx.	80,000-95,000 psi	35,000-50,000 psi	80-95 %	Rockwell B 90-91 BHN 135-210

El acoplamiento roscado del anillo con el cuerpo de la bomba debe de analizarse con especial atención. Estas partes están sujetas a desgaste por el rozamiento que existe entre ambas roscas al abrir y cerrar la bomba con relativa frecuencia. Por este motivo tienen que ser diseñadas de tal forma que el desgaste sea mínimo y que la mayor parte del mismo lo sufra el anillo y no el cuerpo de la bomba. Es obvio suponer que estas partes no pueden estar fabricadas con el mismo material ya que en estas condiciones, el desgaste sería máximo en ambas. La selección de un material adecuado para el anillo depende de la capacidad del material para resistir los esfuerzos generados al mantener la tapa y el cuerpo de la bomba unidos durante la combustión y en las ventajas que pueda presentar en cuanto al desgaste y resistencia a la corrosión.

El material utilizado para el anillo debe reunir las siguientes características:

- altas propiedades mecánicas para resistir las presiones generadas en la combustión y los esfuerzos consiguientes que se presentan;
- resistencia a la corrosión;
- que la rosca del anillo no necesite lubricantes y que no exista peligro de raspaduras o adhesión;
- que no favorezca la corrosión galvánica del acero.

El desgaste y la corrosión son dos de los factores más contundentes para reducir la vida de los metales. La pérdida de una pequeña cantidad de material en alguna localización crítica

puede significar la falla del elemento completo. Las raspaduras ocurren por la acción combinada del desgaste por abrasión de partículas incidiendo sobre las superficies y por el efecto cortante que resulta cuando una superficie dura y áspera se frota contra otra blanda. La adhesión es una forma de falla por rozamiento que se manifiesta como una soldadura entre dos superficies. Algunas porciones de las superficies se pegan y cuando se despegan, una porción de material se desprende de una de ellas. Los metales que son iguales tienden a adherirse más cuando se frotan que los metales con diferente estructura metalográfica. Estas definiciones hacen evidente la utilización de distintos metales para la construcción del cuerpo de la bomba y del anillo, así como de los acabados que deben tener las roscas que para este caso, deben de tener un acabado fino para minimizar el desgaste.

La corrosión galvánica es otro factor que puede acelerar el desgaste y disminuir la vida de los metales. En general, toda corrosión depende de la acción galvánica pero en este caso, se refiere específicamente a un tipo de corrosión que ocurre debido a que dos metales de diferente potencial de solución están en contacto. El uso de dos metales desiguales con diferente potencial de solución, puede ocasionar la corrosión de uno de ellos funcionando como un ánodo de sacrificio. Este tipo de corrosión se minimiza con la utilización de materiales con alta resistencia a la corrosión y utilizando recubrimientos o revestimientos protectores.

Cuando se selecciona un metal para ser utilizado en

contacto deslizante con acero se tiene que tomar en cuenta también su capacidad embebedora, es decir, su capacidad para encerrar o enclavar dentro de sí partículas abrasivas y su capacidad para compensar irregularidades en la superficie. Las aleaciones basadas en estaño y plomo presentan las mejores características a este respecto sin embargo, su resistencia deja mucho que desear. Cuando se requiere que el metal además de tener buenas propiedades de resistencia al desgaste tenga altas propiedades mecánicas, se utilizan aleaciones para cojinetes a base de cobre de entre las cuales las mejores son los bronce que además presentan muy buena resistencia a la corrosión.

Al analizar las características y definiciones mencionadas anteriormente, se llega a la conclusión de que los bronce al aluminio y al silicio son los que con mayor éxito reúnen las condiciones que se requieren para la construcción del anillo de la bomba. Las normas también fijan para este caso las propiedades mecánicas mínimas que debe reunir el bronce con el que se construye el anillo (5). Estas propiedades son:

Esfuerzo último a la tensión	≥	590 N/mm ² (75,000 psi)
Elongación a la ruptura	≥	20%

Algunos de los bronce recomendados para la construcción del anillo de la bomba se pueden ver en la siguiente tabla:

(5) Datos tomados de la norma BS 4791 : 1985

MATERIAL	COMPOSICION QUIMICA	ESFUERZO A LA TENSION	ESFUERZO A LA FLECCION	% ELONGACION	DUREZA
BRONCE ALUMINIO UNS No. C 61900	Cu 87.5 % Fe 3.5 % Al 9 %	82,000 psi	37,000 psi	32 %	Rockwell B 82
BRONCE ALUMINIO 9% UNS No. C 62200	Cu 88 % Fe 3 % Al 9 %	82,000 psi	37,000 psi	32 %	Rockwell B 82
BRONCE ALUMINIO-SILICIO UNS No. C 64200	Cu 91 % Al 7 % Si 2 %	83,000 psi	41,000 psi	35 %	Rockwell B 77
BRONCE ALUMINIO-SILICIO 6.7% UNS No. C 64210	Cu 91.3 % Al 6.7 % Si 2 %	83,000 psi	41,000 psi	35 %	Rockwell B 77

TABLA 4.2 -- Materiales recomendados para el anillo roscado de la bomba de oxígeno

4.4 DIMENSIONADO DE LA BOMBA

4.4.1 Requerimientos Generales para el Dimensionado de la Bomba

En el cálculo de las dimensiones de un recipiente sometido a presión interna bajo condiciones reales de operación, se tienen que tomar en cuenta varios aspectos y requerimientos que aseguren el buen funcionamiento del mismo con un rango aceptable de seguridad y minimizando la posibilidad de fallas o accidentes. Preocupados al respecto, la American Society of Mechanical Engineers (ASME) y la American Society of Testings and Materials (ASTM) han establecido normas y recomendaciones para el diseño de recipientes sometidos a presión, reuniendo la experiencia y conocimientos de expertos en el tema con el fin de llegar a obtener soluciones óptimas que aseguren el adecuado funcionamiento de dichos recipientes. A continuación se definen algunos términos importantes que hay que tomar en cuenta en el diseño de recipientes sometidos a presión.

4.4.2 Presión de Operación

Es la presión a la que opera el recipiente normalmente. En el caso particular de la bomba de oxígeno, la presión de operación es de 1,500 psi (103 atm).

4.4.3 Presión de Diseño

Es el valor de la presión que se utiliza en el diseño del recipiente. La presión de diseño para la bomba de oxígeno está basada en las pruebas de resistencia que marcan las normas

(ASME E - 144) para el uso seguro de las mismas. La presión que se utiliza en la prueba hidrostática es de 3,000 psi (207 atm). La presión de diseño que se recomienda es un 10% más alta que la que tiene que soportar la bomba en dicha prueba, es decir, 3,300 psi (227 atm).

4.4.4 Valor del Esfuerzo Máximo Permitido

El valor del esfuerzo máximo permitido en el diseño de la bomba es el valor del esfuerzo máximo a la tensión que puede soportar el material, dividido entre un factor de seguridad que depende de la temperatura y condiciones en las que se opere. En la siguiente tabla se muestran algunos factores de seguridad recomendados para el diseño de recipientes a presión sometidos a diferentes condiciones:

SECCION ASME	FACTORES DE SEGURIDAD FS	BASES	
		TEORIA DE FALLA	PROPIEDADES DEL MATERIAL
Sección VIII-3, RECIPIENTES A PRESION	1.75	Cortante Máximo	El esfuerzo cortante a la flexión del material se alcanza en primer término a lo largo del espesor de la pared
Sección III, COMPONENTES NUCLEARES Sección VIII-2, RECIPIENTES A PRESION	3	Cortante Máximo	El esfuerzo cortante promedio en el espesor de la pared alcanza al esfuerzo cortante máximo
Sección I, CALDERAS Sección VIII-1, RECIPIENTES A PRESION	4	Esfuerzo Máximo	El esfuerzo de tensión promedio en el espesor de la pared alcanza al esfuerzo último a la tensión del material
Sección IV, CALDERAS PARA CALENTAMIENTO	3	Esfuerzo Máximo	El esfuerzo de tensión promedio en el espesor de la pared alcanza al esfuerzo último a la tensión

TABLA 4.3 .- Factores de seguridad recomendados para la construcción de recipientes a presión. (4)

(4) Tomada del libro " Theory and Design of Pressure Vessels ", John F. Harvey, pag 499.

El factor de seguridad que se utiliza para el diseño de la bomba de oxígeno es de 5, equivalente al que comúnmente se emplea para calderas donde se queman combustibles. Dentro de las bombas de oxígeno se llegan a tener temperaturas del orden de los 700° C por algunos instantes, sin embargo, el factor de seguridad cubre los requerimientos necesarios de seguridad ya que modifica el valor del esfuerzo a la tensión tomado a temperatura ambiente e incluye entonces la variación que pudiera haber del mismo a la temperatura de operación.

4.5 ANALISIS DE ESFUERZOS EN LAS PAREDES DE RECIPIENTES CILINDRICOS SOMETIDOS A PRESION

4.5.1 Esfuerzos en Recipientes Cilíndricos de Pared Delgada Sometidos a Presión

Existen dos criterios para determinar los esfuerzos que se presentan en las paredes de los recipientes cilíndricos sujetos a presión interna. En uno de ellos se considera que el espesor de la pared es muy pequeño comparado con el radio interior del recipiente, por lo que los esfuerzos que se presentan se pueden considerar uniformes a lo largo de éste. En este caso el recipiente se estudia como si fuera una membrana cilíndrica delgada con radio interior r y espesor h . Para determinar los esfuerzos ejercidos en un pequeño elemento de pared, se coloca el cilindro con los lados paralelos y perpendiculares a su eje.

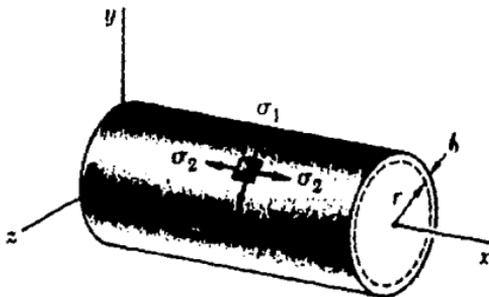


FIGURA 4.6 .- Esfuerzos normales en un recipiente cilíndrico sometido a presión interna.

Debido a la simetría del recipiente, no se ejerce esfuerzo cortante sobre el elemento. Los esfuerzos normales σ_1 y σ_2 mostrados en la figura anterior son por lo tanto esfuerzos principales. Al esfuerzo σ_1 se le conoce como esfuerzo transversal y al esfuerzo σ_2 como esfuerzo longitudinal.

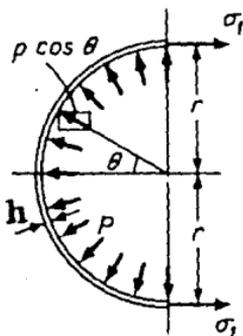


FIGURA 4.7 .- Distribución de la presión dentro un recipiente cilíndrico sometido a presión interna.

Si se le llama P a la presión interna y l a la longitud de la sección perpendicular al papel, un elemento de área interior sería igual a $r l d\theta$ y la componente horizontal de la fuerza ejercida en el elemento sería $P r l \cos\theta d\theta$. Cuando se integra la fuerza a lo largo de una cuarta parte de la circunferencia, obtenemos la fuerza tangencial F . De esta forma se tiene que:

$$F = \int_0^{\pi/2} P r l \cos\theta d\theta = P r l \sin\theta \Big|_0^{\pi/2} = P r l$$

El esfuerzo tangencial σ_t se encuentra al dividir la fuerza por el área de la sección transversal del cilindro $h l$, dando entonces:

$$\sigma_t = F / h l = P r / h \dots\dots (40)$$

En la dirección longitudinal, el material debe resistir el esfuerzo σ_l que se genera a partir de la fuerza que la presión interna ejerce al actuar en la superficie del espesor de la pared del cilindro.

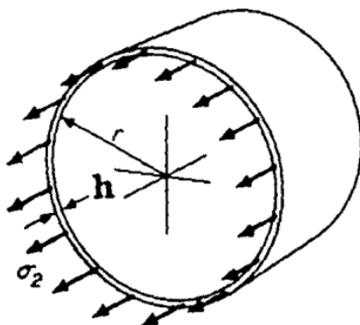


FIGURA 4.B .- Distribución del esfuerzo en la dirección longitudinal de un recipiente cilíndrico sometido a presión interna.

De esta forma se tiene que:

$$2 \pi r h \sigma_2 = \pi r^2 P$$

despejando se obtiene:

$$\sigma_2 = Pr / 2h \dots\dots (41)$$

El esfuerzo tangencial es el doble de esfuerzo longitudinal por lo que el primero es el que se considera para efectos de diseño.

Para poder aplicar estas fórmulas sin que se cometan errores apreciables, la relación del espesor h de la pared al radio interior r del recipiente, no debe exceder de 0.10.

$$h / r \leq 0.10$$

En el caso contrario, en que se tengan relaciones del espesor al radio interior mayores de 0.10, las fórmulas anteriores no se pueden aplicar porque los esfuerzos a lo largo del espesor de la pared ya no se pueden considerar uniformes y por lo tanto se introducirían errores de consideración en los cálculos.

Las bombas de oxígeno son recipientes de pared gruesa en donde la relación del espesor al radio interior es mayor que 0.10 por lo que los esfuerzos no se pueden considerar uniformes a lo largo del espesor de la pared. El análisis para

recipientes de pared gruesa sujetos a presión interna se desarrolla en el siguiente inciso.

4.5.2 Esfuerzos en Cilindros de Pared Gruesa sometidos a Presión

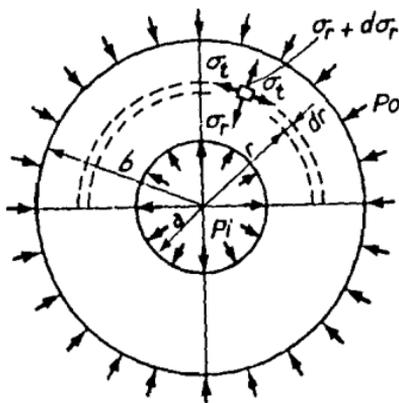


FIGURA 4.9 .- Distribución de los esfuerzos de un recipiente cilíndrico de pared gruesa sometido a presión.

El cilindro de pared gruesa mostrado en la figura está sujeto a presión uniforme P_i y P_o en la superficie interna y externa respectivamente. Se supone que las superficies superior e inferior se encuentran libres de carga. Como el

cuerpo y la carga son simétricas con respecto al eje, no se presentan esfuerzos cortantes en las direcciones radial y longitudinal por lo que solamente actúan esfuerzos normales σ_t y σ_r en el elemento que se muestra a continuación:

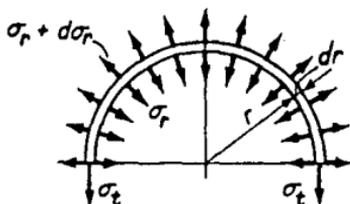


FIGURA 4.10 .- Distribución de esfuerzos sobre un elemento semicircular de un recipiente cilíndrico de pared gruesa sometido a presión.

Considerando los esfuerzos que actúan sobre el elemento semicircular y considerando el espesor en la dirección perpendicular al papel igual a la unidad, la componente vertical de los esfuerzos radiales interiores a lo largo del diámetro del elemento es igual a $2 \sigma_r r$, y la componente vertical de los esfuerzos radiales exteriores es $2 (\sigma_r + d\sigma_r) (r + dr)$. La ecuación de equilibrio para este elemento es entonces:

$$2 \sigma_r r + 2 \sigma_t dr = 2 (\sigma_r + d\sigma_r) (r + dr)$$

El lado derecho de la ecuación se expande y los términos de alto orden se desprecian por lo que la ecuación queda como:

$$(r \, d \sigma_r / dr) + \sigma_r = \sigma_t \quad \dots\dots\dots (42)$$

La deformación o alargamiento por unidad de longitud ϵ_0 en la dirección perpendicular al papel puede encontrarse a partir de los esfuerzos σ_t y σ_r como:

$$\epsilon_0 = -(\nu \sigma_t / E) - (\nu \sigma_r / E)$$

en donde ν es la relación de Poisson y E es el módulo de elasticidad. Esta ecuación puede rearrreglarse como:

$$\sigma_t + \sigma_r = - \epsilon_0 E / \nu \quad \dots\dots\dots (43)$$

El lado derecho de la ecuación es una constante a la que se le puede llamar $2C1$. Sustituyendo en la ecuación (42) da:

$$\begin{aligned} (r \, d \sigma_r / dr) + (2 \sigma_r) &= 2C1 \\ (r^2 \, d \sigma_r / dr) + (2r \sigma_r) &= 2rC1 \\ d (r^2 \sigma_r) / dr &= 2rC1 \end{aligned}$$

Integrando,

$$r^2 \sigma_r = C_1 r^2 + C_2 \dots\dots\dots (44)$$

donde C_2 es la constante de integración.

La ecuación (44) puede escribirse como:

$$\sigma_r = C_1 + C_2 / r^2 \dots\dots\dots (45)$$

Este valor de σ_r se sustituye en la ecuación (43) para dar:

$$\sigma_t = C_1 - C_2 / r^2 \dots\dots\dots (46)$$

En la superficie interior, $r = a$, el esfuerzo radial σ_r es igual a $-P_i$ y la ecuación (45) se convierte en:

$$-P_i = C_1 + C_2 / a^2 \dots\dots\dots (47)$$

En la superficie exterior, $r = b$, el esfuerzo radial σ_r es igual a $-P_o$ por lo que la ecuación (45) se transforma en:

$$-P_o = C_1 + C_2 / b^2 \dots\dots\dots (48)$$

Resolviendo simultáneamente (47) y (48) se encuentran los valores de las constantes C1 y C2 .

$$C1 = (a^2 P_1 - b^2 P_0) / b^2 - a^2$$

$$C2 = a^2 b^2 (P_1 - P_0) / b^2 - a^2$$

Sustituyendo en las ecuaciones (45) y (46) se obtienen los valores de los esfuerzos σ_r y σ_t .

$$\sigma_r = \left[\frac{(a^2 P_1 - b^2 P_0)}{b^2 - a^2} + \frac{a^2 b^2 (P_1 - P_0)}{r^2 (b^2 - a^2)} \right] \dots (49)$$

$$\sigma_t = \left[\frac{(a^2 P_1 - b^2 P_0)}{b^2 - a^2} - \frac{a^2 b^2 (P_1 - P_0)}{r^2 (b^2 - a^2)} \right] \dots (50)$$

En el caso de la bomba de oxígeno, la presión exterior es igual a cero ($P_0 = 0$), por lo que las ecuaciones (49) y (50) quedan como:

$$\sigma_r = \left[\frac{a^2 P}{b^2 - a^2} \right] \left[1 - \left(\frac{b^2}{r^2} \right) \right]$$

$$\sigma_t = \left[\frac{a^2 P}{b^2 - a^2} \right] \left[1 + \left(\frac{b^2}{r^2} \right) \right]$$

en donde P_1 se expresa ahora simplemente como P .

Los esfuerzos son máximos en la cara interna donde $r = a$, y el valor de σ_r es $-P$. El esfuerzo tangencial para este punto es:

$$\sigma_t = P [1 + (a^2 / b^2)] / [1 - (a^2 / b^2)] \dots\dots (51)$$

Despejando de la ecuación (51) se puede obtener el espesor mínimo de la pared del recipiente, quedando como:

$$b = \sqrt{a^2 [(\sigma_t / P) + 1] / (\sigma_t / P) - 1}$$

en donde b es el radio exterior del cilindro.

Teniendo como dato el radio interior del cilindro, se calcula el radio exterior. La resta del radio exterior y el radio interior da el espesor de la pared del cilindro.

$$h = b - a$$

4.6 ANALISIS DE ESFUERZOS EN LAS TAPAS Y CABEZAS DE RECIPIENTES CILINDRICOS SOMETIDOS A PRESION

4.6.1 Planteamiento General

Las tapas y cabezas de los recipientes cilindricos sometidos a presion se analizan bajo la teoria de las placas planas. Las placas planas se pueden analizar a su vez como si fueran vigas en dos dimensiones. Cuando una placa, como puede ser la cabeza de un cilindro o bien una cubierta, se flexiona bajo cargas aplicadas normalmente a su superficie, la placa se flexiona en dos planos perpendiculares en lugar de en uno solo como en el caso de las vigas.

El comportamiento y falla de una placa puede describirse mediante la siguiente figura:

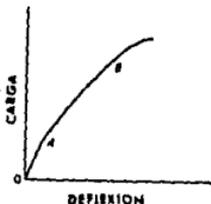


FIGURA 4.11 .- Comportamiento general de una placa plana.

Desde O hasta A , la deflexión es proporcional a la carga y se debe solamente a flexión. Esta es la región que será discutida en los párrafos siguientes. En la región de A hasta B , ha ocurrido una deflexión plástica a lo largo de todo el espesor de la placa y la tensión directa lleva la mayor parte de la carga como en el caso de una membrana de pared delgada. El esfuerzo elástico puro de la placa es pequeño comparado con el esfuerzo total y cuando se debe mantener su forma original, el espesor debe de ser adecuado para como soportar la carga.

Las placas se pueden clasificar arbitrariamente en tres grupos: (1) Placas gruesas en las que el esfuerzo cortante es importante, tanto como cuando se tiene una viga corta y profunda; (2) placas de mediano espesor en donde el esfuerzo de flexión es el más importante y del que depende la mayor resistencia de la placa, siendo el que corresponde a una viga común y de la que se tratará posteriormente; y (3) placas delgadas cuya resistencia depende principalmente de la tensión directa acompañada de estiramiento en su plano central.

4.6.2 Flexión de una Placa en una Dirección

Cuando una viga simple se somete a flexión, no solamente hay fibras esforzadas en la dirección longitudinal, figura 4.12, iguales a:

$$e_x = s' s / n n' = y / r$$

sino que también están acompañadas de contracciones laterales en el lado convexo (tensión) y expansión lateral en el lado cóncavo (compresión) debido al efecto de Poisson de:

$$\epsilon_z = -\frac{1}{\nu} \epsilon_x = -\frac{1}{\nu} \frac{y}{r}$$

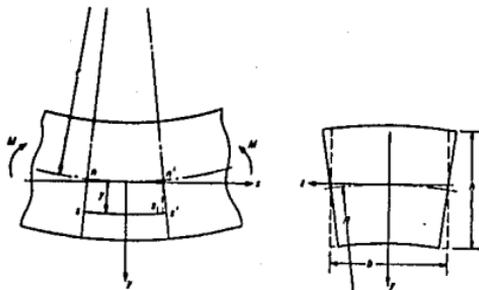


FIGURA 4.12 .- Flexión de una viga.

Debido a esta distorsión, todas las líneas rectas que son

paralelas a la dirección z en una sección transversal de la curva permanecen perpendiculares a los lados de la sección, figura 4.12. Sus radios de curvatura R serán más grandes que r en la misma proporción en la que e_x es mayor que e_z , e igual a:

$$R = -r / \lambda \quad \dots\dots\dots (52)$$

Si una placa rectangular larga de espesor uniforme, h , se dobla de manera que adquiera una superficie cilíndrica al aplicar momentos a lo largo de sus lados o cargas normales a su superficie, figura 4.13 a, es suficiente considerar tan solo una tira de anchura unitaria como si se tratara de una sección transversal de una viga rectangular de longitud a . Como se puede concluir de la condición de continuidad, que no hay distorsión de la sección transversal de la tira durante la flexión, como se muestra en la figura 4.13 b, una fibra longitudinal en la tira se está sujeta tanto a un esfuerzo de tensión longitudinal σ_x y un esfuerzo de tensión σ_z en la dirección lateral que es suficiente para prevenir la contracción de la fibra.

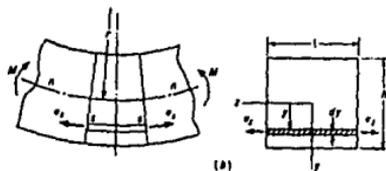
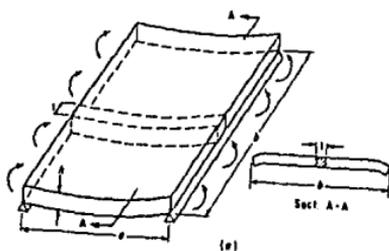


FIGURA 4.13 .- Flexión de una Placa en un Plano.

Considerando que las secciones transversales de la fibra permanecen planas durante la flexión, la elongación unitaria en las direcciones x y z , figura 4.13 b, son:

$$e_x = y / r \quad \text{y} \quad e_z = 0$$

Los esfuerzos correspondientes para el caso de tensión en dos direcciones perpendiculares son:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= e_x E / (1 - \mu^2) = E y / (1 - \mu^2) r \\ \sigma_z &= \mu e_x E / (1 - \mu^2) = \mu E y / (1 - \mu^2) r \end{aligned}$$

El momento de flexión en cualquier sección transversal de la tira es entonces:

$$M = \int_{-h/2}^{+h/2} \sigma_x y \, dy = [E / (1 - \nu^2)] r \int_{-h/2}^{+h/2} y^2 dy$$

$$M = E h^3 / 12 (1 - \nu^2) r$$

de donde

$$1 / r = M / D \quad \dots \dots \dots (53)$$

donde

$$D = E h^3 / 12 (1 - \nu^2) = E I / (1 - \nu^2)$$

A la cantidad D se le conoce como "rigidez de flexión" de la placa y toma el lugar de E I en las fórmulas convencionales para vigas. Debido a la restricción lateral y correspondiente momento lateral de flexión inducido, una placa flexionada como una viga en un plano es solamente más rígida de lo que sería por la acción de una viga pura en una razón de $1 / (1 - \nu^2)$ que es aproximadamente el 10 %.

A lo largo de los bordes no soportados de longitud "a" de la placa, no hay momentos externamente aplicados y ninguno es inducido al restringir la deflexión lateral en estos bordes. En este caso el borde de la placa también se dobla hacia abajo como

se muestra en la figura 4.13 a sección A-A, además de la deflexión en la forma usual. El radio de curvatura de este borde no soportado es aproximadamente el que da la ecuación (52). El resto de la placa, es decir, la parte desprendida de estos bordes no soportados, se flexiona adquiriendo una forma cilíndrica y la ecuación (53) puede utilizarse para calcular las deflexiones. Como en el caso de las vigas, para deflexiones pequeñas la curvatura $1/r$ puede reemplazarse por d^2y/dx^2 y la ecuación diferencial para la curva de deflexión es:

$$D \frac{d^2y}{dx^2} = -M$$

4.6.3 Flexión de una Placa en Dos Direcciones Perpendiculares

Cuando la placa rectangular de la figura 4.14 se flexiona por la aplicación de momentos uniformes M_1 por unidad de longitud a lo largo de los bordes paralelos al eje " y " y momentos M_2 por unidad de longitud a lo largo de los bordes paralelos al eje " x ", el plano central no experimenta deflexión cuando el plano esta ligeramente curvado para dar una pequeña deflexión w , y esta superficie recibe el nombre de superficie neutral. Ya que w es una función de " x " y de " y ", sus derivadas que dan la pendiente en las direcciones " x " y " y " , se escriben como $\partial w / \partial x$ y $\partial w / \partial y$ respectivamente. Estas corresponden a una pendiente única de un plano dw/dx de una viga. De la misma manera, $\partial^2 w / \partial x^2$ y

$\partial^2 w / \partial y^2$ son las curvaturas correspondientes, con sus recíprocos dando aproximadamente el radio de curvatura:

$$1 / r_1 = - \partial^2 w / \partial x^2 \quad \text{y} \quad 1 / r_2 = - \partial^2 w / \partial y^2$$

..... (54)

r_1 es el radio de curvatura de la superficie neutral en secciones paralelas al plano "xy", y r_2 es el radio de curvatura de la superficie neutral en secciones paralelas al plano "yz".

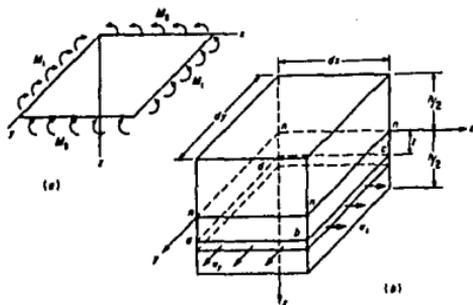


FIGURA 4.14.- Flexión de una placa en dos planos perpendiculares

La dirección de los momentos en la figura 4.14a se considera positiva y el plano central de la placa se toma como el plano "xy" con el eje "z" positivo apuntando hacia abajo. Se corta un elemento de la placa por medio de dos pares de planos paralelos a los planos "xz" y "yz", y se considera que durante la flexión sus lados laterales permanecen planos y

rotan a partir de los ejes neutrales $n - n$ (figura 4.14 b).
 Los momentos aplicados mostrados en la figura 4.14 a someten a la parte superior a compresión y a la parte inferior a tensión. Las elongaciones unitarias en las direcciones " x " y " y " de un elemento de hoja abcd , a una distancia " z " de la superficie neutral son:

$$e_x = z / r_1 \quad \text{y} \quad e_y = z / r_2$$

y los esfuerzos son:

$$\sigma_x = [z E / 1 - \mu^2] [(1 / r_1) + \mu (1 / r_2)] \dots\dots (55)$$

$$\sigma_y = [z E / 1 - \mu^2] [(1 / r_2) + \mu (1 / r_1)] \dots\dots (56)$$

Igualando los momentos de las fuerzas interiores actuando a los lados del elemento y notando que los esfuerzos son proporcionales a la distancia desde la superficie neutral, dan las siguientes ecuaciones:

$$\int_{-h/2}^{+h/2} \sigma_x z \, dy \, dz = M_1 \, dy$$

$$\int_{-h/2}^{+h/2} \sigma_y z \, dx \, dz = M_2 \, dx$$

sustituyendo σ_x y σ_y de las ecuaciones (55) y (56) en estas ecuaciones da:

$$D [(1 / r_1) + \mu (1 / r_2)] = M_1 \dots\dots\dots (57)$$

$$D [(1 / r_2) + \mu (1 / r_1)] = M_2 \dots\dots\dots (58)$$

Las ecuaciones (57) y (58) pueden escribirse en términos de la deflexión w al sustituir los valores de r_1 y r_2 de la ecuación (54) para obtener:

$$\begin{aligned}
 -D \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \nu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) \right] &= M_1 \\
 -D \left[\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \nu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) \right] &= M_2
 \end{aligned}$$

Estas ecuaciones corresponden a la curva de deflexión para una viga recta.

En el caso particular de que $M_1 = M_2 = M$, las curvaturas de la superficie en dos direcciones perpendiculares son iguales y la superficie de deflexión es esférica con la curvatura dada por la ecuación (57) como:

$$1/r = M/D(1 + \nu) \dots \dots (59)$$

Mientras el momento flexionante se distribuya uniformemente a lo largo de los bordes de la placa, se obtiene una superficie esférica para cualquier forma de la placa, es decir, es independiente de si la placa es cuadrada, rectangular o redonda.

4.6.4 Flexión de Placas Circulares de Espesor Constante

La superficie de deflexión de una placa circular

simétricamente cargada es simétrica con respecto a su eje central perpendicular a la placa y por lo tanto, depende de una sola variable " x ". La figura 4.15 representa una sección diametral con el eje de simetría Oz , y w la deflexión de cualquier punto A a una distancia x desde el eje. La pendiente en este punto para un valor pequeño de w es $\phi = - dw / dx$, y la curvatura de la placa en la sección diametral " kz " es:

$$1 / r = - d^2 w / dx^2 = d\phi / dx \dots\dots (60)$$

El radio de curvatura r2 en la dirección perpendicular al plano " kz " puede encontrarse al darse cuenta que la línea recta original " mn " permanece recta después de que la placa se flexiona, pero se inclina hacia el eje central Oz con un ángulo ϕ , es decir, una superficie cilíndrica (mn vertical) en la placa no esforzada teniendo a la línea Oz por su eje geométrico se convierte en una superficie cónica con su vértice en el punto B . Luego AB representa el radio r2 , y de la figura 4.15 es:

$$1 / r2 = \phi / x \dots\dots (61)$$

Despreciando el efecto cortante de la flexión, y sustituyendo los valores de $1 / r1$ y $1 / r2$ de las ecuaciones (60) y (61) en las ecuaciones (57) y (58) dan:

$$M1 = D [(d\phi / dx + \mu (\phi / x)) \dots\dots (62)$$

$$M2 = D [(\phi / x + \mu (d\phi / dx)) \dots\dots (63)$$

M1 y M2 son los momentos flexionantes por unidad de longitud, con M1 actuando a lo largo de secciones cilíndricas como " mn " , ver figura 4.15, y M2 actuando a lo largo de secciones diametrales " xz ", ver figura 4.16.

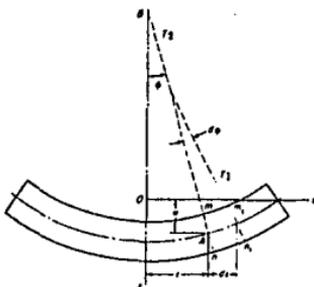


FIGURA 4.15 .- Flexionado simétrico de una placa circular.

Las ecuaciones (62) y (63) contienen solo una variable, ϕ , que puede determinarse de la ecuación de equilibrio para las fuerzas del elemento cortado de la placa circular por medio de dos secciones cilíndricas " mnn " y " m'n'n' ", y dos secciones diametrales " m'nini " y " mnini ", ver figura 4.16. Para las direcciones de las fuerzas mostradas, la porción

superior del elemento se encuentra a compresión tanto en la dirección radial como en la circunferencial, y la porción inferior se encuentra a tensión en cada una de estas direcciones. El plano central es el plano neutro, es decir, está en un estado no esforzado. El momento total actuando en el lado " mmmn " es:

$$M_I \times d\theta \dots \dots \dots (64)$$

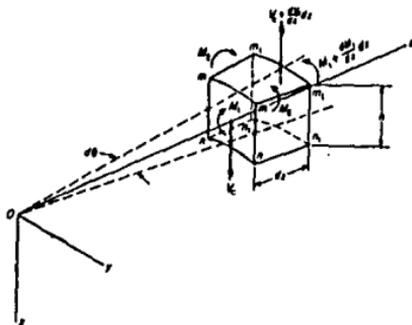


FIGURA 4.16 .- Elemento de un placa circular bajo flexión.

y el momento total actuando en el lado " mmmn " es:

$$[M_I + (dM_I / dx) dx] [x + dx] d\theta$$

o despreciando los términos de orden superior,

$$M_1 \times d\theta + (dM_1 / dx) \times dx d\theta + M_1 dx d\theta \dots\dots\dots (65)$$

Los momentos totales en los lados "mmnni" son cada uno iguales a $M_2 dx$, y estos tienen una resultante en el plano "xz" notando que para un ángulo pequeño el seno puede tomarse como el ángulo en radianes, por lo que:

$$2 M_2 dx \text{ sen } (d\theta / 2) = M_2 dx d\theta \dots\dots\dots (66)$$

Por simetría no hay fuerzas cortantes en los lados "mmnni", pero si V_c es la fuerza cortante por unidad de longitud actuando en el lado "mmnn", la fuerza cortante total actuando en este lado del elemento es $V_c dx$. La fuerza cortante actuando en el lado "mmnni" es:

$$[V_c + (dV_c / dx) dx] [x + dx] d\theta$$

y estas dos fuerzas forman un par en el plano "xz" igual a:

$$V_c dx d\theta (dx / 2) + [V_c + (dV_c / dx) dx] [x + dx] d\theta (dx / 2)$$

o despreciando términos de orden superior da:

$$V_c dx d\theta \dots\dots\dots (67)$$

Igualando la suma de los momentos de las ecuaciones (64), (65), (66) y (67) a cero, da la ecuación de equilibrio para el

elemento.

$$M_1 + [(dM_1 / dx) x] - M_2 + V_c x = 0 \dots\dots\dots (68)$$

Al sustituir los valores de M_1 y M_2 de las ecuaciones (62) y (63) respectivamente, la ecuación (68) se convierte en:

$$\begin{aligned} [d^2 \phi / dx^2] + [(1 / x) (d \phi / dx)] - \phi / x^2 \\ = - V_c / D \dots (69) \end{aligned}$$

Una segunda ecuación de equilibrio que establece que la suma algebraica de todas las fuerzas en una dirección dada es igual a cero puede escribirse. De aquí V_c puede encontrarse y la ecuación (69) se utiliza entonces para determinar la pendiente ϕ y la deflexión w de la placa. Por consiguiente, si una placa circular esta sujeta a una carga uniforme de intensidad " p " y una carga concentrada centralmente aplicada P , el cortante por unidad de longitud circunferencial en una sección circular de radio x debe de ser igual a la carga entre este radio dividido por su circunferencia, es decir:

$$V_c = \pi x^2 p + P / 2 \pi x = (p x / 2) + (P / 2 \pi x)$$

Colocando el valor de V_c en la ecuación (69) da:

$$\begin{aligned} d^2 \phi / dx^2 + (1 / x) (d \phi / dx) - \phi / x^2 \\ = [1 / D] [(p x / 2) + (P / 2 \pi x)] \end{aligned}$$

o

$$\begin{aligned} & d / dx [(1 / x) (d / dx) (x \phi)] \\ & = [1 / D] [(p x / 2) + (P / 2 \pi x)] \dots\dots (70) \end{aligned}$$

La primer integración de la ecuación (70) da:

$$\begin{aligned} & (1 / x) (d / dx) (x \phi) \\ & = - [1 / D] [(p x^2 / 4) + (P / 2 \pi) (\log_e x)] + C_1 \end{aligned}$$

en donde C₁ es la constante de integración, y la segunda integración da:

$$\begin{aligned} \text{II } \phi & = - [p x^4 / 16 D] - [P / 2 \pi D] [(x^2 \log_e x / 2) - \\ & (x^2 / 4)] + [C_1 x^2 / 2] + C_2 \end{aligned}$$

o

$$\begin{aligned} \phi & = - (p x^3 / 16 D) - (P x / 8 \pi D) (2 \log_e x - 1) + \\ & (C_1 x / 2) + (C_2 / x) \dots\dots\dots (71) \end{aligned}$$

en donde C₂ es la segunda constante de integración. Para deflexiones pequeñas $\phi = - dw / dx$ y la ecuación se convierte en:

$$\begin{aligned} dw / dx & = (p x^3 / 16 D) + (P x / 8 \pi D) (2 \log_e x - 1) - \\ & (C_1 x / 2) - (C_2 / x) \end{aligned}$$

y al integrar de nuevo da:

$$w = (P r^4 / 64 D) + (P r^3 / 8 t D) (\log_e r - 1) - (C1 r^2 / 4) - (C2 \log_e r) + C3 \dots \dots \dots (72)$$

Esta es la ecuación general de deflexión para una placa circular cargada simétricamente. Las constantes de integración C1, C2 y C3 son determinadas para cada caso particular de carga para las condiciones de borde de la placa.

4.6.5 Flexión de Placas Uniformemente Cargadas de Espesor Constante

4.6.5.1 Bordes Empotrados

Cuando se evita que los bordes de la placa giren pero no están de otra manera sujetos, es decir, no hay esfuerzo en el plano central de la placa, la condición de los bordes se llama "empotrada". La ecuación (71) da la pendiente y la ecuación (72) da la deflexión para este caso cuando se introduce $P = 0$ en estas ecuaciones. El valor de las constantes puede encontrarse al introducir las condiciones físicas que satisfacen a la placa. Si "a" es el radio del borde de la placa, entonces $\theta = 0$ en $r = 0$ y $r = a$, y de estas dos condiciones la ecuación (71) da las siguientes ecuaciones para determinar las constantes C1 y C2:

$$\left[\left(\frac{Pr^3}{16D} \right) - \left(\frac{C1r}{2} \right) - \left(\frac{C2}{r} \right) \right]_{r=0} = 0$$

$$\left[\left(\frac{Pr^3}{16D} \right) - \left(\frac{C1r}{2} \right) - \left(\frac{C2}{r} \right) \right]_{r=a} = 0$$

de donde

$$C1 = pa^2 / 8D \quad \text{y} \quad C2 = 0 \quad \dots\dots\dots (73)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación (71) da

$$\phi = (px / 16D) (a^2 - x^2) \quad \dots\dots\dots (74)$$

La deflexión se encuentra de la ecuación (72) al establecer que $P = 0$ y al introducir los valores de $C1$ y $C2$ de las ecuaciones (73) obteniéndose

$$w = (px^4 / 64D) - (pa^2x^2 / 32D) + C3 \quad \dots\dots\dots (75)$$

La constante $C3$ puede encontrarse de la condición de que en los bordes de la placa la deflexión es cero, así que

$$0 = (pa^4 / 64D) - (pa^4 / 32D) + C3$$

de donde

$$C3 = pa^4 / 64D$$

Sustituyendo el valor de C3 en la ecuación (75) da la deflexión

$$w = (p / 64D) (a^2 - x^2)^2$$

La deflexión máxima es en el centro de la placa, siendo igual a

$$d = pa^4 / 64D \dots\dots\dots (76)$$

Los momentos de flexión pueden encontrarse de las ecuaciones (62) y (63) al sustituir las expresiones para la pendiente ϕ de la ecuación (74), dando entonces

$$M1 = [p / 16] [a^2 (1 + \mu) - x^2 (3 + \mu)] \dots\dots\dots (77)$$

$$M2 = [p / 16] [a^2 (1 + \mu) - x^2 (1 + 3\mu)] \dots\dots\dots (78)$$

Los momentos en el borde de la placa, $x = a$, son

$$M1 = -pa^2 / 8$$

$$M2 = -\mu pa^2 / 8$$

y en el centro, $x = 0$, estos momentos son

$$M1 = M2 = (1 + \mu / 16) pa^2$$

El esfuerzo máximo se localiza en el borde de la placa y es igual a

$$\sigma_{\text{MAX}} = 6pa^2 / h^2 B = 3pa^2 / 4h^2 \dots\dots (79)$$

Este esfuerzo equivale a $3/8$ del valor del esfuerzo de flexión de una viga del mismo espesor, empotrada en los bordes y con una longitud igual al diámetro de la placa.

4.6.5.2 Bordes Simplemente Soportados

En el caso de la placa empotrada existen momentos de flexión negativos en los bordes (ver figura 4.17a) de magnitud $M_1 = -pa^2 / 8$. Utilizando el método de la superposición, esto puede combinarse con el caso de flexión pura (ver figura 4.17b) eliminando de esta manera los momentos de

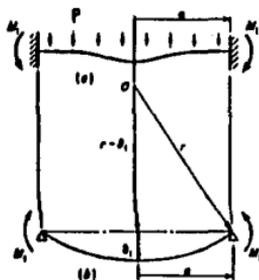


FIGURA 4.17 .- Placa circular (a) bordes empotrados, (b) bordes simplemente soportados.

flexión en los bordes y obteniendo la flexión de la placa simplemente soportada en los bordes. La deflexión que se debe a flexión pura puede encontrarse de la ecuación (59) al sustituir en esta ecuación $M = pa^2 / 8$ para dar

$$1 / r = pa^2 / 8D (1 + \mu)$$

La deflexión en el centro de la superficie esférica puede encontrarse al darse cuenta de que "r" en la figura 4.17b es la hipotenusa del triángulo recto y "a" es un lado, de tal forma que

$$a^2 = r^2 - (r - \delta_1)^2 = 2r\delta_1 - \delta_1^2$$

como δ_1 es pequeño comparado con "r", la cantidad δ_1^2 puede despreciarse para dar entonces

$$\delta_1 = a^2 / 2r$$

o

$$\delta_1 = pa^4 / 16D (1 + \mu)$$

Esta deflexión se agrega a la deflexión de la placa con bordes empotrados, ecuación (76), para obtener la deflexión de la placa simplemente soportada en los bordes que es igual a

$$\delta = (pa^4 / 64D) + pa^4 / 16D (1 + \mu)$$

$$\delta = (5 + \mu) pa^4 / 64 (1 + \mu) D \dots\dots\dots (80)$$

Al comparar la ecuación (76) con la ecuación (80) se puede ver que, para acero con $\mu = 0.3$, la deflexión de una placa circular simplemente soportada cargada uniformemente es aproximadamente cuatro veces más grande que la de la misma placa cuando los bordes están empotrados.

La pendiente máxima ocurre en el borde de la placa. De la ecuación (71) para las condiciones $P = 0$, y $\phi = 0$ en $x = 0$ se encuentra que $C2 = 0$. También de la condición de que en el borde de la placa el momento radial $M1 = 0$ en $x = a$, la ecuación (62) da

$$D [(d\phi / dx) + (\mu \phi / x)]_{x=a} = 0 \dots\dots\dots (81)$$

De la ecuación (71)

$$\phi = - (px^3 / 16D) + (C1x / 2) + (C2 / x) \dots\dots\dots (82)$$

y

$$d\phi / dx = - (3px^2 / 16D) + (C1 / 2) - (C2 / x^2) \dots\dots\dots (83)$$

Sustituyendo las ecuaciones (82) y (83) en la ecuación (81) y con $C2 = 0$ da

$$C1 = pa^2 (3 + \mu) / 8D (1 + \mu)$$

de donde

$$\phi_{x=a} = [pa^3 / 16D] [2 / 1 + \mu] = 3pa^3 (1 - \mu) / 2Eh^3$$

Los momentos de flexión pueden encontrarse por superposición, en los momentos de las ecuaciones (77) y (78) para el caso de un borde empotrado, del momento de flexión constante $pa^2 / 8$ para satisfacer la condición de borde que el momento radial sea cero, $M_1 (x = a) = 0$, entonces:

$$M_1 = (p / 16) (3 + \mu) (a^2 - x^2)$$

y

$$M_2 = [p / 16] [a^2 (3 + \mu) - x^2 (1 + 3\mu)]$$

El momento máximo de flexión se presenta en el centro donde

$$M_1 = M_2 = (3 + \mu) pa^2 / 16$$

y el esfuerzo máximo correspondiente es

$$\begin{aligned} \sigma_{x_{\max}} = \sigma_{y_{\max}} &= 6 (3 + \mu) pa^2 / 16 h^2 \\ &= 3 (3 + \mu) pa^2 / 8 h^2 \dots \dots \dots (B4) \end{aligned}$$

La figura 4.18 da una comparación gráfica de los esfuerzos de flexión σ_x y σ_y en la superficie inferior de la placa para

la condición de bordes empotrados y bordes simplemente soportados. Se puede apreciar que el esfuerzo varía parabólicamente con la distancia radial desde el centro de la placa y el esfuerzo máximo que ocurre en los bordes empotrados es mucho menor que el que ocurre en los bordes simplemente soportados de la placa en aproximadamente 40 %. También se

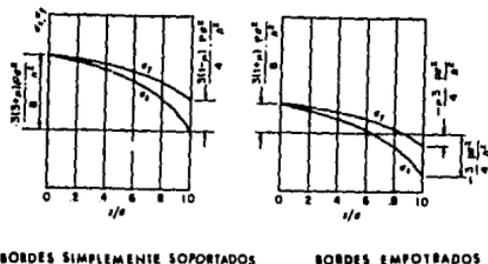


FIGURA 4.18 .- Comparación de los esfuerzos de flexión en placas circulares uniformemente cargadas con sus bordes empotrados y simplemente soportados.

puede notar que mientras en el borde de una placa simplemente soportada el esfuerzo radial σ_r es cero, el esfuerzo circunferencial σ_θ en esta localización tiene un valor de

$$3(1 - \nu) p a^2 / 4h^2.$$

El efecto del esfuerzo cortante en la deflexión es usualmente despreciable para el tamaño y espesor generalmente encontrados en la construcción de recipientes sometidos a presión y ha sido despreciado en la discusión anterior. Cuando el espesor de la placa no es pequeño en comparación con su radio, la deflexión adicional debida al esfuerzo cortante puede encontrarse por el mismo método utilizado para las vigas.

CALCULO DEL ESPESOR DE LAS PAREDES, TAPAS Y CABEZAS DE RECIPIENTES CILINDRICOS SOMETIDOS A PRESION SEGUN LAS FORMULAS RECOMENDADAS POR LA ASME EN SU SECCION VIII, DIVISION 1 Y 2

La ASME ha creado toda una guía para el diseño y fabricación de recipientes sujetos a presión para todo tipo de aplicaciones. La gran mayoría de las empresas y compañías en los Estados Unidos que se dedican al diseño y fabricación de recipientes sometidos a presión, basan sus criterios en las normas y recomendaciones establecidas por dicha asociación.

La ASME es un organismo reconocido mundialmente y que está autorizado para certificar los productos que se fabrican basándose en ella, lo cual representa una gran ventaja para los fabricantes de recipientes sujetos a presión ya que, al apoyarse en la ASME, aseguran el buen funcionamiento y seguridad en la operación de sus productos.

Las fórmulas que se presentaran a continuación están basadas en los análisis de esfuerzos para recipientes sujetos a presión y fueron tomadas de la ASME Sección VIII, División 1 y 2. Las fórmulas solo son aplicables a recipientes cilíndricos por lo que si se tienen otras configuraciones habrá que consultar las normas ASME.

4.7.1 Espesor de las Paredes de Recipientes Cilíndricos Sometidos a Presión Interna

El espesor de las paredes de recipientes cilíndricos sujetos a presión interna no debe ser menor que el marcado por

las fórmulas que se darán a continuación:

Simbología

h = espesor mínimo requerido en la pared (pulgadas).

P = presión de diseño (psi).

R = radio interior del recipiente (pulgadas).

S = valor del esfuerzo máximo permitido (psi).

Esfuerzo transversal. - aplicable solo cuando el espesor de la pared no exceda la mitad del radio interior o P no exceda $0.385 S$.

$$h = PR / S - 0.6 P \quad \text{o} \quad P = Sh / R + 0.6 h \dots (85)$$

nota: las fórmulas aquí mostradas consideran que el recipiente no está soldado ni pegado. Para poder aplicar estas fórmulas el recipiente debe estar maquinado de una barra sólida o forjado.

Esfuerzo longitudinal. - aplicable solo cuando el espesor de la pared no exceda la mitad del radio interior o P no exceda de $1.25 S$.

$$h = PR / 2S + 0.4 P \quad \text{o} \quad P = 2Sh / R - 0.4 h$$

4.7.2 Espesor de las Tapas y Cabezas Planas de Recipientes Cilíndricos Sujetos a Presión Interna

Simbología

C = es un factor que depende del método empleado para unir las tapas y cabezas, de las dimensiones de las paredes del recipiente y del tipo de construcción de las tapas y cabezas.

d = diámetro interior del cilindro (pulgadas).

H = espesor mínimo requerido en la tapa o cabeza plana (pulgadas).

S = valor del esfuerzo máximo permitido (psi).

hs = espesor real de la pared del recipiente (pulgadas)

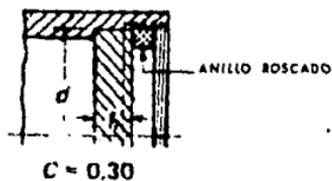
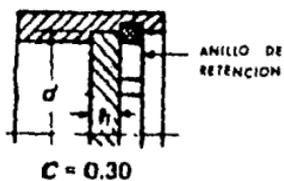
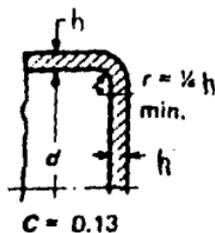
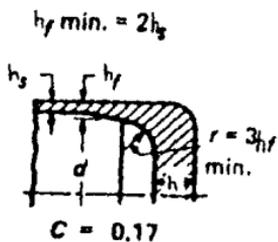
hr = espesor real de la tapa o cabeza plana (pulgadas).

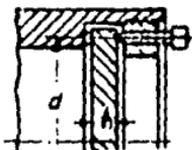
hf = espesor real de la tapa o cabeza plana cuando es forjada (pulgadas).

El espesor mínimo requerido para la tapa o cabeza circular plana esta dado por la siguiente fórmula:

$$H = d \sqrt{CP / S} \dots\dots\dots (B6)$$

El valor de C se puede obtener de diagramas que muestran el tipo de construcción, como los que se muestran a continuación:





$$C = 0.30$$

FIGURA 4.19 .- Diagramas de diferentes tipos de tapas y cabezas de recipientes sometidos a presión.

nota: si se tienen configuraciones distintas a las mostradas se pueden consultar las normas ASME en su Sección VIII, División I, pag 35.

Diagrama (A).- $C = 0.17$ para cabezas forjadas en donde el espesor de la tapa no es menor que dos veces el espesor de la pared y el radio de la esquina interior no es menor que tres veces el espesor de la tapa.

Diagrama (B).- $C = 0.13$ para cabezas planas circulares en donde d no excede 24 pulgadas, la relación del espesor de la cabeza a la dimensión d no es menor de 0.05 ni mayor de 0.25, el espesor de la cabeza h_r no es menor que el espesor de la pared t_s y el radio de la esquina interior no es menor que 0.25 t_s .

Diagrama (C).- $C = 0.3$ para tapas planas circulares insertadas dentro del recipiente y detenidas en su lugar por un anillo u otro dispositivo mecánico similar diseñado con un factor de seguridad de 4 como mínimo.

Utilizando estas fórmulas se encontrarán los espesores de las paredes, cabeza y tapa de la bomba de oxígeno. Para la construcción de la bomba se empleó un acero auténtico inoxidable conocido comercialmente como 20Cb - 3 que lo produce la Carpenter Steel Company. Las características y propiedades de este acero aparecen en la tabla 4.1 correspondiente al subtítulo " SELECCION DE MATERIALES " de este capítulo. Tomando en cuenta la presión de diseño, el factor de seguridad para el valor del esfuerzo máximo permitido, el esfuerzo último a la tensión del material y el radio interior seleccionado para la bomba es posible calcular los espesores deseados.

La bomba se maquina a partir de una barra sólida sin tener partes soldadas o pegadas. En la siguiente figura se puede ver un corte longitudinal de la bomba de oxígeno.

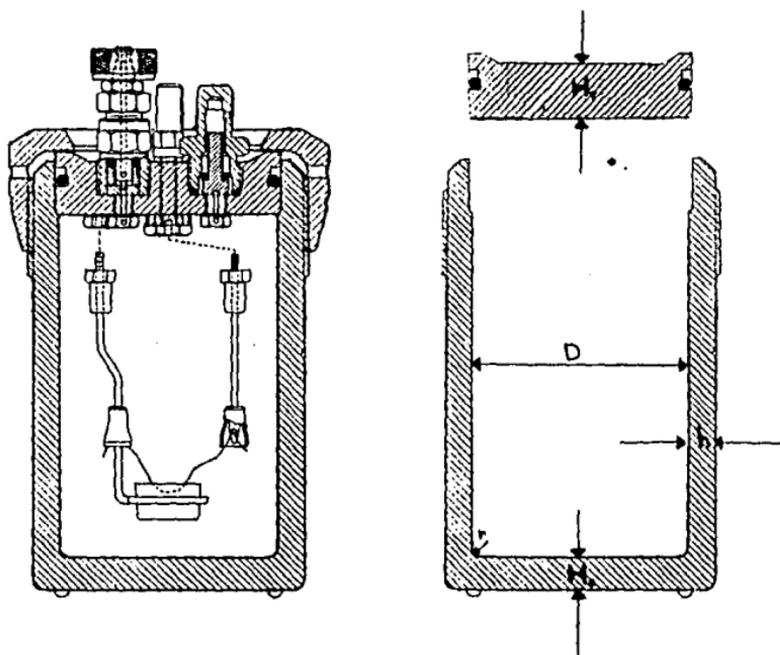


FIGURA 4.20 .- Corte longitudinal de la bomba de oxígeno.

Para calcular los espesores se tienen los siguientes datos:
Material (acero inoxidable 20Cb-3)

Esfuerzo a la tensión a temperatura ambiente:	90,000 psi
Presión de diseño:	3,300 psi
Factor de seguridad:	5
Radio interior de la bomba:	1.2736 pulg.
Valor del esfuerzo máximo permitido:	$90,000 / 5 = 18,000$ psi

4.7.3 Cálculo de Espesor de la Pared de la Bomba

Utilizando la ecuación (85) se tiene que

$$h = PR / S - 0.6 P = (3,300)(1.2736) / 18,000 - (0.6)(3,300)$$

$$h = 0.2624 \text{ pulg. (6.66 mm)}$$

4.7.4 Cálculo del Espesor de la Cabeza Inferior de la Bomba

Al analizar las dimensiones y tipo de construcción de la cabeza, se observa que entra dentro de las características del diagrama (B) por las siguientes razones:

- 1) d no excede de 24 pulgadas ($d = 2.547$ pulg.)
- 2) la relación H / d no es menor que 0.05 ($H / d = 0.15$) ni mayor que 0.25
- 3) $h_r \geq h_s$ ($0.3937 > 0.2624$ pulg.)

4) el radio de la esquina interior no es menor que 0.25 hs
(0.1181 > 0.656 pulg.)

notar en este caso $h = h_s$ y $H = h_r$

Así se tiene que $C = 0.13$ por lo que el espesor de la cabeza de la bomba, utilizando la ecuación (86), es:

$$H_c = d \sqrt{CP / S} = 2.547 \sqrt{(0.13)(3,300) / 18,000}$$

$H_c = 0.393 \text{ pulg. (10 mm)}$

4.7.5 Cálculo del Espesor de la Tapa de la Bomba

La tapa esta sujeta por medio de un anillo que vendría siendo equivalente al tipo de construcción que muestra el diagrama (C), por lo que $C = 0.3$ y el espesor de la tapa de la bomba, utilizando la ecuación (86), es:

$$H_t = d \sqrt{CP / S} = 2.547 \sqrt{(0.3)(3,300) / 18,000}$$

$H_t = 0.597 \text{ pulg. (15.17 mm)}$

siendo H_t el mínimo espesor requerido para la tapa.

Al medir las dimensiones de la bomba Farr modelo 1108, de la cual se tomaron los diagramas anteriores, se comprobó que los resultados que se obtuvieron con las fórmulas anteriores coinciden con las dimensiones reales de la bomba, con lo cual se demuestra que los resultados son correctos.

4.8 CALCULO DEL ESPESOR DEL ANILLO DE LA BOMBA

El anillo tiene un papel muy importante en el diseño de la bomba ya que está encargado de mantener unidas la tapa y el cuerpo durante la prueba, soportando así las presiones que se generan. Son dos las partes del anillo que van a estar sujetas a esfuerzos y que van a soportar la carga de la tapa. Una de ellas es la ceja y la otra es la rosca que mantiene unidos el anillo y el cuerpo de la bomba.

Al analizar los esfuerzos a los que está sujeta la ceja del anillo se llega a la conclusión de que para efectos del cálculo del espesor requerido para soportar la carga, se puede considerar como una viga en voladizo cargada uniformemente. Para ejemplificar esto, se pueden tomar nuevamente datos de la bomba Parr modelo 1108 cuyo anillo aparece en la siguiente figura.

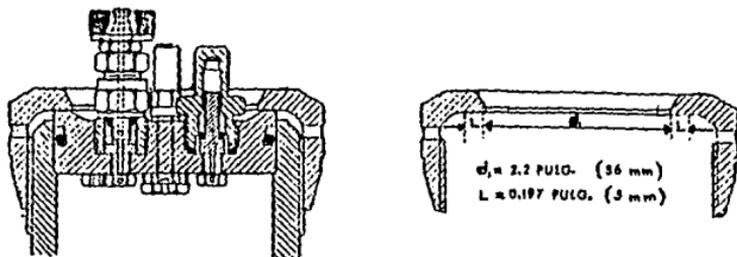
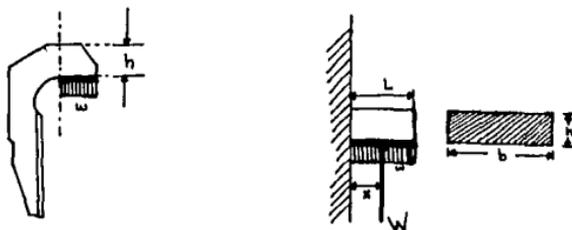


FIGURA 4.21.- Corte longitudinal del anillo de la bomba de oxígeno.

El anillo está hecho con un bronce de alta resistencia cuyo esfuerzo a la tensión es de 75,000 psi. El factor de seguridad que se utiliza para encontrar el valor del esfuerzo máximo permitido en el anillo es de 4 para cumplir con los requisitos que marca la ASME para el tipo de construcción de la tapa [ver diagrama (C) de la figura 4.19]. El factor de seguridad es menor que el considerado para el cuerpo de la bomba ya que el anillo no se encuentra expuesto a las mismas condiciones severas de corrosión y temperaturas elevadas que prevalecen dentro de la bomba.

Al considerar la ceja como una viga en voladizo se tiene que:



en donde:

- h = espesor de la ceja
- L = voladizo = 0.197 pulg. (5 mm)
- x = distancia a la mitad de la carga uniformemente distribuida = 0.0984 pulg. (2.5 mm)
- w = carga uniformemente distribuida
- b = ancho de la viga
- W = resultante de la carga uniformemente distribuida.

FIGURA 4.22 .- Distribución de carga y dimensiones del anillo de la bomba.

Para saber cuanto vale la carga W es necesario conocer el área de la parte inferior de la tapa en donde se está ejerciendo la presión de 3,300 psi. Si el área de la parte inferior de la tapa es de 5.7 pulg entonces la carga W es igual a:

$$W = (3,300 \text{ psi})(5.7 \text{ pulg}^2) = 18,817 \text{ lb}$$

Conociendo el valor de la carga W que sustituye a la carga uniformemente distribuida en el área de apoyo de la ceja en la mitad del voladizo L de la misma, el momento máximo que se produce es entonces:

$$M = W x = (18,817)(0.0984) = 1,852 \text{ lb-pulg}$$

El momento de inercia de una sección rectangular es:

$$I = b h^3 / 12 \quad \text{y} \quad c = h / 2$$

el modulo de seccion Z es entonces igual a:

$$Z = I / c = b h^2 / 6$$

Si se conoce el esfuerzo máximo permitido para el material del anillo, que en este caso es $75,000 / 4 = 18,750 \text{ psi}$, el esfuerzo máximo de flexión es:

$$S_{Mx} = M / Z$$

con lo que

$$Z = M / S_{\text{min}} = 18,852 / 18,750 = 0.0988 \text{ pulg}^3$$

El ancho o base de la caja b es igual al perímetro de la circunferencia que describe el diámetro interior del anillo d más el largo de la caja, con lo que:

$$b = \pi (d_i + 2L) = \pi (2.6)$$

$$b = 8.168 \text{ pulg}$$

si $Z = b h^2 / 6$ entonces el espesor mínimo de la caja del anillo es:

$$h = \sqrt{6 Z / b} = \sqrt{6 (0.0988) / 8.168} \dots (87)$$

$$h = 0.269 \text{ pulg (6.84 mm)}$$

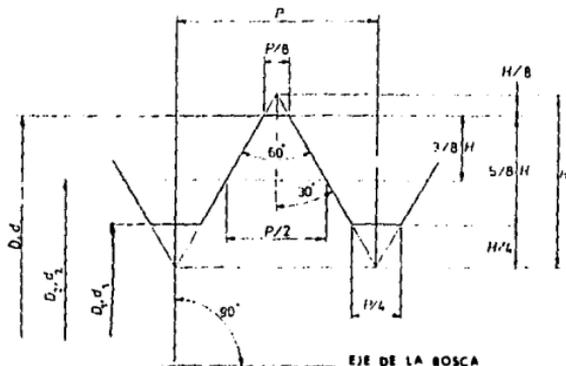
CALCULO DE LAS ROSCAS DE LA BOMBA

Las roscas que se han empleado satisfactoriamente en la construcción de bombas de oxígeno son las roscas normalizadas ISO métrica de 1.5 mm de paso, las roscas unificadas de 16 dientes por pulgada y las roscas trapezoidales o de diente de sierra (Buttress) de 12 dientes por pulgada. El tipo de ajuste escogido debe reducir al mínimo la acción abrasiva entre los dientes. La diferencia del diámetro de paso entre las dos roscas que ensamblan, no debe exceder de 0.10 mm antes de que el calorímetro sea puesto en operación. El número de dientes o de roscas que se necesitan o en su defecto, la longitud total de la unión roscada, no debe ser menor a lo recomendado por las normas. Una forma útil para calcular la longitud total de la unión roscada es la siguiente:

$$\text{longitud total} = \text{longitud mínima necesaria para soportar la carga} + \text{diámetro mayor de la rosca} \dots (88)$$

La forma básica de cada una de estas roscas se muestra a continuación:

Roscas ISO



DIMENSIONES

$$H = \frac{\sqrt{3}}{2} P = 0,866025401 P$$

$$\frac{1}{8} H = 0,541265877 P$$

$$\frac{3}{8} H = 0,324759526 P$$

$$\frac{H}{4} = 0,216506351 P$$

$$\frac{H}{8} = 0,108253175 P$$

en donde:

- D = diámetro mayor de la rosca interior
- d = diámetro mayor de la rosca exterior
- D₂ = diámetro de paso de la rosca interior
- d₂ = diámetro de paso de la rosca exterior
- D₁ = diámetro menor de la rosca interior
- d₁ = diámetro menor de la rosca exterior
- P = paso
- H = altura del triángulo fundamental

FIGURA 4.23 .- Perfil básico de una rosca ISO métrica

Las tolerancias y límites de tamaño aparecen tabuladas en las tablas de las normas. Los ajustes que se recomiendan para la construcción de las bombas de oxígeno pertenecen a las clases 4h y 5H o 6h y 6H para las roscas externas e internas respectivamente.

Roscas Unificadas

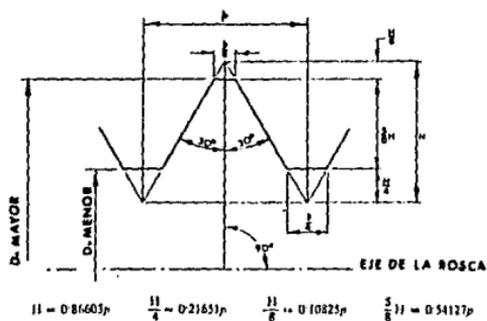
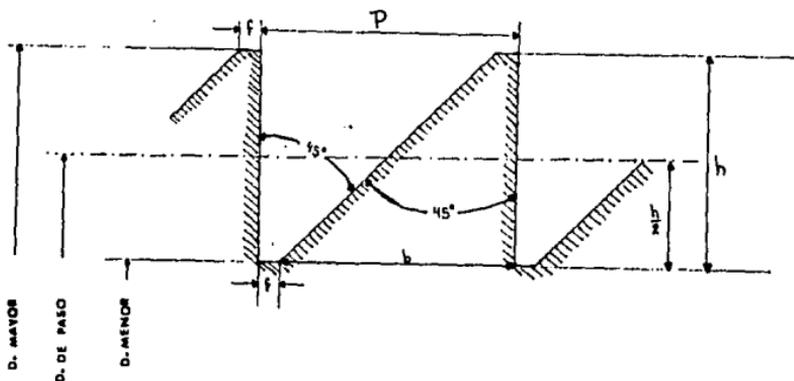


FIGURA 4.24 .- Forma básica de la rosca Unificada

En el caso de que se utilicen roscas Unificadas se prefieren finas o extrafinas (UNF o UNEF) con ajustes del tipo 2A y 2B para roscas externas e internas respectivamente.

Rosca trapezoidal (Buttress)



en donde:

$$P = (2) (\text{Diámetro mayor}) / 15$$

$$h = 3/4 P \text{ o } 2/3 P$$

$$f = 1/8 P \text{ o } 1/6 P$$

FIGURA 4.25 .- Forma básica de la rosca trapezoidal.

Las roscas trapezoidales presentan algunas ventajas en aplicaciones donde se tienen esfuerzos excepcionalmente altos a lo largo del eje de la rosca en una sola dirección. El flanco de contacto de la rosca que desarrolla el empuje, recibe el nombre de flanco de presión y al ser prácticamente perpendicular al eje de la rosca, la componente radial del empuje se reduce a un mínimo. Debido a la pequeña o nula componente radial del empuje, la rosca es particularmente aplicable en donde se enroscan

membros tubulares como puede ser el caso de las culatas o cámaras de armas de fuego, juntas de hélices de avión y columnas de prensas hidráulicas. En el caso de las bombas de oxígeno, las roscas trapezoidales funcionan en una sola dirección soportando la carga y desarrollando fuerzas autosellantes que no permiten que se mueva el anillo cuando la bomba esta sujeta a presión interior.

Ya que las dimensiones y tolerancias de las roscas estan normalizadas, los cálculos se reducen a encontrar la longitud de la unión roscada de la bomba.

Tomando nuevamente como ejemplo a la bomba Parr modelo 110B que tiene roscas trapezoidales, se tienen los siguientes datos:

Diámetro mayor	=	0.6457 pulg
Paso	=	0.086 pulg
f	=	0.0143 pulg
h	=	0.0570 pulg
b	=	0.0717 pulg

El número de dientes o vueltas de rosca se obtiene mediante la fórmula

$$n = 3Wh / 2 \pi r_m S b^2 \dots\dots (89)$$

en donde:

$$W = \text{carga en la rosca} = 18,817 \text{ lb}$$

r_m = radio medio del cuerpo cilíndrico de la bomba tomado desde la mitad de la altura total del diente h hasta el centro del cilindro = 1.6 pulg

S = esfuerzo máximo permitido en el material de la rosca (anillo) = 18,750 psi.

de aquí se tiene que:

$$n = 3 (18,817) (0.0570) / 2 \pi (1.6) (18,750) (0.0717)^2$$

$n \approx 3$ vueltas de rosca

si n = longitud de la unión roscada / paso = L / P

$$L = n P = (3)(0.086) = 0.258 \text{ pulg (5.5 mm)}$$

de la fórmula (88), para calcular la longitud total de la rosca que se recomienda en la práctica, se obtiene finalmente la longitud total real de la rosca de la bomba siendo igual a:

$$L_{\text{total}} = L + \text{Diámetro Mayor} = 0.258 + 0.6457$$

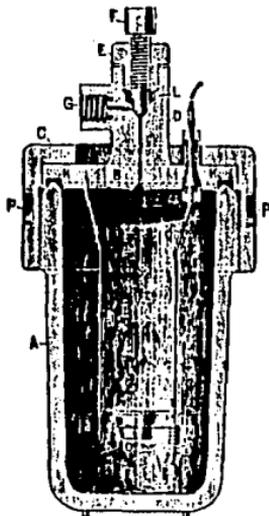
$$L_{\text{total}} = 0.9036 \text{ pulg (23 mm)}$$

4.10 DETALLES SOBRE VALVULAS Y SELLOS DE LA BOMBA

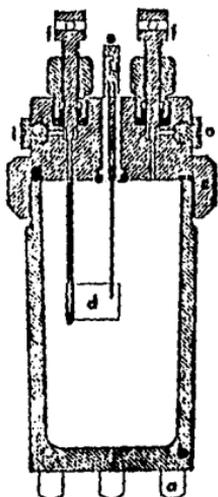
La válvula o válvulas que se utilizan para la admisión y/o descarga de oxígeno deben de soportar las presiones que se llegan a tener durante la operación de la bomba. Debe admitirse el oxígeno de tal forma que el flujo no pase directamente por encima de la muestra y tire parte de la misma afuera de la cápsula donde se encuentra. Así mismo, debe evitarse que la flama que se produce durante la combustión llegue directamente a los asientos y sellos de la válvula y los dañe.

Algunos diseños emplean una sola válvula para la admisión y descarga mientras que otros emplean válvulas separadas para admitir el oxígeno y para descargar la bomba después de la combustión. En la siguiente figura se pueden ver dos diseños diferentes de bombas de oxígeno con una y dos válvulas respectivamente.

- A) CUERPO DE LA BOMBA
- B) TAPA DE LA BOMBA
- C) ANILLO ROSCADO
- D) CUELLO
- E) BOQUILLA DE LA VALVULA
- F) ROSCA DE LA VALVULA
- G) ORIFICIO DE ADMISION
- H,I) ELECTRODOS DE PLATINO
- K) SELLO
- L) ASIENTO DE LA VALVULA
- N) PARTE CONICA DEL ELECTRODO DE IGNICION
- O) SOPORTE DE LA CAPSULA
- P) ENTRADA PARA LA LLAVE DE TUERCA



BOMBA DE ATWATER



- A) PIES DE LA BOMBA
- B) CUERPO DE LA BOMBA
- C) ENSAMBLE DE LA TAPA DE LA BOMBA
- D) CÁPSULA DE PLATINO
- E) ELECTRODO DE IGNICION
- F) VALVULAS DE AGUJA
- G) EMPAQUE
- I) ORIFICIO PARA ADMITIR OXIGENO
- O) ORIFICIO PARA DESCARGAR LOS GASES

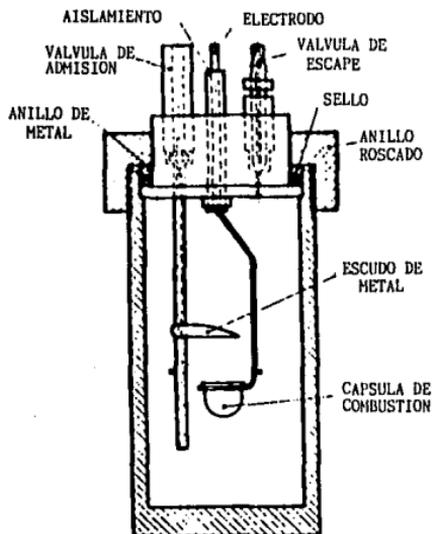
BOMBA DE KROEKER

FIGURA 4.26 .- Dos diferentes diseños de bombas de oxígeno con una y dos válvulas respectivamente.

Algunos diseños solucionan el problema de la flama que se produce durante la combustión y del soplado de la muestra fuera de la cápsula, por medio de una extensión de la válvula de admisión en forma de un tubo cuya longitud termina al pasar la cápsula en donde se encuentra la muestra, y un escudo de metal que se coloca por encima de la cápsula, para evitar que la flama llegue directamente a los sellos y asientos de las válvulas y electrodos.

Otros diseños colocan tornillos deflectores en los

orificios de las válvulas que se dirigen al interior de la bomba con el fin de desviar el flujo de oxígeno y evitar que éste pase directamente por encima de la muestra, y también para que la flama no llegue directamente a los sellos y asientos de las válvulas. En la figura 4.27 se puede ver un ejemplo de cada uno de estos diseños.



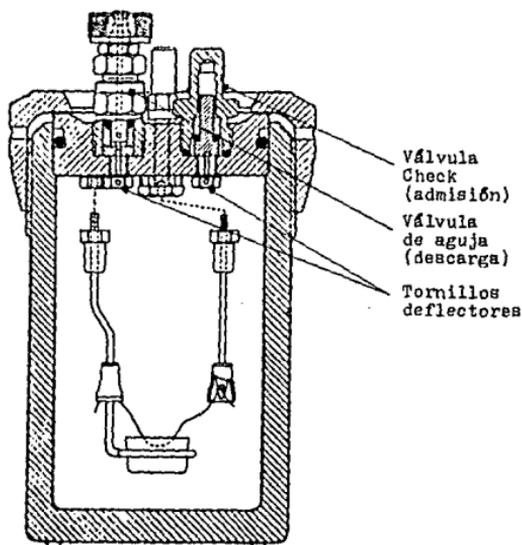


FIGURA 4.27 .- Diferentes diseños de válvulas que solucionan el problema del soplado de la muestra y de la flama que se produce durante la combustión.

Los sellos de las válvulas están hechos de materiales resistentes a los gases y aceites conocidos como elastómeros, los cuales pueden ser de origen natural o sintético. En las tablas que se muestran a continuación aparecen los materiales utilizados para empaques y sellos. De todos estos, los más recomendables para ser utilizados en las bombas de oxígeno son los que presentan mayor resistencia a los gases que se producen en la combustión (ácidos) y a las altas temperaturas.

Nombre común	Nombre químico	Resistencia a la tracción,* lb/pulg ²	Alargamiento, porcentaje	Resistencia a aceites, gases	Gama útil de temperatura °F (C)
Caucho natural	Cloropreno	3000	800	Poca	-60 a 180 (-51 a 82)
GR-S o Buna-B	Butadieno estireno copolímero	250	3,000	Poca	-60 a 180 (-51 a 82)
Neopreno	Poliisopreno	3000	400	Poca	-60 a 180 (-51 a 82)
Nitrilo o Buna-N	Butadieno acrílico copolímero	700	400	Excelente	-60 a 300 (-51 a 149)
Neopreno (GR-M)	Poliisopreno	3500	800	Buena	-40 a 200 (-40 a 93)
Silicona	Poliorganosiloxano	700	300	Poca	-178 a 800 (-117 a 315)
Ureano	Bisocianato poliéter	5000	800	Excelente	-85 a 240 (-54 a 115)

* Multiplique lb/pulg² x 6.9 x 10⁻⁸ para obtener MN/m² o por 7.03 x 10⁻⁴ para obtener kg/mm².

TABLA 4.4 .- Propiedades de diversos cauchos (elastómeros). (5)

(5) Tomada del libro " Materiales de Ingeniería y sus Aplicaciones ", Flinn y Trojan, pag 354.

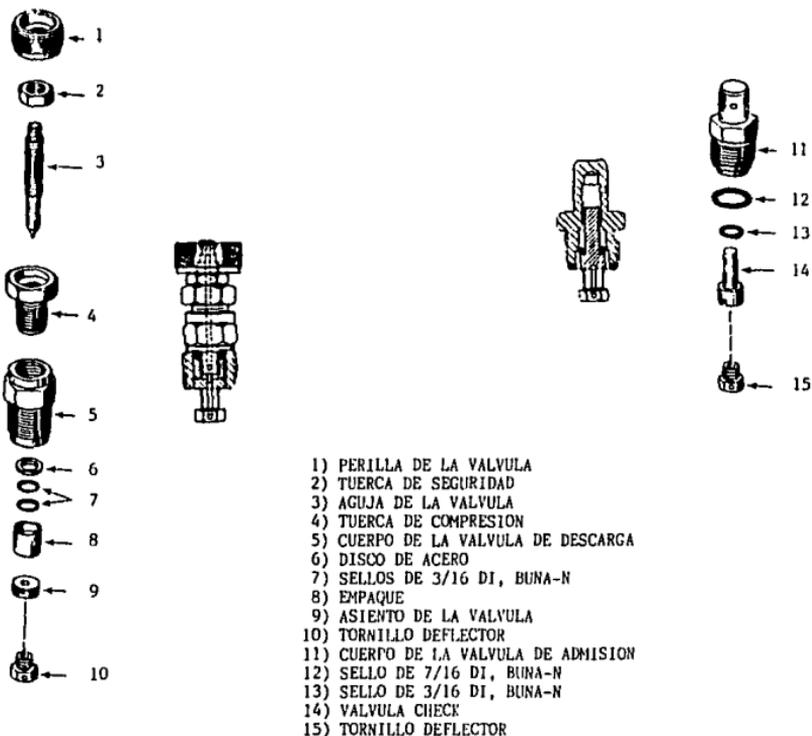
	ASBESTOS						HULES						MISCELANEOS												
	BLANCO (COMPRESO O TEJIDO)		AZUL (COMPRESO O TEJIDO)		BLANCO (SINA-S)		AZUL (SUTIL)		AZUL (MEDIANO)		BLANCO (MEDIANO)		AZUL (SUTIL)		GR-3	NEPRENO	SEMA-R	SUTIL	TERCONA	NATURAL	SILICON	FIBRA DE VIDRIO Y SILICON ELASTICO	FIBRA DE VIDRIO Y SULE SINTETICO	COMPOSICION DE CAUCHO	HOJA DE FIBRA DE PLANTA
ACEITONA	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ACETILENO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
GAS DE AROMIACO, SECO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
HIDRICO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ACIDO BOMICO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ALCOHOL BUTILICO, BUFANO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
DIOXIDO DE CARBONO, SECO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
HANIDO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
CLORO, SECO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
HANIDO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
GASOLINA, CRUDA	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
REFINADA	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ACIDO HIPOCLORICO, < 150°F	C	A	F	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ACIDO HIPOCLORICO, FRIO, < 65%	A	A	X	-	-	-	-	-	-	F	A	X	F	A	X	C	X	F	X	-	-	-	-	-	-
> 65%	A	A	X	-	-	-	-	-	-	X	X	C	X	C	X	C	X	C	-	-	-	-	-	-	-
> 65%	A	A	X	-	-	-	-	-	-	C	X	X	C	X	C	X	C	-	-	-	-	-	-	-	-
ACIDO NITRICO, CRUDO	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
DILUIDO	A	A	C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CONCENTRADO	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
ACEITES DE PETROLEO, < 500°F - CRUDO	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
ACIDO SULFURICO, < 10%, FRIO	F	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
CALIENTE	F	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
10-25%, FRIO	X	A	F	X	X	X	X	X	X	C	C	A	C	A	-	C	A	-	C	A	-	A	F	A	A
CALIENTE	X	A	F	X	X	X	X	X	X	C	C	A	C	A	-	C	A	-	C	A	-	A	F	A	A
75-95%, FRIO	X	A	C	X	X	X	X	X	X	C	C	A	C	A	-	C	A	-	C	A	-	A	F	A	A
CALIENTE	X	A	C	X	X	X	X	X	X	C	C	A	C	A	-	C	A	-	C	A	-	A	F	A	A
HINPANTER	X	A	R	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

A = BUENO, F = SATISFACTORIO, C = PRECAUCION - DEFENDE DE LAS CONDICIONES, X = NO ES RECOMENDABLE

TABLA 4.5.- Resistencia química de diversos sellos. (6)

(6) Tomada del libro " Pressure Vessel Handbook ", Eugene F. Megyesy, pags. 184 a 191.

Para ilustrar la disposición de las partes de las válvulas y sellos (empaques) en bombas de oxígeno se muestran, en la siguiente figura, las partes que constituyen las válvulas de la bomba Parr modelo 110B.



- 1) PERILLA DE LA VALVULA
- 2) TUERCA DE SEGURIDAD
- 3) AGUJA DE LA VALVULA
- 4) TUERCA DE COMPRESION
- 5) CUERPO DE LA VALVULA DE DESCARGA
- 6) DISCO DE ACERO
- 7) SELLOS DE 3/16 DI, BUNA-N
- 8) EMPAQUE
- 9) ASIENTO DE LA VALVULA
- 10) TORNILLO DEFLECTOR
- 11) CUERPO DE LA VALVULA DE ADMISION
- 12) SELLO DE 7/16 DI, BUNA-N
- 13) SELLO DE 3/16 DI, BUNA-N
- 14) VALVULA CHECK
- 15) TORNILLO DEFLECTOR

FIGURA 4.28 .- Partes de las válvulas de la bomba de oxígeno.

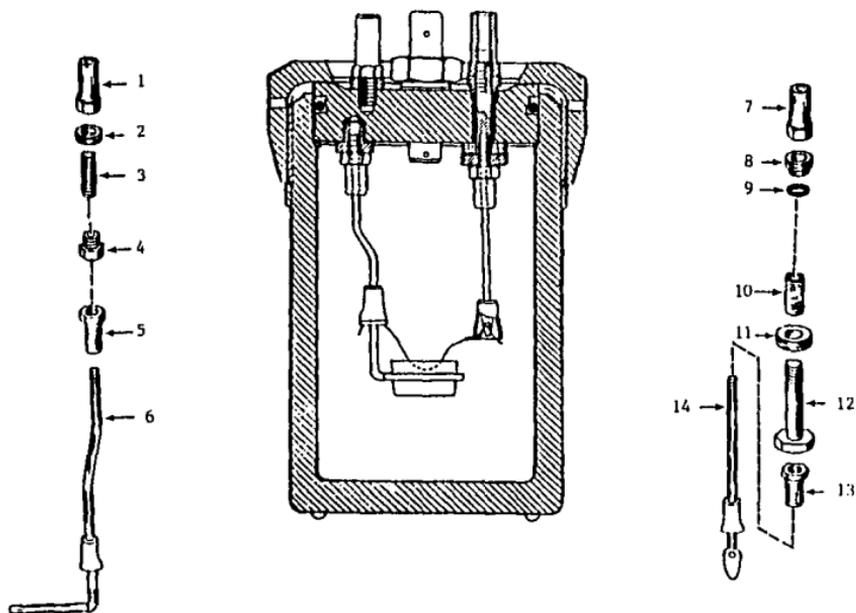
En la mayor parte de los casos, los electrodos tienen la doble función de llevar la corriente eléctrica al fusible y sostener la cápsula que contiene la muestra de combustible. Uno de los electrodos debe permanecer aislado del resto de la bomba para transportar la corriente al fusible y el otro debe hacer contacto con la misma para hacer las veces de tierra y cerrar el circuito. El circuito solo permanece cerrado una fracción de segundo por lo que no hay peligro de sobrecalentamiento.

Los electrodos deben estar hechos de materiales resistentes a las altas temperaturas y a la corrosión que se presenta dentro de la bomba. Deben además poseer buena conductividad eléctrica para transportar fácilmente la corriente al fusible. Los sellos de los electrodos deben estar hechos de los mismos materiales utilizados en los sellos de las válvulas. El aislamiento eléctrico se hace generalmente con teflón y el empaque inferior que está en contacto directo con la flama y los gases calientes corrosivos, está hecho por lo general de cerámica u otro material inmune a estas severas condiciones, además de ser aislante.

Algunos diseños recientes presentan una gran facilidad para sujetar al fusible y sostener la cápsula con seguridad. Se recomienda que los electrodos no esten muy próximos al fondo de la bomba o a las paredes de la misma para evitar cualquier arco eléctrico que se pudiera presentar ocasionando un sobrecalentamiento de la bomba, una interrupción de flujo de corriente eléctrica al fusible o un daño a la fuente de poder

del circuito de ignición.

Tomando nuevamente como ejemplo a la bomba Parr se pueden apreciar las partes que componen los electrodos de una bomba de oxígeno.



- 1) TUERCA TERMINAL
- 2) ESPACIADOR
- 3) TORNILLO FIJADOR
- 4) BOQUILLA ADAPTADORA
- 5) TUERCA DE SEGURIDAD
- 6) ELECTRODO CON SOPORTE PARA LA CAPSULA
- 7) TUERCA TERMINAL
- 8) AISLANTE DELRIN
- 9) SELLO 3/16 DI, BUNA-N
- 10) CAMISA AISLADORA
- 11) AISLADOR DEL ELECTRODO
- 12) CILINDRO ROSCADO DEL ELECTRODO
- 13) TUERCA DE SEGURIDAD
- 14) ELECTRODO RECTO

FIGURA 4.29 .- Partes que componen los electrodos de la bomba de oxígeno.

La BS ha establecido una serie de especificaciones para los materiales, diseño, construcción y pruebas recomendadas para las bombas de oxígeno. Las propiedades mínimas que deben reunir los materiales y que aparecen en la parte correspondiente a la selección de materiales de este capítulo, fueron tomadas de la norma BS 4791. De la misma manera, gran parte de los criterios y recomendaciones mencionadas en esta tesis fueron tomadas de esta norma por la profundidad con la que trata el diseño de las bombas de oxígeno.

Las dimensiones recomendadas por la BS para el cuerpo, tapa, cabeza, anillo y rosca de una bomba de oxígeno típica se pueden ver en la tabla 4.6 y figura 4.30.

Al comparar las dimensiones recomendadas por la BS con las dimensiones que se obtuvieron a partir de las fórmulas recomendadas por la ASTM, es posible darse cuenta que los espesores que establece la norma británica son mayores que los que se obtienen a partir de las fórmulas de la ASTM. Esta diferencia se justifica al aclarar que las pruebas a las que se someten las bombas de oxígeno son diferentes para las normas británicas que para las normas americanas.

La prueba hidrostática que la BS realiza en las bombas de oxígeno somete a las mismas a una presión de

4,350 psi (300 bar)

por lo que la presión de diseño tiene que ser mayor a la establecida por las normas americanas y por consiguiente los espesores son mayores.

A diferencia de la prueba hidrostática de la BS, las normas americanas establecidas por la ASTM E-144, someten a las bombas en la prueba hidrostática a una presión de

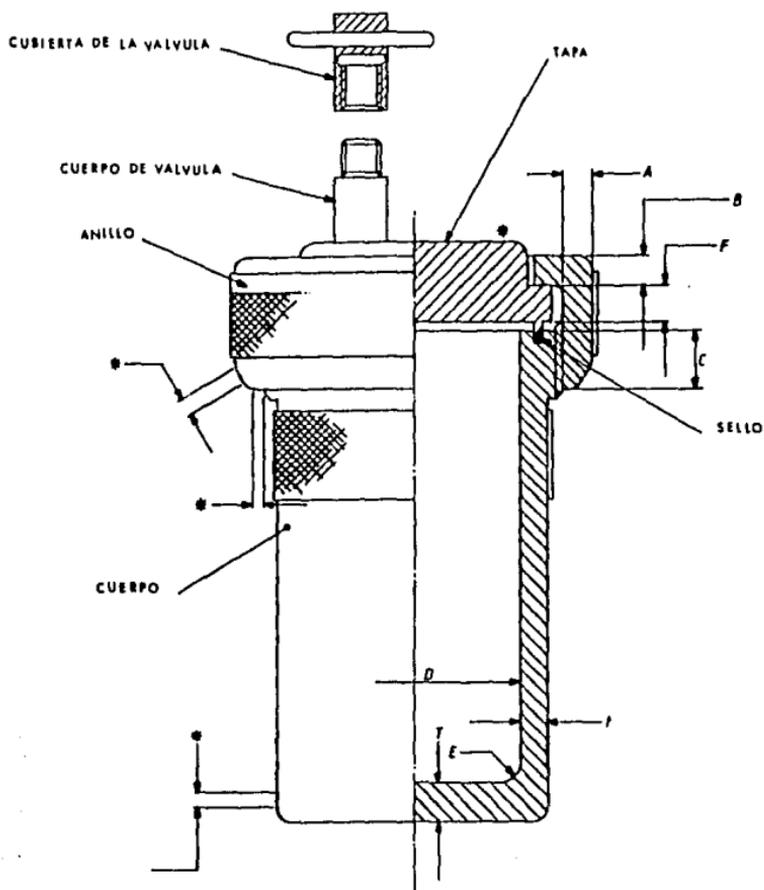
3,000 psi (206 bar)

por lo que la presión de diseño se establece en 3,300 psi y por lo tanto los espesores que se obtienen son menores que los señalados por la BS.

DETALLES	SIMBOLO	REQUERIMIENTOS
CUERPO DIAMETRO EXTERNO DIAMETRO INTERNO CAPACIDAD DE LA CAMARA ESPESOR DE LA PARED LATERAL ESPESOR DE LA BASE RADIO INTERIOR	D t T E	UNIFORME SIN VARIAR MAS DE 0.03 mm NO MENOR DE 55 mm 325 ± 25 mL NO MENOR DE 0.10 D NO MENOR DE 0.165 D NO MENOR DE t
ANILLO ROSCADO ALTURA TOTAL DIMENSIONES PARA CUANDO ESTA HECHO CON BRONCE ALUMINIO : ESPESOR DE LA PARED ESPESOR DEL VOLADIZO	A B	UNIFORME SIN VARIAR MAS DE 0.03 mm NO MENOR DE 0.14 D NO MENOR DE 0.17 D
DIMENSIONES DE LA ROSCA PASO NOMINAL Y FORMA DE LA ROSCA AJUSTE LARGO DE LA ROSCA	C	SE PUEDEN UTILIZAR ROSCAS ISO METRICAS DE 1.5 mm DE PASO CONFORME A LA NORMA BS 3643, O ROSCAS UNIFICADAS DE 16 DIENTES POR PULGADA CONFORME A LA NORMA BS 1580; PARTES 1 Y 2. LAS RAICES DEBEN DE ESTAR REDONDEADAS. LA DIFERENCIA EN EL PASO DIAMETRAL ENTRE LAS DOS ROSCAS QUE ENSAMBLAN NO DEBE EXCEDER 0.10 mm ANTES QUE EL CALORIMETRO SEA PUESTO EN SERVICIO NO MENOR DE 0.25 D
TAPA ESPESOR DEL FLANCO DE LA TAPA ESPESOR TOTAL DE LA TAPA	F	NO MENOR DE 0.10 D NO MENOR DE 0.25 D
POSICION DE LA CAPSULA CON RELACION A LA TAPA POSICION DE LA BASE DE LA CAPSULA CON RESPECTO A LA CARA INFERIOR DE LA TAPA		NO MENOR DE 90 mm
MASA TOTAL		NO MAYOR DE 3.25 kg

TABLA 4.6 .- Dimensiones y espesores recomendados para bombas de oxígeno según la British Standards Institution. (7)

(7) Tomada de la norma británica BS 4791 : 1985.



* POSICION DE MARCADO DE LA BOMBA

FIGURA 4.30 .- Dimensiones y espesores recomendadas para bombas de oxígeno según la British Standards Institution.

4.13 PRUEBAS DE RESISTENCIA PARA BOMBAS DE OXIGENO

4.13.1 American National Standard

ASTM E-144-64 (revisada en 1981)

4.13.1.1 Generalidades

Estas pruebas cubren los métodos para verificar la solidez de bombas de oxígeno nuevas y usadas. La norma también describe las precauciones pertinentes que se deben tomar en el manejo de las mismas.

4.13.1.2 Requerimientos

Prueba inicial .- Todos los fabricantes que construyen bombas de oxígeno para ser utilizadas en los métodos de la ASTM deben proporcionar un certificado que acompañe a cada bomba mostrando que ha pasado satisfactoriamente la prueba hidrostática y el ensayo de prueba descritas en esta norma.

Inspección periódica .- La prueba hidrostática y el ensayo de prueba se deben repetir cada 500 encendidos de la bomba o a intervalos más frecuentes, si aparecen evidencias de daño y deterioro por corrosión, sobrecalentamiento o por cualquier otra causa.

Prueba Hidrostática .- Lléñese la bomba con agua a temperatura ambiente y conéctese a un sistema hidráulico de presión adecuado. Asegúrese que todo el aire ha sido extraído de la bomba y de los pasajes de las conexiones. Sopórtese la bomba

de tal forma que se pueda medir el diámetro de la sección media del cilindro con un calibrador y la deformación en el punto central del fondo de la bomba con un calibrador de carátula. Aplíquense 3,000 psig (20.7 MPa) de presión de agua y verifíquese la bomba y sus conexiones en busca de posibles fugas. Si no aparecen fugas libérese la presión.

Con el sistema hidráulico a la presión atmosférica, mídase el diámetro de la sección media del cilindro y obténgase una lectura de cero en el calibrador de carátula que se encuentre en contacto con el punto central del fondo de la bomba. Auméntese la presión hidrostática hasta 3,000 psig (20.7 MPa) y repítanse estas lecturas, luego libérese la presión y tómese un tercer conjunto de lecturas con el sistema a la presión atmosférica. Si la aplicación de 3,000 psig de presión hidrostática produce una deformación mayor de 0.005 pulgadas (0.127 mm) en la sección media del cilindro o en el punto central del fondo de la bomba o si alguna de las partes de la bomba no recupera sus dimensiones originales cuando se libera la presión, deseéchese la bomba como insegura.

Ensayo de Frueba .- Anótese el diámetro exterior de la sección media del cilindro de la bomba midiéndolo con un calibrador y después ensámblase la bomba para llevar a cabo una ignición utilizando de muestra una pastilla de ácido benzoico que pese 2.0 ± 0.1 gramos. Admítase oxígeno lentamente hasta alcanzar una presión inicial de 40 atm (4.0 MPa), luego suméjase la bomba en agua y revísese que no tenga fugas. Si no se detectan fugas, prepárese la bomba para una ignición y

sumérjase dentro de un baño de agua rodeado de una barricada para mayor protección.

PRECAUCION: Este es un ensayo de prueba donde se utiliza una carga dos veces mayor que la normal por lo que el encargado de realizar la prueba deberá de estar protegido en caso de que la bomba falle.

Enciéndase la bomba y permítase que permanezca durante 10 minutos dentro del baño de agua mientras se enfría. Sáquese la bomba y libérese la presión residual. Abrase y revítese el interior para verificar que se llevó a cabo una combustión completa y que sus partes se encuentran en buen estado. Mídase la sección media del cilindro de la bomba y si alguna de las partes no recupera sus dimensiones originales después de la prueba, deséchese la bomba como insegura.

4.13.1.3 Precauciones en el Manejo de Bombas de Oxígeno

El peso de la muestra de combustible (más el peso de la cápsula de gelatina si se trata de un combustible líquido o más cualquier aditivo para mejorar la combustión) no debe exceder de 1.00 gramo y la energía total liberada por el combustible en cualquier prueba no debe exceder 10,000 calorías (41,900 Joule). Cuando se experimente con combustible nuevos que puedan tener características explosivas o de rápida combustión, se deben utilizar muestras de tan solo una fracción del máximo permitido.

4.13.2 British Standard
BS 4791 : 1985

4.13.2.1 Pruebas de Resistencia y Pruebas para Fugas

Prueba Hidrostática .- Sométase a la bomba a una presión de agua de 300 bar (4,350 psig) y manténgase esta presión durante 10 minutos. Si la válvula de admisión es del tipo autosellante, desconéctese la válvula en esta prueba.

NOTA: posiblemente después de la prueba sea necesario utilizar herramientas para abrir la bomba. Esto se debe a que la presión de la prueba es mucho mayor que la presión normal de operación.

La bomba no debe mostrar señales visibles de fugas. Después de la prueba, el anillo debe poderse atornillar y desatornillar suavemente sin mostrar indicios de desgaste.

Medición del Diámetro del Cuerpo de la Bomba .- Mídase el diámetro del cuerpo de la bomba en un mínimo de ocho distintas localizaciones uniformemente distribuidas. Verifíquese la consistencia de las lecturas y su continuidad antes y después de la prueba. Asegúrese que la superficie esté libre de impurezas antes de tomar las lecturas.

Medición de la Altura del Anillo .- Coloquese el anillo con la parte inferior descansando sobre una superficie perfectamente plana y médase la altura con un mínimo de ocho localizaciones a 90 grados a lo largo de cada uno de los diámetros del anillo (interior y exterior). Verifíquese la consistencia y contunuidad de las lecturas con un calibrador antes y después de la prueba.

La aplicación de la presión no debe causar una deformación

permanente del cuerpo o del anillo de la bomba. Durante la aplicación de la presión, la deformación no debe exceder de 0.02 mm tanto en el diámetro de la bomba como en la altura del anillo.

Prueba para Fugas .- Después de la prueba hidrostática, sométase la bomba a una prueba de fugas utilizando aire u oxígeno a una presión de 40 bar. Cuando la bomba se encuentre a esta presión, sumérgase dentro de un baño de agua fría durante 10 minutos. Se si observan fugas revítese la bomba, cámbiense los sellos y empaques si es necesario y repítase la prueba. Cada vez que se cambie cualquier parte de la bomba habrá que repetir la prueba.

Inspección Periódica .- Es esencial que se inspeccione la bomba después de no más de 1000 igniciones y subsecuentemente a intervalos que no excedan de 500 igniciones. El el caso de que aparezca algún signo de deterioro de las roscas, estas deben ser rectificadas por un operador especializado.

4.13.2.2 Marcas que debe de llevar la Bomba

- A) Número y fecha de la norma británica (BS 4791 : 1985)
- B) Número de identificación marcado en el cuerpo, tapa y anillo de la bomba.
- C) Marca de la prueba hidrostática de 300 bar.
- D) Fecha en que se llevó a cabo la prueba y las iniciales de la asociación autorizada que las hizo.

4.13.2.3 Información Suplementaria

- A) Número de identificación de la bomba.
- B) Fecha en que se llevó a cabo la prueba de resistencia (hidrostática) y de fugas, las presiones de 300 y 40 bar respectivamente y el resultado de las pruebas, todas ellas hechas por una asociación autorizada.
- C) Referencias de las normas británicas consultadas.
- D) Análisis y propiedades mecánicas de los materiales que se utilizaron para la fabricación del cuerpo, tapa y anillo de la bomba.

NOTA: el reporte de las pruebas tiene una vigencia de 4 años.

4.13.2.4 Cantidad de Muestra Permitida

En cualquier caso la cantidad de muestra no debe exceder lo especificado por los métodos de prueba autorizados. Como una regla general, el calor liberado por la muestra no debe exceder 100 Joule por cada mililitro de capacidad de la bomba.

4.14 ACABADOS

4.14.1 Acabados en el Cuerpo y la Tapa de la Bomba

La superficie interior y todas las partes de metal de la bomba que están en contacto directo con los productos de la combustión deben tener un acabado liso y deben estar libres de bordes, grietas o hendiduras que puedan retener material contaminante. La bomba no debe tener esquinas punteagudas y todos los bordes deben estar redondeados.

4.14.2 Recubrimientos Metálicos

La superficie externa del anillo puede ser sometida a un recubrimiento o baño electrolítico para protegerla contra la corrosión. Este recubrimiento generalmente se hace de níquel y cromo. Las roscas, sin embargo, no deben estar recubiertas ya que se perderían las propiedades embededoras y de bajo desgaste del bronce.

CAPITULO V

CRITERIOS DE DISEÑO PARA EL RECIPIENTE
CALORIMETRICO Y LA CHAQUETA ISOTERMICA
DEL CALORIMETRO

5.1 CRITERIOS DE DISEÑO PARA EL RECIPIENTE CALORIMETRICO

5.1.1 Características Generales

El recipiente calorimétrico tiene la función de contener a la bomba de oxígeno junto con la cantidad suficiente de agua para absorber el calor liberado por el combustible. La cantidad de agua debe ser suficiente para absorber el calor liberado pero no demasiado grande como para impedir una buena sensibilidad del calorímetro.

El recipiente debe estar hecho con un metal de alta conductividad térmica para igualar rápidamente la temperatura del baño de agua y por consiguiente alcanzar el equilibrio térmico. Su geometría y dimensiones deben proporcionar espacio suficiente para albergar a la bomba, al agitador, al termómetro y, al mismo tiempo, permitir una buena circulación de agua.

El acabado superficial debe ser brillante y estar muy bien pulido. La mayoría tienen guías para colocar la bomba en un lugar adecuado dentro del recipiente así como para colocar a ésta sobre los soportes dentro de la chaqueta.

5.1.2 Tipos

Los recipientes calorimétricos tienen forma cilíndrica u ovalada. Todos están diseñados para contener un volumen de aproximadamente dos litros de agua más el volumen que ocupa la bomba de oxígeno y un espacio adicional para asegurar que no se

derrame agua al trasladar el recipiente de un lugar a otro. La diferencia entre ellos radica básicamente en las dimensiones que dependen de la forma del recipiente y del tipo de agitación utilizada ya que se requiere espacio suficiente para el agitador, la bomba de oxígeno y el termómetro.

5.1.3 Materiales

Los recipientes calorimétricos están hechos normalmente de cobre o latón cromado. Estos metales, además de ser baratos y fáciles de soldar, tienen buena conductividad térmica, buenas propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión.

5.1.4 Dimensionado

Las dimensiones dependen, como ya se vio anteriormente, de la forma del recipiente y del espacio que se necesite para colocar la bomba de oxígeno, el agitador, el termómetro y la cantidad de agua necesaria para absorber el calor liberado por el combustible.

La masa de agua que se requiere depende de la cantidad máxima de calor que puede liberarse durante la combustión y de la diferencia de temperatura que se espera obtener en el baño de agua durante la prueba. La mayor parte del calor liberado es absorbido por el agua pero parte del calor es absorbido también por la bomba, el recipiente calorimétrico y, en menor escala, por el agitador y el termómetro. Se ha calculado que el agua absorbe aproximadamente el 80 % del calor liberado, con lo que

se puede hacer un cálculo aproximado de la cantidad de agua (masa) que se necesita tener dentro del recipiente calorimétrico por medio de la siguiente fórmula:

$$Q = m C_k \Delta T \dots\dots (90)$$

en donde:

Q = calor liberado por el combustible (calorías)

m = masa de agua necesaria para absorber el calor liberado (gramos)

C_k = capacidad calorífica del agua (1 cal / gramo °C)

ΔT = diferencia de temperatura que se espera obtener.

La cantidad máxima de calor que se permite llegar a liberar dentro del calorímetro es de 10,000 calorías / gramo , y la diferencia máxima de temperatura que se espera obtener en el baño de agua es de aproximadamente 4 °C . Con estos datos y considerando que la masa de combustible empleada es de 1 gramo se tiene que, utilizando la ecuación (90), la masa de agua necesaria es:

$$m = Q / C_k \Delta T = 10,000 \text{ cal} / (1 \text{ cal} / \text{gr} \text{ } ^\circ\text{C}) (4 \text{ } ^\circ\text{C})$$
$$m = 2,500 \text{ gramos}$$

si el agua absorbe solo el 80 % del calor total liberado entonces

$$m = (2,500) (.80) = 2,000 \text{ gramos}$$

razón por la cual la mayoría de los recipientes calorimétricos se llenan con 2,000 gramos de agua destilada aproximadamente.

La agitación se lleva a cabo en la mayor parte de los calorímetros con una hélice acoplada a una flecha que cuelga de la tapa de la chaqueta. En otros casos la agitación se lleva a cabo por medio de aspas con movimiento alternativo alrededor de la bomba de oxígeno o por medio de agitación magnética. En todos los casos se debe proporcionar el espacio suficiente para el agitador, la bomba y el termómetro. Para ilustrar esto, se puede apreciar en la siguiente figura un arreglo donde se tiene un agitador de hélice y un recipiente ovalado que proporciona el espacio necesario y una buena circulación del agua.

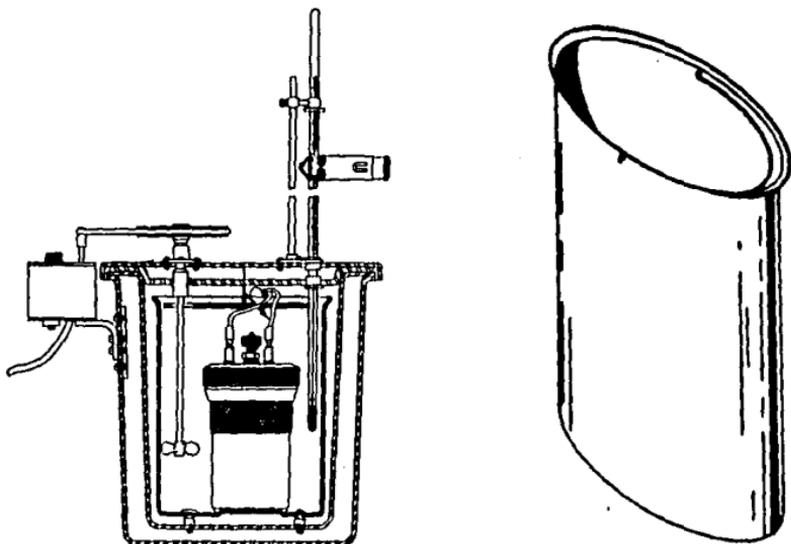


FIGURA 5.1 .- Recipiente calorimétrico ovalado con agitador de hélice.

5.1.5 Acabados

El recipiente calorimétrico debe tener un recubrimiento anticorrosivo y antiempañante que por lo general se logra cromándolo. Su superficie debe estar muy bien pulida para minimizar la absorción y emisión de calor por radiación.

5.2 CRITERIOS DE DISEÑO PARA LA CHAQUETA ISOTERMICA

5.2.1 Características Generales

La chaqueta del calorímetro es un recipiente de doble pared cuya función es la de aislar térmicamente la prueba contra los cambios de temperatura y la influencia del medio ambiente exterior y de controlar la transferencia de calor del interior del calorímetro hacia los alrededores (chaqueta).

Cualquier chaqueta calorimétrica efectiva minimiza los efectos de corrientes de aire, fuentes externas de energía radiante y cambios en la temperatura del cuarto donde se realizan las pruebas. En las chaquetas isotérmicas no se evita la transferencia de calor del recipiente calorimétrico a la chaqueta como en el caso de las chaquetas adiabáticas, sino que se trata de establecer con buena precisión la cantidad de calor que se transfiere durante la prueba. Un requisito indispensable para poder determinar esta transferencia de calor es que la temperatura de la chaqueta permanezca constante durante toda la prueba y que el espacio que existe entre el recipiente calorimétrico y las paredes interiores de la chaqueta esté ocupado únicamente por aire.

El recipiente calorimétrico debe estar totalmente rodeado por la chaqueta y soportado de tal forma que los lados y el fondo del mismo estén aproximadamente a 1 cm de las paredes interiores de la chaqueta para minimizar las corrientes por convección. Los soportes que mantienen al recipiente calorimétrico en su lugar dentro de la chaqueta deben conducir

la menor cantidad posible de calor.

5.2.2 Tipos

Existen básicamente dos tipos de chaquetas isotérmicas sin control de temperatura. En uno de ellos las paredes de la chaqueta están hechas de lámina de metal con alta conductividad térmica y contienen agua en su interior. En el otro las paredes de la chaqueta están hechas con un material aislante como fibra de vidrio y contienen tan solo aire en su interior. En ambos casos se supone que la temperatura de la chaqueta se conserva lo suficientemente constante a lo largo de la prueba sin necesidad de controles de temperatura y sin introducir errores significativos.

Debido a su simplicidad y a su bajo costo, la chaqueta isotérmica de fibra de vidrio sin control de temperatura es la más apropiada para fines didácticos en donde el tiempo que se requiere para realizar las pruebas no es un factor determinante en la obtención del poder calorífico de los combustibles. A pesar de esto, este tipo de calorímetros proporcionan un aislamiento efectivo permitiendo muy poca transferencia de calor entre el calorímetro y el medio ambiente exterior.

5.2.3 Materiales

Las chaquetas isotérmicas sin control de temperatura que contienen tan solo aire en su interior se hacen por lo general

con fibra de vidrio, mientras que las que se encuentran llenas de agua estan hechas de lamina de acero inoxidable o de lamina de cobre o latón.

Los soportes estan hechos de materiales aislantes como pueden ser la fibra de vidrio o la madera tratada. La tapa de la chaqueta también está hecha de madera o de fibra de vidrio.

5.2.4 Dimensionado

En el caso de la chaquetas isotérmicas con agua, la capacidad térmica debe ser lo suficientemente grande para evitar cambios en la temperatura del agua en su interior (ΔT máxima del agua dentro de la chaqueta = $0.1^\circ C$). Las normas establecen que esto se logra haciendo una chaqueta con una capacidad de por lo menos 12.5 litros de agua, con forma cilíndrica y con el mayor espesor posible. Un cálculo aproximado para determinar dicha capacidad se hace sabiendo que la cantidad total de calor que se transfiere a la chaqueta es aproximadamente el 10 % del calor total liberado por el combustible. Se supone además, que todo este calor es absorbido por el agua dentro de la chaqueta, ya que la conductividad térmica de las paredes de la chaqueta es muy alta (para lamina de latón, $k = 111 W / m^\circ C$). Con estas consideraciones y para el caso de que se liberen 10,000 calorías, el calor que se transfiere a la chaqueta sería aproximadamente igual a 1000 calorías con lo que la masa de agua necesaria se calcula de

$$m = Q / C_p \Delta T$$

en donde

m = masa de agua dentro de la chaqueta

Q = calor transferido a la chaqueta = 1,000 calorías

C_p = capacidad calorífica del agua = 1 cal / gr °C

ΔT = diferencia máxima de temperatura permitida para el agua dentro de la chaqueta = 0.1° C.

con lo que se tiene que

$$m = 1,000 / (1)(0.1) = 10,000 \text{ gramos} = 10 \text{ kg}$$

Si la densidad del agua a temperatura ambiente es 997.4 kg / m³
el volumen de agua necesaria es igual a

$$V = 10 / 997.4 = .010 \text{ m}^3 = 10 \text{ litros}$$

La diferencia con la capacidad que marcan las normas es de 2.5 litros ya que al determinarse empíricamente, considera además otros factores que afectan la temperatura dentro de la chaqueta y que es difícil establecer teóricamente.

Las chaquetas isotérmicas de fibra de vidrio al estar hechas de un material con muy baja conductividad térmica ($k = 0.038 \text{ W / m}^{\circ}\text{C}$) solo una pequeña parte del calor transferido pasa al interior de la chaqueta. Esta pequeña parte se calcula que corresponde al 0.034 % del calor total transferido a la chaqueta, por lo que si se transfieren 1,000 calorías como en

el caso anterior, solo pasan al interior de la chaqueta (aire) 0.34 calorías. Con esto se tiene que

$$m = Q / C_p \Delta T = 0.34 / (0.24025)(0.1) \\ = 14.15 \text{ gramos} = 0.01415 \text{ kg}$$

en donde

m = masa de aire dentro de la chaqueta

Q = calor absorbido por el aire = 0.34 calorías

C_p = capacidad calorífica del aire = 0.24025 cal / gr °C

ΔT = diferencia máxima de temperatura permitida para el aire dentro de la chaqueta = 0.1 °C

Si la densidad del aire a temperatura ambiente es 1.1774 kg / m³ el volumen de aire necesario en el interior de la chaqueta es de

$$V = 0.01415 / 1.1774 = 0.012 \text{ m}^3 = 12 \text{ litros}$$

siendo esta aproximadamente la capacidad que utiliza para los calorímetros con chaqueta de fibra de vidrio.

5.2.5 Acabados

La superficie de la chaqueta debe ser lisa y en el caso de que sea de metal debe ser brillante. La tapa debe cerrar de tal forma que no permita el flujo de corrientes de aire hacia o desde el calorímetro.

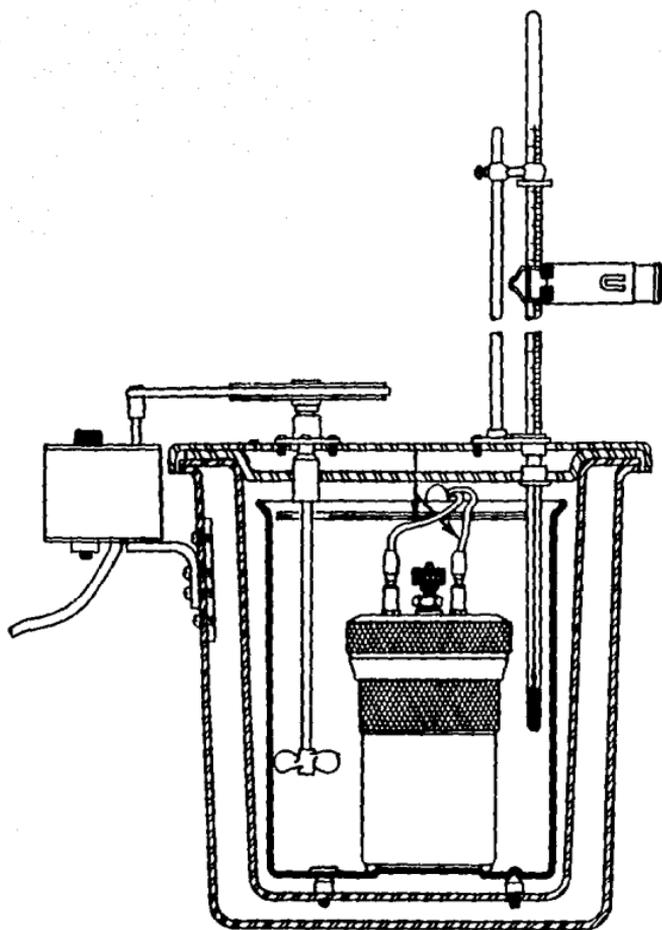


FIGURA 5.2 .- Corte longitudinal de una chaqueta isotérmica du fibra de vidrio.

CAPITULO VI

**CARACTERISTICAS GENERALES DE ACCESORIOS,
REACTIVOS Y EQUIPO AUXILIAR DEL CALORIMETRO**

6.1 ACCESORIOS Y EQUIPO AUXILIAR

6.1.1 Cuarto de Prueba

El calorímetro debe operar en un cuarto libre de corrientes de aire y donde la temperatura permanezca constante durante el tiempo requerido para la prueba. Debe estar protegido contra la luz directa del sol y contra fuentes de calor radiante de cualquier tipo.

6.1.2 Cápsulas Porta Muestras

Las muestras sólidas y líquidas no volátiles a temperatura ambiente deben quemarse en una cápsula abierta hecha de platino, cuarzo, sílice o una aleación como cromo-níquel cuyo peso no cambie apreciablemente entre prueba y prueba.

Para muestras de carbón, las cápsulas deben tener 25 mm de diámetro aproximadamente, una base plana y no más de 20 mm de fondo. Las cápsulas de sílice y de metal deben tener 1.5 mm y 0.5 mm de espesor respectivamente. Para muestras de carbón difíciles de quemar, se recomienda utilizar cápsulas poco profundas de cromo-níquel con un espesor de aproximadamente 0.25 mm para asegurar una combustión completa. Para cuando se suena ácido benzoico, cualquiera de las cápsulas utilizadas para carbón es adecuada.

Para muestras líquidas volátiles a temperatura ambiente se pueden utilizar cápsulas de gelatina llenas de combustible

colocadas a su vez dentro de las cápsulas abiertas normales. En este caso hay que tomar en cuenta el calor cedido por la cápsula de gelatina que se quema junto con el combustible.

6.1.3 Fusible

Si se utiliza alambre de cromo-níquel, éste debe tener 10 mm de largo y de 0.16 a 0.20 mm de diámetro. Si se emplean cápsulas de platino, el alambre también debe ser de platino con un diámetro de 0.06 a 0.10 mm .

Si se emplea algodón junto con el alambre de metal, éste debe ser algodón de celulosa blanca.

En todos los casos se debe conocer el poder calorífico por unidad de longitud del fusible empleado.

6.1.4 Agitador

Se debe emplear un dispositivo adecuado para agitar el agua del recipiente calorimétrico a velocidad constante para que el calor generado sea también constante. Se han utilizado agitadores de hélice con buenos resultados así como agitadores de paletas de movimiento alternativo. En ambos casos los agitadores deben ser movidos por un motor eléctrico cuya velocidad no varíe más del 10 % .

Desde el instante en que las temperaturas del recipiente calorimétrico y su contenido están en equilibrio con la temperatura atmosférica, la agitación continua durante 10 minutos no debe causar un aumento de temperatura en el

calorímetro de mas de 0.01°C .

La flecha del agitador debe tener una sección no conductora debajo de la tapa de la chaqueta para minimizar la transferencia de calor hacia o desde el interior del calorímetro.

6.1.5 Termómetro

El termómetro empleado debe ser capaz de dar excelente legibilidad y precisión (repetibilidad). Una muy alta exactitud de un solo punto no es requisito indispensable ya que en calorimetría lo que es importante son los cambios de temperatura y no las temperaturas absolutas. Se han utilizado con éxito termómetros de mercurio, termómetros de resistencia de platino, osciladores de cuarzo y termistores.

Termómetros de mercurio.- conforme a los requerimientos de la ASTM se pueden utilizar satisfactoriamente los termómetros 56°C , 56°F , 116°C , 117°C , o 115°C descritos en la especificación E1 de la norma. Otros termómetros que se pueden emplear son los recomendados por la BS 791 : 1975 que son de iguales especificaciones que los anteriores.

Estos termómetros deben ser probados contra un patrón conocido para comprobar su precisión. Para los termómetros 56°C y 56°F , la calibración debe hacerse a intervalos no mayores de 2.0°C o 2.5°F a lo largo de toda la escala graduada. La diferencia máxima en corrección entre dos puntos probados cualesquiera no debe ser mayor que 0.02°C o 0.05°F . Para los termómetros 115°C , 116°C y 117°C la calibración debe hacerse

a intervalos no mayores de 0.5°C a lo largo de toda la escala graduada. La máxima diferencia en corrección entre dos puntos probados cualesquiera no debe ser mayor que 0.02°C . Para los termómetros descritos por la BS 791 : 1975 el error de la escala, cuando el termómetro esta a presión atmosférica, no debe ser mayor que 0.1°C . La diferencia máxima en corrección entre dos puntos probados cualesquiera no debe ser mayor que 0.01°C . La precisión de las lecturas en el termómetro debe ser tal que la corrección en cualquier punto de la escala pueda ser determinada con una exactitud de 0.002°C .

Se puede utilizar un termómetro diferencial Beckman con una escala de 6°C en subdivisiones de 0.01°C . Este debe cumplir con las especificaciones marcadas por la ASTM E1 para los termómetros del tipo 115C.

Todos los termómetros de mercurio deben tener una lente de aumento para poder obtener lecturas de un décimo de la menor división de la escala. La lente y el dispositivo para sujetarlo deben estar diseñados de tal forma que no introduzcan errores considerables de paralaje. Así mismo, el termómetro debe ser levemente golpeado con un lápiz antes de tomar las lecturas. Otros termómetros .- son satisfactorios otros termómetros con una precisión igual o mejor que 0.001°C , como los de resistencia de platino. Estos pueden utilizarse si son calibrados apropiadamente. Si se utiliza un termómetro de resistencia de platino de $25\ \Omega$, es necesario emplear un puente de Wheatstone y un galvanómetro capaz de medir resistencias de $0.0001\ \Omega$.

TERMOMETRO PARR NÚMERO	1601	1602	1603	1621	1622
NÚMERO ASTM	36F	—	36C	116C	117C
RANGO DE LA ESCALA	66-93F	63-103F	19-35C	18.5-25.1C	23.9-30.1C
SUB-DIVISION MÁS PEQUEÑA	.05°	.05°	.02°	.01°	.01°
NÚMERO DE PUNTOS PRUBADOS	12	16	11	13	13
INTERVALO ENTRE LOS PUNTOS PRUBADOS	2.5°	2.5°	1.5°	0.5°	0.5°
CORRECCIONES EN CADA PUNTO REPORTADAS CON APROXIMACIONES DE	.005°	.005°	.002°	.001°	.001°
EROR DE LA ESCALA EN CUALQUIER PUNTO NO DEBE EXCEDER	.1°	.1°	.1°	.1°	.1°
CAMBIO EN LA CORRECCION ENTRE CUALQUIER INTERVALO DE NO DEBE EXCEDER	5° .05°	5° .05°	2° .02°	5° .01°	5° .01°

TABLA 6.1 .- Rangos de termómetros de mercurio utilizados en calorimetría y sus especificaciones. (B)

6.1.6 Equipo para llenar la Bomba con Oxígeno

El equipo para llenar la bomba con oxígeno debe tener una válvula de control del tipo de aguja, un manómetro y un dispositivo de seguridad que puede ser una válvula reductora o un dispositivo que se rompa por sobrepresión. En el caso de utilizar un disco como dispositivo de seguridad, éste debe operar a 2.5 bar arriba de la presión normal de carga y en el caso de utilizar una válvula reductora se puede operar manualmente. La presión de llenado de la bomba no debe exceder

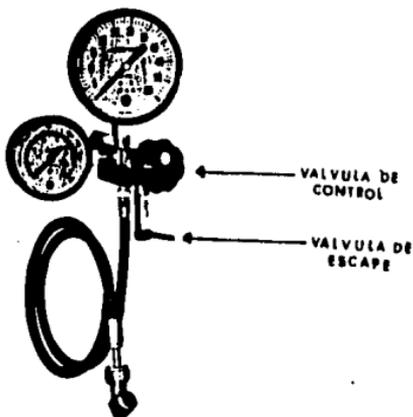
(B) Tomada del catálogo " Parr Plain Oxygen Bomb Calorimeter 1300 ", Parr Instrument Company, pag 8.

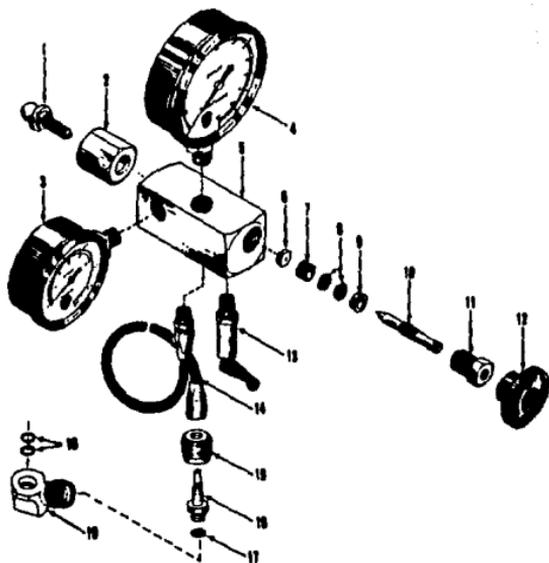
de 40 atm. Las válvulas, manómetros y empaques deben cumplir con los requerimientos del código de seguridad industrial.

El manómetro debe estar graduado hasta por lo menos 50 atm y tener una precisión de ± 2 atm a 35 atm. El equipo debe ser revisado periódicamente y no se debe permitir que haya aceite o cualquier otro combustible en él. Debe tener claramente marcado en un lugar visible la leyenda " NO USE ACEITE ".

El tanque de oxígeno debe permanecer alejado del calorímetro durante la prueba.

Si se sobrecarga la bomba con oxígeno no se debe proceder a la ignición.



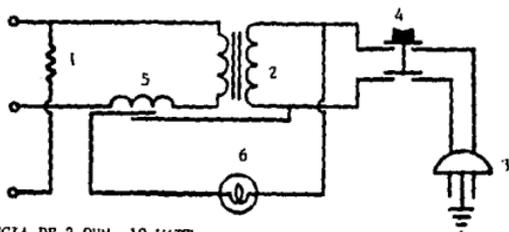


- 1) UNION DEL NIPLE
- 2) TUERCA DE UNION DEL NIPLE
- 3) MANOMETRO 2 1/2 " , 0-3000 psi
- 4) MANOMETRO 3 1/2 " , 0-55 atm
- 5) CUERPO DE LA CONECCION DE LLENADO
- 6) ASIENTO DE LA VALVULA , KEL-F
- 7) ANILLO DE LINTERNA
- 8) EMPAQUE DE TEFLON
- 9) CUBIERTA DEL EMPAQUE
- 10) AGUJA DE LA VALVULA
- 11) TUERCA DEL EMPAQUE
- 12) PERILLA DE LA VALVULA
- 13) PALANCA DE LA VALVULA DE DESCARGA DE LA SOBREPRESION
- 14) ENSAMBLE DEL TUBO FLEXIBLE
- 15) TUERCA DE UNION
- 16) UNION DE AJUSTE
- 17) ANILLO "O", 1/4 DI, BUNA-N
- 18) ANILLO "O", 3/8 DI, ETILPROPILENO
- 19) CONECTOR DESLIZANTE

FIGURA 6.1 .- Partes del equipo para llenar la bomba con oxígeno.

6.1.7 Circuito de Ignición

El circuito de ignición debe proporcionar una tensión de entre 6 y 24 volts sin exceder por ningún motivo de 25 volts. La tensión puede provenir de un transformador (C.A.) o de una batería (C.D.). Es indispensable dotar al circuito de un amperímetro o de una luz que indique cuando fluye corriente a través del circuito de ignición de la bomba. El interruptor de ignición debe ser del tipo de contacto momentáneo normalmente abierto y que solo pueda cerrar cuando el operador lo presione. A pesar de que el circuito permanece cerrado tan solo una fracción de segundo, el operador debe esperar por lo menos 20 segundos antes de acercarse al calorímetro para tomar lecturas de temperatura.



- 1) RESISTENCIA DE 2 OHM, 10 WATT
- 2) TRANSFORMADOR 127-21 V
- 3) CONECTOR
- 4) INTERRUPTOR DE CONTACTO MOMENTANEO
- 5) INTERRUPTOR MAGNETICO
- 6) LUZ INDICADORA

FIGURA 6.2 .- Esquema del circuito de ignición del calorímetro.

6.1.8 Cronómetro

El cronómetro debe indicar minutos y segundos, y si es posible, dar una señal audible a intervalos de 1 minuto a lo largo de 10 segundos.

6.1.9 Balanza

La balanza utilizada debe tener una sensibilidad de 0.0001 gramos.

6.1.10 Prensa Pastilladora

La prensa pastilladora debe producir pastillas de combustible de 1/2 pulgada de diámetro.

6.1.11 Pinzas de Disección

Las pinzas se utilizan para trasladar la muestra de combustible de un lugar a otro.

6.1.12 Soporte

Se requiere de un soporte para detener la tapa de la bomba mientras se coloca el fusible y la cápsula con la muestra.

6.1.13 Pipeta

Se requiere una pipeta de 0.1 ml para la titulación de los productos de la combustión y para colocar la cantidad de agua necesaria dentro de la bomba.

6.1.14 Matraz Erlenmeyer

Se necesita un matraz para depositar los lavados de la bomba.

6.1.15 Toalla para secar la bomba

6.1.16 Equipo Usual de Laboratorio

6.2 REACTIVOS

6.2.1 Agua del Calorímetro

El agua utilizada para la preparación de los reactivos, para el lavado de la bomba y para el recipiente calorimétrico debe ser agua destilada.

6.2.2 Acido Benzoico ($C_6H_5 - COOH$)

Se deben utilizar pastillas de 0.9 a 1.25 gramos de

ácido benzoico con un poder calorífico conocido y certificado por una asociación autorizada.

6.2.3 Carbonato de Sodio

Se emplea para obtener una solución valorada de carbonato de sodio 0.0725 N en medio acuoso.

6.2.4 Anaranjado de Metilo (indicador)

Se emplea como indicador para la titulación de los productos de la combustión.

6.2.5 Oxígeno

El oxígeno empleado debe estar libre de material combustible. Debe tener una pureza mayor que 99.5 % .

CAPITULO VII

MANUAL DE OPERACION Y MANTENIMIENTO
PARA EL CALORIMETRO ISOPERIDOLICO DE
BOMBA DE OXIGENO CON CHAQUETA DE FIBRA
DE VIDRIO

7.1 GENERALIDADES

Estas instrucciones cubren los procedimientos a seguir para obtener el poder calorífico de combustibles sólidos y líquidos con el calorímetro isoperibólico de bomba de oxígeno sin control de temperatura. El usuario de este equipo debe estudiar estas instrucciones detenidamente para poder entender completamente los alcances del equipo y las precauciones que se deben de tener en su operación.

7.2 OPERACION DE LA BOMBA DE OXIGENO

Precauciones: La combustión con oxígeno dentro de una bomba sellada es un método muy efectivo y confiable para liberar toda la energía en forma de calor que se puede obtener de una muestra, así como para preparar compuestos de hidrocarburos y materiales derivados del carbón para su análisis. Sin embargo, hay ciertas precauciones que siempre deben tomarse en cuenta cuando se trabaja con este equipo. Estas precauciones son:

- No se debe sobrecargar la bomba con demasiada cantidad de muestra o con una muestra que pueda reaccionar con violencia explosiva.

- No se debe sobrecargar la bomba con demasiado oxígeno. La presión inicial de llenado de la bomba no debe exceder 40 atm (590 psig).

- No se debe realizar una ignición sin que la bomba se encuentre dentro de un medio refrigerante adecuado. Usualmente la bomba debe estar completamente sumergida en agua durante la ignición del combustible.

- No se debe realizar una ignición si se detecta cualquier fuga de gas de cualquier parte de la bomba cuando ésta se encuentra sumergida en agua.

- Se recomienda mantenerse alejado del calorímetro durante la ignición y no tocar la bomba hasta que hayan pasado por lo menos 20 segundos después de la ignición.

- Se debe mantener la bomba en buenas condiciones todo el tiempo. Cualquier parte que muestre debilidad o deterioro debe ser reemplazada cuanto antes.

- Se debe leer las precauciones y mantenimiento del equipo antes de comenzar a utilizarlo.

TAMAÑO PERMITIDO DE MUESTRA

Para permanecer dentro de los límites seguros de operación, la bomba nunca debe cargarse con una muestra que libere más de 8000 calorías cuando es quemada en oxígeno y la presión inicial no debe nunca exceder de 40 atm (590 psig). Esto generalmente limita la masa de la carga de combustible (muestra más ácido benzoico, cápsula de gelatina, aceite de ignición o cualquier ayuda para la combustión) a no más de 1.1 gramos. Cuando se realizan pruebas con combustibles nuevos o con materiales con los que no se este muy familiarizado, se recomienda utilizar siempre muestras de menos de 1 gramo con la posibilidad de incrementar la cantidad si pruebas preliminares indican un comportamiento normal. Para evitar causar daños a la bomba o al operador, debe establecerse como regla del laboratorio que la bomba nunca se cargue con más de 1.5 gramos de muestra.

COMBUSTIBLES SOLIDOS

Tamaño de las Partículas de Muestra y Contenido de Humedad

Los combustibles sólidos se queman mejor dentro de una bomba de oxígeno cuando son molidos o pulverizados hasta que sus partículas pasan a través de una malla o criba de 250 μ m (del número 60), y después son comprimidos para formar una pastilla o pellet con una prensa pastilladora o peletizadora. El tamaño de las partículas es importante ya que influye directamente en la velocidad de reacción. Partículas muy grandes pueden no quemarse por completo y partículas muy pequeñas son fácilmente arrastradas por los gases turbulentos que se generan durante la combustión. Las muestras peletizadas son recomendadas ya que se queman con menor violencia que las muestras sueltas, dando como resultado menos combustiones incompletas.

No se deben quemar muestras completamente secas o con poca humedad. Una cierta cantidad de humedad es deseable con el fin de poder controlar la velocidad de combustión. Muestras demasiado secas se queman tan rápido que pueden propiciar a que la flama llegue a los sellos o a los asientos de las válvulas y los dañe. En muchos casos, contenidos del 40% de humedad son tolerados sin problema, pero el contenido óptimo de humedad se determina por la experiencia adquirida en combustiones

anteriores. Si fuera necesario humedecer una muestra, esto se logra vertiendo agua directamente sobre la misma con un gotero despues de que ya ha sido pesada. Posteriormente hay que dejar reposar la muestra para obtener una distribución uniforme. Si el agua por sí sola no humedece la muestra, agréguese un agente humectante (cerca del 0.01%).

7.4.2 Sustancias Auxiliares para la Combustión

Algunas muestras pueden ser difíciles de quemar o pueden quemarse tan lentamente que las partículas se enfriarán por debajo del punto de ignición antes de que se obtenga una combustión completa. En estos casos se pueden mezclar junto con la muestra materiales combustibles de pureza conocida como pueden ser ácido benzoico, aceite blanco, etileno glicol o alcohol butílico. Sin embargo, se debe recordar que un auxiliar en la combustión se suma a la energía total liberada en la bomba por lo que la cantidad de muestra puede tener que ser reducida para compensar la carga extra añadida. Los combustibles sólidos junto con su auxiliar de la combustión deben de ser pelletizados.

7.4.3 Muestras Comestibles y Materiales Celulosos

Los materiales celulosos y comestibles pueden requerir de un secado parcial si el contenido de humedad es muy alto. Pero si la muestra es sensible al calor y no se puede secar se puede emplear un auxiliar de la combustión soluble en agua como puede ser etileno glicol para promover la ignición.

7.4.4 Materiales Fibrosos

En muchos casos las muestras fibrosas se tienen que quemar sin ser reducidas ya que si se secan o pulverizan pueden obtenerse cambios indeseables. Esto no presenta problema siempre y cuando las muestras se quemen con facilidad. Dos ejemplos típicos de materiales fibrosos que se queman satisfactoriamente sin necesidad de pulverizarlos, agregar aditivos o realizar procedimientos especiales son los granos de trigo y el carbón vegetal o animal.

7.4.5 Muestras Corrosivas

El uso repetido de muestras con alto contenido de azufre, o muestras que contengan más de 20 mg de cloro pueden corroer las superficies de la bomba y producir una película opaca en su interior. Muestras que contengan cantidades apreciables de materia cáustica como puede ser el licor negro seco, pueden dañar la bomba de la misma manera. Estos ataques corrosivos pueden minimizarse utilizando muestras pequeñas e incrementando la cantidad de líquido dentro de la bomba. Si se produce una película corrosiva en la superficie de la bomba, ésta debe ser removida cuanto antes por medio de un pulido adecuado antes de que crezca al punto de que se forme una picadura.

7.4.6 Muestras para Calibración

La calibración del calorímetro se lleva a cabo con ácido benzoico de poder calorífico certificado. Se recomienda que la muestra de ácido benzoico este pelletizada.

7.5 COMBUSTIBLES LIQUIDOS

Las muestras líquidas no volátiles son tratadas de la misma manera que las muestras sólidas. Combustibles líquidos no volátiles a temperatura ambiente como los aceites se pesan directamente en las cápsulas de combustión abiertas, asegurándose de no sumergir el fusible en el líquido sino posicionarlo cerca de la superficie del mismo.

Si la muestra líquida es volátil a temperatura ambiente, estas se pueden quemar dentro de cápsulas cerradas de gelatina. Sin embargo, se deben de hacer correcciones por el azufre que contiene la cápsula (cerca de 0.35% de azufre por peso) y por la energía que ésta libera al quemarse. Estas correcciones se determinan al quemar una cápsula de gelatina por sí sola en el calorímetro y determinar su energía de combustión. Estas pruebas tienen que repetirse periódicamente ya que los valores obtenidos con relación al peso varían con el contenido de humedad de la gelatina.

7.6 COMBUSTIBLES EXPLOSIVOS

Se deben tener precauciones especiales cuando se prueban materiales que liberen grandes volúmenes de gases durante la ignición o que reaccionen con violencia explosiva. El usuario debe de entender que la bomba de oxígeno de este calorímetro no

está diseñada para soportar las presiones de impacto generadas por fulminantes o explosivos. Con este fin existen otros diseños especiales de bombas de oxígeno para probar muestras explosivas.

7.7 COLOCACION DEL FUSIBLE Y LA CÁPSULA EN LA BOMBA

Colóquese la cabeza o tapa de la bomba en el soporte correspondiente y concétnese 10 cm de fusible entre los dos electrodos. Para sujetar el fusible en los electrodos, simplemente insértense las puntas del fusible a través de los orificios al final de cada electrodo y empújese el casquillo o cobertor hacia abajo para pellizcar al fusible en su lugar tal como se muestra en la figura 7.1.

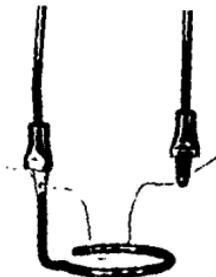


FIGURA 7.1 .- Forma correcta de colocar el fusible en los electrodos.

Coloquese la muestra poletizada dentro de la cápsula y pésonse ambos en la balanza de precisión sabiendo de antemano el peso de la cápsula sola. Determinése el peso de la muestra con una precisión cercano a las diezmilésimas de gramo.

Coloquese la cápsula con la muestra ya pesada en el dobles especial de uno de los electrodos. No se debe de sumergir el fusible en la muestra, hay que doblarlo de tal forma que apenas toque la superficie de la misma. Por ningún motivo el fusible debe tocar la cápsula de metal. Se recomienda inclinar ligeramente la cápsula de tal forma que la flama que se produzca no incida directamente sobre los electrodos.

7.8 LIQUIDOS EN LA BOMBA

Si las normas para probar combustibles no lo especifican de otra manera, colóquese 1.0 ml de agua destilada con una pipeta en el fondo de la bomba. Esta agua no debe estar en contacto con la muestra.

7.9 CERRADO DE LA BOMBA

Se debe de tener cuidado de no mover la muestra cuando se transporta junto con la tapa de la bomba, desde el soporte hasta el cuerpo o cilindro de la bomba. Revísese que el sello de hule de la tapa este en buen estado y humedézcase con un poco de agua destilada para que deslice libremente dentro del cuerpo de la bomba. Deslicese la tapa dentro del cuerpo de la bomba hasta donde atore. Abrase la válvula de aguja durante esta operación sin girar la tapa. Colóquese el anillo roscado en su posición y gírese a mano tanto como se pueda. No es necesario utilizar llavos o pinzas para apretar al anillo. El apretado a mano es suficiente para asegurar un cierre hermético.

7.10 LLENADO DE LA BOMBA CON OXIGENO

Deslicese el conector especial de la manguera de oxígeno sobre el cuerpo de la válvula check de la tapa de la bomba hasta donde se pueda. Si no resvala libremente, humedézcase los sellos del conector con un poco de agua destilada para lubricar. Cierre la válvula de control de la conexión de llenado (ver figura 2) y ábrase la válvula del tanque de oxígeno girándola no más de un cuarto de vuelta. Abrase lentamente la válvula de control y obsérvese al manómetro medir la presión del interior de la bomba hasta llegar a la presión deseada (usualmente 30 atm, pero nunca más de 40 atm) y luego ciérrase nuevamente. La válvula check de la cabeza de la bomba se cerrará automáticamente cuando se cierre la válvula de control dejando a la bomba con la más alta presión registrada por el manómetro. Libérese la presión residual de la manguera de la conexión de llenado empujando hacia abajo la palanca de la válvula de escape (ver figura 7.1). El manómetro debe regresar entonces a cero. Si la presión disminuye lentamente y escapa una gran cantidad de gas cuando se abre la válvula de escape, quiere decir que la válvula check de la bomba no está trabajando adecuadamente. En este caso se tiene que revisar la válvula detenidamente y corregir su mal funcionamiento antes de proseguir con las pruebas. Si por accidente se introduce demasiada oxígeno dentro de la bomba, no se debe realizar la ignición. Desconéctese la unidad de llenado, libérese lentamente la presión dentro de la bomba, báquese la tapa y pésese nuevamente la muestra antes de repetir la operación de llenado.

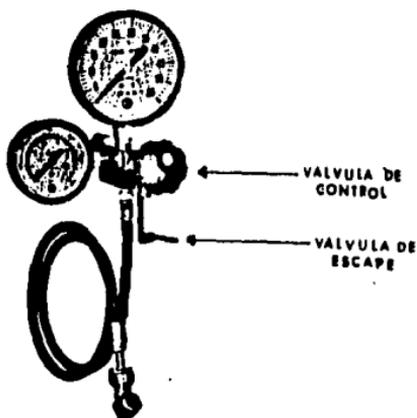


FIGURA 7.2 .- Partes del sistema para llenar la bomba con oxígeno.

7.11 LLENADO DEL RECIPIENTE CALORIMETRICO

Pésese el recipiente calorimétrico estando seco en una balanza donde se puedan determinar hasta centésimas de gramo y después añádanse 2000 (± 0.5) gramos de agua destilada (o un equivalente que contenga menos de 250 ppm de sólidos disueltos). La temperatura del agua debe estar aproximadamente a 1.5°C abajo de la temperatura ambiente pero ésta puede variar dependiendo de la preferencia del operador. No es necesario utilizar exactamente 2000 gramos de agua, pero lo que sí es importante es que la cantidad seleccionada sea duplicada entre ± 0.5 gramos para cada prueba. Colóquese al recipiente calorimétrico dentro de la chaqueta sobre los soportes correspondientes con cuidado de no tirar agua.

7.12 COLOCACION DE LA BOMBA DENTRO DEL RECIPIENTE CALORIMETRICO

Sujétese la bomba con las pinzas especiales deslizándolas a través de los orificios de los lados del anillo. Levántese la bomba con mucho cuidado y sumérjase dentro del recipiente calorimétrico asegurándose que las patitas de la bomba queden sobre la joroba especial en el fondo del recipiente. Manéjese la

bomba con mucho cuidado durante esta operación para no tirar la muestra. Desconéctense las pinzas y sacúdanse las gotas de agua que queden sobre estas al recipiente calorimétrico. Conduzcanse las puntas de los cables de ignición en las terminales de los electrodos de la tapa de la bomba con cuidado de no remover agua del recipiente con los dedos. Revísese que la bomba no tenga fugas de gas y si apareciera alguna por pequeña que ésta fuera, descárgese a la ignición, saquese la bomba del recipiente calorimétrico y revísese antes de seguirla utilizando.

7.13 PREPARACION DEL CALORIMETRO PARA LA IGNICION

Colóquese la tapa de la chaqueta en su lugar y verifíquese que el agitador gire libremente. Colóquese la banda de hule en las poleas y enciéndase el motor del agitador. Esto se deja funcionando 5 minutos mientras se alcanza el equilibrio térmico dentro del calorímetro. Al terminar los 5 minutos tómanse lecturas de temperatura a intervalos de 1 minuto durante 5 minutos aproximándolas hasta milésimas de grado ayudados por el lente de aumento. Antes de hacer las lecturas se debe golpear ligeramente el termómetro con lápiz para prevenir que el mercurio se adhiera a sus paredes.

7.14 IGNICION

Justo al comienzo del sexto minuto debe apartarse uno de la tapa del calorímetro y oprimir el botón de ignición manteniéndolo apretado durante 5 segundos. La luz indicadora del circuito se enciende y permanece encendida mientras esté fluyendo corriente por el fusible. Cuando se quema el fusible se abre el circuito y la luz indicadora se apaga. Normalmente la luz indicadora permanece encendida 1/2 segundo pero se recomienda seguir apretando el botón de ignición hasta que hayan transcurrido 5 segundos independientemente de que la luz se haya apagado.

Precaución: debe uno de mantenerse alejado de la tapa del calorímetro durante la ignición y continuar alejado hasta que hayan transcurrido 20 segundos después de la ignición.

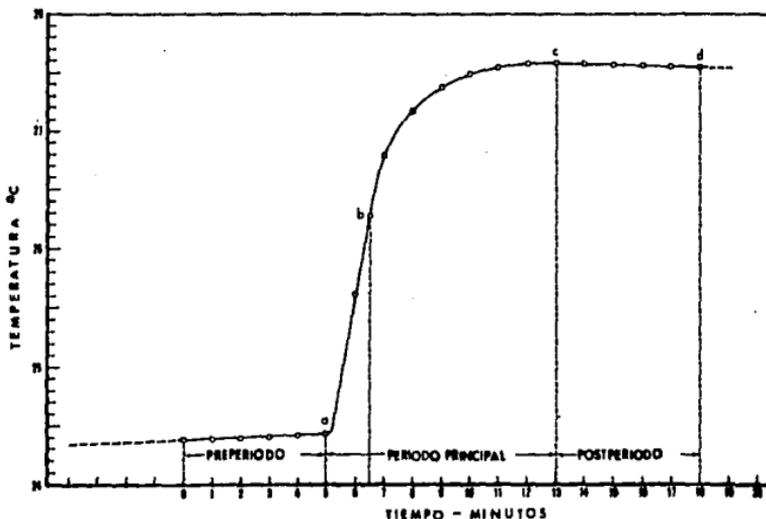
Si la luz indicadora permanece encendida cuando se aprieta el botón de ignición, quiere decir que existe un corto circuito o que el fusible no fue bien colocado.

Nota: manténgase el interruptor del selector de tensión en alta normalmente. Solo si se derrite el fusible durante la ignición propiciado a una mala combustión, se debe cambiar el interruptor a baja de tal forma que se mejore la combustión.

Si por el contrario, la luz indicadora no se enciende cuando se aprieta el botón de ignición, quiere decir que el circuito de la luz está abierto o que el interruptor magnético está quemado.

7.15 PERIODO PRINCIPAL DEL INCREMENTO DE TEMPERATURA

La temperatura del agua dentro del recipiente calorimétrico comienza a aumentar rápidamente durante los primeros minutos y después el incremento se hace más y más lento mientras que la temperatura se aproxima a un máximo como se puede apreciar en la siguiente gráfica.



Llámesse al tiempo y temperatura de ignición " a " y " ta " respectivamente. Médase el tiempo requerido para alcanzar el 60% del incremento total tomando lecturas de temperatura a los 45, 60, 75, 90 y 105 segundos después de la ignición e interpólese entre estas lecturas para identificar el 60% del incremento después de que el incremento total ya a sido medido. Estas lecturas pueden tomarse sin el lente de aumento ya que aproximaciones del orden del 0.02°C son suficientes en este punto.

7.16

POSTERIORIDAD

Después del período rápido del incremento de temperatura (alrededor de 4 o 5 minutos después de la ignición) ajústese el lente de aumento y tómense lecturas de temperatura aproximandolas hasta milésimas de grado a intervalos de 1 minuto hasta que la diferencia entre lecturas consecutivas sea constante durante 5 minutos. Si la temperatura final está arriba de la temperatura ambiente, el incremento de temperatura alcanzará un máximo y después comenzará a disminuir. En el caso contrario, la temperatura sigue aumentando sin alcanzar un máximo. Como se mencionó anteriormente, la diferencia entre lecturas consecutivas es lo que debe tomarse en cuenta, por lo que se debe continuar tomando lecturas a intervalos de 1 minuto hasta que la razón del cambio de temperatura se haga constante durante un intervalo de 5 minutos.

Llámesse al tiempo y temperatura finales después de que la razón de cambio es uniforme y la diferencia de temperaturas es constante " c " y " tc " respectivamente.

7.17

RECUPERACION DE LOS PRODUCTOS DE LA COMBUSTION

Después de que la última lectura de temperatura ha sido tomada, apáguese el motor del agitador, quítese la banda de las poleas y levántese la tapa del calorímetro. Séquese el termómetro y desconéctese de la tapa con mucho cuidado poniéndolo en un lugar seguro. Desconéctense los cables de ignición de las terminales de los electrodos y sáquese la bomba del recipiente calorimétrico secándola posteriormente con una toalla. Gírese el tornillo de la válvula de aguja de la cabeza de la bomba poco a poco. El escape de los gases debe ser lento y durar no menos de 1 minuto para prevenir posibles pérdidas de los productos de la combustión. Después de que se ha liberado toda la presión, desatorníllese el anillo de la bomba y sáquese la cabeza colocándola posteriormente en el soporte. Examínese el

interior de la bomba en busca de cualquier evidencia de una combustión incompleta. Si se encuentra alguna, se tendrá que descartar la prueba.

Lávese con un chorro de agua destilada la superficie interior de la bomba y recójense los lavados en un vaso de precipitados.

Nota: no se deben filtrar los lavados ya que se pueden remover constituyentes valiosos de los productos de la combustión.

Desconéctense todos los pedazos de fusible no quemado de los electrodos, estírense y súmese la longitud de ellos en cm. Rústese esta longitud de la longitud inicial de 10 cm y anótese este valor como la cantidad de fusible no quemado.

Por último, se deben titular los lavados de la bomba con una solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) utilizando anaranjado de metilo como indicador. Una solución de 0.0709 N de Na_2CO_3 es recomendada para esta titulación para simplificar los cálculos. Esta se prepara al disolver 3.76 gramos de Na_2CO_3 en agua destilada y diluir hasta tener 1 litro.

En el caso que se prueben combustibles que contengan azufre, se deben analizar los lavados de la bomba para determinar el contenido de azufre si éste excede el 0.1%. El método para determinar el contenido de azufre se puede consultar en las normas ASTM designación D 3177, parte 26.

7.18

CALCULOS

Al finalizar la prueba se deben tener disponibles los siguientes datos:

- a = tiempo de ignición.
- b = tiempo (aproximándolo a 0.1 minutos) cuando la temperatura alcanza 60% del incremento total.
- c = tiempo al principio de postperíodo (después del incremento de temperatura) en donde la razón del cambio de temperatura se vuelve constante.
- ta = temperatura en el tiempo de la ignición, corregida con la curva de calibración de la escala del termómetro.
- tc = temperatura al tiempo c, corregida con la curva de calibración de la escala del termómetro.
- ri = razón ($^{\circ}\text{C}$ por minuto) en la que la temperatura aumenta durante el período de 5 minutos antes de la ignición.

- r2 = razón (°C por minuto) en la que la temperatura aumenta durante el período posterior al tiempo c. Si la temperatura desciende en lugar de aumentar después del tiempo c, r2 es negativa y la cantidad -r2(c-b) se hace positiva por lo que debe ser sumada cuando se corrija la temperatura.
- c1 = mililitros de solución de Na_2CO_3 utilizada en la titulación.
- c2 = % de azufre en la muestra.
- c3 = centímetros de fusible quemado en la ignición.
- W = equivalente de energía del calorímetro, determinado en la calibración.
- m = masa del combustible en gramos.

7.19 CALCULO DEL INCREMENTO DE TEMPERATURA

El incremento de temperatura corregido se obtiene de la ecuación:

$$t = t_c - t_a - r_1(b - a) - r_2(c - b)$$

7.20 CORRECCIONES TERMOQUIMICAS

- e1 = corrección en calorías por el calor de formación de ácido nítrico (HNO_3).
- = c1 si la solución de 0.0709 N de Na_2CO_3 fue utilizada.
- e2 = corrección en calorías del calor de formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- = (13.7)(c2)(m)
- e3 = corrección en calorías por el calor de combustión del fusible.
- = (2.3)(c2) cuando se utiliza un fusible de cromo-níquel Parr 45C10.

7.21 CALIBRACION

El procedimiento que se lleva a cabo para la calibración y para la obtención del poder calorífico de un combustible es prácticamente el mismo. La única diferencia es que en la calibración se conoce de antemano el poder calorífico del combustible y lo que se calcula es el equivalente de energía del calorímetro, mientras que cuando se prueban combustibles para

determinar su poder calorífico se debe conocer de antemano el equivalente de energía del calorímetro.

Para llevar a cabo la calibración se requiere de una pastilla de ácido benzoico de no menos de 0,9 gramos y no más de 1,25 gramos de peso. Después de obtener todos los datos de la prueba mencionados anteriormente, el equivalente de energía del calorímetro se obtiene con la siguiente fórmula:

$$W = Hm + e1 + e3 / t$$

en donde:

- W = equivalente de energía del calorímetro en calorías por °C.
H = calor de combustión del ácido benzoico en calorías por gramo.
m = masa del ácido benzoico en gramos.
t = incremento neto corregido de temperatura en °C.
e1 = corrección por el calor de formación del ácido nítrico en calorías.
e3 = corrección del calor de combustión del fusible en calorías.

7.22 CALCULO DEL PODER CALORIFICO TOTAL DEL COMBUSTIBLE

El poder calorífico total del combustible, H_g , en calorías por gramo se obtiene al sustituir los datos obtenidos de la prueba en la siguiente fórmula:

$$H_g = t W - e1 - e2 - e3 / m$$

en donde cada término se ha definido con anterioridad.

7.23 PODER CALORIFICO NETO

El poder calorífico que se obtiene con el calorímetro de bomba de oxígeno representa el poder calorífico total de la muestra de combustible. Este es el calor producido cuando la muestra se quema más el calor cedido cuando el vapor de agua recién formado se condensa y enfría a la temperatura de la bomba. En casi todos los procesos industriales, este vapor escapa junto con los demás gases de la combustión y el calor latente de vaporización que contiene no es aprovechado para realizar trabajo. El poder calorífico neto se obtiene entonces al sustraer el calor latente de vaporización del poder calorífico total, siendo este un factor importante en los cálculos de una

planta generadora. Si se conoce el porcentaje de hidrógeno en la muestra, el poder calorífico neto se puede calcular a partir de la siguiente fórmula:

$$H_n = 1.8 H_g - 91.23 H$$

en donde

H_n = poder calorífico neto (cal/gramo).
 H_g = poder calorífico total (cal/gramo).
 H = % de hidrógeno en la muestra.

7.24 DISCUSION DE LOS CALCULOS

7.24.1 Correcciones para el Termómetro

Las correcciones que hay que llevar a cabo para cada lectura de temperatura se muestran en la gráfica o curva de calibración del termómetro. Las correcciones para cualquier temperatura observada pueden leerse de la gráfica y deben ser sumadas o restadas de la lectura original según sea el caso.

En la mayoría de las pruebas realizadas con el calorímetro se pueden obtener resultados de buena precisión sin aplicar la llamada corrección emergente de ajuste, sin embargo, si se desea obtener una mayor precisión o si la diferencia de temperatura entre el interior de la chaqueta y el medio ambiente exterior supera 1.5°C entonces la corrección emergente de ajuste se tiene que incluir en la corrección total del incremento de temperatura. Esta corrección se obtiene de la fórmula:

$$C_e = k (t_c - t_a) (t_c + t_a - L - T)$$

en donde

k = coeficiente de expansión diferencial del mercurio en vidrio que para termómetros graduados en $^{\circ}\text{C}$ es igual a 0,00016.
 L = lectura de la escala a la que el termómetro se sumergió.
 T = temperatura media del vástago emergente. $(t_b - t_a / 2)$
 t_a = temperatura inicial.
 t_b = temperatura final.

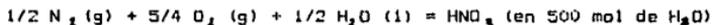
7.24.2 Correcciones Termoquímicas

7.24.3 Corrección del Ácido Nítrico

Ya que la combustión dentro de la bomba se lleva a cabo con oxígeno casi puro a altas presiones y temperaturas, ocurren algunas reacciones que no ocurrirían al quemar el combustible bajo condiciones normales a presión atmosférica. Estas reacciones secundarias son importantes ya que generan una cantidad apreciable de calor que no se puede incluir dentro del poder calorífico del combustible.

Por ejemplo, en la combustión normal de carbón todo el azufre se oxida y es liberado como SO_2 , además el nitrógeno en el material generalmente no se afecta. Del mismo modo, no ocurren cambios en el nitrógeno del aire que se requiere para realizar la combustión. Pero cuando la muestra de carbón se quema dentro de la bomba de oxígeno, la oxidación del azufre se lleva hasta formar SO_3 que se combina con vapor de agua para formar H_2SO_4 y el nitrógeno dentro de la bomba también se oxida y se combina con vapor de agua para formar HNO_3 . Estas dos reacciones secundarias que forman ácidos dentro de la bomba, liberan calor que tiene que ser corregido.

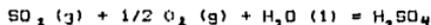
Cuando se llevan a cabo las correcciones por la formación del ácido se asume que todo el ácido titulado es ácido nítrico (HNO_3) formado por la siguiente reacción:



y que el calor de formación de 0.1 N HNO_3 en la bomba es -14.1 Kcal por mol. Obviamente, si se encuentra presente ácido sulfúrico, parte de la corrección por la formación de éste último se incluye en la corrección del ácido nítrico. La corrección del azufre en la muestra se encarga de la diferencia entre los calores de formación del ácido nítrico y sulfúrico.

7.24.4 Corrección del Azufre

Una corrección de 1.4 Kcal debe aplicarse por cada gramo de azufre convertido en ácido sulfúrico. Esto se basa en la suposición de que el H_2SO_4 se disuelve por completo en el agua condensada durante la combustión de la muestra. La reacción que se produce es



y la energía basada en el calor de formación de 0.17 N H_2SO_4 es -72.2 Kcal por mol. Pero una corrección de 2×14.1 Kcal por mol de azufre se incluye en la corrección del ácido nítrico por lo que la corrección adicional que se debe aplicar para el azufre

es 72.2 - (2 X 14.1) o 44.0 Kcal por mol, o 1.37 Kcal por gramo de azufre. Por conveniencia esto se expresa como 13.7 calorías por cada porcentaje de azufre por gramo de muestra.

7.24.5 Corrección del Fusible

El fusible utilizado para la ignición de la muestra es consumido parcialmente en la combustión. De esta forma, el fusible genera calor tanto por la resistencia que ofrece a la corriente eléctrica como por el calor de combustión de la porción del fusible que se quema. Se puede suponer que el calor cedido por la corriente eléctrica es el mismo tanto para la calibración como para las demás pruebas por lo que no se requiere corrección. Sin embargo, la cantidad de fusible que se quema varía en cada prueba por lo que se debe llevar a cabo una corrección por el calor de combustión del metal.

La cantidad de fusible que toma parte en la combustión se determina al sustraer la longitud de la porción del fusible no quemado de la longitud original de 10 cm. La corrección se registra entonces por la porción quemada del fusible sabiendo que su calor de combustión es 2.3 calorías por cm (cuando se utiliza un fusible Parr 45C10 de cromo-níquel).

7.24.6 Corrección por Transferencia de Calor

El método recomendado para calcular la corrección al calor ganado o perdido del recipiente calorimétrico a la chaqueta está especificado por la ASTM en sus designaciones D240 y D3286. El cálculo se basa en el trabajo del Dr. H. C. Dickinson de la National Bureau of Standards que demostró que la cantidad de calor transferido durante la prueba podía aproximarse al suponer que el calorímetro es calentado por los alrededores durante el primer 63% del incremento de temperatura en un razón igual a la medida durante el preperíodo de 5 minutos. El método luego supone que la razón de enfriamiento o calentamiento durante el restante 37% del incremento es el mismo que el observado durante el postperíodo de 5 minutos. Para las pruebas realizadas en el calorímetro es suficiente tomar el 60% del incremento total de temperatura para encontrar el tiempo b que corresponde a dicho punto. Nótese que los intervalos de temperatura deben expresarse en minutos y fracciones decimales (ejemplo: 1.85 min).

La diferencia entre las características de combustión de la gran variedad de materiales que pueden ser quemados dentro de la bomba de oxígeno, hacen difícil el poder dar recomendaciones específicas que aseguren una combustión completa para todas las muestras. Sin embargo, se deben definir dos condiciones fundamentales. Primero, algunas partes de la muestra deben ser calentadas a la temperatura de su ignición para comenzar la combustión y una vez encendida, deben liberar suficiente calor para sostener su propia combustión independientemente del choque térmico que producen las partes de metal de la bomba. Segundo, la combustión debe producir suficiente turbulencia dentro de la bomba como para distribuir el oxígeno por toda la muestra y asegurar su combustión.

Una combustión incompleta dentro de la bomba se debe generalmente a una o más de las siguientes razones:

- 1) Admisión demasiado rápida de oxígeno al cargar la bomba propiciando a que parte de la muestra se salga de la cápsula.
- 2) Muestra mal peletizada o comprimida que hace que algunas partículas no quemadas se desprendan de la muestra por la turbulencia que se genera durante la combustión.
- 3) La utilización de muestras que contienen partículas demasiado grandes que no se queman de inmediato. Las partículas que no pasen a través de la criba # 60 pueden no quemarse por completo.
- 4) La utilización de una muestra peletizada demasiado dura o suave. Cualquier condición de este tipo empobrece la combustión.
- 5) La utilización de una corriente de ignición demasiado baja que no encienda la muestra o demasiado alta que rompa al fusible antes que la combustión tenga lugar.
- 6) La colocación del fusible por debajo de la superficie de la muestra. Los mejores resultados se han obtenido haciendo que el fusible apenas toque la superficie de la muestra.
- 7) El uso de oxígeno insuficiente para quemar la muestra o por el contrario, el uso de una presión inicial muy alta que pueda retardar el desarrollo de suficiente turbulencia dentro de la bomba.
- 8) Espacio insuficiente entre la cápsula porta muestras y el fondo de la bomba. La distancia entre el fondo de la bomba y la capsula debe de ser de por lo menos 1/2 pulgada arriba del nivel de líquido dentro de la bomba.

9) Experimentos repetidos muestran que cápsulas con un acabado opaco producen menos combustiones incompletas que las cápsulas con acabado brillante. Por este motivo, si se tienen cápsulas de acero inoxidable, se recomienda precalentarlas en un horno a 480°C durante 4 horas para producir una capa de óxido duro en su superficie.

10) Humedad excesiva o demasiado material no combustible en la muestra. Si la humedad, ceniza u otro material no combustible en la muestra llega a representar el 40 % o más del total de la carga, puede ser difícil obtener una combustión completa. Esta condición puede remediarse al añadir una pequeña cantidad de ácido benzoico u otro combustible puro que ayude en la combustión.

7.26 PRESION INICIAL DE OXIGENO

Es mejor utilizar la menor presión que proporcione una combustión completa. Bajas presiones permiten obtener temperaturas más altas y mayor turbulencia que aseguran una mejor combustión. El rango de presiones iniciales recomendadas para la bomba de oxígeno es de 20 a 35 atmósferas sin exceder nunca de 40 atmósferas.

7.27 PRECISION DEL TERMOMETRO

Se debe siempre de utilizar el mismo termómetro para todas las pruebas. Si se tiene que reemplazar el termómetro por algún motivo, también será necesario llevar a cabo una nueva calibración. Se debe de revisar el termómetro para localizar cualquier separación de mercurio que ocurra y eliminarla antes de utilizarlo nuevamente. El termómetro tiene un instructivo que explica como corregir cualquier separación de mercurio, además de una gráfica o curva de calibración para corregir la lectura de la temperatura.

7.28 MAGNITUD DE ERRORES

Los siguientes ejemplos ilustran la magnitud de los errores que pueden resultar de la mala operación del calorímetro. Estos se basan en una prueba que utiliza 1.0000 gramos de muestra, que produce un incremento de temperatura de 3.800°C y con un calorímetro cuyo equivalente de energía es de 2400 calorías por $^{\circ}\text{C}$.

Un error de 1 mililitro al llevar a cabo la titulación cambia el valor térmico en 1.0 calorías.

Un error de 1 centímetro al medir la cantidad de fusible quemado cambia el valor térmico en 2.3 calorías.

Un error de 1 gramo al medir los dos kilogramos de agua dentro del recipiente calorimétrico cambia el valor térmico en 2.8 calorías.

Un error de 1 miligramo al pesar la muestra de combustible cambia el valor térmico en 6.7 calorías.

Un error de $.002^{\circ}\text{C}$ al medir el incremento de temperatura cambia el valor térmico en 4.8 calorías.

Si todos los errores fueran en la misma dirección, el error total sería de 17.6 calorías.

7.29 PRECAUCIONES Y MANTENIMIENTO

7.29.1 Mantenimiento de la Bomba

Bajo condiciones normales de operación la bomba de oxígeno dura largo tiempo en servicio si se maneja con cuidado. Sin embargo, el operador debe estar conciente que estas bombas están continuamente expuestas a altas presiones y temperaturas que someten al mecanismo que sella herméticamente a elevados esfuerzos. Por este motivo se tienen que revisar continuamente las condiciones de este mecanismo y si es necesario reemplazarlo junto con las partes de la bomba que muestren debilidad o deterioro, antes de que fallen y ocurra un accidente.

No se debe llevar a cabo una ignición si se observan burbujas u otra señal de fugas de gas cuando la bomba se sumerge en agua. Las partes de la bomba que requieren mayor atención y reemplazamiento más frecuente son:

- 1) El sello " O " de 2-3/8 DI, Buna N de la cabeza o tapa de la bomba.
- 2) El sello " O " de 3/16 DI, Buna N de la terminal del electrodo aislado.
- 3) El asiento de la válvula de aguja Kel-F.

* Cuando se reemplace el sello " O " de la cabeza de la bomba, estírese el nuevo y colóquese dentro del canal correspondiente asegurándose de que no se tuerza y que se mueva libremente.

El asiento de la válvula se deteriora con el uso no tan solo en el área donde incide la aguja sino que también a los lados del mismo. Fugas y una posible flama pueden ser el resultado de utilizar un asiento gastado o dañado si no se reemplaza con oportunidad. La vida útil del asiento depende del tipo de servicio al que se encuentre sometida la bomba y de la naturaleza corrosiva de los gases de la combustión. Una regla básica recomendada, sería el reemplazar el asiento una vez por año y aún más seguido si se somete regularmente a servicio pesado.

Manténgase la tuerca de compresión de la válvula de aguja siempre bien apretada. Se recomienda apretarla frecuentemente ya que si se encuentra ligeramente desapretada puede permitir fugas durante el rápido incremento de presión que se registra durante la ignición. Este tipo de fugas pueden no ser detectadas antes de la ignición por lo que es de suma importancia revisar que la tuerca esté siempre bien apretada.

No se debe utilizar demasiada fuerza cuando se apriete la válvula de aguja. Un apriete moderado pero firme de la perilla de la válvula es suficiente para evitar cualquier fuga de gas. Si se aplica demasiada presión en la válvula de aguja, puede deformar el asiento de la válvula y bloquear el conducto de los gases. Si esto llegara a suceder, se tendría que reemplazar el asiento.

La acumulación de sal en el conducto de gases puede también obstruir la salida de los mismos. Para evitar esto, se debe limpiar el conducto de la aguja y de la tuerca deflectora con un pequeño taladro.

El sello " O " del electrodo aislado debe reemplazarse con la misma frecuencia que el asiento de la válvula de aguja. Se debe de mantener siempre bien apretada la tuerca de la terminal del electrodo para evitar fugas durante la combustión.

Con el uso, el sello " O " del electrodo se hace duro convirtiéndose en un conductor parcial aumentando entonces el riesgo de que no se lleve a cabo una buena ignición. Por este motivo se debe reemplazar periódicamente.

Nunca bajo ninguna circunstancia, se debe utilizar aceite en las válvulas o ajustes que manejen oxígeno. Esta regla se aplica tanto a la bomba como al equipo para llenar la bomba con oxígeno.

A pesar de que la bomba está hecha con una aleación que soporta casi todos los gases corrosivos, esta bomba no resiste al cloro, fluor o bromo en la presencia de humedad. Si se quemán

sustancias que contengan estos elementos, la bomba debe ser vaciada y limpiada tan pronto como sea posible después de la combustión.

Si el interior de la bomba se corroe, la resistencia del metal a nuevos ataques puede mejorarse al restaurar la superficie de la misma a su estado pulido y brillante original.

7.29.2 Reparaciones

Si se requiriese una reparación especializada por desgaste o por corrosión, la bomba se puede enviar a:

PARR INSTRUMENT COMPANY
211 FIFTY-THIRD STREET
MOLINE, ILLINOIS 61265
USA

7.29.3 Mantenimiento del Calorímetro

El acabado cromado y altamente pulido del recipiente calorimétrico es necesario en todo momento para minimizar las pérdidas de calor por radiación. Si este acabado se opaca, el recipiente se debe de cromar y pulir nuevamente.

Hay que asegurarse que el agitador siempre gire libremente ya que cualquier fricción o estancamiento produce una mala y errónea respuesta de la temperatura en el calorímetro.

7.29.4 Mantenimiento del Circuito de Ignición

Si la luz indicadora no se prende cuando se aprieta el botón de ignición, existe un circuito abierto o el interruptor magnético está quemado. Un circuito abierto puede localizarse fácilmente con un multímetro. Flexiónense los cables de ignición durante la prueba de continuidad, ya que pueden estar rotos por dentro y producir un contacto intermitente. Si la luz indicadora prende durante la ignición pero el fusible no se quema, revítese el sistema en busca de una posible fuga de tensión que es más usual en el electrodo aislado de la cabeza de la bomba. Reemplácese el sello del electrodo si se detecta un mal aislamiento.

Todas las pruebas requieren que el operador se mantenga apartado de la tapa del calorímetro durante por lo menos 20 segundos después de la ignición.

HOJA DE DATOS Y CALCULOS



UNIVERSIDAD ANAHUAC
VINCE IN BOND MALUM

Hoja de Datos y Cálculos

DATOS

Combustible probado	<i>ácido benzoico</i>	
Peso de la cápsula sola	12.57	gramos
Peso de la cápsula más combustible	13.59	gramos
Peso de la muestra de combustible (m)	1.02	gramos
Porcentaje de azufre en el combustible	-	%
Porcentaje de hidrógeno en el combustible	-	%
Peso del recipiente calorimétrico	765.8	gramos
Peso del recipiente calorimétrico más agua ...	2765.8	gramos
Equivalente de energía del calorímetro (.W.)..		cal/ °C

LECTURAS DE TIEMPO Y TEMPERATURA

TIEMPO MINUTOS	LECTURAS DEL TERMOMETRO °C
0	20.439
1	20.440
2	20.441
3	20.442
4	20.443
5	20.444
5.45	21.180
6	21.640
6.15	22.220
6.30	22.424
6.45	22.600
7	22.680
8	22.900
9	23.010
10	23.060
11	23.070
12	23.082
13	23.083
14	23.081
15	23.080
16	23.079
17	23.078
18	23.077

CORRECCION DEL INCREMENTO DE TEMPERATURA

DEFINICIONES

$$t = tc - ta - r1 (b - a) - r2 (c - b)$$

ta = temperatura al tiempo de la ignición + corrección de la curva de calibración del termómetro

tc = temperatura al tiempo c + corrección de la curva de calibración del termómetro

$$tb = ta + 0.60 (tc - ta)$$

a = tiempo de la ignición

b = tiempo cuando la temperatura adquiere el valor de tb

c = tiempo al principio del postperiodo en donde la razón del cambio de temperatura se hace constante

r1 = incremento de temperatura durante el preperiodo
5 minutos

r2 = incremento de temperatura durante el postperiodo
5 minutos

CALCULOS

$$ta = \underline{20.444} + \underline{.006} = \underline{20.45} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$tc = \underline{23.082} + \underline{.001} = \underline{23.083} \text{ } ^\circ\text{C}$$

Conversión de minutos y segundos a minutos y fracciones decimales

MINUTOS Y SEGUNDOS			MINUTOS Y $\frac{\text{SEGUNDOS}}{60}$
a =	<u>5' 0"</u>	⇒	<u>5.00</u>
b =	<u>6' 6"</u>	⇒	<u>6.10</u>
c =	<u>13' 0"</u>	⇒	<u>13.00</u>

$$r1 = \frac{.001}{5 \text{ min.}} = .0002 \text{ } ^\circ\text{C/min.}$$

$$r2 = \frac{.001}{5 \text{ min.}} = .0002 \text{ } ^\circ\text{C/min.}$$

NOTA: Si la temperatura desciende en lugar de aumentar después del tiempo c, r2 es negativa y la cantidad $-r2(c-b)$ se hace positiva por lo que debe ser sumada cuando se introduzca en el cálculo del incremento corregido de temperatura.

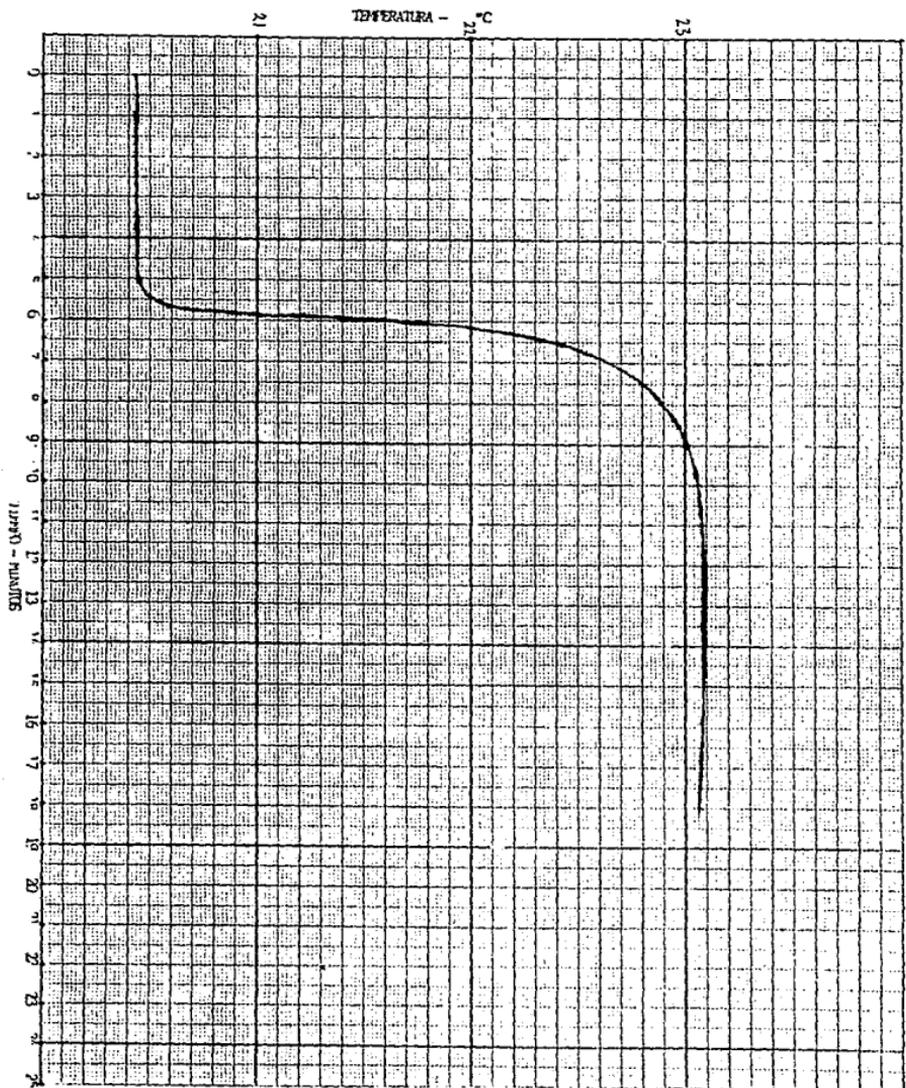
$$tb = ta + 0.60(tc - ta) = \underline{20.45} + 0.60(\underline{23.083} - 20.45)$$

$$tb = \underline{22.0298} \text{ } ^\circ\text{C}$$

DIAGRAMA TIEMPO - TEMPERATURA

(la curva se debe trazar en el papel milimétrico)

NOTA: El tiempo en el que la temperatura alcanza el 60% del incremento total se puede estimar con ayuda del diagrama Tiempo - Temperatura o bien por medio de interpolación.



INCREMENTO CORREGIDO DE TEMPERATURA

$$t = \underline{2.634} \text{ } ^\circ\text{C}$$

DEFINICIONES TÉCNICAS

DEFINICIONES

e1 = corrección en calorías por el calor de formación del ácido nítrico (HNO_3)

= mililitros de solución alcalina de Na_2CO_3 utilizada en la titulación

e2 = corrección en calorías por el calor de formación del ácido sulfúrico (H_2SO_4)

= (13.7) (porcentaje de azufre en la muestra) (peso de la muestra)

e3 = corrección en calorías por el calor de combustión del fusible

= (2.3) (centímetros de fusible quemado)

CALCULOS

$$e1 = (\underline{9} \text{ ml}) (1 \text{ cal / ml}) = \underline{9} \text{ calorías}$$

$$e2 = (13.7 \text{ cal / \% gramo}) (\underline{\quad\quad\quad} \%) (\underline{\quad\quad\quad} \text{ gramos}) = \underline{\quad\quad\quad} \text{ calorías}$$

NOTA: cm de fusible quemado = cm de fusible no quemado - 10 cm = 6.4 cm

$$e3 = (2.3 \text{ cal / cm}) (\underline{6.4} \text{ cm}) = \underline{14.72} \text{ calorías}$$

PODER CALORIFICO TOTAL

COMBUSTIBLES SOLIDOS Y LIQUIDOS NO VOLATILES

$$H_g = \frac{tW - e_1 - e_2 - e_3}{m} = \underline{\hspace{4cm}}$$

COMBUSTIBLES SOLIDOS CON AUXILIAR DE LA COMBUSTION Y LIQUIDOS VOLATILES

$$H_g = \frac{tW - e_1 - e_2 - e_3}{m} - \text{poder calorífico del combustible auxiliar o de la cápsula de gelatina}$$

$$H_g = \underline{\hspace{4cm}} \text{ calorías / gramo}$$

PODER CALORIFICO NETO

$$H_n = 1.8 H_g - 91.23 H$$

H = porcentaje de hidrógeno en la muestra de combustible

$$H_n = \underline{\hspace{4cm}} \text{ calorías / gramo}$$

CALIBRACION

H_a = poder calorífico del ácido benzoico = 6318 calorías / gramo

m = peso del ácido benzoico en gramos

$$W = \frac{H_a m + e_1 + e_3}{t} = \frac{(6318)(1.02) + 9 + 14.72}{2.634}$$

$$W = \underline{2455.61} \text{ calorías / } ^\circ\text{C}$$



Hoja de Datos y Cálculos

DATOS

Combustible probado	<i>Gasolina Líquida Atmosférica</i>
Peso de la cápsula sola	<u>12.59</u> gramos
Peso de la cápsula más combustible	<u>13.59</u> gramos
Peso de la muestra de combustible (m)	<u>1.00</u> gramos
Porcentaje de azufre en el combustible	<u>1.2</u> %
Porcentaje de hidrógeno en el combustible	<u>—</u> %
Peso del recipiente calorimétrico	<u>765.8</u> gramos
Peso del recipiente calorimétrico más agua ...	<u>2765.8</u> gramos
Equivalente de energía del calorímetro (W)..	<u>2455.61</u> cal/°C

LECTURAS DE TIEMPO Y TEMPERATURA

TIEMPO MINUTOS	LECTURAS DEL TERMOMETRO °C
0	20.439
1	20.440
2	20.441
3	20.443
4	20.443
5	20.444
5.45	22.100
6	23.160
6.15	23.160
6.30	23.520
6.45	23.888
7	24.120
8	24.520
9	24.680
10	24.740
11	24.760
12	24.761
13	24.760
14	24.759
15	24.758
16	24.750
17	24.740
18	24.730

CORRECCION DEL INCREMENTO DE TEMPERATURA

DEFINICIONES

$$t = t_c - t_a - r_1 (b - a) - r_2 (c - b)$$

t_a = temperatura al tiempo de la ignición + corrección de la curva de calibración del termómetro

t_c = temperatura al tiempo c + corrección de la curva de calibración del termómetro

$$t_b = t_a + 0.60 (t_c - t_a)$$

a = tiempo de la ignición

b = tiempo cuando la temperatura adquiere el valor de t_b

c = tiempo al principio del postperíodo en donde la razón del cambio de temperatura se hace constante

r_1 = incremento de temperatura durante el preperíodo
5 minutos

r_2 = incremento de temperatura durante el postperíodo
5 minutos

CALCULOS

$$t_a = \underline{20.444} + \underline{.006} = \underline{20.45} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t_c = \underline{24.760} + \underline{.001} = \underline{24.761} \text{ } ^\circ\text{C}$$

Conversión de minutos y segundos a minutos y fracciones decimales

	MINUTOS Y SEGUNDOS		MINUTOS Y $\frac{\text{SEGUNDOS}}{60}$
a	$\underline{5' \quad 0''}$	\rightarrow	$\underline{5.00}$
b	$\underline{6' \quad 12''}$	\rightarrow	$\underline{6.20}$
c	$\underline{11' \quad 0''}$	\rightarrow	$\underline{11.00}$

$$r1 = \frac{.001}{5 \text{ min.}} = .0002 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min.}$$

$$r2 = \frac{.001}{5 \text{ min.}} = .0002 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{min.}$$

NOTA: Si la temperatura decae en lugar de aumentar después del tiempo c , $r2$ es negativo y la cantidad $-r2 (c - b)$ se hace positiva por lo que debe ser sumada cuando se introduzca en el cálculo del incremento corregido de temperatura.

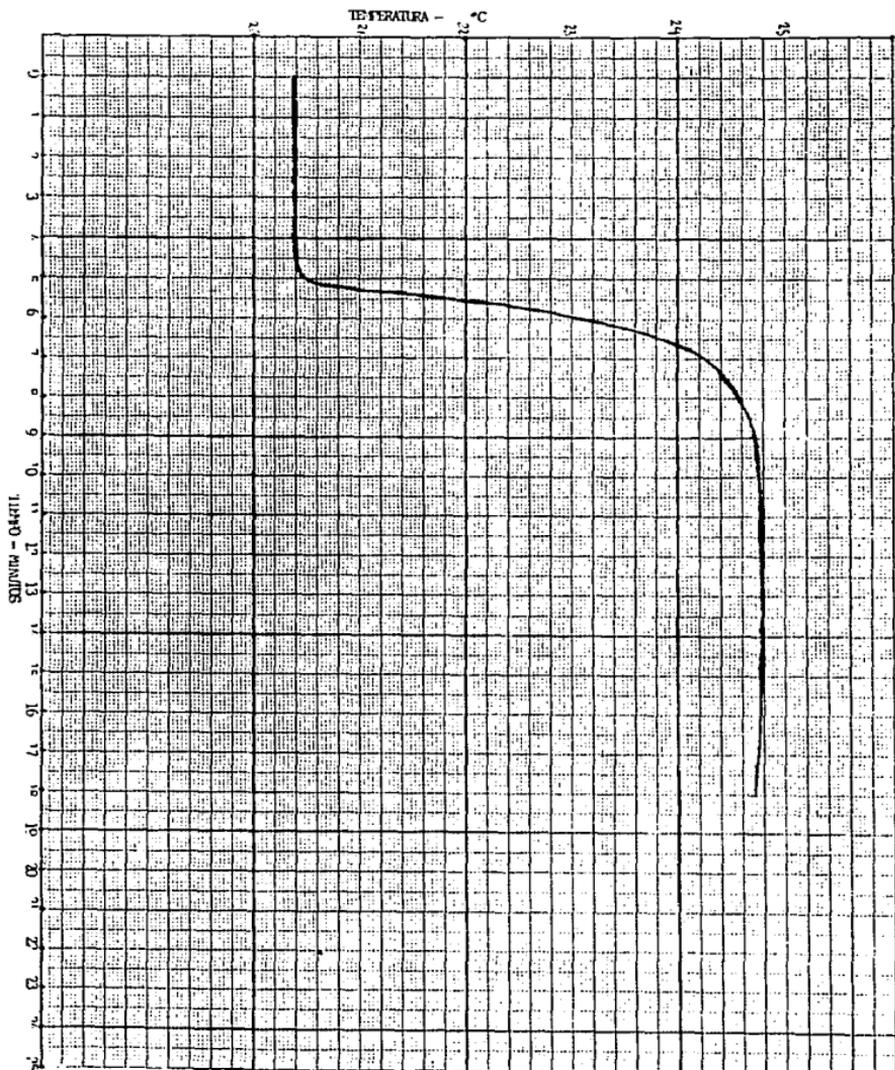
$$t_b = t_a + 0.60 (t_c - t_a) = 20.45 + 0.60 (24.761 - 20.45)$$

$$t_b = 23.0366 \text{ } ^\circ\text{C}$$

DIAGRAMA TIEMPO - TEMPERATURA

(la curva se debe trazar en el papel milimétrico)

NOTA: El tiempo en el que la temperatura alcanza el 60% del incremento total se puede estimar con ayuda del diagrama Tiempo - Temperatura o bien por medio de interpolación.



INCREMENTO CORREGIDO DE TEMPERATURA

$$t = \underline{4.312} \text{ } ^\circ\text{C}$$

CORRECCIONES TERMOQUÍMICAS

DEFINICIONES

e1 = corrección en calorías por el calor de formación del ácido nítrico (HNO_3)

= mililitros de solución alcalina de NaOH utilizada en la titulación

e2 = corrección en calorías por el calor de formación del ácido sulfúrico (H_2SO_4)

= (13.7) (porcentaje de azufre en la muestra) (peso de la muestra)

e3 = corrección en calorías por el calor de combustión del fusible

= (2.3) (centímetros de fusible quemado)

CALCULOS

$$e1 = (\underline{21} \text{ ml}) (1 \text{ cal / ml}) = \underline{21} \text{ calorías}$$

$$e2 = (13.7 \text{ cal / \% gramo}) (\underline{1.2} \%) (\underline{1.00} \text{ gramos}) = \underline{16.44} \text{ calorías}$$

$$\text{NOTA: cm de fusible quemado} = \text{cm de fusible no quemado} - 10 \text{ cm} = \underline{7.2} \text{ cm}$$

$$e3 = (2.3 \text{ cal / cm}) (\underline{7.2} \text{ cm}) = \underline{16.56} \text{ calorías}$$

PODER CALORIFICO TOTAL

COMBUSTIBLES SOLIDOS Y LIQUIDOS NO VOLATILES

$$H_g = \frac{tW - e1 - e2 - e3}{m} = \frac{(4.312)(2455.61) - 21 - 16.44 - 16.56}{1.00}$$

COMBUSTIBLES SOLIDOS CON AUXILIAR DE LA COMBUSTION Y LIQUIDOS VOLATILES

$$H_g = \frac{tW - e1 - e2 - e3}{m} - \text{poder calorifico del combustible auxiliar o de la cápsula de gelatina}$$

$$H_g = \underline{10,534.6} \text{ calorías / gramo}$$

PODER CALORIFICO NETO

$$H_n = 1.8 H_g - 91.23 H$$

H = porcentaje de hidrógeno en la muestra de combustible

$$H_n = \underline{\hspace{2cm}} \text{ calorías / gramo}$$

CALIBRACION

H_s = poder calorifico del ácido benzoico = 6318 calorías / gramo

m = peso del ácido benzoico en gramos

$$W = \frac{H_s m + e1 + e3}{t} = \underline{\hspace{4cm}}$$

$$W = \underline{\hspace{2cm}} \text{ calorías / } ^\circ\text{C}$$

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES

Esta tesis incluyo una profunda investigación acerca de los fundamentos sobre los cuales se basa la medición del calor. La calorimetría es en sí el medio por el cual se puede determinar el calor liberado o absorbido en un proceso determinado. Sin embargo, existen múltiples formas para llevar a cabo la medición del calor, todas ellas basándose en los efectos que éste produce. El escoger el método más apropiado para medir el calor en un proceso determinado implica el conocer todos los medios posibles para llevar a cabo esta medición, así como las limitaciones que se tienen en cada uno de ellos. Es por este motivo que se describen cada uno de los métodos y modos de operación posibles que se conocen en calorimetría para poder justificar de alguna manera el porqué se prefiere un determinado tipo de calorímetro para medir el poder calorífico de los combustibles sólidos y líquidos. El calorímetro de bomba de oxígeno es el método más efectivo que se conoce en la actualidad para medir el poder calorífico de los combustibles sólidos y líquidos ya que presenta grandes ventajas al compararlo con los demás calorímetros.

El calorímetro de bomba de oxígeno pertenece al grupo de los calorímetros líquidos con recipiente de reacción cuyo método se basa en la medición de diferencias de temperatura que dependen del tiempo y cuyo modo de operación puede ser adiabático o isoperibólico. Entre las ventajas más importantes que presenta este calorímetro al compararlo con otros están:

- 1) Al pertenecer a la categoría de los calorímetros con sustancia calorimétrica líquida, el tiempo que se requiere para alcanzar el equilibrio térmico puede acelerarse marcadamente con la agitación.
- 2) Para las temperaturas normales de operación, el agua cumple muy bien el papel de sustancia calorimétrica sin necesidad de utilizar otras sustancias costosas y difíciles de obtener.
- 3) El agua al tener una muy alta capacidad calorífica, permite que la diferencia de temperatura dentro del calorímetro no sea muy grande.
- 4) La bomba de oxígeno asegura una combustión completa de cualquier combustible sólido o líquido siendo el método más efectivo que se conoce.
- 5) El tiempo que se requiere para alcanzar el equilibrio térmico es mucho menor que el de los calorímetros de compensación por una transición de fase y que el de los calorímetros con sustancia calorimétrica sólida, para las temperaturas normales de operación.
- 6) En el caso de que se tenga un modo de operación isoperibólico, el intercambio de calor con los alrededores puede establecerse con precisión mientras que si se tiene un modo de operación adiabático este intercambio se puede eliminar por completo por medio de dispositivos automáticos.
- 7) Debido a su sencillez y a su facilidad de operación no es muy costoso, sobre todo en su versión isoperibólica.

Es principalmente por estos motivos que el calorímetro de bomba de oxígeno es el más adecuado para determinar el poder

calorífico de los combustibles sólidos y líquidos. La versión que se desarrolla en esta tesis es la isoperibólica con chaqueta isotérmica de fibra de vidrio.

El principio de operación del calorímetro isoperibólico de bomba de oxígeno consiste en la medición del cambio de temperatura que se produce dentro del calorímetro, de capacidad calorífica conocida, debido al calor liberado por el combustible al quemarse. El poder calorífico del combustible se obtiene al multiplicar la capacidad calorífica del calorímetro por el incremento de temperatura producido y dividir todo entre la masa de combustible empleada en la prueba. Sin embargo, hay que corregir la lectura del incremento de temperatura medido en el termómetro debido al intercambio de calor que se tiene con los alrededores y descontar además el calor cedido por la parte del fusible que se quema durante la combustión, así como el calor de formación de los ácidos nítrico y sulfúrico que no pertenecen al poder calorífico total del combustible.

El análisis y evaluación del intercambio de calor en el calorímetro y su curva de comportamiento tiempo-temperatura establece el método por el cual se determina el intercambio de calor hacia los alrededores y se obtiene el incremento neto de temperatura corregido. Del mismo modo, este análisis justifica la utilización de un coeficiente global de transferencia de calor en la ley de enfriamiento de Newton y demuestra la validez de considerar una distribución lineal del incremento de temperatura sin introducir errores de consideración. También se establecen las características necesarias que debe de cumplir el

calorímetro para que estas consideraciones sean válidas y el calorímetro funcione correctamente.

El análisis de la presión y temperatura máxima alcanzada dentro de la bomba de oxígeno sirve para poder establecer los criterios de diseño y construcción de la misma. Es importante hacer notar como se simplifica el análisis al considerar el calor que absorbe cada componente en el interior del calorímetro sin restarle validez y veracidad a los resultados obtenidos.

Existe una gran variedad de diseños de bombas de oxígeno diferenciándose en formas, tamaños y requerimientos especiales que deben cumplir en su operación. Los criterios de diseño para la bomba de oxígeno descritos en esta tesis se refieren al caso más general en donde la muestra utilizada es de aproximadamente 1 gramo y el calor máximo que se le permite liberar es de 10,000 calorías / gramo, sin que esta energía sea liberada con violencia como en el caso de las polvoras. Las características necesarias que debe cumplir la bomba estan perfectamente establecidas por las normas que reúnen años de experiencia en la fabricación y diseño de bombas de oxígeno. Las restricciones que marcan las normas con respecto a las propiedades mecánicas de los materiales utilizados en su construcción, al volumen interior de la bomba y a su peso, hacen que el diseñador enfoque sus criterios a la selección de un material adecuado para la bomba y al cálculo de los espesores y dimensiones que cumplan con los requisitos que marcan las normas. Se llegó a la conclusión de que el material mas adecuado para la fabricación del cuerpo de la bomba es el acero inoxidable con alto contenido de níquel y de cromo ya que es el

que con menor costo, reúne las características necesarias de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. Del mismo modo, se concluyó que el material más adecuado para la fabricación del anillo de la bomba era el bronce al aluminio o el bronce al silicio por sus características de resistencia mecánica y resistencia al desgaste.

Para calcular las dimensiones y espesores de la bomba se recurrió a las normas ASME Sección VIII, División 1 y 2 para la construcción y diseño de recipientes sometidos a presión, ya que reúnen toda la experiencia y conocimientos necesarios para dicho fin. Después de haber definido algunos conceptos básicos para la selección de la presión de diseño adecuada y para obtener el valor del esfuerzo máximo permitido para el material de la bomba, se llevó a cabo un análisis de esfuerzos para recipientes cilíndricos sometidos a presión tanto en las paredes como en las tapas y cabezas de los mismos. Este análisis se llevó a cabo con el fin de poder comparar posteriormente la similitud y diferencia que existe entre las fórmulas que se obtienen a partir del análisis de esfuerzos y las que marca la ASME, que son las que actualmente se utilizan en el diseño y construcción de dichos recipientes. Básicamente las fórmulas son las mismas y la diferencia está en que las fórmulas de la ASME agregan constantes a las fórmulas obtenidas empíricamente modificando los valores obtenidos con las fórmulas tradicionales. Estas constantes obtenidas empíricamente reúnen toda una gama de factores que solo se pueden encontrar en base a la experiencia que se tiene en el diseño y construcción de

recipientes sometidos a presión y que son muy difíciles de establecer teóricamente.

Como un ejemplo se puede comparar la fórmula del esfuerzo transversal en las paredes de los recipientes cilíndricos sometidos a presión interna que se obtiene a partir del análisis de esfuerzos para recipientes de pared delgada, con la fórmula que establece la ASME con el mismo fin. La fórmula del esfuerzo transversal o circunferencial que se obtiene del análisis de esfuerzos (ecuación 40) es:

$$S = PR / h \quad \text{o} \quad h = PR / S$$

en donde

P = presión de diseño (psi)

S = esfuerzo máximo permitido en el material (psi)

R = radio interior del recipiente (pulg)

h = espesor de la pared del recipiente (pulg)

Dicha fórmula fue modificada por la ASME al agregar una constante obtenida empíricamente y que es igual a 0.6 . A la nueva ecuación se le conoce como ecuación de la membrana modificada, con lo que se tiene que:

$$\begin{aligned} S / P &= (1 / K - 1) + 0.6 \\ &= [1 / (R_o / R) - 1] + 0.6 \\ &= (R / R_o - R) + 0.6 \\ &= (R / h) + 0.6 \end{aligned}$$

con lo que

$$h = PR / S - 0.6 P$$

en donde

$$K = R_o / R$$

R = radio interior del recipiente (pulg)

R_o = radio exterior del recipiente (pulg)

h = R_o - R = espesor de la pared del recipiente.

Esta ecuación se puede aplicar siempre y cuando el espesor de la pared no exceda la mitad del radio interior o P no exceda 0.385 S, y el recipiente no tenga partes soldadas o pegadas.

Otro ejemplo son las fórmulas que plantea la ASME para calcular el espesor mínimo requerido para la tapa y cabeza inferior (circular plana) de la bomba de oxígeno. El análisis de esfuerzos para placas planas circulares cargadas uniformemente como es el caso de la tapa y cabeza inferior de la bomba, establece que el esfuerzo máximo en la placa cuando ésta se encuentra simplemente soportada (tapa) es igual a

$$S = 3 (3 + \nu) P R^2 / 8 H^2$$

con lo que

$$H = R \sqrt{3 (3 + \nu) P / 8 S}$$

y el esfuerzo máximo en la placa cuando ésta se encuentra empotrada por los dos lados (cabeza inferior) es igual a

$$S = 3 P R^2 / 4 H^3$$

con lo que

$$H = R \sqrt[3]{3 P / 4 S}$$

en donde

S = esfuerzo máximo permitido en el material (psi)

P = presión de diseño (psi)

R = radio de la placa circular que es igual al radio interior de la bomba (pulg)

H = espesor de la placa (pulg)

μ = módulo de Poisson

La fórmula empleada por la ASME sustituye los coeficientes de la presión y del esfuerzo de las ecuaciones anteriores por un factor C obtenido empíricamente que depende del tipo de construcción de la tapa o cabeza y de las dimensiones de las paredes del recipiente sometido a presión. De esta forma se tiene que

$$H = D \sqrt[3]{C P / S}$$

en donde

H = espesor mínimo requerido de la tapa o cabeza plana de la bomba (pulg)

D = diámetro interior del cuerpo de la bomba (pulg)

P = presión de diseño (psi)

S = esfuerzo máximo permitido en el material (psi)

El espesor del anillo de la bomba se calcula considerándolo como una viga en voladizo empotrada por un lado y la rosca de la bomba se calcula en base a los criterios tradicionales de diseño para roscas de alta resistencia.

Las válvulas y electrodos se escogen de acuerdo al tipo de condiciones que prevalecen dentro de la bomba y de acuerdo a la función específica que desempeñan.

Durante el desarrollo de la tesis se pudieron apreciar dos criterios diferentes en cuanto a la presión hidrostática con la que se debe probar la resistencia de la bomba de oxígeno y que por consiguiente afectan la presión de diseño con la que deben ser calculados los espesores y dimensiones de la misma. Las normas americanas ASTM establecen que la presión hidrostática con la que se debe llevar a cabo la prueba de resistencia de las bombas de oxígeno debe ser de 3,000 psi mientras que a diferencia de estas, las normas británicas BSI establecen que la presión hidrostática debe ser de 4,350 psi, por lo que los espesores y dimensiones que se obtienen basándose en estas últimas son mayores a los que se obtienen con las normas americanas. La experiencia ha demostrado que ambos criterios son correctos, por lo que se puede seleccionar cualquiera de ellos

dependiendo de la preferencia y conveniencia del diseñador.

Los criterios de diseño para el recipiente calorimétrico y la chaqueta isotérmica se desarrollan de acuerdo a la función específica que desempeñan y la cantidad de calor que se puede llegar a liberar dentro del calorímetro. Las dimensiones y la geometría de ambos se selecciona de acuerdo a la capacidad que deben tener para que el calorímetro funcione adecuadamente y se cumplan las condiciones con las cuales se calcula la transferencia de calor hacia los alrededores.

Finalmente se desarrolló un manual de operación para el calorímetro con todas las consideraciones que se deben tomar en cuenta en el manejo del equipo así como con el método para obtener el poder calorífico de los combustibles sólidos y líquidos, incluyendo precauciones y mantenimiento. También se incluye una prueba de calibración para ilustrar el funcionamiento del calorímetro y el método para obtener el equivalente de energía, así como el método para obtener el poder calorífico de los combustibles.

Los calorímetros desempeñan un papel importante en el estudio de los combustibles y por consiguiente en el análisis de las eficiencias de diversos motores y sistemas para generación de potencia y calor. La determinación del poder calorífico de los combustibles comprende uno de los cursos elementales de laboratorio dentro de las carreras de Ingeniería Mecánica e Ingeniería Química ya que fortalece las bases en el estudio de la termodinámica y de la transferencia de calor en los alumnos que cursan dichas carreras.

ANEXOS

DEFINICION DE CONCEPTOS BASICOS

ADIABATICO

Método de operación idealizado sin intercambio de calor entre el sistema de medición y los alrededores.

ALREDEDORES

Parte del calorímetro que es funcionalmente distinta del sistema de medición y que tiene una temperatura, dependiente del tiempo, bien definida.

ANEROIDE

No líquido; se refiere a un calorímetro de mezcla con sustancia calorimétrica sólida.

CALIBRACION

Determinación experimental de la relación entre la señal medida en el aparato y el correspondiente calor o flujo de calor por medio de un calentador eléctrico o una sustancia patrón de referencia.

CALOR ESPECIFICO

Razón de la cantidad de calor necesaria para elevar en 1 grado absoluto la temperatura de la unidad de masa de una sustancia a la que se precise, para elevar 1 grado la de la unidad de masa del agua a cierta temperatura especificada. Para fines prácticos la capacidad calorífica y el calor específico tienen los mismos valores.

CALORIMETRO DE BOMBA

Calorímetro que sirve para la determinación de los calores de combustión a volumen constante con oxígeno a presión.
(Condiciones normalizadas por DIN, ASTM, ISO, BS, etc.)

CALORIMETRO DE CAIDA

Tipo especial de calorímetro aneroides para la medición de una diferencia de temperatura dependiente del tiempo al dejar caer dentro del mismo una muestra a una temperatura conocida.

CALORIMETRO DE COMBUSTION

Calorímetro para la determinación de calores de combustión.

CALORIMETRO DE DEFORMACION

Calorímetro para la determinación del calor liberado durante la deformación de cuerpos sólidos.

CALORIMETRO DOBLE

Calorímetro que consiste en dos sistemas de medición iguales e independientes con un arreglo diferencial, con el fin de reducir la influencia de las fugas de calor.

CALORIMETRO DE FLUJO CONTINUO

Calorímetro para la medición de calores específicos o calores de reacción de líquidos o gases en un flujo en estado estable a lo largo del instrumento.

CALORIMETRO DE FLUJO DE CALOR

Calorímetro que sirve para la determinación de un flujo de calor al medir una diferencia local de temperatura a través de un medio conductor en un cuerpo sólido.

CALORIMETRO DE GAS

Calorímetro de flujo continuo especial para la determinación del poder calorífico de gases.

CALORIMETRO DE HIELO

Tipo especial de calorímetro de transición de fase en donde la transición de agua-hielo de la sustancia calorimétrica se usa para proporcionar el calor de compensación.

CALORIMETRO DE MEZCLA

Calorímetro que se basa en la medición de una diferencia de temperatura dependiente del tiempo.

CALORIMETRO DE MEZCLA CLASICO

Calorímetro con sustancia calorimétrica líquida no reaccionante.

CALORIMETRO DE REACCION

Calorímetro para determinar la cantidad de calor involucrada en reacciones químicas. La sustancia calorimétrica sirve en este caso como un reactivo.

CALORIMETRO SENCILLO

Calorímetro con un solo sistema de medición.

CALORIMETRO DE TRANSICION DE FASE

Calorímetro que se basa en la compensación del calor liberado por la muestra por medio de una transición de fase.

CALORIMETRO DE VAPOR

Tipo especial de calorímetro de transición de fase que utiliza la transición de vapor-líquido de la sustancia calorimétrica para compensar el calor liberado.

CALOR LATENTE

Calor que es necesario entregar a la unidad de masa de una sustancia para que experimente un cambio de estado.

CALOR LATENTE DE FUSION

Calor que es necesario suministrar a la unidad de masa de una sustancia, a la temperatura de fusión, para que cambie de fase sólida a líquida. El calor de fusión del hielo es aproximadamente 80 calorías por gramo a 0°C.

CALOR LATENTE DE SUBLIMACION

Cantidad de calor necesaria para hacer pasar de fase sólida a gaseosa a la unidad de masa de una sustancia pura.

CALOR LATENTE DE VAPORIZACION

Cantidad de calor que es necesario suministrar a la unidad de masa de una sustancia en ebullición, para que cambie de fase líquida a gaseosa. El calor de vaporización del agua es de aproximadamente 537 calorías por gramo a 100 °C.

CAPACIDAD CALORIFICA

Cantidad de calor necesaria para elevar en 1 grado absoluto la temperatura de la unidad de masa de una sustancia.

DPSC (CALORIMETRO DIFERENCIAL DE RASTREO DE PODER)

Calorímetro de rastreo doble con compensación eléctrica como principio de operación.

DSC (CALORIMETRO DIFERENCIAL DE RASTREO)

Calorímetro doble basado en el método de operación de rastreo.

DTSC (CALORIMETRO DIFERENCIAL DE RASTREO DE TEMPERATURA)

Calorímetro de flujo de calor doble operado por rastreo.

ERROR

Cantidad positiva o negativa por la que un valor medio se desvía del valor real.

EXACTITUD

Es el grado de concordancia entre el valor medio de las mediciones y el valor real del calor o flujo de calor.

FUGA DE CALOR

Flujo de calor que ocurre en todos los calorímetros sin ser detectado por el sistema de medición.

ISOPERIBOLICO

Método de operación en donde los alrededores permanecen a temperatura constante.

ISOTERMICO

Método de operación idealizado en donde el sistema de medición y los alrededores tienen la misma temperatura constante.

MUESTRA

Sustancia cuyos datos calorimétricos se miden con la ayuda de un calorímetro.

PAIRON

Instrumento, cuerpo o sustancia de referencia que sirve para la representación, mantenimiento o reproducción de una unidad física.

PRECISION

Es el grado de concordancia entre los resultados de una medición o la habilidad para reproducir lecturas con exactitud.

RASTREO

Modo de operación en donde el cambio de temperatura es proporcional al tiempo.

RASTREO ADIABATICO

Las temperaturas del sistema de medición y los alrededores son iguales y son cambiadas idénticamente proporcionalmente con el tiempo.

RASTREO DE LOS ALREDEDORES

La temperatura de los alrededores es cambiada proporcionalmente con el tiempo.

RASTREO ISOPERIDOLICO

Solo la temperatura del sistema de medición es cambiada proporcionalmente con el tiempo, mientras que la temperatura de los alrededores se conserva constante.

SENSIBILIDAD

Relación entre el cambio en la señal del sistema de medición y el cambio de calor o de flujo de calor que lo proporciona.

SISTEMA DE MEDICION

Parte del calorímetro que es funcionalmente distinta a los alrededores y que está en contacto directo con la muestra.

SUSTANCIA CALORIMETRICA

Sustancia con la que la muestra intercambia calor dentro del calorímetro.

SUSTANCIA PATRON DE REFERENCIA

Sustancia empleada para la calibración y cuyas propiedades se conocen, existiendo procedimientos normalizados para sus aplicaciones. Se emplea ácido benzoico con un poder calorífico de 26,434 Joule / gramo como sustancia patrón de referencia en bombas de oxígeno.

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

INDICE DE TABLAS	PAGINA
TABLA 2.1 .- Calor específico del agua en Joules / °C gramo	9
TABLA 2.2 .- Factores de conversión para unidades de energía	10
TABLA 2.3 .- Valores característicos de transiciones de fase líquido-gas a 1 bar de presión	20
TABLA 4.1 .- Aceros austeníticos recomendados para la construcción de bombas de oxígeno	147
TABLA 4.2 .- Materiales recomendados para el anillo de la bomba de oxígeno	151
TABLA 4.3 .- Factores de seguridad recomendados en la construcción de recipientes a presión	153
TABLA 4.4 .- Propiedades de diversos cauchos (elastómetros)	213
TABLA 4.5 .- Resistencia química de diversos sellos	214
TABLA 4.6 .- Dimensiones y espesores recomendados para bombas de oxígeno según la British Standards Institution	221
TABLA 6.1 .- Rangos de termómetros de mercurio utilizados en calorimetría y sus especificaciones	247

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1	.- Aparato de Joule para la determinación del equivalente mecánico del calor	9
FIGURA 2.2	.- Calorímetro de Lavoisier y Laplace (1780)	13
FIGURA 2.3	.- Calorímetro de hielo de Bunsen (1870)	16
FIGURA 2.4	.- Calorímetro de vapor de Bunsen (1887)	21
FIGURA 2.5	.- Calorímetro para la determinación de calores de evaporación (Jamin, 1870)	23
FIGURA 2.6	.- Calorímetro de Bronsted (1906)	25
FIGURA 2.7	.- Calorímetro de Regnault con compensación del efecto térmico por calor químico de reacción (1870)	20
FIGURA 2.8	.- Calorímetro de Mathias para la medición de calores de evaporación de gases (1870)	29
FIGURA 2.9	.- Calorímetro Aneroida (calorímetro de caída)	33
FIGURA 2.10	.- Calorímetro líquido clásico	34
FIGURA 2.11	.- Calorímetro de mezclas clásico (Meyers, 1895)	37
FIGURA 2.12	.- Calorímetro de combustión con recipiente de reacción abierto	43
FIGURA 2.13	.- Calorímetro de mezclas con sustancia calorimétrica líquida reaccionante	44
FIGURA 2.14	.- Calorímetro de Eucken y Meyer (1928)	46
FIGURA 2.15	.- Calorímetro de Joule para medir calores específicos de líquidos	51
FIGURA 2.16	.- Calorímetro de Eucken y Nornst para la determinación de calores específicos (1909)	53
FIGURA 2.17	.- Calorímetro para la medición de diferencias de temperatura locales (calorímetro de flujo de calor)	54
FIGURA 2.18	.- Calorímetro para la medición de diferencias de temperatura locales (calorímetro de flujo continuo)	58
FIGURA 2.19	.- Calorímetro de flujo continuo con fuente de calor afuera del tubo donde se encuentra el flujo	60

FIGURA 2.20	- Calorímetro de flujo continuo para la combustión de gases	61
FIGURA 2.21	- Representación esquemática de un calorímetro	67
FIGURA 2.22	- Operación de rastreo de los alrededores	69
FIGURA 2.23	- Operación de rastreo adiabática	70
FIGURA 2.24	- Operación de rastreo isoperibólica	71
FIGURA 2.25	- Principio de operación de un calorímetro doble	71
FIGURA 3.1	- Calorímetro de flama de Thomsen	76
FIGURA 3.2	- Primera bomba de Berthelot	77
FIGURA 3.3	- Segunda bomba de Berthelot	78
FIGURA 3.4	- Bomba de combustión de Atwater	80
FIGURA 3.5	- Diversos tipos de calorímetros de bomba de oxígeno	84
FIGURA 3.6	- Representación esquemática de un calorímetro isoperibólico de bomba de oxígeno con chaqueta isotérmica	88
FIGURA 3.7	- Representación esquemática de un calorímetro adiabático de bomba de oxígeno	89
FIGURA 3.8	- Diagrama de los regímenes de flujo de una capa vertical de convección	106
FIGURA 3.9	- Curva Tiempo-Temperatura del calorímetro isoperibólico con chaqueta isotérmica	113
FIGURA 3.10	- Curva Tiempo-Temperatura según Dickinson	120
FIGURA 4.1	- Diversos tipos de bombas de oxígeno	132
FIGURA 4.2	- Bombas con recubrimientos y forros anticorrosivos	134
FIGURA 4.3	- Bombas con arreglos especiales	134
FIGURA 4.4	- Bombas utilizadas con muestras explosivas	135
FIGURA 4.5	- Bombas para quemar muestras especiales	136
FIGURA 4.6	- Esfuerzos normales en un recipiente cilíndrico sometido a presión interna	155

FIGURA 4.7 .-	Distribución de la presión dentro de un recipiente cilíndrico sometido a presión interna	156
FIGURA 4.8 .-	Distribución del esfuerzo en la dirección longitudinal de un recipiente cilíndrico sometido a presión interna	157
FIGURA 4.9 .-	Distribución de los esfuerzos de un recipiente cilíndrico de pared gruesa sometido a presión	159
FIGURA 4.10 .-	Distribución de esfuerzos sobre un elemento semicircular de un recipiente cilíndrico de pared gruesa sometido a presión	160
FIGURA 4.11 .-	Comportamiento general de una placa plana	165
FIGURA 4.12 .-	Flexión de una viga	167
FIGURA 4.13 .-	Flexión de una placa en un plano	169
FIGURA 4.14 .-	Flexión de una placa en dos planos perpendiculares	172
FIGURA 4.15 .-	Flexionado simétrico de una placa circular	176
FIGURA 4.16 .-	Elemento de una placa circular bajo flexión	177
FIGURA 4.17 .-	Placa circular (a) bordes empotrados, (b) bordes simplemente soportados	184
FIGURA 4.18 .-	Comparación de los esfuerzos de flexión en placas circulares uniformemente cargadas con sus bordes empotrados y simplemente soportados	188
FIGURA 4.19 .-	Diagramas de diferentes tipos de tapas y cabezas de recipientes sometidos a presión	194
FIGURA 4.20 .-	Corte longitudinal de la bomba de oxígeno	196
FIGURA 4.21 .-	Corte longitudinal del anillo de la bomba de oxígeno	199
FIGURA 4.22 .-	Distribución de carga y dimensiones del anillo de la bomba	200
FIGURA 4.23 .-	Perfil básico de una rosca ISO métrica	204
FIGURA 4.24 .-	Forma básica de una rosca Unificada	205
FIGURA 4.25 .-	Forma básica de una rosca trapezoidal	206

FIGURA 4.26	- Dos diferentes diseños de bombas de oxígeno con una y dos válvulas respectivamente	210
FIGURA 4.27	- Diferentes diseños de válvulas que solucionan el problema del soplado de la muestra y de la flama que se produce durante la combustión	212
FIGURA 4.28	- Partes de las válvulas de la bomba de oxígeno	215
FIGURA 4.29	- Partes que componen los electrodos de la bomba de oxígeno	218
FIGURA 4.30	- Dimensiones y espesores recomendados para bombas de oxígeno según la British Standards Institution	222
FIGURA 5.1	- Recipiente calorimétrico ovalado con agitador de hélice	234
FIGURA 5.2	- Corte longitudinal de una chaqueta isotérmica de fibra de vidrio	241
FIGURA 6.1	- Partes del equipo para llenar la bomba con oxígeno	249
FIGURA 6.2	- Esquema del circuito de ignición del calorímetro	250
FIGURA 7.1	- Forma correcta de colocar el fusible en los electrodos	259
FIGURA 7.2	- Partes del sistema para llenar la bomba con oxígeno	261

BIBLIOGRAFIA

LIBROS

- 1) Avalone, Eugene A.
Baumeister, Theodore
Baumeister III, Theodore
Mark's Manual del Ingeniero Mecánico
MacGraw Hill, octava edición
México, 1982
- 2) Beer, Ferdinand P.
Johnston Jr, E. Russell
Mecánica de Materiales
MacGraw Hill, primera edición
México, 1985
- 3) Bernstein, I.M.
Peckner, Donald
Handbook of Stainless Steels
MacGraw Hill, first edition
New York, 1977
- 4) Brady, George S.
Clauser, Henry D.
Materials Handbook
MacGraw Hill, eleventh edition
New York, 1977
- 5) Considine, Douglas M. ; P.E.
Energy Technology Handbook
MacGraw Hill, first edition
New York, 1977
- 6) De Laplace, P.S.
Lavoisier, A.L.
Histoire de L' Academie Royale des Sciences
Annee, 1780
- 7) Encyclopedia Britannica
Volumen 4
Encyclopedia Britannica, Inc., 1973 edition
Chicago, 1973
- 8) Enciclopedia Universal Ilustrada Europeo Americana
Tomo 10
Espasa-Calpe S.A., edición de 1976
Madrid, 1976
- 9) Fairns, V.F.
Diseño de Elementos de Máquinas
Montaner y Simon, S.A. Editores, primera edición
Madrid, 1970

- 10) Flinn, Richard E.
Trojan, Paul K.
Materiales de Ingeniería y sus Aplicaciones
MacGraw Hill, primera edición
Bogotá Colombia, 1979
- 11) Francis, Wilfrid
Fuels and Fuel Technology
Pergamon Press, second edition
Oxford, 1980
- 12) Gill S.G.
The Stress Analysis of Pressure Vessels
Pergamon Press, first edition
New York, 1970
- 13) Hall, A.S.
Holowenko, A.R.
Laughlin, H.G.
Diseño de Máquinas
MacGraw Hill, primera edición
México, 1971
- 14) Harvey, John F. ; P.E.
Pressure Vessel Component Construction
Van Nostrand Reinhold Co., first edition
New York, 1980
- 15) Harvey, John F. ; P.E.
Theory and Design of Pressure Vessels
Van Nostrand Reinhold Co., second edition
New York, 1974
- 16) Hemminger, W.
Hohne, B.
Calorimetry, Fundamentals and Practice
Weinheim Verlag Chemie, first edition
Deerfield Beach, Florida Basel, 1981
- 17) Holman, J.P.
Heat Transfer
MacGraw Hill, fifth edition International Students
Tokyo Japan, 1981
- 18) Hoyt, Samuel L.
Metals Properties, ASME Handbook
MacGraw Hill, first edition
New York, 1954
- 19) Jones, F.D.
Uberg, Eril
Machinery's Handbook
Industrial Press Inc., eighteenth edition
New York, 1968

- 20) Lapedes, Daniel N.
Encyclopedia of Energy
MacGraw Hill, 1976 edition
New York, 1976
- 21) Mansson, Margret
Sunner, Stig
Experimental Chemical Thermodynamics, Vol 1
Combustion Calorimetry
Pergamon Press, first edition
New York, 1979
- 22) Mugyesy, Eugene F.
Pressure Vessel Handbook
Pressure Vessel Handbook Publishing Inc., sixth edition
New York, 1983
- 23) Messersmith
Warner
Olsen
Mechanical Engineering Laboratory
John Wiley & Sons, second edition
New York, 1958
- 24) Metals Handbook
Vol 1 Properties and Selection of Irons and Steels
American Society of Metals, ninth edition
New York, 1985
- 25) Nash, William O.
Resistencia de Materiales
MacGraw Hill, primera edición
México, 1970
- 26) Pitts, D.R.
Sisson, L.E.
Transferencia de Calor
MacGraw Hill, primera edición
Bogotá Colombia, 1977
- 27) Roark, Raymond Jefferson
Young, Warren C.
Formulas for Stress and Strain
MacGraw Hill, fifth edition
New York, 1975
- 28) Rossini, Frederik D.
Experimental Thermochemistry Vol 1
Interscience Publishers with John Wiley & Sons, first edition
New York, 1956
- 29) Seymour Doolittle Jesse
Mechanical Engineering Laboratory
MacGraw Hill, first edition
New York, 1957

- 30) Skinner, H.A.
Experimental Thermochemistry Vol 2
Interscience Publishers with John Wiley & Sons, first edition
New York, 1962
- 31) Sonntag, Richard E.
Van Wylen, Gordon J.
Fundamentals of Classical Thermodynamics
John Wiley & Sons, second edition SI version
New York, 1978
- 32) Spiegel, Murray R.
Manual de Fórmulas y Tablas Matemáticas
MacGraw Hill, primera edición
México, 1982
- 33) Spotts, M.F.
Design of Machine Elements
Prentice Hall, sixth edition
New York, 1985
- 34) Stanier, William ; M.E.
Plant Engineering Handbook
MacGraw Hill, second edition
New York, 1959
- 35) Timoshenko, Stephen P.
, Resistencia de Materiales Vol 1 y 2
Espasa-Calpe, primera edición en español
Madrid, 1975
- 36) The Encyclopedia Americana
Tomo 5
American Corporation, 1962 edition
New York, 1962
- 37) White, Walter P. ; F.H.D.
The Modern Calorimeter
American Chemical Society Monograph Series, first edition
New York, 1928
- 38) Zemansky, Mark Waldo
Calor y Termodinámica
MacGraw Hill/Aguilar, cuarta edición
Madrid, 1979

NORMAS

ASTM AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS

- 1) ASTM B 148 - 78
Standard Specification for Aluminium-bronze Sand Castings
- 2) ASTM B 150 - 81
Standard Specification for Aluminium-bronze Rod, Bar and Shapes
- 3) ASTM B 207 - 81
Standard Specification for Copper and Copper Alloy Die Forgings (Hot Pressed)
- 4) ASTM D 240 - 76 (Reapproved 1980)
Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter
- 5) ASTM D 2015 - 77 (Reapproved 1978)
Standard Test Method for Gross Calorific Value of Solid Fuel by Adiabatic Bomb Calorimeter
- 6) ASTM D 2382 - 76 (Reapproved 1980)
Standard Test Method for Heat of Combustion of Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (High-Precision Method)
- 7) ASTM D 3286 - 77
Standard Test Method for Gross Calorific Value of Solid Fuel by the Isothermal-Jacket Bomb Calorimeter
- 8) ASTM E 1 - 80
Standard Specification for ASTM Thermometers
- 9) ASTM E 144 - 64 (Reapproved 1981)
Standard Recommended Practice for Safe Use of Oxygen Combustion Bombs

BS BRITISH STANDARDS INSTITUTION

- 1) BS 526 : 1961
Definitions of the Calorific Value of Fuels
- 2) BS 791 : 1975
Specification for Solid-Stem Calorimeter Thermometers

- 3) BS 1016 : Part 5 : 1972
Methods for the Analysis and Testing of Coal and Coke
Part 5. Gross Calorific Value of Coal and Coke
- 4) BS 1500 : 1955
British Standard Specification for Unified Screw Threads
(with metric equivalents)
- 5) BS 1780 : 1905
British Standard Specification for Borden Tube Pressure and
Vacuum Gauges
- 6) BS 3643 : Part 1 : 1901
British Standard Specification for ISO metric Screw Threads
Part 1. Principles and Basic Data
- 7) BS 4771 : 1905
British Standard Specification for Calorimeter Bombs

ISO International Standard

- 1) ISO 1928 - 1976
Solid Mineral Fuels - Determination of Gross Calorific Value
by the Calorimeter Bomb Method, and Calculations of Net
Calorific Value

DIN DEUTSCHE NORMEN

- 1) DIN 51900 : August 1977
Testing of Solid and Liquid Fuels
Determination of the Gross Calorific value by the Bomb
Calorimeter and Calculations of the Net Calorific value
Part 1 : General Information, Basic Apparatus, Basic Methods
Part 2 : Method Using Isothermal Water Jacket
Part 3 : Method Using Adiabatic Jacket

ANSI American National Standard

- 1) ANSI B1.9 - 1973
Nutress Inch Screw Threads
7 / 45 forms with 0.6 Pitch Basic Height of Thread
Engagement

ASME American Society of Mechanical Engineers

- 1) ASME Section VIII, Division 1 and 2
Boiler and Pressure Vessels
1983 edition

Normas Mexicanas División General de Normas

- 1) DGN - AN - 33 - 1976
Determinación del Poder Calorífico en Desechos Sólidos

CATALOGOS Y MANUALES DE OPERACION

- 1) FARR Oxygen Combustion Bombs Bulletin 1100
- 2) FARR Operating Instructions for the 1104 Oxygen Combustion Bomb
- 3) FARR Operating Instructions for the 1105 and 1106 Oxygen Combustion Bombs
- 4) FARR Operating Instructions for the 1108 Oxygen Combustion Bomb
- 5) FARR Operating Instructions for the 1241 Oxygen Combustion Calorimeter
- 6) FARR Plain Oxygen Bomb Calorimeter Bulletin 1300
- 7) FARR Operating Instructions for the 1341 Oxygen Combustion Calorimeter
- 8) FARR Operating Instructions for the Mercurial Calorimeter Thermometer
- 9) O. CUSSONS LTD F. 6310, ENGLAND
Manual for the Bomb Calorimeter
Specimen Results and Notes on Operation
- 10) TECHNICAL DATA CATALOGUE
The Carpenter Steel Company, Reading, Pa.
Carpenter Stainless No. 20Cb - 3