




  

CURSO DE ANALISIS TÉRMICO
FUNDAMENTOS Y APLICACIONES

Mauricio Rodríguez

TEMARIO

- Introducción
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DTA - DSC)
- Termogravimetría (TG)
- Modos de operación
- Calibración en temperatura y flujo de calor
- Factores experimentales
- Aplicaciones




TEMARIO

Libro de Referencia

Differential Scanning Calorimetry

G.W. H. Höhne . W. F. Hemminger
H.-J. Flammersheim

German Society for Thermal Analysis

ANÁLISIS TÉRMICO

Propiedad Física	Técnica Relacionada	Abreviatura Usada
Masa	Termogravimetría	TG
	Determinación isobárica de variación de masa	-
	Determinación de gas-envolvido	EGD
	Análisis de gas envuelto	EGA
	Termoanálisis de emanación	-
Temperatura	Análisis termoponderal	-
	Determinación por curva de calentamiento / enfriamiento	-
Entalpia	Análisis térmica diferencial	DTA
	Calorimetría exploratoria diferencial	DSC
Dimensiones	Termodilatometría	-
	Carac. Mecánicas	Análisis termomecánica
Carac. Mecánicas	Análisis termomecánica	DMA
	Carac. Acústicas	Termosonometría
Carac. Ópticas	Termoacústimetria	-
	Carac. Eléctricas	Termooptometría
Carac. Magnéticas	Termoelectrometría	-
	Termomagnetometría	-



TERMOGRAVIEMTRIA (TG)

Técnica que permite medir la variación de la masa en función del tiempo y de la temperatura (rampa)

Balanza

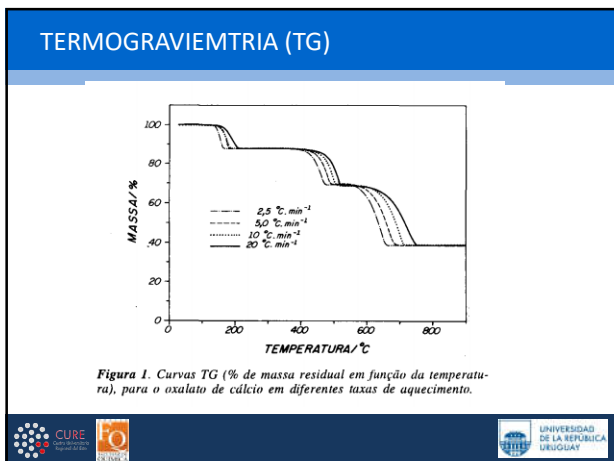
Programa de temperatura



TERMOGRAVIEMTRIA (TG)

- I. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}\uparrow$
- II. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}\uparrow$
- III. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$

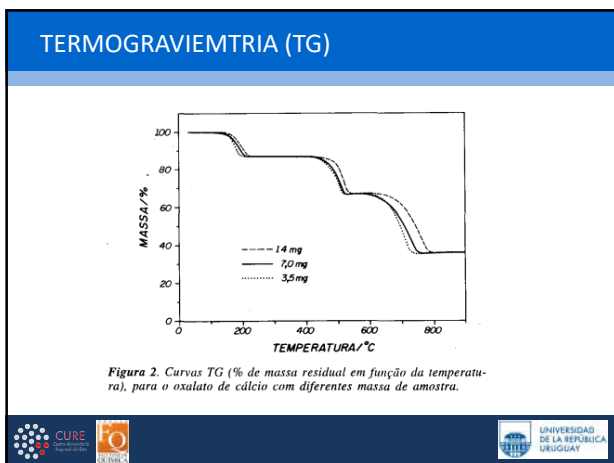




TERMOGRAVIEMTRIA (TG)

Taxa de Aquecimento/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	Temperatura da Transição/ $^{\circ}\text{C}$		
	I	II	III
20	152-207	440-521	603-752
10	132-182	416-508	589-712
5,0	130-179	411-486	565-680
2,5	128-162	394-471	548-655

Condições: fluxo do gás de arraste = $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; massa da amostra = 7,0 mg; atmosfera do forno = N_2 .



TERMOGRAVIEMTRIA (TG)

Tabela 3. Intervalos de temperatura em que ocorrem as etapas de decomposição do oxalato de cálcio, em relação às massas de amostra utilizadas.

Massa da amostra/mg	Temperatura da Transição/°C		
	I	II	III
14	150-215	430-534	647-782
7,0	152-207	440-522	604-752
3,5	138-194	424-515	611-731

Condições: fluxo do gás de arraste = 100 ml.min⁻¹; taxa de aquecimento = 20°C. min⁻¹; atmosfera do forno = N₂.

TERMOGRAVIEMTRIA (TG)

Figura 5. Curvas TG (% de massa residual em função da temperatura), para o oxalato de cálcio, com diferentes gases de arraste saturando a atmosfera do forno.

TERMOGRAVIEMTRIA (TG)

Tabela 6. Intervalos de temperatura em que ocorrem as etapas de decomposição do oxalato de cálcio, com as diferentes atmosferas do forno.

Atmosfera	Temperatura da Transição/°C		
	I	II	III
Gás Carbônico	141-223	464-550	922-967
Nitrogênio	152-207	440-522	604-752
Ar Sintético	137-207	419-509	625-761

Condições: massa da amostra = 7,0 mg; taxa de aquecimento = 20°C. min⁻¹; fluxo do gás de arraste = 100 ml.min⁻¹.

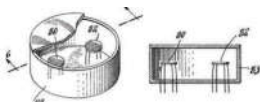
CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

Un poco de historia

DIFFERENTIAL MICROCALORIMETER
 Emmett S. Wilson, Ridgefield, and Michael J. O'Neill,
 West Redding, Conn., assignors to The Perkin-Elmer
 Corporation, Newwalk, Conn., a corporation of New
 York

Filed Apr. 4, 1962, Ser. No. 185,499
 24 Claims (Cl. 73-13)

1. The method of performing an analysis which comprises varying the environment of a sample material; measuring the resulting difference in temperature between said sample material and a reference material; varying the relative flow of thermal energy between both said sample and said reference material relative to at least one external energy source in response to said difference in temperature in such manner as to equalize the temperature of said sample and said reference material; and independently varying an additional heat flow to both said sample and reference material in such manner as to cause them both to attain the same desired temperature; and measuring said first-mentioned relative flow of thermal energy.



INTRODUCCIÓN

Un poco de historia

Perkin Elmer



Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Equipo Shimadzu



2015


1970

Principios y aplicaciones de Análisis Térmico
 Gabriela B. Donari, Eder Gomes Cavaleiro, IQ-USP, SC, Brasil



Differential Scanning Calorimetry (DSC)


Equipo DuPont



1970

DuPont Instruments solve tough measurement problems.

New Du Pont 910 DSC achieves sensitivity of 0.005 mcal/sec/in- the highest available.



The product is cooled below 0°C and the chlorine vapor is bubbled (after refluxing, the water vapor and the associated heat of fusion is quantitatively removed from the DSC modulator. The rate of chlorine evolved is related to the rate of water vapor (100 mg/hr) over the amount of water present. Chlorinated water vapor is 100 mg/hr (see the manual).

In addition to high sensitivity and stable baseline performance, the new DSC provides unique and previously unobtainable low concentration flow concentrations for other systems such as specific heat and purity.

Free Offer: If you have all analysis, characterization or measurement problems that could be solved by DSC or any other form of differential thermal analysis...

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

INTRODUCCIÓN

Primeros reportes sobre la utilización de DTA para el estudio cinético

[CONTRIBUTION FROM THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF WISCONSIN]

The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics?

By HANS J. BORCHARDT AND FARRINGTON DANIELS

RECEIVED JULY 23, 1955

Equations are derived which relate the slope of a differential thermal analysis curve to the kinetics of the reaction giving rise to the curve. For certain reactions use of these equations allows the order of the reaction, the frequency factor, the activation energy and the heat of reaction to be determined in a single rapid measurement. The equations are applied to the decomposition of benzene-diazonium chloride and the reaction between dimethylamine and ethyl iodide. The results agree very well with data obtained by conventional methods.

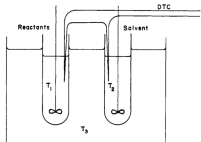


Fig. 1.—DTA apparatus for obtaining kinetic data for reactions occurring in solution.

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

INTRODUCCIÓN

Primeros reportes sobre la utilización de DTA para el estudio cinético

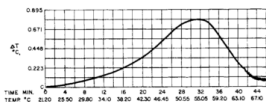


Fig. 3.—DTA curve for the decomposition of benzene-diazonium chloride. Temperature difference between the reactant solution and inert liquid is plotted as a function of temperature and time.

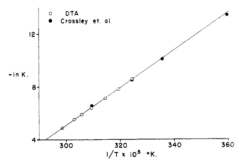
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \quad (20)$$


Fig. 4.—Activation energy plot for the decomposition of benzene-diazonium chloride. The circles represent the data obtained by differential thermal analysis (DTA) and the solid points the data of Crowley and co-workers.*

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

INTRODUCCIÓN

Unidades usadas

DE GRUYTER DOI 10.1515/pau-2012-0409 Pure Appl. Chem., 2014, 86(A): 140-153

IUPAC Recommendations

Trevor Lever, Peter Haines, Jean Rouquerol*, Edward L. Charsley, Paul Van Eckeren and Donald J. Burllett

ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014)

Abstract: The widespread use of thermal analysis (TA) by scientists as a laboratory technique carries with it a working vocabulary. This document is intended to provide those working in the field with a consistent set of definitions to permit clear and precise communications as well as understanding. Included in the document are the definitions of 13 techniques, 54 terms within the glossary, as well as symbols and units.

Keywords: differential scanning calorimetry; differential thermal analysis; evolved gas analysis; International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC); IUPAC Physical and Biophysical Chemistry Division; sample-controlled thermal analysis; thermal properties; thermolabometry; thermogravimetry.

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

INTRUDCCIÓN

7 Symbols used in thermal analysis

Quantity	Symbol for quantity	Symbol (and name) for unit
length	<i>l</i>	m (metre)
mass	<i>m</i>	kg, g*, mg* (kilogram, gram, milligram)
time	<i>t</i>	s, min*, h* (second, minute, hour)
electric current	<i>I</i>	A (ampere)
thermodynamic temperature	<i>T</i>	K (kelvin)
Celsius temperature	<i>t</i>	°C (degree Celsius)
heating rate	$\beta = (dT/dt)$	K·s ⁻¹ (kelvin per second)
fraction reacted	<i>x</i>	
heat	<i>q, Q</i>	J (joule)
heat flow rate	$\Phi = (dq/dt)$	W (watt)
heat capacity at constant pressure	<i>C_p</i>	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹ (joule per kelvin and per mole)
heat capacity at constant volume	<i>C_v</i>	J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹ (joule per kelvin and per mole)
pressure	<i>p</i>	Pa (pascal)
modulus of elasticity	<i>E</i>	Pa (pascal)

*Denotes a non-SI unit accepted for use with the SI.

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Differential Scanning Calorimetry (DSC) o Calorimetría Diferencial de Barrido es la medida de la diferencia de calor entre una muestra y una referencia mientras están siendo sometidas a un tratamiento térmico programado


- Es una técnica dinámica
- Evalúa el calor absorbido o liberado por la muestra
- generalmente se utiliza una rampa de calentamiento

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Mientras que el **Análisis Térmico Diferencial**, (Differential Thermal Analysis, DTA) mide la diferencia de temperatura entre la muestra a estudiar y la referencia en función del programa de temperatura determinada.

- La diferencia de temperatura indica de manera cualitativa el intercambio de calor
- Permite determinar las temperaturas características




Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Dos tipos de quipos

- DSC con flujo de calor
- DSC con compensación de potencia

- Difieren en el diseño y en el principio de medida
 - La medida es proporcional al flujo de calor




Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC con flujo de calor

Arreglo en el que la muestra y la referencia están contenidas en sus respectivos soportes y son colocadas sobre un disco de metal. El intercambio de calor entre el horno y la muestra ocurre preferencialmente por el disco (con una resistencia térmica dada).

Para una condición de flujo de calor estacionario, la señal medida ΔT (diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia) es proporcional a la diferencia de flujos de calor, $\Delta\phi$, entre la muestra ϕ_M y la referencia ϕ_R

$$\Delta\phi = \phi_M - \phi_R = -kT$$


Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Tipo Disco	Tipo torreta	Tipo cilindro
<ul style="list-style-type: none"> El intercambio de calor ocurre a través del disco que sirve de soporte Presentan una alta sensibilidad Tamaño de muestra pequeña 	<ul style="list-style-type: none"> El intercambio de calor ocurre a través de pequeños huecos cilíndricos que sirve de soporte elevados Diseño más sofisticado con una alta sensibilidad y una rápida respuesta térmica Tamaño de muestra pequeña 	<ul style="list-style-type: none"> El intercambio de calor ocurre entre la cavidad cilíndrica de la muestra y el horno a través de una termopila Alta sensibilidad para grandes volúmenes de muestra. Presenta una gran constante de tiempo

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Tipo torreta: Diagram showing a measuring cell with reference and sample pans, heat flux sensor, furnace block with heating, purge gas, and protective gas.

Tipo cilindro: Cross-section diagram of a cylindrical cell with sample (S) and reference (R) pans, numbered components 1-4, and a temperature difference ΔT .

Tipo Disco: Cross-section diagram of a disc-type cell with reference and sample pans, showing heat flux $U_{TS} = \Delta \Phi$.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC con flujo de calor

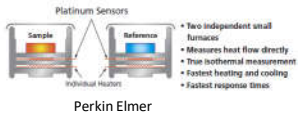
Sample Pan Assembly: Labels include Disco (disc), Soporte (support), Crisol (crucible), and Torreta (tower).

Furnace Assembly: Shows the internal structure of the furnace.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

•DSC con compensación de potencia

Arreglo en el cual una referencia y la muestra son mantenidas a la misma temperatura a través de hornos eléctricos individuales. La potencia disipada por los hornos es relacionada con la energía implicada en un proceso endotérmico u exotérmico



Perkin Elmer

- Two independent small furnaces
- Measures heat flow directly
- True isothermal measurement
- Fastest heating and cooling
- Fastest response times

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

•DSC con compensación de potencia

Existen otras variantes

High Pressure DSC
Photo-DSC
Special DSC for Fluids

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Modos de operación - Tasa de calentamiento constante

$$T(t) = T_0 + \beta_0 t$$

T₀: temperatura inicial
 β₀: tasa de calentamiento
 t: tiempo

•Modo isotérmico (β₀= 0)

En este caso, si no ocurren transiciones o reacciones, no hay intercambio de calor y el flujo de calor medido =0

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Modos de operación - Tasa de calentamiento constante


- Tasa de calentamiento variable (temperatura cambia linealmente)

Medida de Flujo de calor

Flujo de calor proveniente de una reacción o transición (calor latente) que ocurre en la muestra

$$\phi(T, t) = \phi_0(T) + \phi_{CP}(T) + \phi_r(T, t)$$

Contribución inevitable producto de la asimetría del DSC
Diferencia de Cp de la muestra y la referencia

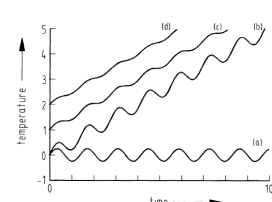



Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Modos de operación - Tasa de calentamiento variable

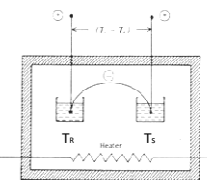
$$T(t) = T_0 + \beta_0 \cdot t + T_A \cdot \text{sen}(\omega t)$$

T_A : Amplitud
 ω : frecuencia de la modulación

$$\frac{dT}{dt} = \beta_0 + T_A \cdot \text{cos}(\omega t)$$



Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Obtención de la señal en DTA



Señal sin evento térmico

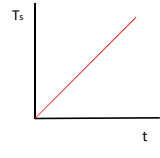



Figure 5.1 - Basic DTA system.

Thermal Analysis, 3th Ed. W. Wendlandt



Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Obtención de la señal en DTA - II

Figure 5.1. Basic DTA system.

Señal con evento endotérmico

Thermal Analysis, 3th Ed. W. Wendlandt

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Obtención de la señal en DTA - III (Señal DSC)

Señal de diferencia de temperatura

Señal de flujo de calor

Thermal Analysis, 3th Ed. W. Wendlandt

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

En la mayoría de los DSC:

- lo que se mide es una diferencia de temperatura ΔT
- la variación de flujo de calor $\Delta \phi$ es internamente asignada a un ΔT

Por lo que es necesario conocer la relación entre ambas (calibración)

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Posibles señales y efectos

Rabek, J.F. "Experimental Methods in Polymer Chemistry", J. Wiley & Sons, Chichester, 1980.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura

Thermochimica Acta, 160 (1990) 1-12

Criterio:
Se define la temperatura de comienzo de la reacción (fusión o transición)

Fig.1. Definition of characteristic temperatures of a peak

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura

Thermochimica Acta, 160 (1990) 1-12

Ti: Temperatura inicial del pico
Temperatura a la cual la curva se desvía de la línea de base

Te: Temperatura onset del pico
Corresponde con el punto de intersección de la extrapolación de la línea auxiliar de la señal ascendente del pico

Tp: Temperatura del máximo del pico
Corresponde con la temperatura a la cual ocurre la máxima diferencia entre la temperatura medida y la línea de base

Tc: Temperatura offset del pico
Corresponde con el punto de intersección de la extrapolación de la línea auxiliar de la señal descendente del pico

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura Thermochemical Acta, 160 (1990) 1-12

Recomendaciones (según German Society for Thermal Analysis):

- Por lo menos 3 sustancias deben ser seleccionadas en el rango de temperatura de trabajo
- Para cada sustancia, se deben tomar varias muestras con una masa aproximada a la masa de trabajo
- Se debe medir por lo menos a 5 tasas de calentamiento/enfriamiento diferentes (dos experimentos por lo menos por tasa)
- Para cada pico se determina la temperatura onset
- Verificar la reproducibilidad dentro de los experimentos (entre el primero y el segundo experimento) o la dependencia con la tasa de calentamiento (además de tener en cuenta otros factores como la masa)

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura (DSC/DTA)

ASTM Method E967

Calibración con dos puntos
 Seleccionar dos materiales de la tabla 1 con temperaturas de fusión una por encima y una por debajo de la temperatura de estudio.

Utilizar una tasa de 10 grados/min

Se debe hacer por réplicas

Calibration Material	Melting Temperature*	
	°C	°F
Mercury	-38.834	24.318
Water	0.01°	32.018°
Phenolphthalein	26.87	80.366
Calcium	29.763°	85.573°
Benzoic acid	122.37	252.266°
Indium	156.300°	313.340°
Ta ₂ O ₅	221.500°	430.700°
Strontium	271.442	518.596°
Lead	327.352	621.234°
Zinc	419.52°	787.138°
Antimony	452.74	842.932°
Aluminum	900.32°	1652.58°
Silver	961.784°	1763.211°
Gold	1063.10°	1941.58°
Copper	1084.50°	1984.10°
Nickel	1455	2651.1°
Cobalt	1494	2721.2°
Palladium	1614	2937.1°
Rhodium	1772	3239.6°
Rhenium	1855	3371.0°
Iridium	2447	4426.6°

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura

ASTM Method E967

Ecuación en la que se basa:

$$T = (TO \times S) + I$$

S: pendiente, I: intercepción

$$S = (TS_1 - TS_2)/(TO_1 - TO_2)$$

$$I = [(TO_1 \times TS) - (TS_1 \times TO_2)]/(TO_1 - TO_2)$$

TO: Temperatura observada
 TS: Temperatura estándar

FIG. 1 Reference Material Melting Endotherm

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura CALIBRATION AND STANDARDISATION IN DSC, Chapter 13 - HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY - Vol 1

Objetivo: minimizar $T_x - T_e$
 Donde T_x : Temperatura de transición estándar

Determinación del "thermal lag" asociado a la resistencia térmica (entre la muestra y el sensor)

$\delta T(\beta) = T_x - T_x(0) - \alpha\beta$

Según la GSTA debe hacer a varias tasas de calentamiento para determinar las condiciones a $B=0$

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura Thermochemica Acta, 160 (1990) 1-12

Fig.A4. Dependence of the correction $\Delta T_{corr}(\beta=0)$ on temperature as a result of calibration with indium, tin and lead

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura International Journal of Pure and Applied Physics ISSN 0973-1776 Volume 6, Number 4 (2010), pp. 429-437

Ejemplo: Calibración de temperatura – DTA
 Determinación de la incertidumbre de la medida

Metal	Reference value according to ITS-90°C	Sample No.	Melting temperature Using DTA°C
Zinc	419.527	1	419.41
		2	419.81
		3	418.77
		4	418.83
		5	419.42
Aluminum	660.323	1	660.28
		2	660.17
		3	660.23
		4	660.17
		5	659.82
Gold	1064.18	1	1063.99
		2	1063.93
		3	1063.96
		4	1063.93
		5	1063.95

Tasa de calentamiento 1K/min

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura

Ejemplo: Calibración de temperatura – DTA
Determinación de la incertidumbre de la medida

Table 2: Expanded Uncertainty of DTA Temperature Calibration with Coverage Factor k=2.

Source of uncertainty	Value a	Probability distribution	Divisor	c _i	Value a
Reference material	0.0015	Normal	√3	1.0	0.0009
Temperature Measurement Resolution	0.0029	Rectangular	√3	1.0	0.0029
Heating rate	0.006	Rectangular	√3	1.0	0.006
sample position	0.058	Rectangular	√3	1.0	0.058
Sample weight	0.010	Rectangular	√3	1.0	0.010
Repeatability	0.440	Normal	1	1.0	0.440
Combined uncertainty		Normal			0.444
Expanded uncertainty		Normal (k = 2)			0.888

Then the expanded uncertainty is, ±0.89°C at the melting point of gold.

CURE, UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura

Determinación de la incertidumbre de la medida

$$T_S = T + \Delta T_{calib} + \delta T_{mat} + \Delta T_{lin} - \delta T_{lag}$$

Incertidumbre en la interpolación

 Incertidumbre en el material usado

 Repetibilidad de la calibración

CURE, UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura

Determinación de la incertidumbre de la medida

Table 7.2. Uncertainty budget for the temperature determination example

Input quantity ^a X _i	Estimate ^a x _i	Standard uncertainty u(x _i) in K	Probability distribution	Sensitivity coefficient $\frac{\partial T_S}{\partial X_i}$	Uncertainty contribution u _i (y) in K
T	500 °C	-	-	-	-
δT _{mat}	0.0 K	0.1	normal	1.0	0.1
ΔT _{calib}	1.9 K	0.3	normal	1.0	0.3
ΔT _{lin}	0.0 K	0.5	normal	1.0	0.5
δT _{lag}	1.0 K	0.2	normal	1.0	-0.2
T _S	500.9 °C	0.6			

CURE, UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY




Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en Flujo de Calor Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 11, pp. 1789-1800, 1995.
Printed in Great Britain.
© 1995 IUPAC

VARIABLES QUE AFECTAN:

- Sustancias a utilizar (que sean las del ITS-90)
- Operador (verificación de la línea de base antes y después de la corrida)
- Tratamiento de los datos (determinación de la línea de base, área, etc)

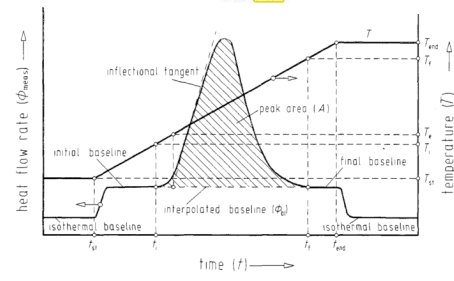
Se considera que se deben repetir las medidas a los efectos de minimizar los efectos antes mencionados




Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en Flujo de Calor Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 11, pp. 1789-1800, 1995.
Printed in Great Britain.
© 1995 IUPAC

DEFINICIONES



The diagram shows a DSC thermogram with heat flow rate (ϕ_{muestra}) on the y-axis and time (t) on the x-axis. It illustrates a peak with an inflectional tangent and a peak area (A). Different baseline types are shown: initial baseline, final baseline, isothermal baseline, and interpolated baseline (ϕ_b). Key time points t_{10} , t_i , t_f , and t_{90} are marked. Temperature points T_{10} , T_i , T_f , and T_{90} are also indicated.








Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Calibración en temperatura Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 11, pp. 1789-1800, 1995.
Printed in Great Britain.
© 1995 IUPAC

RECOMENDACIONES (según German Society for Thermal Analysis - GSTA):

- Por lo menos 3 sustancias deben ser seleccionadas en el rango de temperatura de trabajo (ver tabla siguiente transparencia)
- Para cada sustancia, dos muestras de calibración con masas entre 3-10 mg es necesario
- Se debe medir por lo menos a 3 tasas de calentamiento/enfriamiento diferentes (dos experimentos por lo menos por tasa). Para cada tasa repetir el experimento
- Para cada pico obtenido, se determina el área (A)
- Calcular el factor de calibración (K_Q) como $K_Q = Q \text{ med}/A$
- Graficar para cada K_Q VS T

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 11, pp. 1789-1800, 1995.
 Printed in Great Britain.
 © 1995 IUPAC

TABLE 1. Substances for temperature and heat calibration

Substance	Transition	Transition temperature			Transition heat ^b		Note	
		T_m / K	$\theta_m / ^\circ C$	$\Delta T / mK$	$Q_m / J g^{-1}$	$Q_m / kJ mol^{-1}$		
Cyclopentane	solid-solid	122.38	-150.77	50	69.60	4.881	0.5	c
Cyclopentane	solid-solid	138.06	-135.09	50	4.91	0.345	1.1	c
Cyclopentane	solid-liquid	179.72	-93.43	50	8.63	0.605	1.1	c
Water	solid-liquid	273.15	0.00	10				d
Gallium	solid-liquid	302.914	29.764	0	79.88	5.569	0.9	e
Indium	solid-liquid	429.748	156.598	0	28.62	3.286	0.4	
Tin	solid-liquid	505.078	231.928	0	60.40	7.170	0.6	f
Bismuth	solid-liquid	(544.55)	(271.40)	-	53.83	11.25	3.9	g
Lead	solid-liquid	600.61	327.46	10				d
Zinc	solid-liquid	692.677	419.527	0				d
Lithium sulphate	solid-solid	851.43	578.28	250	228.1	25.07	4.6	h
Aluminium	solid-liquid	933.473	660.323	0	398.1	10.74	2.3	i
Silver	solid-liquid	1234.93	961.78	0				j
Gold	solid-liquid	1337.33	1064.18	0				j



Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermochemica Acta, 160 (1990) 1-12

Calibración en temperatura

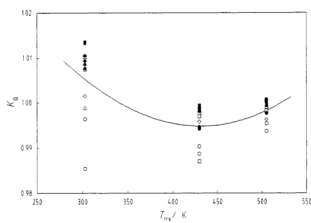
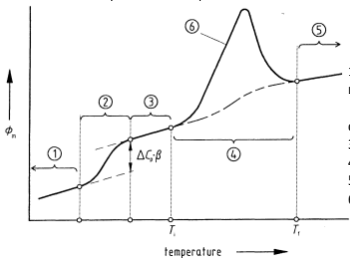


Fig. 5 Heat calibration function, determined with gallium, indium and tin, for a commercial power compensated instrument.
 □×○ sample mass approx. 3 mg
 ● sample mass approx. 10 mg
 ○ β = 1 K min⁻¹
 × β = 5 K min⁻¹
 □ β = 10 K min⁻¹



Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Posibles señales y efectos – un poco más



1 – segmento inicial de la curva medida
 2 – salto en la señal debido a un cambio de Cp
 3 – curva de medida
 4 – línea de base interpolada
 5 – segmento final de la curva medida
 6 - pico



Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Posibles señales y efectos – un poco más

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

$$\frac{dQ}{dt} = (T_r - T_s) / R$$

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Factores que afectan la señal

Instrumentales	Relacionadas con la Muestra
<ul style="list-style-type: none"> • Atmósfera del horno • Forma y tamaño • Material y forma del soporte de muestra • Tipo de termocuplas • Tasa de calentamiento • Velocidad y respuesta de registro del instrumento • Locación de la termocupla en la muestra 	<ul style="list-style-type: none"> • Características de las muestras • Tamaño de partícula • Conductividad térmica • Capacidad calórica • Densidad de empaquetamiento • Tamaño de muestra • Efecto del diluyente • Grado de cristalinidad

Bibliografía

Quim. Novo, Vol. 25, No. 5, 849-855, 2002

Thermal Analysis, 3th Ed. W. Wendlandt

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Factores que afectan la señal
Tasa de calentamiento

Ejemplo: Caolin

Variación de área: 3%

Ejemplo: Sacarina

Flujo de calor

Temperatura / °C

fusión

Figure 8. Varian DSC. An example of different melting endotherms (2.5, 5, 10, 15, 20, 40 °C min⁻¹). Notice the increase in the height of the endothermic peak with increasing heating rate. The area is constant.

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Factores que afectan la señal
Tasa de calentamiento – Otros ejemplos

Indium at 20.50 and 100°C/min
Shown at a temperature axis

Heat flow endo up (mW)

Heat flow endo up (mW)

Temperature (°C)

Figure 9. Polypropylene DSC melting curves under different heating rates.

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Factores que afectan la señal
Tasa de calentamiento

En general, un aumento de la Tasa de Calentamiento (por ejemplo de 2 – 20 K/s) produce un aumento en los valores T_i , ΔT , T_f .

En general el área se mantiene constante. A mayor tasa se observan pico más estrechos (difícil determinar si existen más de uno), mientras que menores tasas hace que los picos sean más chicos

CURE UNIVERSIDAD DE LA REPUBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Factores que afectan la señal
Tasa de calentamiento

Muestra: Propionato de Colisterilo

Resolución de picos

Amplitud del pico

Thermal Analysis, 3th Ed. W. Wendlandt

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Factores que afectan la señal
Atmósfera del horno

Muestra: 2.5% Lignite en Al2O3

Muestra: Sacarina
Flujo: 100 mL/min
Tasa: 10 °C/min

Figure 2.3. Effect of O₂ and N₂ atmospheres on the DTA curve of a mixture of 2.5% lignite in Al₂O₃ (99).

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Factores que afectan la señal
Cantidad de muestra

Figure 7. Curvas DSC de sacarina con diferentes masas de muestra (3 - 10 mg). Reporte de cantidad de muestra con tiempo, velocidad de calentamiento de 10 °C/min (100 mL/min, 100°C).

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Factores que afectan la señal

Tipo de procesamiento

Fig. 3. DTA exotherms for different particle size samples of the 40Li₂O-60SiO₂ (mol%) glass at heating rate 4°C/min. Furnace atmosphere: nitrogen. Crucible material: platinum. Sample weight: 20 mg.

Figura 4. Curvas DSC de muestras sometidas a efecto de procesamiento de muestra. Masa de muestra: 3 mg, altura de muestra de 4mm (altura con sample, considerando dilatación de un cilindro (10W mol. mol³), radio del experimento: 20 °C/min

CURE
UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

CURE
UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

STA 449 F5 Jupiter
NETZSCH

DSC/DTA + TGA
 Horno hasta 1600 °C, Resolución 0.001 K
 Tasa de calentamiento: 0.001 to 50 K/min
 Sistema AutoVac (10-2 mbar) y MFC
 Máxima masa a usar 35000 mg (sensor)
 Resolución balanza 0.1 µg

CURE
UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA URUGUAY

Differential Scanning Calorimetry (DSC)