

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: 18/06/2009 (51) Int. Cl: **H05B 6/08** (2006.01)
(22) Fecha de presentación: 19/12/2007
(21) Número de solicitud: 2007016437

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL I.P.N.
Av. Instituto Politécnico Nacional, Número 2508 07360
Distrito Federal MX**

(72) Inventor(es):
**ALBERTO HERRERA GOMEZ
Paseo Jurica No. 655 QUERETARO Queretaro 76100
MX
JOSE MARTIN YAÑEZ LIMON
GUADALUPE BARREIRO RODRIGUEZ
CARLOS ALBERTO CONTRERAS SERVIN**

(74) Representante:
**LUIS ANTONIO CARREÑO SÁNCHEZ.*
Av. Instituto Politécnico Nacional No. 2508, Edificio
Administrativo, 1º Piso, Subdirección de Vinculación
Tecnológica Distrito Federal 07360 MX**

(54) Título: **CALORIMETRO ADIABATICO DE BARRIDO CON CALENTAMIENTO OHMICO EN LA MUESTRA, SARC.**

(54) Title: **SCANNING ADIABATIC CALORIMETER PROVIDING OHMIC HEATING TO A SAMPLE, SARC.**

(57) Resumen

La presente invención describe un calorímetro adiabático resistivo de barrido 1 con calentamiento ohmico de la muestra 20 que mide la entalpía de calentamiento y consta de una camisa 11 y un par de pistones 15 y 16, formando estos tres elementos una cámara cilíndrica herméticamente cerrada 10, lo cual evita que durante su funcionamiento se presenten pérdidas de material debido a fugas. Los pistones 15 y 16 comprenden en uno de sus extremos un electrodo 31 y 36 respectivamente y se encargan de hacer pasar la corriente eléctrica de calentamiento a través de la muestra 20. En función de ésta corriente, se calcula la potencia aplicada y por lo tanto el calor suministrado a la muestra 20, lo cual equivale a la entalpía específica. A efecto de asegurar que la totalidad de la corriente es conducida por la muestra 20 la camisa 11 se encuentra aislada eléctricamente. El calorímetro adiabático resistivo de barrido 1 con calentamiento ohmico de la muestra 20 comprende además un resorte 22 a partir del cual se puede controlar la presión a la cual se lleva a cabo el experimento, y una instrumentación que consiste de actuadores 60, sensores y acondicionamiento necesario para tener disponibles en una computadora 81 que se integra al calorímetro 1, tanto los objetivos de control como las variables controladas.

(57) Abstract

Described is a scanning adiabatic resistive calorimeter 1 providing ohmic heating to a sample 20, which is useful for measuring the heating enthalpy and has a jacket 11 and a couple of pistons 15 and 16, where these latter 3 elements form a sealed cylindrical chamber 10 for avoiding loses of material due to leakages during the operation thereof. The pistons 15 and 16 comprise at one end portion thereof an electrode 31 and 36 respectively, which are intended to supply heating electric current to the sample 20. The applied power is calculated according to the aforesaid current, as well as the heat supplied to the sample 20, which is equivalent to the specific enthalpy. The jacket 11 is electrically insulated in order to ensure the total current to be conducted to the sample 20. The scanning adiabatic resistive calorimeter 1 providing ohmic heating to a sample 20 also comprises a spring 22 from which the pressure at which the experiment is to be performed is controlled, as well as an instrument, including actuators 60, sensors and fittings, that is useful for having available in a computer integral to the calorimeter 1 the control targets and the variables to be controlled.

Calorímetro adiabático de barrido con calentamiento ohmico en la muestra, SARC

Campo de la invención.

La presente invención se encuentra relacionada con los dispositivos utilizados para medir las cantidades de calor suministradas o recibidas en un cuerpo determinado, y más particularmente con los dispositivos que determinan el calor específico de muestras tipo pasta, minerales húmedos y algunos sistemas alimenticios, en donde las mediciones se llevan a cabo realizando un barrido de calentamiento de la muestra por efecto Joule y en condiciones adiabáticas.

Antecedentes de la invención.

El desarrollo de técnicas de medición para la determinación de propiedades térmicas ha sido un área muy activa en las últimas décadas. Hasta hoy los métodos existentes que utilizan calorímetros de barrido sufren de algunas deficiencias. Por ejemplo, en algunos aparatos es necesario emplear muestras pequeñas con una razón grande de superficie – volumen. En soluciones inestables esto produce la pérdida de componentes volátiles durante la colocación de la muestra. Los diseños actuales no permiten el empleo de muestras grandes debido a que el calentamiento de la muestra se realiza a través del calentamiento del contenedor. Esto requiere de un periodo para que la temperatura sea homogénea en la muestra, factor que es altamente dependiente del tamaño de la muestra. En varios calorímetros el contenedor es más grande que la muestra, lo que puede producir un intercambio de masa entre la muestra y el espacio vacío dentro del contenedor. Al evaporarse componentes volátiles hacia el espacio vacío dentro del contenedor, además de introducir errores calorimétricos, el balance de las reacciones químicas puede verse afectado, por ejemplo disminuyendo el contenido de agua o componentes catalíticos dentro de la muestra.

En los calorímetros conocidos actualmente donde la generación de calor es interna, ésta puede llevarse a cabo por diferentes fenómenos tales como reacciones químicas, absorción de luz, absorción de sonido, absorción de partículas y disipación eléctrica. La cuantificación del calor generado internamente usualmente se realiza midiendo los cambios de temperatura en el contenedor, de esta manera, el calor transferido de la muestra al contenedor es un elemento integral durante la medición, y estos calorímetros

requieren de esta transferencia de calor para su funcionamiento.

Entre los documentos que definen el estado de la técnica antes referido se encuentra la patente US 4,130,016, en la que se divulgó un calorímetro adiabático diseñado para la investigación química de alto riesgo, particularmente el estudio de las reacciones de autocalentamiento, que pueden dar lugar a una situación de poco control, en donde el recipiente de la reacción y los componentes asociados en este aparato simulan de cerca la estructura y la operación de un reactor químico típico de planta, finalmente esta patente describe que el recipiente de la reacción se coloca dentro de una funda de metal y la unidad entera se suspende en un horno aislado.

- 10 Otro documento del estado de la técnica que divulga un calorímetro en donde el calor es producido por la absorción de luz es la patente US 4,185,497, que describe un dispositivo para medir la absorción de la energía por el material de medición, en donde se controla la temperatura del recinto en el cual se suspende la muestra, dicho recinto consiste de un envase o depósito evacuado, además describe que la calibración se logra por medio de una disipación conocida de la energía en la muestra. La muestra es irradiada por un haz luminoso de potencia conocida y el incremento de la temperatura en la muestra se compara con el correspondiente incremento de temperatura con la muestra de calibración. También se proporciona el método para realizar el barrido de calentamiento de la muestra. A su vez, el documento de patente US 4,765,749 divulga un calorímetro donde el calor generado dentro de la muestra se lleva a cabo por efecto Joule, más particularmente un calorímetro para medir energía transportada por radiación, éste comprende un elemento absorbente capaz de absorber la radiación y que tienen una cara externa expuesta a la radiación y una cara interna, dicho elemento experimenta una subida de temperatura durante la interacción con la radiación y esta subida de temperatura es medida por un termopila.

Finalmente, la patente US 7,012,820 B2 divulga y protege un calorímetro que busca obtener condiciones adiabáticas, en el cual el calor transferido de la muestra al contenedor es calculado y el sistema de calentamiento se ajusta durante la operación del sistema para compensar esta pérdida de calor.

- 30 Del conocimiento técnico derivado del análisis de los documentos anteriores se desprende que en la actualidad no existe un calorímetro resistivo que a partir de un barrido determine el calor específico de muestras tipo pasta, minerales húmedos y algunos sistemas

alimenticios, y que además dicho proceso de medición de la cantidad de calor de un cuerpo se realice en condiciones adiabáticas.

Con base en lo anterior se definen los siguientes:

5 Objetivos de la invención.

Es un primer objetivo de la presente invención proporcionar un calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra (SARC, por sus siglas en inglés) en el cual la muestra se calienta utilizando el efecto Joule.

Es un segundo objetivo de la presente invención proporcionar un calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra para medir la capacidad calorífica de materiales viscosos y tipo gel.

Es un tercer objetivo de la presente invención proporcionar un calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra para medir el coeficiente de conducción de calor de materiales viscosos y tipo gel.

Es un cuarto objetivo de la presente invención proporcionar un calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, en donde con calentadores independientes, se minimice el intercambio de calor entre la muestra y sus alrededores mediante el uso de un control automático.

Es un quinto objetivo de la presente invención proporcionar un calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra que por su modo de operación no requiere de un proceso de calibración, por lo cual puede emplearse como un método primario desde el punto de vista metrológico.

Este y otros objetivos de la presente invención serán evidentes a partir de la información que se presenta a continuación.

25

Breve descripción de las figuras.

Figura 1. Se muestra un diagrama esquemático del calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, de conformidad con la presente invención.

Figura 2. Se muestra un corte transversal de la cámara cilíndrica herméticamente cerrada del calorímetro de la figura 1.

Figura 3. Se muestra un corte transversal de la cámara cilíndrica herméticamente cerrada del calorímetro de la figura 1, en donde se aprecian las resistencias que calientan al pistón superior y al pistón inferior y el diagrama de conexión eléctrica para el calentamiento de los electrodos,

5 **Figura 4.** Se muestra un corte transversal de la cámara cilíndrica herméticamente cerrada del calorímetro de la figura 1, en donde se aprecia la resistencia que calienta la cámara de aceite y el diagrama de conexión eléctrica para el calentamiento de la camisa.

10 **Figura 5.** Se muestra un diagrama de bloques del calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra de conformidad con la presente invención.

15 **Figura 6.** Se muestra un corte transversal de la cámara cilíndrica herméticamente cerrada del calorímetro de la figura 1, en donde se aprecia el diagrama de conexión eléctrica para el Calentamiento Ohmico de la Muestra y medición de variables eléctricas.

Figura 7. Se muestra una gráfica de resultados en donde se determina del cp en una muestra de bentonita, utilizando el calorímetro de la figura 1 y un equipo comercial de DSC.

20 **Figura 8.** Se muestra una gráfica de resultados en donde se determinación del cp en una muestra de harina de maíz, utilizando el calorímetro de la figura 1 y un equipo comercial de DSC.

Figura 9. Se muestra una tabla con los valores de cp obtenidos a 35°C mediante el calorímetro 1 y el equipo comercial de DSC en diferentes muestras.

25 **Descripción detallada de la invención.**

Los detalles característicos de este calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, se muestran claramente en la siguiente descripción y en las figuras que se acompañan, utilizando los mismos signos de referencia para ilustrar partes iguales en las figuras.

30 De acuerdo con la figura 1, el calorímetro adiabático resistivo de barrido 1 con calentamiento ohmico de la muestra 20, se comprende de una cámara cilíndrica herméticamente cerrada 10, un conjunto de actuadores 60 a través de los cuales se tienen

disponibles tanto los objetivos de control como las variables controladas, y un sistema controlador 80 que se encarga de manipular los objetivos de control en función del estado de las variables controladas.

- Tal y como se puede apreciar en las figuras 2, 3 y 4, la cámara cilíndrica herméticamente cerrada 10 del calorímetro adiabático resistivo de barrido 1 con calentamiento ohmico de la muestra 20, tiene una forma cilíndrica concéntrica y se forma a partir de un cilindro externo 13 y un cilindro interno o camisa 11, un pistón inferior 15 y un pistón superior 16, una hélice 19 dispuesta entre el cilindro externo 13 y la camisa 11 y estando acoplada dicha hélice 19 a un motor 21.
- En el cilindro interno o camisa 11 se contiene la muestra 20 que a su vez se aloja entre los pistones superior 16 e inferior 15, la camisa 11 se encuentra rodeada por una cámara de aceite de silicón 12 en la que se disponen dos termopares T15 y T16 que registran la temperatura del aceite, y una resistencia 37 a través de la cual se calienta el aceite de la cámara 12, alojándose esta cámara de aceite 12 entre el cilindro externo 13 y el cilindro interno o camisa 11. En una modalidad preferida de la presente invención, el cilindro interno 11 está elaborado de Teflón por ser este material considerado un buen aislante eléctrico, condición que resulta fundamental para el correcto funcionamiento del calorímetro 1, ya que al estar el cilindro interno 11 en contacto con los pistones 15 y 16, resulta necesario asegurar que la conducción de corriente eléctrica a través de la camisa 11 sea cero, asegurando así que toda la corriente eléctrica que pase de un primer electrodo 31 colocado en la parte superior del pistón inferior 15 a un segundo electrodo 36 colocado en la parte inferior del pistón superior 16 circulará únicamente por la muestra 20, en este mismo orden de ideas y debido al aislamiento eléctrico que se necesita el cilindro externo 13 y las tapas de la camisa sean también de un material aislante (nylamid).
- El émbolo inferior 15 y el electrodo inferior 31 presentan una perforación 33 por la cual son introducidos al espacio de la muestra los termopares T5, T6 y T7 que registran la temperatura de la muestra 20 en los puntos 23, 24 y 25. La camisa 11 presenta adicionalmente tres compartimientos 26, 27 y 28 que forman un ángulo de 120 grados entre si y en donde son colocados tres termopares más T8, T9 y T10, que registran la temperatura de la pared de la camisa 11 entre el aceite y la muestra.
- El pistón inferior 15 se comprende de un cuerpo principal 29 y una base 30 ambos de sección circular, en donde a efecto de proporcionar estabilidad y un apoyo firme al pistón

inferior 15, la base 30 es de mayor diámetro que la sección del cuerpo principal 29. En una modalidad preferida de la invención y afecto de lograr el aislamiento eléctrico necesario, el cuerpo principal 29 y la base 30 del pistón inferior 15 están fabricados de teflón y la superficie del cuerpo principal 29 esta fabricada de aluminio y se utiliza como un electrodo

5 31.

En la parte interior del electrodo 31 del pistón inferior 15 se colocan cuatro termopares T1, T2, T3 Y T4 formando un ángulo de 90° entre ellos para la medición de la temperatura correspondiente. El electrodo 31 dispone de un elemento de calentamiento independiente que consiste de una resistencia 32, y además el pistón inferior 15 presenta un orificio
10 cilíndrico 33 en su parte central, por el cual pasan los termopares T1, T2, T3 Y T4, cables de alimentación del electrodo 31 y la resistencia 32. Los termopares T1, T2, T3 Y T4 registran la temperatura del electrodo 31.

El pistón superior 16 se comprende de un cuerpo principal 34 de sección circular, en una modalidad preferida de la invención al igual que el pistón inferior 15 el pistón superior 16
15 están fabricado de teflón y la superficie inferior del cuerpo principal 34 esta fabricada de aluminio y se utiliza como un electrodo 36.

En la parte interior del electrodo 36 del pistón superior 16 se colocan cuatro termopares T11, T12, T13 Y T14 formando un ángulo de 90° entre ellos para la medición de la temperatura correspondiente. Este electrodo 36 dispone de un elemento de calentamiento
20 independiente que consiste de una resistencia 35, y al igual que el pistón inferior 15, el pistón superior 16 presenta un orificio cilíndrico 38 en su parte central, por la cual pasan los termopares T11, T12, T13 Y T14, y cables de alimentación del electrodo 36 y la resistencia 35. Los termopares T11, T12, T13 Y T14 registran la temperatura del electrodo 36.

25 Sobre el pistón superior 16 se coloca un dispositivo para controlar la presión en la muestra, este dispositivo contiene un resorte 22, cuya compresión permite conocer la presión aplicada a la muestra.

A efecto de lograr un sellado hermético de los pistones superior 16 e inferior 15 al interior de la camisa 11 se han dispuesto en las partes colindantes a la muestra 20 de cada uno
30 de los pistones 16 y 15 y en la parte posterior de cada uno de los electrodos 36 y 31 de dichos pistones 16 y 15 ajustes por medio de empaques tipo o-ring 39 y 40.

Una vez que se han referido con detalle los elementos que integran la cámara cilíndrica herméticamente cerrada 10 del calorímetro 1, y con base en el diagrama de bloques de la figura 5, se describirá la manera en que cada uno de los elementos de dicha cámara 10 interactúan con el conjunto de actuadores 60 y el sistema controlador 80 del calorímetro 1.

- 5 El conjunto de actuadores 60, se encuentra integrado por una primera fuente de poder de corriente directa 61, una segunda fuente de poder de corriente directa 62, una tercera fuente de poder de corriente alterna 63, una cuarta fuente de poder de corriente directa 64, todas ellas independientes, un generador de señales 65 y un osciloscopio 66.

- La razón de que las cuatro fuentes de poder 61, 62, 63 y 64 sean independientes, obedece
10 al hecho de que cada uno de los elementos a los que se encuentran conectados tienen una dinámica diferente y por lo tanto la velocidad a la que pueden calentarse también es diferente, por lo tanto y considerando que el objetivo es que todos se calienten al mismo tiempo para que los resultados obtenidos sean ciertos, la velocidad de calentamiento del sistema en su conjunto esta limitada a la velocidad del elemento mas lento, que en este
15 caso resulta ser el electrodo superior 36 del pistón superior 16.

- La primera fuente de poder 61 hace circular una corriente eléctrica a través de la resistencia 37, suspendida dentro del aceite mineral de la cámara 12, tal y como se aprecia en la figura 4, para transmitir calor por medio de disipación, en donde para calentar la totalidad del aceite se utiliza la hélice 19 conectada al motor 21 y se
20 aprovechan las corrientes de convección, en este caso el calentamiento de la camisa 11 se efectúa mediante conducción de calor y dicho calor se transmite a la muestra 20 a través de las paredes de la camisa 11 y presenta un retardo de propagación que es aprovechado para promediar los gradientes que tuviera el aceite debido a las corrientes de convección, logrando una temperatura más uniforme en la frontera de la pared de la
25 camisa 11 que tiene contacto con la muestra 20.

- La segunda fuente de poder 62 se encuentra conectada al electrodo superior 36 del pistón superior 16, mientras que la cuarta fuente de poder 64 esta conectada al electrodo inferior 31 del pistón inferior 15, tal y como se ilustra en la figura 3, de tal manera que tanto la segunda fuente 62 como la cuarta fuente 64 hacen pasar corriente eléctrica a través de las
30 resistencias 35 y 32 respectivamente, a efecto de generar calor por disipación, de tal manera que el calentamiento de los pistones 15 y 16 se efectúa mediante conducción de calor. Cada una de las resistencias eléctricas 35 y 32 tienen contacto con el pistón por

medio de un cemento refractario conductor de calor, en donde el cemento refractario hace contacto con el total de la superficie disponible moldeándose a la forma tanto de las resistencias 35 y 32 como de los pistones 16 y 15, desplazando así cualquier burbuja de

5 maximizando así la conducción de calor de las resistencias 35 y 32 hacia los pistones 16 y 15.

La potencia necesaria para el calentamiento de la muestra 20 es proporcionada por la tercera fuente de poder 63 que es una fuente de corriente alterna controlada por voltaje y un generador de señales 65 que proporciona la frecuencia y la amplitud de referencia de la

10 señal que se desea aplicar a la muestra 20. Lo anterior se ilustra en la figura 6.

Por otro lado, el sistema controlador 80 del calorímetro 1, esta integrado por una computadora personal 81, una tarjeta de interfase de comunicación paralela de 8 bits que soporta tasas de transferencia de hasta 1Mbyte/s, conocida como GPIB 82, Amplificadores 83, una tarjeta de adquisición de datos 84 y un software que permite manipular los datos

15 adquiridos. Este sistema controlador 80 es a través del cual se adquieren los datos, se controlan las fuentes de poder 61, 62, 63 y 64, se registra la evolución de la temperatura en los 16 puntos de la cámara cilíndrica herméticamente cerrada 10 y se registra de la potencia disipada en la muestra.

Las fuentes de poder 61, 62, 63 y 64, así como el generador de señales 65 y el

20 osciloscopio 66 se encuentran conectados a tarjeta GPIB 82, ya que es por medio de esta tarjeta como se logra la comunicación de dichos elementos actuadores con el sistema controlador 80.

A partir de la integración e interrelación de cada uno de los tres elementos principales que integran el calorímetro adiabático resistivo de barrido 1 con calentamiento ohmico de la

25 muestra, es decir, la cámara cilíndrica herméticamente cerrada 10, el conjunto de actuadores 60 y el sistema controlador 80, se puede proceder a la medición de las variables eléctricas.

Para la medición de las variables eléctricas de la muestra se utiliza el osciloscopio 66 que se encarga de convertir las señales de corriente y voltaje alternas a un valor cuadrático

30 medio (RMS por sus siglas en ingles) y permite verificar que el voltaje y la corriente están en fase.

Los valores RMS son capturados en la computadora personal 81 para realizar el cálculo de la potencia aplicada a la muestra.

El voltaje es medido directamente de las terminales de la fuente de poder 63, mientras que para medir la corriente es necesario colocar una resistencia 67 de bajo valor y de potencia

5 para realizar una conversión de voltaje a corriente por ley de Ohm.

Para la medición de las variables eléctricas de los pistones superior 16 e inferior 15, así como de la camisa 11 se utilizan los medidores integrados de cada una de las fuentes de poder 61, 62 y 64 y se recuperan los valores vía comunicación con la tarjeta GPIB 82.

Finalmente, la temperatura de la cámara cilíndrica herméticamente cerrada 10 se monitorea en 16 puntos representativos, es decir, a partir de cada uno de los termopares T1-T16 que se disponen en la cámara 10, dicha temperatura se registra a través de un acondicionador de señal analógico 83, en el cual la señal se amplifica y se envía a una tarjeta de adquisición de datos 84, que a su vez remite la información adquirida a la computadora 81, para con ello cerrar el ciclo de manipulación de los objetivos de control

15 en función del estado de las variables controladas.

Mejor método para llevar a cabo la invención.

La muestra 20 viscosa, tipo pasta o gel se coloca dentro de la camisa 11 y los pistones 15 y 16. Para la colocación de la muestra 20, el pistón inferior 15 se mantiene fijo y la camisa

20 11 se desliza hasta dejar un espesor entre el electrodo inferior 31 y la parte superior de la camisa 11 alrededor de dos centímetros. En esta posición se coloca la muestra 20 previamente pesada hasta alcanzar el borde de la misma, enseguida se coloca el pistón 16 que contiene el electrodo superior 36 y se presiona para eliminar el aire que pudiera estar en la muestra 20, a continuación se desliza la camisa 11 en la dirección ascendente,

25 con el sistema pistón inferior 15 – muestra 20 -pistón superior 16 como eje de deslizamiento, hasta que coincida con niveles preestablecidos, de tal manera que la muestra 20 siempre se encuentre en el centro de la camisa 11 y cuidando que los termopares T5, T6 y T7 que monitorean la temperatura de la muestra 20 no se doblen.

Finalmente se hace un ajuste mínimo con una prensa fija colocada en la parte superior de

30 la cámara 10, que presiona a la muestra 20 a través del pistón superior 16 y verificando que la resistencia de la muestra 20 se encuentre en el rango de unidades y decenas de $k\Omega$, lo cual es indicativo de un buen contacto eléctrico en las muestras estudiadas 20.

La colocación de la muestra 20, se realiza de tal manera que se garantiza la ocupación de todo el volumen destinado a la muestra 20, evitando posibles burbujas. Esta característica es importante, ya que al asegurar que la muestra 20 ocupe todo el volumen disponible, se asegura una continuidad eléctrica y homogeneidad en la disipación de potencia eléctrica.

- 5 Por esta razón, el calorímetro 1 puede aplicarse a muestras líquidas o viscosas que no sufran una transición de fase al estado gaseoso en el rango de temperatura de medición.

Ya que la muestra 20 ha sido confinada, la presión puede ser aumentada al valor deseado sin ocasionar pérdida de material. El pistón superior 16 es móvil, por lo que la presión puede ser mantenida constante aún cuando la muestra se expanda por el aumento de la

- 10 temperatura o de cambio estructurales de la muestra 20. Es importante enfatizar que, a diferencia de los calorímetros convencionales, de esta manera es posible implementar la condición de presión constante, y al mismo tiempo evitar la evaporación de material al utilizar presiones suficientemente altas.

Se aplica un voltaje AC a los electrodos 31 y 36, dando lugar a que la muestra 20 se
15 caliente por disipación eléctrica, esta disipación es uniforme en muestras homogéneas. El calorímetro 1 hace uso de la alta precisión con la cual puede medirse la potencia eléctrica disipada en la muestra 20.

Una ventaja importante del calorímetro 1 es que no requiere calibración, por lo tanto puede utilizarse como un sistema primario desde el punto de vista metrológico. El pistón superior

- 20 16 puede moverse para permitir la expansión libre de la muestra 20 durante la operación.

La presión se mantiene constante durante la operación del calorímetro 1 mediante un dispositivo externo, de tal forma que el calor introducido en la muestra 20 iguala el cambio de entalpía, con lo cual el calorímetro mide la entalpía específica.

El intercambio de calor con los alrededores se minimiza, manteniendo la temperatura de

- 25 los alrededores de la muestra 20 lo más cercano posible a la temperatura de la muestra, utilizando elementos de calefacción independientes, en la zona de cada electrodo 31 y 36, y en la zona del aceite que rodea la camisa 11 que contiene a la muestra 20, para esto se utiliza un control automático PID (Proporcional Integral Diferencial) o un control avanzado ad hoc.

- 30 Adicionalmente el intercambio de calor entre la muestra 20 y sus alrededores se determina mediante cálculos numéricos, resolviendo la ecuación de difusión de calor, con la potencia disipada en la muestra 20 como fuente de calor y la evolución de la temperatura

experimental en la zona del aceite y de los calefactores de los electrodos 31 y 36 se utiliza como condiciones de frontera.

A continuación se describe el funcionamiento del calorímetro adiabático resistivo de barrido 1 con calentamiento ohmico de la muestra 20.

- 5 La capacidad calorífica se obtiene utilizando la siguiente expresión:

$$c_p = \frac{P + \frac{dQ}{dt}}{m \frac{dT}{dt}} \quad \text{Ec. 1}$$

- donde P es la potencia disipada en la muestra 20, m es la masa de la muestra 20, y dT/dt es la derivada temporal de la temperatura en la muestra 20, dQ/dt es la razón de calor ganado (ó perdido si es negativo) por la muestra 20, mediante la transferencia de calor a través de sus fronteras. El calor puede fluir de los alrededores hacia la muestra 20 y viceversa ya que los electrodos 31 y 36 y la camisa 11 se calientan de manera independiente. Cuando la muestra 20 se calienta más lentamente que sus alrededores, dQ/dt es positivo, y es negativo cuando la temperatura de la muestra 20 es mayor y pierde calor hacia los alrededores, dQ/dt esta dado por la siguiente expresión:

$$\frac{dQ}{dt} \equiv - \oint_S \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dS \quad \text{Ec. 2}$$

- donde S es la superficie definida por el contenedor de la muestra 20, $\mathbf{J}$, es el flujo de calor y $\mathbf{n}$ es la normal de la superficie de la muestra 20. La expresión dada por la Ec. 1 puede contrastarse con la expresión utilizada en el método directo en calorimetría diferencial de barrido, en la cual la capacidad calorífica se obtiene utilizando la expresión $c_p = (dQ/dt)/(m dT/dt)$. En el caso del calorímetro 1 la principal fuente de calor es la potencia disipada en la muestra 20 por efecto Joule (P) y el término dQ/dt se minimiza. Bajo condiciones ideales de operación del calorímetro 1 el término dQ/dt debe ser nulo. Una gran ventaja del calorímetro 1 con calentamiento ohmico en la muestra 20 es que es posible estimar de manera precisa la potencia aplicada, $P = I V$, la cual representa el

término más importante en la Ec. 1. El segundo término, dQ/dt se reduce a valores pequeños mediante el uso de un control automático basado en la modificación de un control básico PID, el factor dT/dt se evalúa por diferenciación numérica de la temperatura de la muestra.

- 5 El término dQ/dt se calcula de manera numérica. La ecuación de difusión de calor se resuelve de manera numérica, mediante elemento finito. Las condiciones a la frontera se obtienen a partir de los valores experimentales de la temperatura registrados en el aceite y en la zona de los electrodos 31 y 36. La solución numérica permite la reproducción de la evolución temporal de la temperatura en la muestra 20 y sus alrededores (electrodos 31 y 10 36 y pared de la camisa 11). El término dQ/dt se determina a partir de la solución numérica de la temperatura, realizando la integral de la Ec. 2 para cada muestra 20 bajo medición. Estos cálculos involucran el conocimiento previo del calor específico y la conductividad térmica de los materiales que constituyen el calorímetro 1 y la conductividad térmica de la muestra 20. El mismo calorímetro 1 también es apropiado para la determinación de la 15 conductividad térmica de la muestra 20, como se describe a continuación.

La conductividad térmica de la muestra 20 puede obtenerse realizando el calentamiento de uno de los elementos de la cámara 10 (electrodo superior 36) y analizando la evolución de la temperatura en la muestra 20 y en los otros elementos (electrodo inferior 31 y pared de la camisa 11). La rapidez con la que se calienta el electrodo inferior 31 depende 20 directamente de la conductividad térmica y capacidad calorífica de la muestra 20. Por lo cual el calculo de la conductividad térmica de la muestra 20 está acoplada con el término dQ/dt en el calculo de la capacidad calorífica y viceversa. Por esta razón se analizan de manera simultánea ambos experimentos.

En el experimento para la medición de la capacidad calorífica, todos los elementos se 25 calientan al mismo tiempo para evitar la transferencia de calor de la muestra 20 hacia los alrededores, y en el experimento para la medición de la conductividad térmica, se calienta el electrodo superior 36 y el calor se transporta a través de la muestra 20 hacia el electrodo inferior 31 y las paredes de la camisa 11.

El análisis del sistema acoplado es estable y converge rápidamente. Esto gracias a que 30 solamente el término dQ/dt en la evaluación de la capacidad calorífica está acoplado con la evaluación de la conductividad térmica. El término de disipación de Joule (P en la Ec. 1) es el más importante para la determinación de la capacidad calorífica y esta complementa

desacoplado, por lo tanto este término proporciona por sí mismo una muy buena primera aproximación para la determinación de la capacidad calorífica en función de la temperatura. Mientras que en la conductividad térmica se propone una variación lineal con la temperatura, en el rango de temperatura estudiado. La capacidad calorífica se

5 determina para cada temperatura de medición.

El error involucrado en la estimación del c_p fue determinado a partir de la incertidumbre de las variables principales que afectan directa e indirectamente el cálculo de c_p , de acuerdo con la Ec. 1

Estas variables son la potencia disipada en la muestra, la temperatura, la masa y la razón de calentamiento que entra o sale de la muestra durante la medición. La expresión
10 obtenida para la incertidumbre es la siguiente:

$$\Delta C_p = C_p \left(\frac{\Delta P}{P + \frac{dQ}{dt}} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta \left(\frac{dQ}{dt} \right)}{P + \frac{dQ}{dt}} \right)$$

Ec. 3

Donde ΔP es la incertidumbre en la potencia aplicada, Δm es la incertidumbre en la masa y $\Delta dQ/dt$ es la incertidumbre en el calor estimado que se adiciona o se pierde en la muestra a través de sus fronteras. La contribución de los primeros dos términos es mucho
20 más pequeño que el asociado con $\Delta dQ/dt$. Este término se estima numéricamente mediante cálculos de elementos finito. La incertidumbre surge principalmente por la diferencia de temperatura ΔT , entre las temperaturas experimentales y las temperaturas reproducidas numéricamente en la muestra.

Para mostrar el funcionamiento del calorímetro adiabático resistivo de barrido 1 con
25 calentamiento ohmico de la muestra 20 a continuación se presentan 2 ejemplos representativos de materiales orgánicos e inorgánicos, en los cuales se determina el c_p , utilizando el calorímetro 1, estos materiales son:

bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) con agua 0.0457 kg al 42% en peso y
harina de maíz con agua 0.050 kg al 42% en peso.

30 El volumen de la muestra se determina por la posición de los pistones, el cual es cercano a 32 cm^3 , La masa de la muestra se determina al final de la medición. La medición consiste en realizar un barrido en temperatura, partiendo de temperatura ambiente

(aproximadamente 25°C) hasta 75°C a una razón de calentamiento de 4°C/min. Por razones comparativas, el c_p de las muestras también fue medido bajo las mismas condiciones de preparación, utilizando un calorímetro diferencial de barrido comercial (DSC). La presión se mantiene constante y muy cercana a la presión atmosférica con

5 ayuda de un dispositivo externo.

El método para calcular la capacidad calorífica de las muestras se ha descrito con anterioridad. La gráfica de la figura 7 muestra los resultados para la bentonita, los valores de c_p se incrementan de un valor de 2478 J/kgK a 31°C a 2855 J/kgK a 70°C, la barra de error en la medición se encuentra cercana al 2%. La diferencia respecto de los valores

10 obtenidos con DSC fue cercana al 6% a 30°C, para temperaturas superiores la diferencia fue disminuyendo y arriba de 45 °C tanto los valores de DSC como los valores obtenidos con el calorímetro 1 estuvieron dentro de la barra de error del calorímetro 1.

Mediante el control automático se redujo sustancialmente la contribución debida al intercambio de calor entre la muestra y sus alrededores, (el término dQ/dt es pequeño).

15 Sin embargo los cálculos realizados mediante elemento finito permitieron calcular de manera correcta las contribuciones de este intercambio de calor e incorporarlas en la determinación del c_p .

La figura 8 muestra los resultados para una muestra de harina de maíz. La temperatura de los diferentes elementos en el calorímetro 1 se mantuvo muy cercana entre ellos, de tal

20 forma que la contribución del término dQ/dt fue muy pequeña y por consiguiente también la incertidumbre en la medición fue muy pequeña. Puesto que la mayor parte del calor absorbido por la muestra, proviene de la disipación eléctrica, la cual se puede medir con suficiente exactitud, esto permite concluir que los resultados de c_p son muy precisos, con incertidumbres menores al 2% como lo muestra la barra de error en estas mediciones. La

25 diferencia máxima respecto de los resultados obtenidos por DSC es cercana al 4 % a 40°C, para el resto de temperaturas la diferencia entre DSC y el calorímetro 1 es menor.

En la figura 9 se muestra una tabla con los valores de c_p obtenidos a 35°C mediante el calorímetro 1 y el equipo comercial de DSC en muestras de Zeolita, Bentonita, Bauxita, Hematita, harina de arroz, de maíz y de papa. También se incluyen valores de c_p de estos

30 materiales en base seca, así como los valores de conductividad térmica en función de la temperatura obtenidos con el calorímetro 1, los cuales son aproximadamente constantes para los minerales y las muestras orgánicas presentan un comportamiento decreciente

con la temperatura. Los valores de conductividad térmica determinados con el calorímetro 1 son cercanos a los valores reportados en la literatura en base seca.

5

10

15

20

25

30

Reivindicaciones.

1. Un calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra de los del tipo que a partir de un barrido de calentamiento de una muestra tipo pasta, minerales húmedos y algunos sistemas alimenticios, en condiciones adiabáticas y a presión constante se determina el calor específico y la conductividad térmica de la muestra, que se caracteriza porque; se integra de una cámara cilíndrica herméticamente cerrada que comprende un cilindro externo y un cilindro interno o camisa, de tal manera que entre la camisa y el cilindro externo se forma una cámara que se llena de aceite mineral, al interior de dicha cámara llena de aceite se disponen una resistencia conectada a una fuente de poder que sirve para calentar el aceite, y una hélice acoplada a un motor que ayuda a disipar el calor de la resistencia en toda la cámara de aceite, en donde tanto la temperatura de la camisa como la de la cámara de aceite son continuamente monitoreadas por termopares que para tal efecto se han dispuesto tanto en la camisa como al interior de la cámara de aceite, la cámara cilíndrica también se comprende de un pistón inferior y un pistón superior que se disponen hacia el interior de la camisa y que se encuentran provistos en su extremo que entra en contacto con la muestra de sendos electrodos conectados a una primera y segunda resistencias respectivamente, estando estas resistencias alimentadas por fuentes de poder independientes, disponiéndose en la parte interior de cada electrodo termopares que monitorean su temperatura, de tal manera que en un espacio libre que se forma al interior de la camisa y que también se encuentra monitoreado por termopares y entre el pistón superior y el pistón inferior se aloja la muestra de estudio, estando esta muestra conectada a través de los electrodos a una fuente de poder y a un generador de señales, el calorímetro también esta integrado por una sección de actuadores que se comprende de las fuentes conectadas a las resistencias de la cámara de aceite, el pistón superior e inferior y la muestra, así como un osciloscopio y el generador de señales, y finalmente por el sistema controlador que se encarga de manipular los objetivos de control en función del estado de las variables controladas que se comprende de una computadora personal, una tarjeta de interfase de comunicación del tipo GPIB, amplificadores y una tarjeta de recepción de datos, conectados todos ellos entre sí y con los actuadores y los elementos que integran la cámara cilíndrica herméticamente sellada.

2. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; los termopares utilizados para monitorear la temperatura de la pared de la camisa entre el aceite y la muestra son tres y se disponen circunferencialmente en la camisa formando un ángulo de 120
5 grados entre cada uno de ellos.
3. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; en la camisa se colocan alineados y distribuidos a lo largo del espacio en donde se coloca la muestra tres termopares que monitorean la temperatura de la muestra.
- 10 4. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; en la cámara de aceite que rodea a la camisa se disponen dos termopares que registran la temperatura del aceite.
5. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; en una modalidad preferida de la
15 presente invención el aceite mineral que llena la cámara de aceite que rodea a la camisa es aceite de silicón.
6. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; en una modalidad preferida de la presente invención, el cilindro externo está elaborado de nylamid.
- 20 7. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 6, que se caracteriza porque; en una modalidad preferida de la presente invención, la camisa está elaborada de teflón.
8. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; el pistón inferior se comprende
25 de un cuerpo principal y una base, ambos de sección circular, en donde a efecto de proporcionar estabilidad y un apoyo firme al pistón, la base es de mayor diámetro que la sección del cuerpo principal, presentando tanto el cuerpo principal como la base un orificio cilíndrico en su parte central, por el cual pasan los termopares, cables de alimentación del electrodo y la resistencia a la que esta conectado.
- 30 9. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 8, que se caracteriza porque; en una modalidad preferida de la

invención y afecto de lograr el aislamiento necesario, el cuerpo principal y la base del pistón inferior están fabricados de teflón.

- 5 10. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 8, que se caracteriza porque; la superficie del cuerpo principal del pistón inferior esta fabricada de aluminio y se utiliza como un electrodo en cuya parte interior y formando un ángulo de 90° entre ellos se colocan cuatro termopares para la medición de la temperatura correspondiente.
 - 10 11. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; el pistón superior se comprende de un cuerpo principal de sección circular, presentando el cuerpo principal un orificio cilíndrico en su parte central, por el cual pasan los termopares, cables de alimentación del electrodo y la resistencia a la que esta conectado.
 - 15 12. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 11, que se caracteriza porque; en una modalidad preferida de la invención y afecto de lograr el aislamiento necesario, el pistón superior están fabricado de teflón.
 - 20 13. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 11, que se caracteriza porque; la superficie inferior del cuerpo principal del pistón superior esta fabricada de aluminio y se utiliza como un electrodo en cuya parte interior y formando un ángulo de 90° entre ellos se colocan cuatro termopares para la medición de la temperatura correspondiente.
 - 25 14. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 11, que se caracteriza porque; sobre el pistón superior se coloca un dispositivo para controlar la presión en la muestra, este dispositivo contiene un resorte cuya compresión permite conocer la presión aplicada a la muestra.
 - 30 15. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; cada una de las resistencias eléctricas que se disponen en el interior de los pistones superior e inferior tienen contacto con estos por medio de un cemento refractario conductor de calor.
 16. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; a efecto de lograr un sellado hermético de los pistones superior e inferior al interior de la camisa, se han dispuesto
-

en las partes colindantes a la muestra de cada uno de los pistones en la parte posterior de cada uno de los electrodos de dichos pistones ajustes por medio de empaques tipo o-ring.

- 5 17. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; la fuente de poder de corriente alterna y el generador de señales conectados a la muestra le proporcionan la frecuencia y la amplitud de referencia de la señal que se desea aplicar a dicha muestra.
- 10 18. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; las fuentes de poder de la sección de actuadores que se conectan a las resistencias de la cámara de aceite, el pistón superior e inferior, son fuentes de voltaje de corriente directa.
- 15 19. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; la fuentes de poder de la sección de actuadores que se conecta a la muestra, es una fuente de voltaje de corriente alterna.
- 20 20. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; la información que recibe la computadora personal de las fuentes de poder, así como del osciloscopio y el generador de señales, se recibe a través de una tarjeta de comunicación del tipo GPIB.
- 25 21. El calorímetro adiabático resistivo de barrido con calentamiento ohmico de la muestra, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque; la información que recibe la computadora personal de las temperaturas registradas por los termopares se recibe a través de amplificadores de señal y una tarjeta de adquisición de datos.

Resumen.

La presente invención describe un calorímetro adiabático resistivo de barrido 1 con calentamiento ohmico de la muestra 20 que mide la entalpía de calentamiento y consta de una camisa 11 y un par de pistones 15 y 16, formando estos tres elementos una cámara

5 cilíndrica herméticamente cerrada 10, lo cual evita que durante su funcionamiento se presenten pérdidas de material debido a fugas. Los pistones 15 y 16 comprenden en uno de sus extremos un electrodo 31 y 36 respectivamente y se encargan de hacer pasar la corriente eléctrica de calentamiento a través de la muestra 20. En función de ésta corriente, se calcula la potencia aplicada y por lo tanto el calor suministrado a la muestra

10 20, lo cual equivale a la entalpía específica. A efecto de asegurar que la totalidad de la corriente es conducida por la muestra 20 la camisa 11 se encuentra aislada eléctricamente. El calorímetro adiabático resistivo de barrido 1 con calentamiento ohmico de la muestra 20 comprende además un resorte 22 a partir del cual se puede controlar la presión a la cual se lleva a cabo el experimento, y una instrumentación que consiste de

15 actuadores 60, sensores y acondicionamiento necesario para tener disponibles en una computadora 81 que se integra al calorímetro 1, tanto los objetivos de control como las variables controladas.

20

25

30

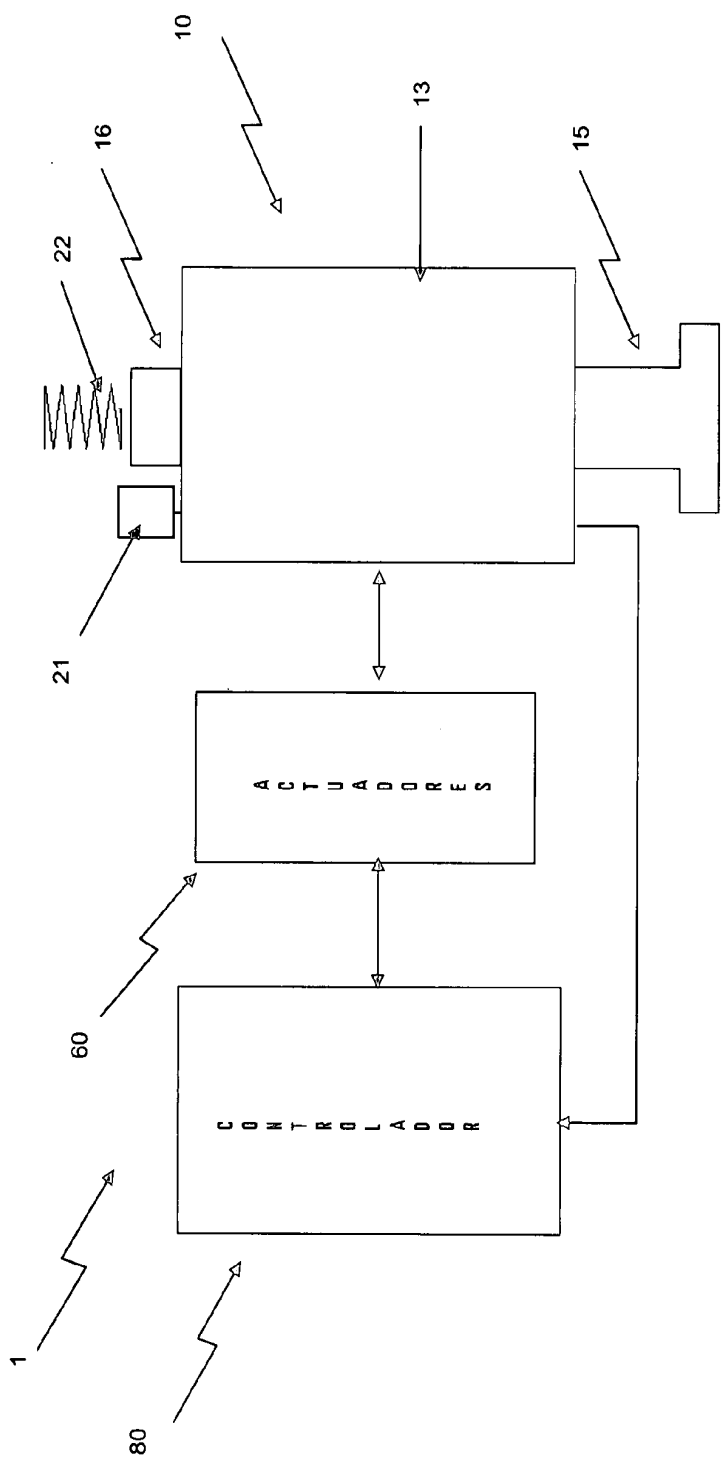


FIGURA 1

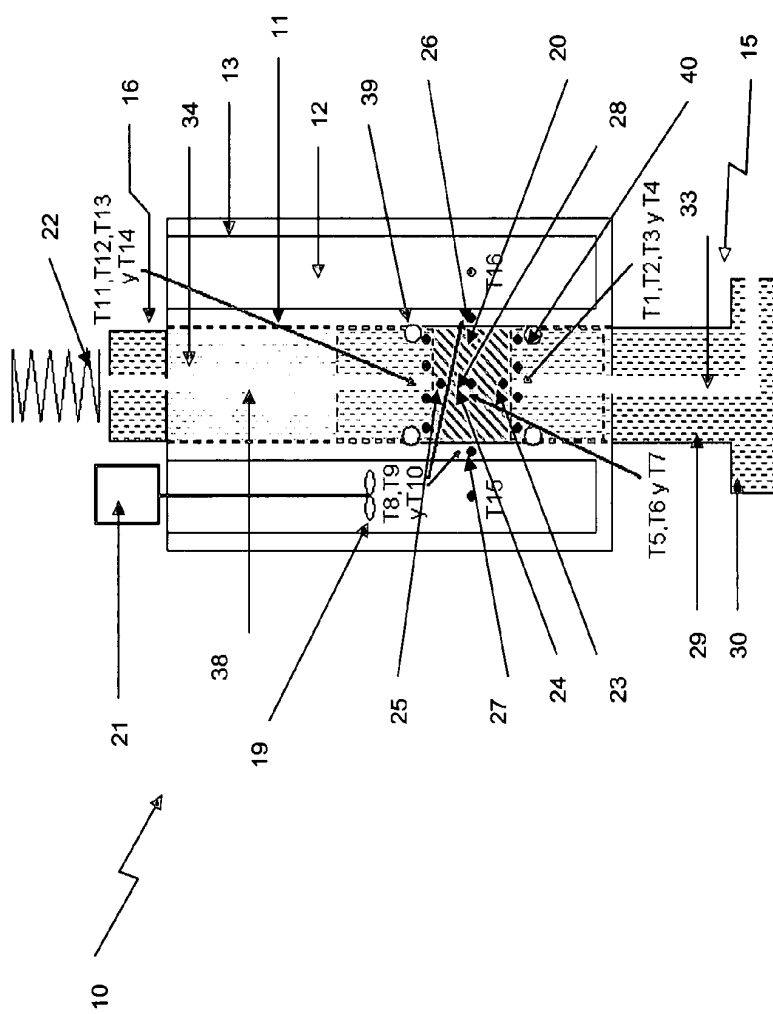


FIGURA 2

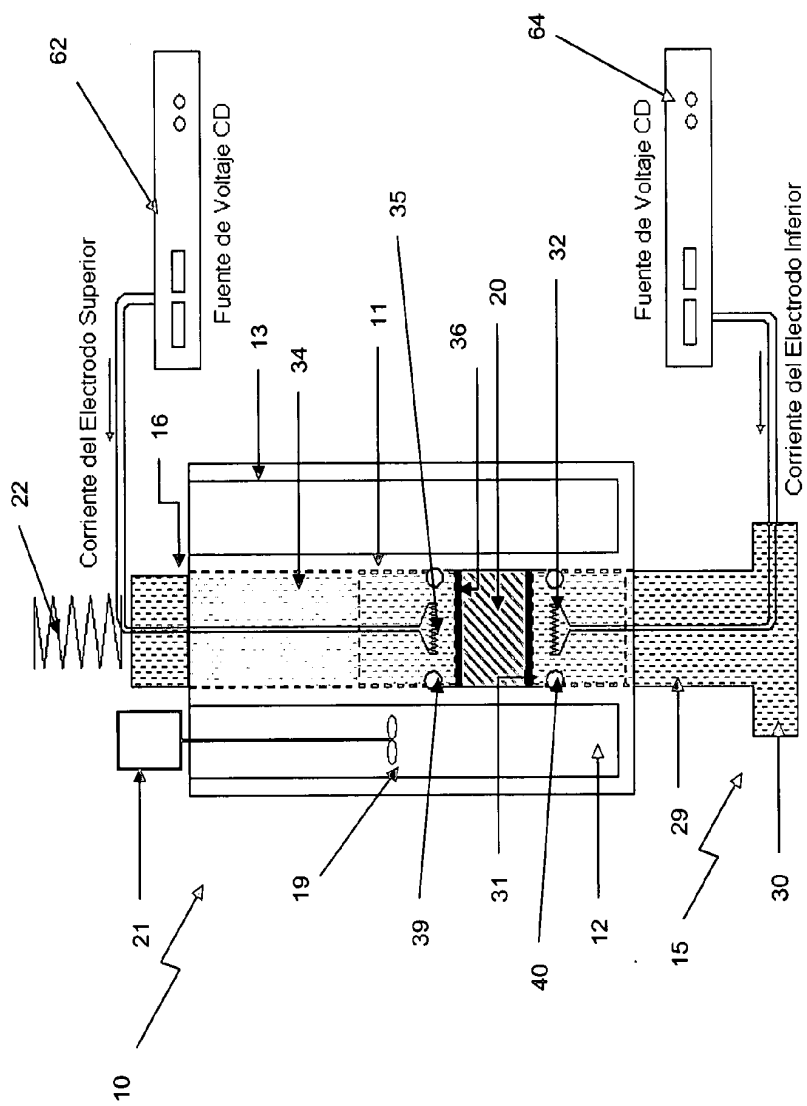


FIGURA 3

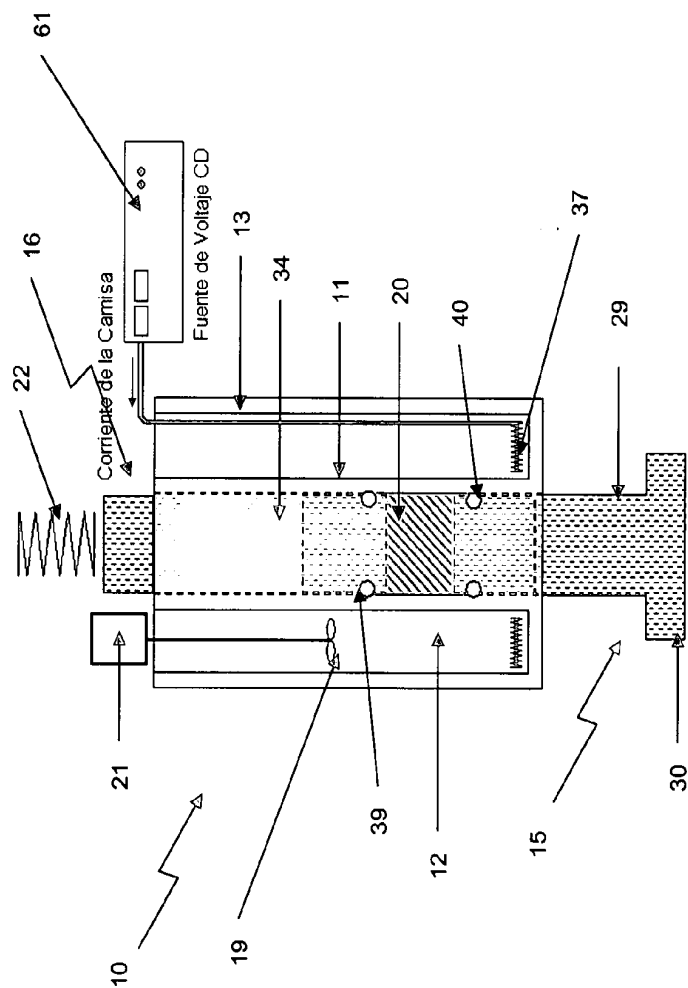


FIGURA 4

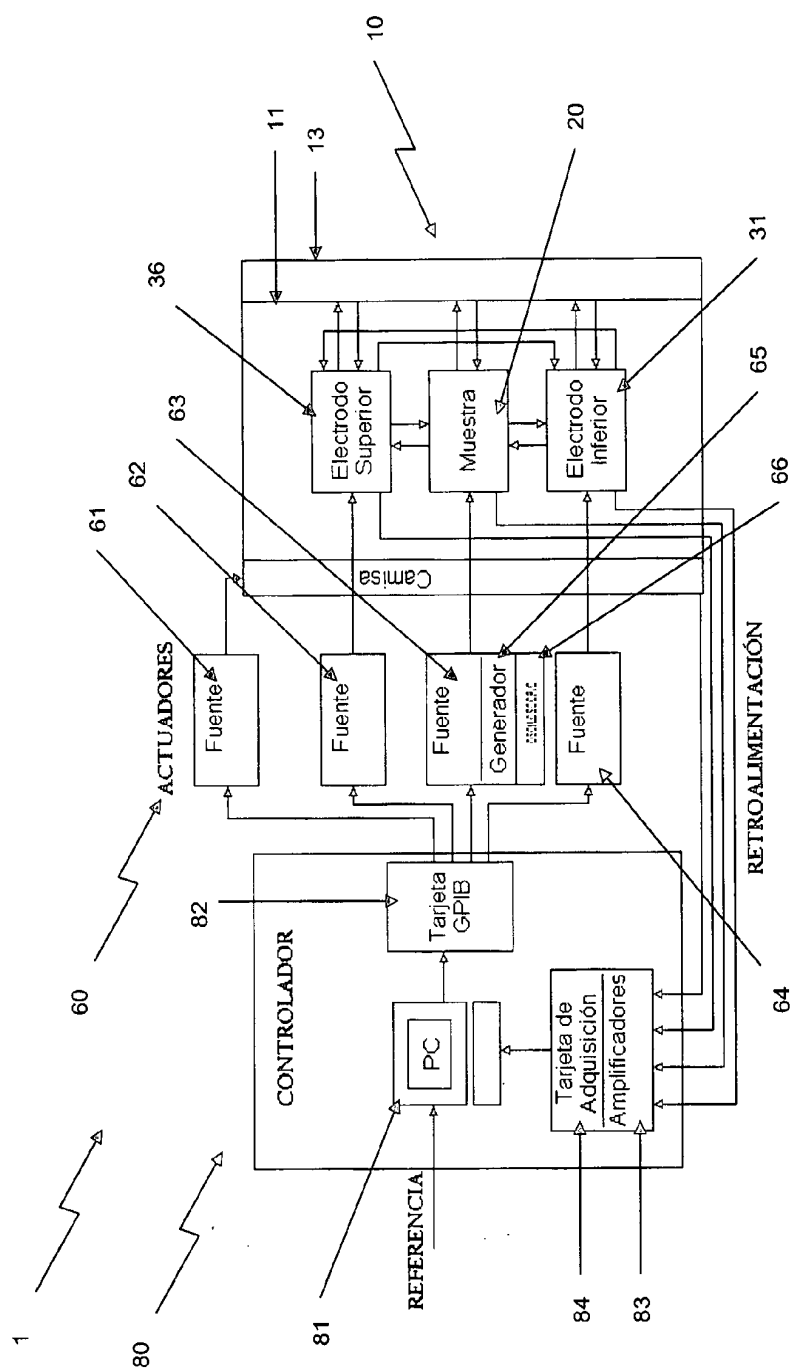


FIGURA 5

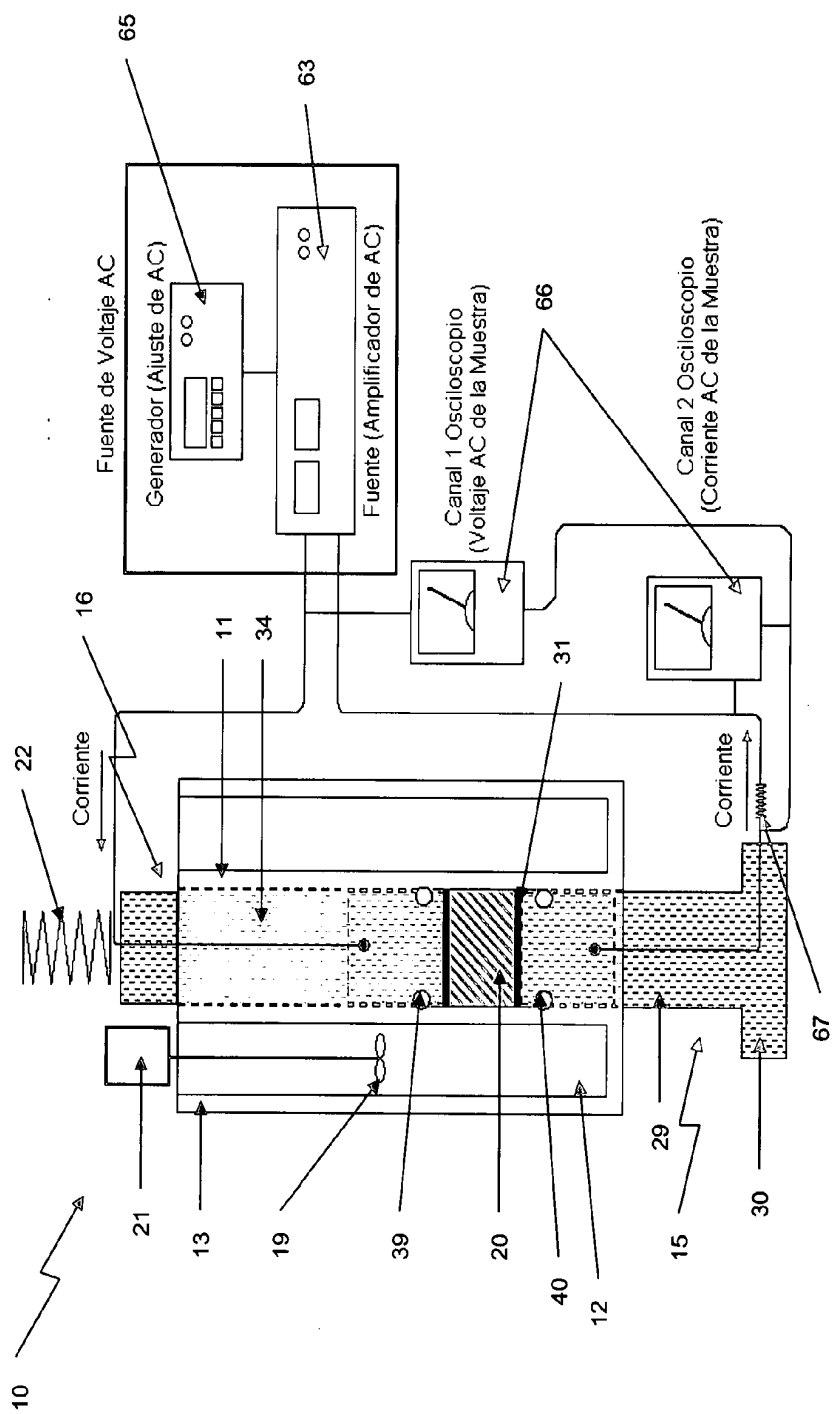


FIGURA 6

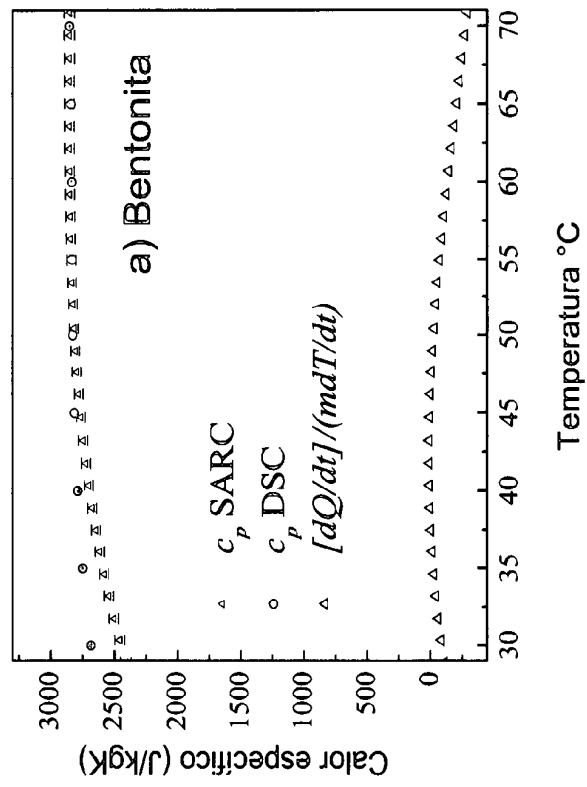


FIGURA 7

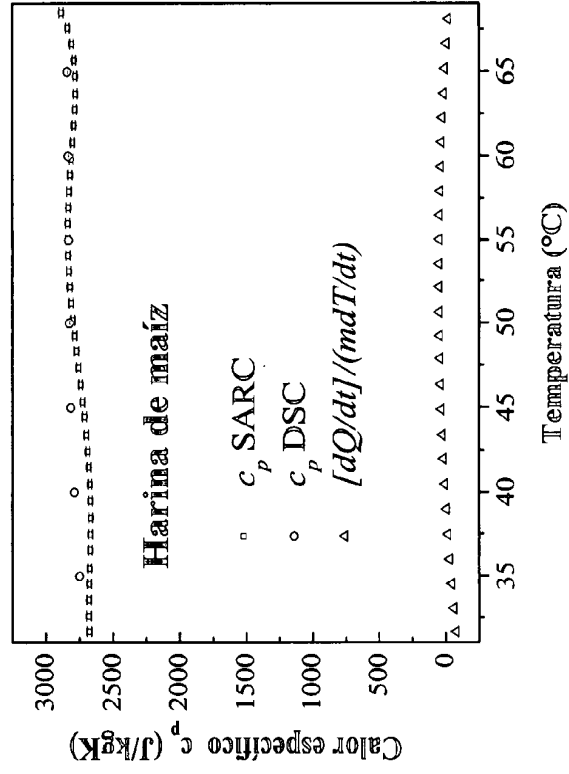


FIGURA 8

Muestra	Contenido de humedad	c_p			k	
		$[J\ kg^{-1}\ K^{-1}]$		Muestra en base seca	k (SARC)	k (otros)
		SARC	DSC			
Zeolita	0.3	2100 ± 105	2100 ± 53	1123	0.58 - 0.0056*(T-25)	0.58
Bentonita	0.58	2607 ± 40	2755 ± 71	875	1.1 - 0.0034*(T-25)	0.90**
Bauxita	0.19	1200 ± 54	1249 ± 31	795	0.71	0.91
Hematita	0.15	1100 ± 44	1150 ± 29	620	1.43	1.43
Harina de arroz	0.47	3100 ± 114	3001 ± 75	2000*	0.46 - 0.0033(T-25)	0.4**
Harina de maíz	0.58	2750 ± 15	2942 ± 74	1430*	0.36 - 0.0037(T-25)	0.4
Almidón de papa	0.49	2800 ± 109	2808 ± 70	2000*	0.40- 0.012(T-25)	-----

* c_p Valores obtenidos con DSC en base seca.

** Los valores de k se obtienen por la relación $k = \alpha \rho c_p$ a se determinó mediante técnicas fotopiroeléctricas a temperatura ambiente y c_p por DSC.

FIGURA 9