Apéndice A

Calibración del calorímetro Perkin Elmer DSC-7B y corrección de la línea base

Calibración

La calibración del calorímetro diferencial de barrido (DSC) es determinante en la exactitud de los resultados. Como en este proyecto se analizaron las exotérmas de cristalización a diferentes velocidades o rapideces de enfriamiento, la calibración a cada una de ellas es imprescindible. El problema con que nos encontramos es que tradicionalmente se utiliza la calibración hecha en determinaciones de calentamiento para experimentos de enfriamiento.

La calibración de temperaturas a cada velocidad de calentamiento es necesaria por dos factores, el primero es la relación entre la señal que brindan los termopares en función de la temperatura a la que son expuestos y el segundo factor es el retardo térmico que sufre la muestra debido a sus propiedades térmicas como lo son la conductividad y la difusividad térmica. Si la calibración tuviese en cuenta únicamente el primer factor, la calibración para experimentos de calentamiento sería la misma que en enfriamiento, pero el segundo factor tendrá un retardo "negativo" cuando se experimenta en calentamiento, la temperatura observada será mayor que la que realmente tiene la muestra, y "positivo" en experimentos de enfriamiento.

La calibración se hace generalmente determinando las temperaturas y entalpías de fusión de dos estándares de temperatura de fusión exactamente conocidas (Indio "In" y Estaño "Sn") y ajustándolas a una ecuación de una recta (Ec. 1)

$$T_m^r = mT_m^{Obs} + B \qquad [1]$$

donde "T_m^r" es la temperatura de fusión real y "T_m^{Obs}" la observada.

Aunque en condiciones de reversibilidad, las temperaturas y entalpías de fusión y de cristalización son iguales, los experimentos de DSC distan mucho de estas condiciones, por lo que es conveniente establecer un procedimiento que nos permita calibrar correctamente el equipo para experimentos de enfriamiento.

Construcción de línea base

Por otra parte, es conocido que en una corrida calorimétrica de DSC, el flujo de calor registrado (desde o hacia la muestra), cuando no hay transiciones físicas o químicas se debe al calor específico (Cp), y a la suma del Cp y del calor o entalpía de la transición, cuando esta sucede. Así que el desplazamiento en las ordenadas "Y" desde un punto de referencia, de la traza de DSC es una curva que obedece a la función de la temperatura semejante a la del Cp (Ec. 2), es decir un polinomio de orden n.

$$Cp = a + bT + cT^2 + \ldots \qquad [2]$$

Bajo estas premisas podemos diferenciar tres casos de construcción de línea base: Caso I, cuando la entalpía de transición (ΔH), es muy grande en comparación a la variación del Cp con la temperatura y con la diferencia de Cp entre la muestra antes y después de la transición, (Ejem. Sólido y líquido), despreciando dichos efectos sobre la línea base. Caso II cuando el ΔH es grande con respecto a la variación del Cp respecto a la temperatura pero donde no es posible despreciar el cambio de Cp antes y después de la transición y el caso III donde la magnitud del ΔH es lo suficientemente pequeño como para que no puedan ser despreciados ninguno de estos efectos.

En este caso, de acuerdo a lo reportado previamente[40], la construcción de línea base se hizo de acuerdo al tercer caso, a través de aproximaciones sucesivas partiendo de una línea recta entre los puntos inicial y final de la transición y recalculando mediante una ponderación de las extrapolaciones de las líneas base antes y después de la transición

Procedimiento de calibración

Partimos de considerar que en experimentos de calentamiento las temperaturas de fusión observadas tiene los siguientes componentes:

$$T_m^{Obs} = T_m^r + \Delta T_c + \Delta T_r \qquad [3]$$

donde "ΔT_c" es la corrección de temperatura debido a la calibración del termopar y "ΔT_r" la correspondiente al retardo térmico. Suponemos ΔT_r tiende a cero cuando las velocidades de calentamiento o enfriamiento son muy bajas, Ec. 4.

$$\underset{Hr \to 0}{\Delta T_r} = 0 \qquad [4]$$

Por lo tanto a una velocidad de calentamiento muy baja (≤ 1°C/min) la Ec 4 se convierte en:

$$T_m^{Obs} = T_m^r + \Delta T_c \qquad \text{cuando Hr} \leq 1° \text{ C/min} \qquad [5]$$

Además podemos considerar que bajo estas condiciones, se está cerca de la reversibilidad y por lo tanto:

$$T_c^r = T_m^r \qquad \text{cuando Hr} \leq 1° \text{ C/min} \qquad [6]$$

por tanto en un experimento de calentamiento se puede escribir:

$$T_c^r = T_m^{Obs} + \Delta T_c \qquad \text{cuando Hr} \leq 1° \text{ C/min} \qquad [7]$$

Con esta última expresión, en experimentos por triplicado, se determinaron las temperaturas reales de cristalización del In y Sn, las cuales resultaron ser:

Indio T_c^r = 155.15 °C; Estaño T_c^r = 209.60 °C.

En seguida se procedió a hacer la calibración bajo enfriamiento a las velocidades de: 1, 10, 25, 30 y 50 °C/min haciendo las determinaciones de Tc de los estándares, los resultados se muestran en la tabla I.

Tabla I. Temperaturas de cristalización observadas y calculadas por regresión en función de la velocidad de enfriamiento

	Tc (°C)			
	Observadas		Calculadas	
Cr °C/min	In	Sn	In	Sn
1	148.84	196.14	148.95	197.12
10	147.90	197.02	147.82	196.22
25	146.02	194.63	145.92	194.71
30	145.28	195.11	145.29	194.21
50	142.71	191.55	142.77	192.19
Tc = mCr+b				
m (min)	-0.126	-0.101		
b (°C)	149.08	197.22		

Ya que se observa un comportamiento lineal entre las temperaturas de cristalización observadas y la velocidad de enfriamiento (fig. 1), se hizo una corrección a las temperaturas observadas mediante regresión lineal, los resultados se muestran en la misma tabla I.

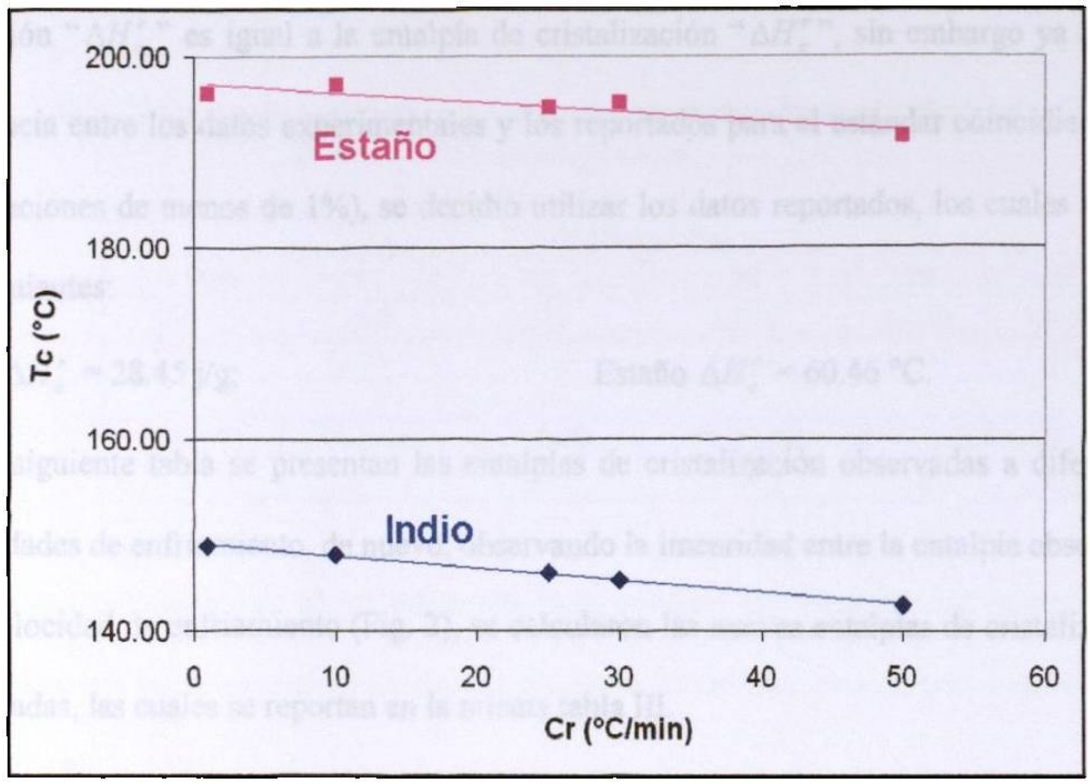

Fig. 1. Temperaturas de cristalización del indio y el estaño en función de la velocidad de enfriamiento

Así con los datos de las dos últimas columnas de la tabla 1 se procedió a calcular las rectas de calibración para cada velocidad de enfriamiento según la Ec. 8

$$T_c^r = mT_c^{Obs} + b \qquad [8]$$

Los resultados se muestran en la tabla II. Estos resultados se utilizaron para corregirlas curvas de DSC en cuanto a temperatura.

Tabla II. Datos de pendiente (m) y ordenada (b), de las rectas de calibración del DSC según las diferentes velocidades de enfriamiento

Cr (°C/min)	1	10	25	30	50
M	1.12	1.11	1.11	1.10	1.09
b (°C)	-11.55	-9.49	-6.10	-4.98	-0.56

En cuanto a entalpías, el equipo se calibró también considerando que a muy bajas velocidades de calentamiento, por estar cerca de condiciones de reversibilidad, la entalpía

de fusión "ΔH_m^r" es igual a la entalpía de cristalización "ΔH_c^r", sin embargo ya que la diferencia entre los datos experimentales y los reportados para el estándar coincidieron en (desviaciones de menos de 1%), se decidió utilizar los datos reportados, los cuales se son los siguientes:

Indio ΔH_c^r = 28.45 j/g; Estaño ΔH_c^r = 60.46 °C.

En la siguiente tabla se presentan las entalpías de cristalización observadas a diferentes velocidades de enfriamiento, de nuevo, observando la linearidad entre la entalpía observada y la velocidad de enfriamiento (Fig. 2), se calcularon las nuevas entalpías de cristalización observadas, las cuales se reportan en la misma tabla III.

Tabla III Entalpías de cristalización observadas y calculadas por regresión en función de la velocidad de enfriamiento

	ΔHc (j/g)			
	Observadas		Calculadas	
Cr °C/min	In	Sn	In	Sn
1	27.87	55.98	27.69	56.26
10	27.29	56.08	27.59	55.80
25	27.63	55.61	27.42	55.03
30	27.24	54.15	27.36	54.77
50	27.16	53.77	27.14	53.74
ΔHc = mCr+b				
M (j-min/g-°C)	-0.011	-0.051		
b (j/g)	27.70	56.31		

En seguida, aún y que en el manual del calorímetro indica que la calibración de las entalpías no cambian con la velocidad de calentamiento o enfriamiento, se puede apreciar en la tabla III que esto no es así, por lo que para cada velocidad de enfriamiento se determinaron las rectas correspondientes a la Ec. 9, (Tabla IV)

$$\Delta H_c^r \Big/ \Delta H_c^{Obs} = mT_r + b \quad [9]$$

Tabla IV Razón de entalpías real a observadas en función de la velocidad de enfriamiento y la temperatura

	K=ΔHr/ΔHobs					
	Tr (°C)	**1**	**10**	**25**	**30**	**50**
In	**155.15**	**1.028**	**1.031**	**1.038**	**1.040**	**1.048**
Sn	**209.06**	**1.075**	**1.084**	**1.099**	**1.104**	**1.125**
	m ($°C^{-1}$)	8.74E-04	9.70E-04	1.13E-03	1.19E-03	1.42E-03
	b	0.892	0.881	0.862	0.855	0.828

Estos resultados de K se utilizaron para corregir las entalpías de cristalización observadas en las determinaciones de cristalización de las muestras de poli tereftalato de etilen glicol.

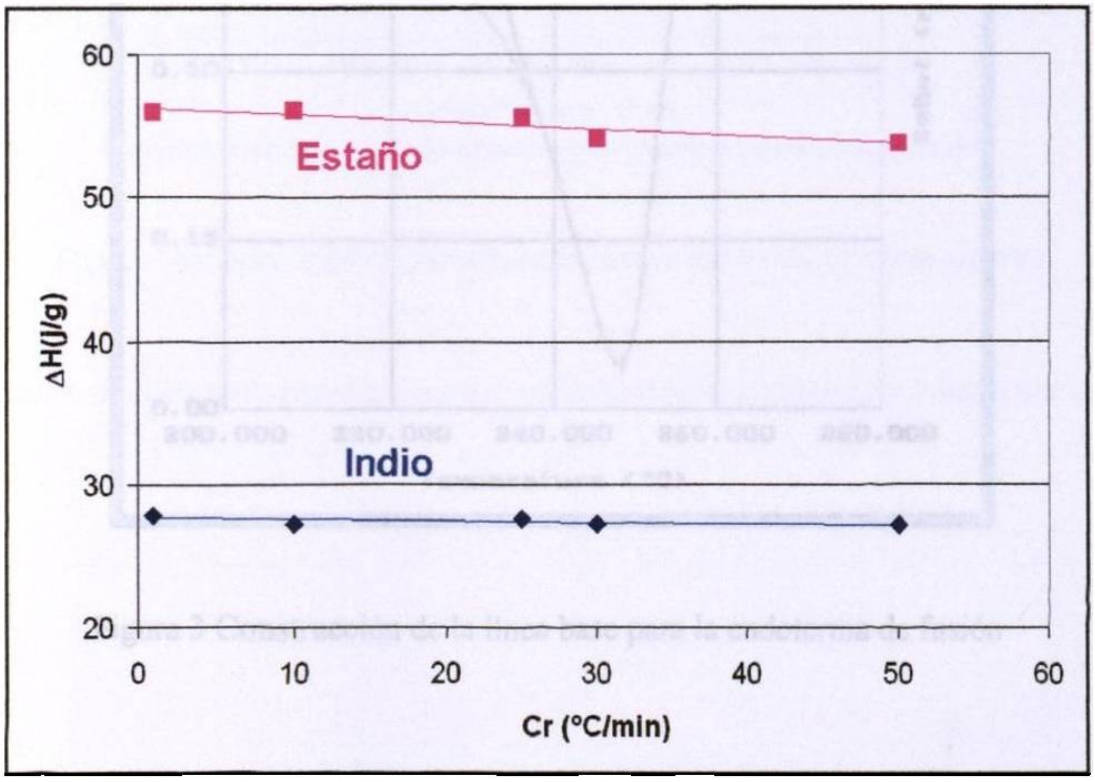

Fig. 2. Entalpías de cristalización del indio y el estaño en función de la velocidad de enfriamiento

Ejemplos de construcción de línea base

Las Figuras 3 a 4 muestran gráficamente la construcción de la línea base tanto para la endoterma de fusión como para la exoterma de cristalización.

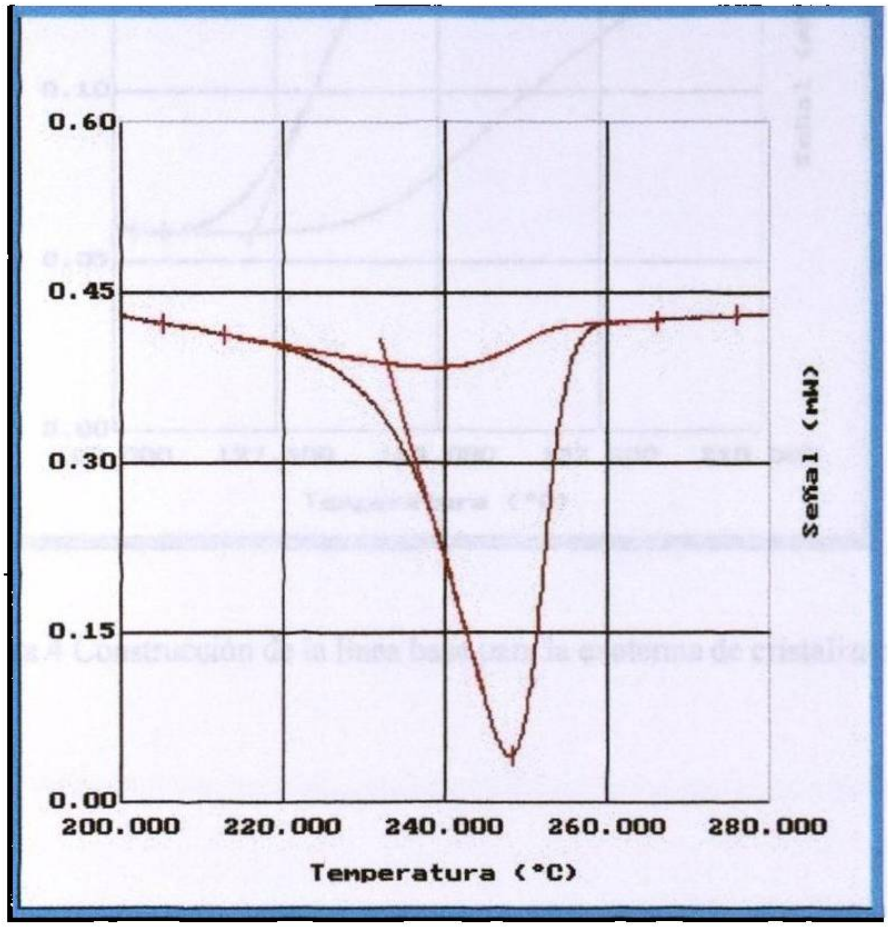

Figura 3 Construcción de la línea base para la endoterma de fusión

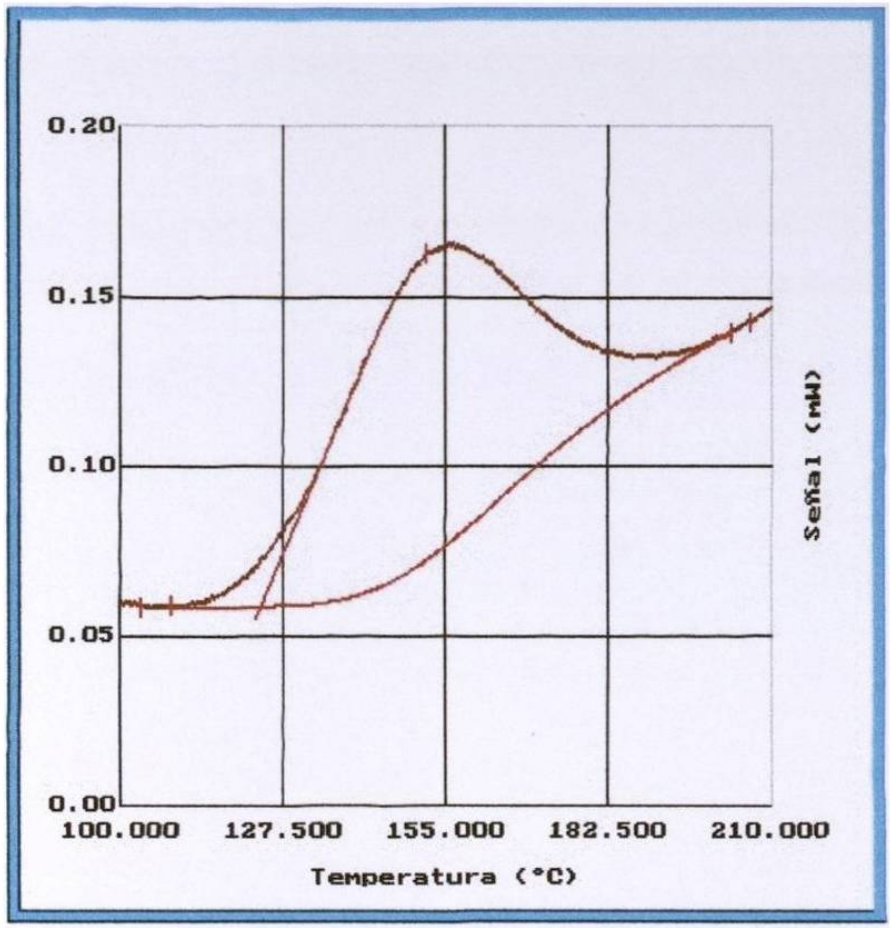

Figura 4 Construcción de la línea base para la exoterma de cristalización

TIPO DE ADQUISICION
DONATIVO