

CONSTRUCCION Y CALIBRACION DE UN EQUIPO DE ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL A BAJAS TEMPERATURAS

Gloria Plaza*, Luis Saravia**
Carlos Cadena* y Ricardo Ashur†

INENCO#, Universidad Nacional de Salta
Buenos Aires 177 - 4400 Salta

Resumen

Con el fin de determinar las propiedades térmicas de sustancias orgánicas con cambio de fase usadas para la acumulación de calor en sistemas solares pasivos (1) es conveniente disponer de un equipo de análisis térmico diferencial. Los equipos comerciales tienen posibilidad de realizar análisis en un espectro muy grande de temperaturas implicando un costo de adquisición alto. Dado que en el problema a resolver las temperaturas de interés se encuentran en un rango reducido, 5 a 80 C es posible encarar la construcción de un equipo de costo mucho menor. En este trabajo se describe el equipo construido y se detalla su calibración mediante el uso de una sustancia patrón, el sulfato de sodio decahidratado.

Introducción

El equipo de análisis térmico diferencial se base en la comparación de la temperatura de una muestra considerada como inerte desde el punto de vista térmico con el material en cuestión cuando ambos se introducen en similares condiciones dentro de un pequeño horno cuya temperatura se hace ascender en forma lineal (2). Mientras la muestra inerte sigue el ascenso de temperatura del horno, la otra tiende a mantener constante la temperatura durante el cambio de fase. La diferencia de temperaturas entre las muestras puede detectarse con una termocupla diferencial. A partir de la curva diferencia de temperatura versus tiempo es posible extraer información sobre el calor de cambio de fase. Las temperaturas de interés en sistemas solares de acondicionamiento de edificios, tanto de invierno como verano están en el rango de 15 a 60 C por lo que es sufi-

ciente que el instrumento cubra el intervalo 5 - 80C(4). Este rango no tiene problemas especiales con los materiales ni con los sistemas de medida de temperatura por lo que es posible armar un sistema a un costo bajo. En la próxima sección se describirá el equipo construido y luego se detallará su calibración.

Descripción del equipo experimental

El sistema posee dos cápsulas de vidrio pirex de 1 cm³ aproximadamente, que contienen el material de referencia y la muestra respectivamente. Están montados en la parte media de un horno eléctrico, en cuyo interior la temperatura se mantiene homogénea durante los procesos de calentamiento a los que es sometido.

La disposición geométrica, se esquematiza en la Figura 1.

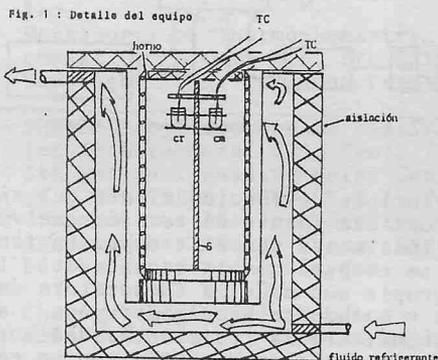


Fig. 1 : Detalle del equipo

cm : cápsula para muestra
cr : cápsula para referencia
S : soporte
TC : termocupla

Para algunas determinaciones, es necesario elevar la temperatura del horno desde los 5 C, por lo que se emplea una "camisa refrigerante". Esta consta de dos cilindros concéntricos metálicos, ce

* Profesional del CONICET
** Investigador del CONICET
+ Becario del CONICET
Instituto UNSa. - CONICET

rrados, con orificios de entrada y salida, por donde circula agua fría, movida por una pequeña bomba eléctrica y refrigerada con un equipo HAAKE EK12.

La temperatura, en el seno de la muestra, es comparada con la de un material inerte, por medio de un registro diferencial de temperaturas, muestra-referencia, vs. tiempo realizado en un registrador de papel. Una termocupla conectada a un multímetro de alta sensibilidad HP 3468A conectado a una microcomputadora HP 75 y un pequeño impresor. La computadora comanda la toma de temperaturas e imprime los resultados.

Para que el sistema funcione adecuadamente, es necesario que la temperatura en el interior del horno crezca linealmente en función del tiempo. Este crecimiento controlado, puede hacerse con un circuito de "lógica cableada", o empleando una microcomputadora. El esquema del circuito usado se muestra en la Fig. 2, donde se numeran las partes.

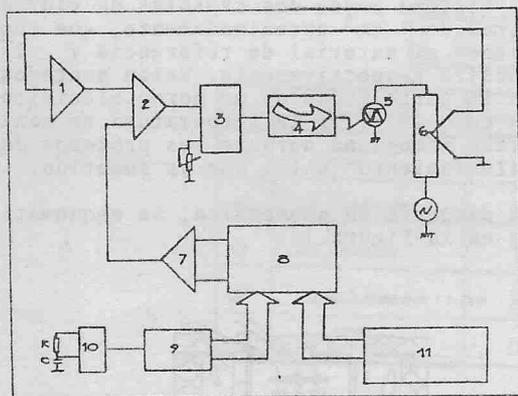


Fig. 2 : Diagrama de bloques del circuito

El principio de funcionamiento del sistema usa una fuente de tensión que varía linealmente con el tiempo. La tensión se compara con la tensión de la termocupla que mide la temperatura del horno y cuando se hace mayor pone en funcionamiento la resistencia del horno. La fuente es construida con un convertidor digital-análogo cuya salida en tensión va aumentando al alimentarse bits a su entrada mediante una microcomputadora.

Una llave detectora de cruce por cero, N° 3, comanda un circuito optoaislador, N° 4, que disipará finalmente un triac, N° 5, que es el encargado de activar o no la resistencia del horno, N° 6. De esta manera se aíslan eléctricamente, las tensiones de red, del resto del equipo.

Los controladores on-off como el empleado, no suelen ser muy exactos, pero con el añadido de una muy ajustable tensión de control y el horno de baja inercia térmica, los errores que se cometen son pequeños. Es por ello, que el horno ha sido construido sobre un delgado cartón aislante, que le da rigidez mecánica, y cinta de teflón por otra parte. La resistencia de calefacción es de nicrom, resultando entonces un conjunto de muy poca masa.

El circuito en sí, consta además de un amplificador de termocuplas, N° 1, (para la termocupla de control, montada sobre el propio arrollamiento de calefacción) de mediana ganancia y baja deriva térmica, y de un comparador, N° 2, integrados ambos en un solo chip.

La tensión de control que acciona el comparador, proviene de un convertidor digital-analógico, N° 8, monolítico de ocho bits, con salida de corriente, que permite tener 256 pasos de temperatura (sobre un rango de 75°C para el caso más desfavorable), pudiéndose variar la velocidad de cambio de temperatura desde valores muy bajos hasta 7°C/min.

Este convertidor puede ser accionado directamente desde el "port" de salida de la microcomputadora Commodore 64, N° 11. Los incrementos de temperatura del circuito, se obtienen a través del incremento de una palabra digital. La variación de dichos incrementos en el tiempo, se consiguen con un reloj de tiempo real. Dicho convertidor, también puede ser accionado desde un oscilador integrado, N° 10 y un contador de salida binaria de ocho bits, N° 9. Cambiando las constantes "R-C" del oscilador, se consiguen diferentes pendientes en la rampa de tensión a la salida del convertidor.

Deducción de la ecuación de cálculo

Se plantea un balance térmico para cada uno de los recipientes con muestra y con la referencia, supuestos geoméricamente iguales.

$$1) H (T-T_1) d = dQ_f + M_m C_{p_m} dT_1 + M_{cm} C_{p_c} dT_1$$

$$2) H (T-T_2) d = M_r C_{p_r} dT_2 + M_{cr} C_{p_c} dT_2$$

donde

H: coeficiente convectivo de transferencia de calor.

T, T₁, T₂: temperatura del espacio circundante a las celdas, de la muestra y de la referencia.

d: tiempo (min)

Q_f : calor de cambio de fase (julios)

M_m, M_{cm}, M_r, M_{cr} : masa de muestra, cápsula que contiene muestra, referencia, cápsula que contiene referencia (kg).

Cp_m, Cp_c, Cp_r : calor específico de la muestra, cápsula y referencia (julios/Kg C).

Restando a la ecuación 1) la ecuación 2) e integrando entre tiempo inicial (i) y otro final (f) resulta:

$$\begin{aligned}
 & H (T_2 - T_1) d + M_r Cp_r (T_{2f} - T_{2i}) + \\
 & + M_{cr} Cp_c (T_{2f} - T_{2i}) = \\
 & = Q_f + M_m Cp_m (T_{1f} - T_{1i}) + M_{cm} Cp_c (T_{1f} - T_{1i})
 \end{aligned}$$

Reordenando, se obtiene la ecuación de cálculo del calor de cambio de fase:

$$\begin{aligned}
 Q_f = & H A + (M_r Cp_r + M_{cr} Cp_c) (T_{2f} - T_{2i}) - \\
 & - (M_m Cp_m + M_{cm} Cp_c) (T_{2f} - T_{2i} - T_f + T_i)
 \end{aligned}$$

donde

H: constante del aparato

A: área del pico del registro diferencia de temperatura vs tiempo (C.min)

T_{2f}, T_{2i} : temperatura final e inicial de la referencia (C)

T_f : diferencia de temperatura entre muestra y referencia al final del área del pico

T_i : diferencia de temperatura entre muestra y referencia al comienzo del área del pico.

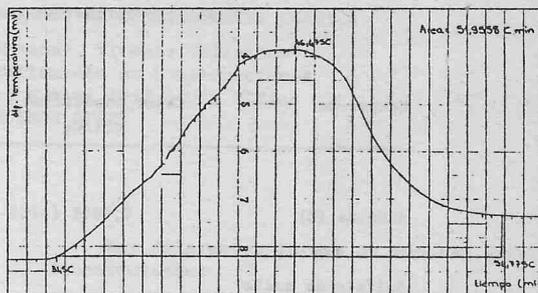
Con el fin de calcular Q_f se deben medir las masas y calores específicos de recipientes y materiales así como el área A. Esto último se realiza en un digitizador mediante un programa de integración numérica. La constante H proviene de una calibración según se explica a continuación.

Calibración del equipo

Si en el instrumento se realiza una medida con sustancias conocidas, se puede determinar H a partir de la ecuación general vista en la sección anterior.

Se ha realizado esta calibración utilizando sulfato de sodio decahidratado como muestra y alúmina como referencia. La Tabla 1 da los valores de los distintos parámetros y la Fig. 3 muestra el resultado de una corrida.

Fig. 3 : Curva de calibración
Muestra: sulfato de sodio decahidratado
Referencia: alúmina



Conclusiones

Las pruebas realizadas con diferentes muestras indican que el aparato puede ser usado con el fin propuesto. Su costo es mínimo si se dispone en el laboratorio de instrumental standard tales como registrador milivoltimétrico, y voltimétrico de 51/2 cifras.

Referencias

- 1 - Estudio y caracterización de materiales de cambio de fase de origen orgánico. G. Plaza, L. Saravia. A presentarse en la XI Reunión de Trabajo de ASADES, San Luis, 1986.
- 2 - Thermal Methods of Analysis. Wesley W. M. Wendlandt. Second edition Copyright 1974, by John Wiley and Sons Inc.
- 3 - Metallurgical Thermochemistry, Kubaschewski O.; Alcock C.B. 5th Edition Copyright 1979. Pergamon Press Ltd.
- 4 - Phase-Change storage in Passive Solar Architecture. C.J. Swet. The 5th National Passive Solar Conference, Oct.19-26, 1980, V.5.1. Proceedings of the American Section of the International Solar Energy Society, Ed. by Hayes and R. Snyder.
- 5 - Chemical Engineer's Handbook. Perry Robert H. Editor, Mc Graw-Hill 1973.

TABLA 1 : Parámetros de los compuestos de calibración

Compuesto	Calor específico cal/Cg	Punto de transición C	Punto fusión C
Alúmina (3)	0,1958 (42C)	1000	2050 C
Sulfato de sodio decahidratado (1) (4)	0,7883	32,4	-
Vidrio pirex (5)	0,20	-	1088