

PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN EN TEMPERATURA Y FLUJO DE CALOR DE UN CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

TEMPERATURE AND HEAT FLOW RATE CALIBRATION PROCESS OF A DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER

Pablo E. Reynoso¹, Claudio A. Danón¹

(1) Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499, B1650KNA San Martín, Buenos Aires - Argentina
(e-mail: pablor09@gmail.com)

Recibido: 30/12/2015 - Evaluado: 10/03/2016 - Aceptado: 19/05/2016

RESUMEN

El calorímetro diferencial de barrido no es un dispositivo de medición absoluta, por lo que su utilización requiere indispensablemente una calibración. En esta contribución se presenta un procedimiento de calibración para el cual se consideraron las temperaturas y calores de fusión aceptados en la literatura de 5 materiales puros. Se prepararon 6 muestras de diferentes masas para cada material y se sometió cada una de ellas a ciclos de calentamiento, desde temperatura ambiente hasta 50 °C por encima de las temperaturas de fusión, utilizando 6 velocidades distintas por cada probeta. Luego, para determinar una relación de ajuste entre los datos experimentales obtenidos y los valores aceptados, se utilizó un método de regresión no lineal mediante un procedimiento matricial desarrollado en el entorno MATLAB. Los resultados obtenidos muestran una corrección con una desviación estándar de 1,2 °C para el ajuste en temperatura y 2,15 J/g para el flujo de calor.

ABSTRACT

The differential scanning calorimeter is not an absolute measuring device, so that it is indispensable to calibrate it for a suitable utilization. In this contribution a calibration procedure for which temperatures and heats of fusion accepted in the literature of were considered five pure materials is presented. Six samples of different masses were prepared for each material having different masses and each of them was submitted to heating from room temperature up to 50 °C above of the end fusion temperature using various heating rates for each sample. Then, to determine a ratio of fit between the experimental data obtained and accepted values, a method of nonlinear regression was used by a matrix procedure developed in the MATLAB environment. The results showed a correction with a standard deviation of 1,2°C in temperature and 2,15 J/g in heat flow rate.

Palabras clave: termoanálisis, calorimetría diferencial de barrido, calibración instrumental, ciclos térmicos
Keywords: thermal analysis, differential scanning calorimetry, instrument calibration, thermal cycles

INTRODUCCIÓN

La Calorimetría Diferencial de Barrido (conocida por sus siglas en inglés DSC, Differential Scanning Calorimetry) es una técnica que permite ensayar materiales en ciclos térmicos a velocidades de calentamiento y enfriamiento controladas, o bien en mantenimientos a temperatura constante. En esta técnica, agrupada dentro de lo que se denominan técnicas de Análisis Térmico (por sus siglas en inglés TA, Thermal Analysis), se somete una muestra a un programa térmico, comparando instantáneamente la temperatura de la muestra con otra térmicamente inerte o bien con la temperatura del horno (Wendlandt, 1986).

Entre los modelos de DSC, existen dos tipos ampliamente conocidos y utilizados: por compensación de potencia y por flujo de calor. En el primer caso, la muestra y la referencia se colocan por separado en hornos idénticos, controlados independientemente uno del otro. Durante el ciclo térmico, se mantiene rigurosamente la igualdad de la temperatura de ambas controlando la potencia entregada a cada horno. De esta manera, bajo condiciones experimentales convenientemente seleccionadas, puede obtenerse la entalpía relativa de transformación entre ellas a partir de la diferencia de potencia entregada a ambos hornos. En el segundo, la muestra a ensayar y la referencia se colocan en un mismo horno. Ambas son montadas sobre un mismo disco metálico, para mantener un contacto térmico adecuado. Al ocurrir un cambio de entalpía en la muestra se produce una diferencia de temperatura entre ésta y la referencia. La entalpía de la muestra en función de la diferencia de temperatura puede calcularse entonces utilizando experimentos de calibración, con hipótesis convenientes sobre las eventuales formas distintas de energía involucradas en el proceso (Bhadeshia, 2002). El apartamiento en temperatura de la muestra respecto a la referencia puede indicar que el material (o una fracción del mismo) está sufriendo un cambio de estado, un cambio en su estructura cristalina o transiciones del tipo orden-desorden, oxidación, descomposición, etc. En la Figura 1 se observan en orden, de izquierda a derecha, distintas transformaciones que ocurren en el Fe puro durante el calentamiento hasta la fusión, pasando por la Temperatura de Curie (transición de estado magnético) y por los cambios en su estructura cristalina (alfa \rightarrow gamma, gamma \rightarrow delta). En este caso, los fenómenos indicados en el Fe durante el calentamiento son del tipo endotérmico, pero también los hay exotérmicos, de acuerdo al tipo de cambio que esté experimentando el material.

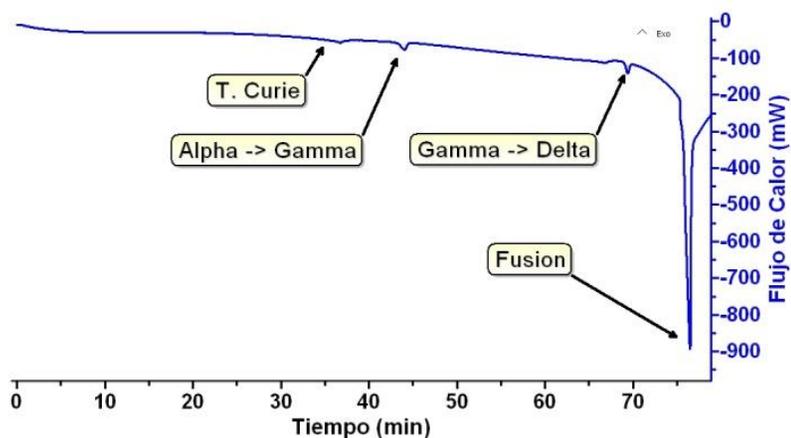


Fig. 1: Termograma correspondiente a Fe puro, calentamiento a 20°C/min.

La energía involucrada en una transformación depende del tipo de fenómeno que se esté produciendo y de la fracción del material que esté experimentándolo. La facilidad con la cual se evidencian estas transformaciones depende, en su gran mayoría, de la energía involucrada. Como se ve en la Figura 1, en el caso del Fe puro el intercambio de calor relacionado con un cambio en la estructura cristalina es menos evidente que el correspondiente a la fusión.

Por supuesto, para ratificar la validez de las conclusiones obtenidas a través de los datos de DSC es preciso acudir a técnicas experimentales complementarias.

A su vez, hay ciertos parámetros que influyen directamente en las mediciones, tales como velocidades de calentamiento / enfriamiento, masa del material de ensayo, dimensión y forma de la muestra, experiencia previa del operador, análisis de los datos, tipo de crisol y material que lo conforma, condición atmosférica (presión, tipo de atmósfera y flujo del gas, en caso de utilizarlo), etc. (Boettinger *et al.*, 2006).

Debido a que el DSC no es un dispositivo de medición absoluta, es indispensable una calibración. Los procedimientos de calibración han sido presentados y discutidos en la literatura previa. Así, existen trabajos de referencia al respecto (Höhne *et al.*, 1990; Sarge *et al.*, 1994; Gmelin & Sarge, 1995; Gmelin & Sarge, 2000) y diversas contribuciones que han considerado casos particulares que ameritan especial atención, tales como calibración en regímenes de enfriamiento (Sarge *et al.*, 2000), calibración en calentamiento y enfriamiento a altas velocidades (Vanden Poel & Mathot, 2006; Wouters *et al.*, 2012), calibración de nanocalorímetros a alta velocidad (Zhuravlev & Schick, 2010a; Zhuravlev & Schick, 2010b), calibración de calorímetros de alta presión (Ledru *et al.*, 2006), calibración en regímenes de modulación en temperatura (Hensel & Schick, 1997; Shoifet *et al.*, 2015), calibración de calorímetros miniaturizados (Missal *et al.*, 2012), etc. Este trabajo se centrará en particular en la calibración de un DSC por flujo de calor en el modo calentamiento.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Con el objeto de lograr una calibración en un amplio rango de temperaturas y flujo de calor se seleccionaron materiales con transformaciones conocidas y estudiadas previamente. Para ello se utilizaron las temperaturas y calores de fusión aceptados en la literatura para 5 materiales: In, Sn, Al, Ag y Fe; las purezas de los mismos fueron de 99.999% para Sn y Ag, 99.997% para In y 99.999% para Al (Tabla 1).

Tabla 1: Temperaturas y calores de fusión informados en la literatura (Rasberry, 1985)

Material	T. Fusión (°C)	Q. Fusión ($\frac{J}{g}$)
In	156,598	28,51
Sn	231,928	56,57
Al	660,323	401,30
Ag	961,780	104,80
Fe	1535,000	247,11

Las masas se eligieron considerando un rango amplio, dentro del cual se trabajaría posteriormente en el instrumento, a saber, aproximadamente 1, 5, 10, 20, 30 y 50 mg por cada material. Estas masas se obtuvieron por pesada en una balanza analítica, con un error de $\pm 0,01$ mg. Con el fin de normalizar la forma y la masa de las muestras y, a su vez, lograr una mejor conducción térmica entre éstas y el crisol, se determinó un procedimiento de preparación que consta de tres etapas.

A partir del material en su estado de recepción se obtuvieron muestras de 2 a 3 mm de espesor (de acuerdo a la densidad del material) por corte con un disco diamantado. A continuación se prepararon discos de 3,8 mm de diámetro con una punzonadora, fabricada para tal fin. Finalmente, los discos se desbastaron y pulieron para remover la deformación mecánica producida por el corte y punzonado, apelándose al uso de técnicas convencionales de preparación superficial para metalografía.

Se utilizó un DSC marca SETARAM, modelo LabSys EVO. Para la selección del volumen y el material de los crisoles de trabajo, se tuvo en cuenta la temperatura que alcanza el material con mayor temperatura de fusión, Fe en este caso. Se utilizaron crisoles de alúmina sin sellar y sin tapa, de volumen 100 μL , tales que permitan colocar muestras de la menor densidad y mayor masa posible. Los ensayos se realizaron bajo atmosfera de argón con un caudal de 50mL/min, manteniendo la presión constante en 1 atm.

Se sometió cada una de las muestras a ciclos térmicos, que constaron de tres etapas, esto es, una etapa de calentamiento, desde temperatura ambiente hasta 50°C por encima de la temperatura de fin de transformación (fusión); una segunda etapa de mantenimiento isotérmico por 15 min; y una tercera y última etapa de enfriamiento, repitiendo la misma velocidad que en calentamiento, hasta llegar a temperatura ambiente. Se utilizaron como velocidades de calentamiento y enfriamiento 1, 3, 10, 20, 30 y 50 °C/min. Además, los ensayos se hicieron por duplicado para evaluar la reproducibilidad de las medidas.

Para la obtención de la temperatura de inicio de transformación (fusión) en calentamiento se utilizó el punto T_e , representado en la Figura 2. Dicho punto está definido por la intersección entre la tangente inflexional determinada sobre el lado izquierdo del pico calorimétrico con la extrapolación de la tangente a la línea de base. Para la extrapolación de la tangente a la línea de base se utilizó un modelo lineal seleccionando dos puntos característicos en forma visual: previo al inicio de la transformación y posterior al fin de la transformación, puntos a y b respectivamente en la Figura 2.

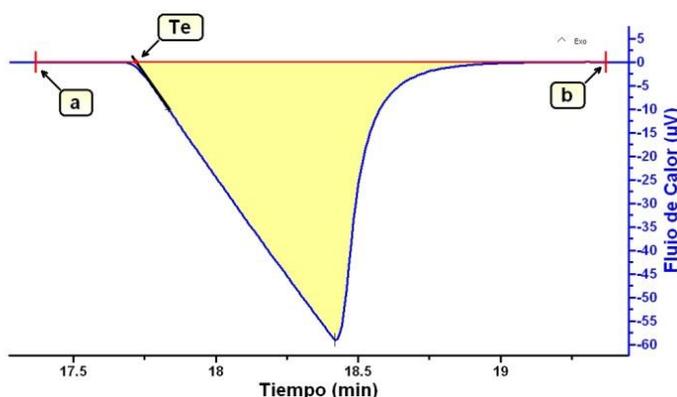


Fig. 2: Obtención de la temperatura de inicio y calor de transformación para la fusión. (ASTM International, 2003; ASTM International, 2002)

Se evaluó la reproducibilidad de los datos obtenidos comparando los ensayos duplicados, ya mencionados. Este proceso de obtención de la temperatura arrojó un error en la medición por debajo del 0.1%, determinando la fiabilidad del método.

Para la determinación del calor asociado a la transformación, se tomó como dato experimental el área encerrada entre el pico asociado a la transformación y la proyección de la tendencia de la línea de base para los termogramas expresados como flujo de calor en función del tiempo. Para ello se utilizó el mismo modelo de extrapolación lineal que el mencionado en el paso anterior. Esto se muestra en la Fig. 2 como el área amarilla encerrada entre la curva calorimétrica y la recta de extrapolación de la línea de base, en color azul y rojo respectivamente.

METODOLOGÍA DE AJUSTE DE DATOS

Para determinar una relación de ajuste entre los datos experimentales obtenidos y los valores aceptados para la temperatura y el calor de fusión de cada material se utilizó el método de mínimos cuadrados, sobre un modelo

de regresión polinomial. Para el cálculo se utilizó un procedimiento desarrollado en forma matricial mediante el programa MATLAB, que permitió obtener los coeficientes incógnita que actúan sobre la variable explicativa.

Calibración en temperatura

Para la calibración en temperatura se tomaron en cuenta simultáneamente los valores medidos de temperaturas de fusión y las velocidades de calentamiento utilizadas. Se construyó un sistema de ecuaciones lineales usando dichos valores medidos y velocidades seleccionadas como coeficientes conocidos, y los coeficientes de corrección buscados como incógnitas según las siguientes expresiones:

$$dT = A_0 + A_1 \cdot Te + A_2 \cdot V + A_3 \cdot V^2 \quad (1)$$

$$dT = T_{real} - Te \quad (2)$$

en donde:

$A_0, A_1, A_2, A_3 =$ Coeficientes de corrección

$V =$ velocidad de calentamiento / enfriamiento

$Te =$ temperatura medida

$T_{real} =$ temperatura aceptada en literatura

La expresión dada por la (ec. 1), especializada en los diferentes valores de velocidad de calentamiento utilizados y en las distintas temperaturas de inicio de transformación determinadas, da lugar a un sistema de ecuaciones que posee –dado que se consideraron 5 materiales puros para la calibración, 6 velocidades y distintas masas- un número significativamente mayor de ecuaciones que de incógnitas, esto es, un sistema de ecuaciones sobredeterminado. En otras palabras, en notación matricial se tiene un sistema de la forma:

$$\bar{y} = A\bar{x}$$

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \dots & a_{1,n} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & \dots & a_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ a_{m,1} & a_{m,2} & \dots & a_{m,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}$$

donde

$$A \in \mathbb{R}^{m \times n}$$

$$\bar{y} \in \mathbb{R}^m$$

$$m > n$$

$$\text{rango}(A|\bar{y}) \neq \text{rango}(A) \leq n$$

Los sistemas de ecuaciones $\bar{y} = A\bar{x}$ sobredeterminados, esto es, que poseen un mayor número de ecuaciones que de incógnitas (o bien: $m > n$, $\text{rango}(A|\bar{y}) \neq \text{rango}(A) \leq n$) no tienen solución; sin embargo, puede encontrarse una pseudosolución siguiendo el criterio de mínimos cuadrados, es decir, hallando los $\bar{x} \in \mathbb{R}^n$ que minimicen la norma: $\|A\bar{x} - \bar{y}\|$. Una posibilidad para resolver este tipo de sistemas en forma aproximada es apelar a la construcción de la llamada matriz pseudoinversa de Moore-Penrose (Prasad & Bapat, 1992).

Así, la matriz pseudoinversa $A^+ \in \mathbb{R}^{m \times n}$ de Moore-Penrose se denota como:

$$A^+ = (A^t A)^{-1} A^t$$

La matriz A^+ está definida como la única que cumple las cuatro condiciones de Moore-Penrose:

- i. $AA^+A = A$
- ii. $A^+AA^+ = A^+$
- iii. $(AA^+)^t = AA^+$
- iv. $(A^+A)^t = A^+A$

De esta definición, se sigue algebraicamente

$$\begin{aligned}\bar{y} &= A\bar{x} \\ A^+\bar{y} &\approx A^+A\bar{x} \\ A^+\bar{y} &\approx I\bar{x} \\ A^+\bar{y} &\approx \bar{x}\end{aligned}$$

Entonces:

$$\begin{aligned}A^+\bar{y} &\approx \bar{x} \\ (A^+A)^{-1}A^+\bar{y} &\approx \bar{x}\end{aligned}$$

Se crearon 3 matrices columna, denominadas $Treal$, V y Te y se cargaron en ellas los datos experimentales y de referencia correspondientes.

Se creó también la matriz columna dT y se cargaron en ella los valores de diferencia entre la temperatura real ($Treal$) y la temperatura medida (Te).

$$dT = Treal - Te$$

Luego, se creó una matriz T compuesta por una matriz de unos, Te , V y V^2 como columnas, en orden, respectivamente.

$$T = [ones(size(dT)), Te, V, V^2]$$

Por último, se creó una matriz columna A y se calculó la matriz pseudoinversa de T para encontrar los coeficientes que cumplen con (ec. 1) y (ec. 2), cargando dichos coeficientes en A .

$$A = pinv(T) * dT$$

Calibración en flujo de calor

Para la calibración en flujo de calor se consideró la *constante de sensibilidad* K , que define el factor de proporcionalidad entre el área de pico medida y el calor asociado a la transformación que dicho pico describe:

$$K = \frac{\left(\frac{S}{H}\right)}{\frac{1}{m}} \tag{3}$$

Se asumió una dependencia de la constante de sensibilidad con respecto a la temperatura dada por un polinomio de grado 4. El grado del polinomio se eligió de manera tal de lograr un buen ajuste para el factor de calibración en los extremos del intervalo de temperaturas explorado.

$$K = A_0 + A_1 \cdot Te + A_2 \cdot Te^2 + A_3 \cdot Te^3 + A_4 \cdot Te^4 \tag{4}$$

La notación para las variables y parámetros en las ecuaciones (ec. 3) y (ec. 4) viene dada por:

$A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 =$ Coeficientes de corrección
 $T_e =$ temperatura medida
 $m =$ masa
 $H =$ calor de fusión
 $S =$ área de pico ($\mu V \cdot s$)

Se tuvieron en cuenta las mismas consideraciones que las explicadas en el caso anterior, ahora para resolver el sistema de ecuaciones que se genera a partir de la expresión (ec. 3). Se creó la matriz T_e y se cargaron en ella los datos correspondientes. Luego, se creó la matriz columna K , cumpliendo con la expresión (ec. 4):

$$K = (S/H)/(1/m)$$

Se creó también la matriz T compuesta por una columna de unos, T_e, T_e^2, T_e^3 , y T_e^4 como columnas, en orden, respectivamente; para encontrar los coeficientes que cumplen con (ec. 3) y (ec. 4) se calculó la matriz pseudoinversa de la matriz T :

$$T = [\text{ones}(\text{size}(K)), T_e, T_e.^2, T_e.^3, T_e.^4]$$
$$A = \text{pinv}(T) * K$$

Por último, una vez aplicados los procedimientos de corrección sobre los valores medidos, tanto en temperatura como en flujo de calor, se determinó la dispersión calculando la desviación estándar (ec. 5).

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (5)$$

Siendo:

$x_i =$ datos medidos
 $n =$ número de datos
 $\bar{x} =$ media aritmética

En forma previa a la determinación de las temperaturas y calores asociados a las transformaciones, se ensayó aplicar un suavizado de tipo Gaussiano a la curva calorimétrica. Se determinó que este procedimiento alteraba notablemente tanto la forma del pico como los resultados, por lo cual se lo descartó. Es importante destacar que el método de calibración es válido únicamente para las condiciones experimentales aquí expresadas.

Para el caso del instrumento utilizado, las masas por debajo de 10 mg arrojaron un error inaceptablemente alto. Se descartó entonces la utilización de masas por debajo del valor indicado.

Por último, se obtuvo un error importante en ciertos casos para la obtención del área de los picos, en forma aleatoria. Estos valores fueron descartados de los resultados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 3 y 4, se muestran las funciones de calibración en temperatura y flujo de calor, respectivamente, en el ámbito de temperaturas explorado.

Se obtuvo una corrección sobre los valores medidos con una desviación estándar de 1,2 °C para el ajuste en temperatura y 2,15 J/g para el flujo de calor.

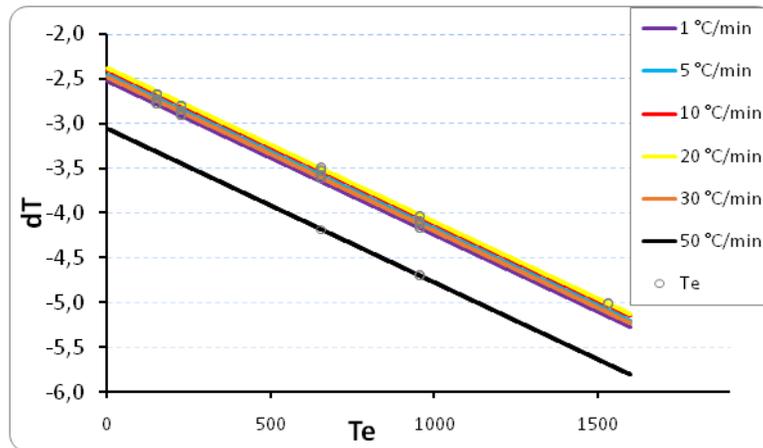


Fig. 3: Función de calibración en temperatura, determinada para los materiales utilizados en la calibración.

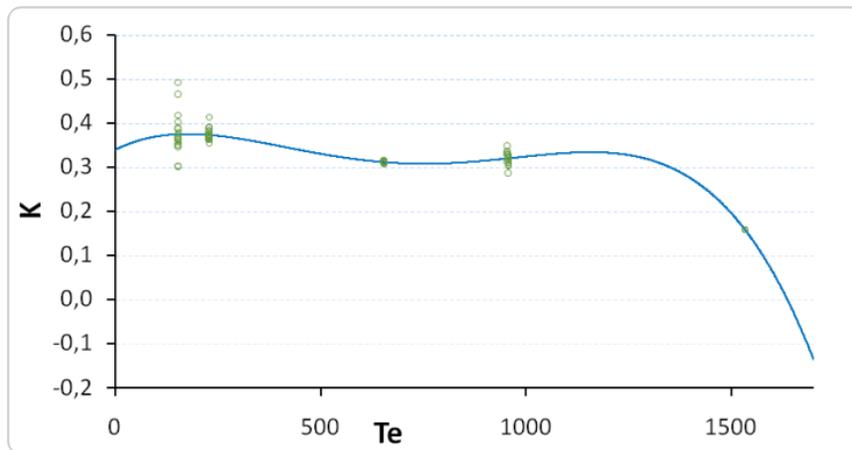


Fig. 4: Función de calibración en flujo de calor, determinada para los materiales utilizados en la calibración.

En la Tabla 2 y la Tabla 3 se exhiben los coeficientes de corrección correspondientes a la (ec. 1) para el caso de temperatura y la (ec. 4) para flujo de calor, obtenidos a partir del procedimiento descrito.

Tabla 2: Coeficientes de corrección de temperatura, que cumplen con la expresión (ec. 1)

A_0	A_1	A_2	A_3
-2,544729 E+00	-1,719674 E-03	2,046336 E-02	-6,145962 E-04

Tabla 3: Coeficientes de corrección de flujo de calor, que cumplen con (ec. 4)

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
3,387832 E-01	4,670562 E-04	-1,836153 E-06	2,114165 E-09	-7,600551 E-13

En las Figuras 3 y 4, las funciones de calibración se han expresado considerando la temperatura medida como la variable independiente; sin embargo, debe notarse que las correcciones dependen también de las variables descritas en la sección anterior. Así, para el caso de la calibración en temperatura, el procedimiento presentado más arriba considera una dependencia explícita de la corrección dT con respecto a la temperatura de transición y a la velocidad de calentamiento (además de una dependencia implícita con respecto a la masa), y para el caso de la calibración en flujo de calor, una dependencia explícita de la constante de sensibilidad K con respecto a la temperatura y a la masa. Así, en la Figura 5, se puede observar –en el caso de un material de calibración particular, estaño– la dependencia cuadrática de dT (corrección en temperatura) en la (ec. 1) con respecto a la velocidad de calentamiento. Es interesante observar que el término cuadrático parece hacerse más notorio al disminuir la masa de calibración.

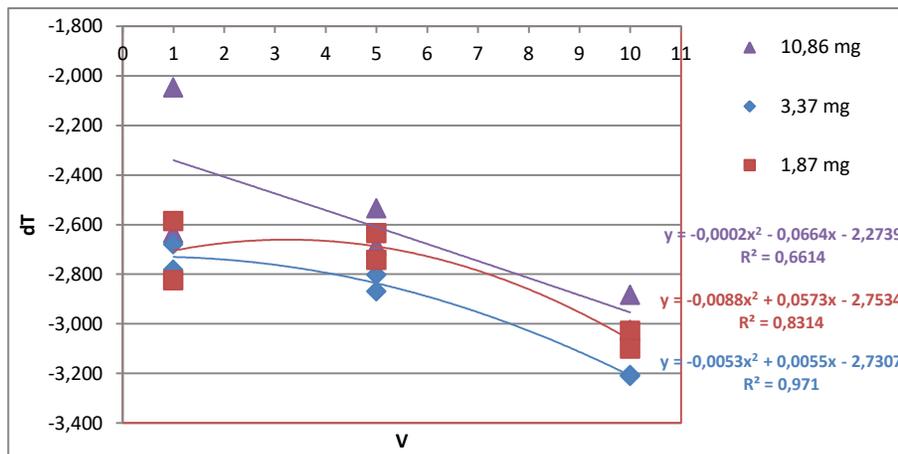


Fig. 5: Dependencia cuadrática de la velocidad de calentamiento en la corrección en temperatura para el estaño.

En lo que hace a los diferentes esquemas de corrección documentados en la literatura previa, cabe acotar que la práctica estipulada en las normas ASTM contempla un valor *fijo* para la velocidad de calentamiento y rangos acotados para la masa de la sustancia de calibración, tanto en el caso de temperatura como en el de flujo de calor (ASTM International, 2003; ASTM International, 2002). Recomendaciones más detalladas incluyen una dependencia lineal en la velocidad de calentamiento para la corrección en temperatura (Gmelin & Sarge, 2000), y también han sido propuestas expresiones que incluyen términos no lineales en la velocidad de calentamiento y en la masa para la corrección en temperatura, con el objeto de tener en cuenta el retardo térmico ocasionado por un contacto deficiente entre la muestra y el crisol. Dichas dependencias no lineales fueron propuestas tempranamente en el desarrollo de las técnicas de calorimetría; entre ellas puede mencionarse, a modo de ejemplo, la desarrollada por (Illers, 1974):

$$\Delta T \propto \sqrt{mS_h} \tag{6}$$

en donde m es la masa y S_h es la velocidad de calentamiento. De esta ecuación se deriva inmediatamente que una regla sencilla para minimizar la corrección es compensar aumentos en la velocidad de calentamiento del ensayo con disminuciones en la masa de las sustancias de calibración. La necesidad de introducir dependencias no lineales en la velocidad de calentamiento (y/o la masa) para la corrección en temperatura se ha hecho particularmente evidente al desarrollarse instrumentos y técnicas de medición para altas velocidades, que actualmente pueden llegar a varios cientos de grados por minuto.

Por otra parte, cabe señalar que la idea de desarrollar una “matriz de calibración” similar a la introducida en la sección anterior e incluyendo dependencias no lineales con respecto a las variables experimentales consideradas

ha sido ya formulada para el caso de las variables masa y velocidad de calentamiento (Vanden Poel & Mathot, 2006). En el esquema propuesto por estos últimos autores, el factor de corrección para la temperatura extrapolada de onset se escribe:

$$FC_{T,OE} = T_{OE,ref} - T_{OE}(m, S_h) \quad (7)$$

en la que

$$T_{OE}(m, S_h) = a_0 + a_1m + a_2m^2 + (b_0 + b_1m + b_2m^2)S_h + (c_0 + c_1m + c_2m^2)S_h^2 \quad (8)$$

y $T_{OE,ref}$ es la temperatura medida para una sustancia patrón cuando se utilizan una masa y velocidad de calentamiento especificadas.

En el caso de este trabajo, se consideró que el rango de valores máximos de velocidad de calentamiento prescriptos por el fabricante (~ 100 °C/min) podría incluirse dentro del intervalo inferior del ámbito de velocidades elevadas. Las diferencias del procedimiento aquí propuesto con respecto a los métodos recomendados en la literatura previa estriban en la introducción de un término cuadrático en la dependencia de la velocidad de calentamiento en la (ec. 1) y un polinomio de cuarto grado en la dependencia de la temperatura en la (ec. 4), junto con el requisito de satisfacción *simultánea* de las todas las ecuaciones lineales que dan el corrimiento en temperatura o la sensibilidad calórica, es decir, el requisito de resolver sistemas de ecuaciones de la forma $dT = f(T_e, V)$ o $K = f(T, m)$ respectivamente. De este modo, se logra determinar un conjunto *único* de coeficientes de corrección en cada caso (temperatura y sensibilidad calórica) válido para una "ventana" amplia de condiciones experimentales en cuanto a masa, velocidad de calentamiento y temperatura.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos, tanto para el ajuste en temperatura como en flujo de calor, se consideran aceptables dentro del rango de temperatura de trabajo para las masas y velocidades de calentamiento y enfriamiento utilizadas.

En caso de utilizar condiciones experimentales distintas se recomienda repetir el procedimiento incluyéndolas. Además, se recomienda repetir por lo menos tres veces cada ensayo para eliminar posibles errores aleatorios.

REFERENCIAS

1. ASTM International (2003). Standard Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers, ASTM International, E967.
2. ASTM International (2002). Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters, ASTM International, E968.
3. Bhadeshia, H.K.D.H. (2002). *Differential Scanning Calorimetry*, University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy. http://www.uzaktanegitimplatformu.com/UEP/uep_ylisans/ey2/ey2_download/DSC%20Thermal_2.pdf. Recuperado, noviembre 22, 2015.
4. Boettinger, W.J., Kattner, U.R. & Moon, K.W. (2006). DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing, NIST recommended practice guide, National Institute of Standards and Technology, *NIST SRM 2220 / 32*, Special Publication 960-15.
5. Gmelin, E. & Sarge, S.M. (1995). Calibration of differential scanning calorimeters. *Pure & Appl. Chem.*, 67 (11), 1789-1800.

6. Gmelin, E. & Sarge, S.M. (2000). Temperature, heat and heat flow rate calibration of differential scanning calorimeters. *Thermochim. Acta*, 347(1-2), 9-13.
7. Hensel, A. & Schick, C. (1997). Temperature calibration of temperature-modulated differential scanning calorimeters. *Thermochim. Acta*, 304-305, 229-237.
8. Höhne, G.W.H., Cammenga, H.K., Eysel, W., Gmelin, E. & Hemminger, W. (1990). The temperature calibration of scanning calorimeters. *Thermochim. Acta*, 160(1), 1-12.
9. Illers, K.H. (1974). Die ermittlung des schmelzpunktes von kristallinen polymeren mittels wärmeflusskalorimetrie (DSC), *Eur. Polym. J.*, 10, 911-916.
10. Ledru, J., Imrie, C.T., Hutchinson, J.M. & Höhne, G.W.H. (2006). High pressure differential scanning calorimetry: aspects of calibration. *Thermochim. Acta*, 446(1-2), 66-72.
11. Missal, W., Kita, J., Wappler, E., Bechtold, F. & Moss, R. (2012). Calorimetric sensitivity and thermal resolution of a novel miniaturized ceramic DSC chip in LTCC technology. *Thermochim. Acta*, 543, 142-149.
12. Prasad, K.M. & Bapat, R.B. (1992). The generalized Moore-Penrose Inverse. *Linear Algebra Appl.*, 165, 59-69.
13. Rasberry, S.D. (1985). Temperature and Enthalpy of Fusion - Tin. National Institute of Standards and Technology, *NIST SRM 2220 / 32*.
14. Sarge, S.M., Gmelin, E., Höhne, G.W.H., Cammenga, H.K., Hemminger, W. & Eysel, W. (1994). The caloric calibration of scanning calorimeters. *Thermochim. Acta*, 247(2), 129-168.
15. Sarge, S.M., Höhne, G.W.H., Cammenga, H.K., Eysel, W. & Gmelin, E. (2000). Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode. *Thermochim. Acta*, 361(1-2), 1-20.
16. Shoifet, E., Schulz, G. & Schick, C. (2015). Temperature modulated differential scanning calorimetry – extension to high and low frequencies. *Thermochim. Acta*, 603, 227-236.
17. Vanden Poel, G. & Mathot, V.B.F. (2006). High speed/high performance differential scanning calorimetry (HPer DSC): Temperature calibration in the heating and cooling mode and minimization of thermal lag. *Thermochim. Acta*, 446(1-2), 41-54.
18. Wendlandt, W.W.M. (1986). *Thermal Analysis*, 3rd. Edition, Wiley-Interscience, ISBN 0-471-88477-4.
19. Wouters, S., Demir, F., Beenaerts, L. & Van Assche, G. (2012). Calibration and performance of a fast-scanning DSC–Project RHC. *Thermochim. Acta*, 530, 64-72.
20. Zhuravlev, E. & Schick, C. (2010a). Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 1. The device. *Thermochim. Acta*, 505(1-2), 1-13.
21. Zhuravlev, E. & Schick, C. (2010b). Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 2. Heat capacity analysis. *Thermochim. Acta*, 505(1-2), 14-21.

