

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 223**

51 Int. Cl.:

G01N 25/48 (2006.01)

G01K 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2008 PCT/FR2008/001700**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2009 WO09098414**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2008 E 08872250 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 2223092**

54 Título: **Procedimiento y aparato calorimétrico de análisis térmico diferencial**

30 Prioridad:

12.12.2007 FR 0708660

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.12.2019

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (100.0%)
3, rue Michel-Ange
75016 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GARDEN, JEAN-LUC y
CHAUSSY, JACQUES**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 735 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aparato calorimétrico de análisis térmico diferencial

La invención se refiere a un procedimiento de análisis térmico basado en una medición de tipo diferencial.

La invención se refiere igualmente a un aparato para la puesta en práctica de dicho procedimiento.

5 En el ámbito del análisis térmico y de la calorimetría, existen diferentes modos de proceder con mediciones diferenciales. El más antiguo es el análisis térmico diferencial (en inglés Differential Thermal Analysis o DTA). De acuerdo con este método, dos células idénticas, de las que una contiene una muestra que haya que estudiar, y la otra contiene un producto de referencia, son sometidas a una variación temporal de temperatura, típicamente una rampa (aumento lineal de la temperatura), en condiciones idénticas. La diferencia de temperatura entre las dos células es medida de modo continuo gracias a un o varios termómetros (termopares, termopilas, sondas resistivas, etc.). Si en el transcurso de la rampa, la muestra experimenta una transformación fisicoquímica, tal como un cambio de fase, o presenta un cambio de su capacidad calorífica, la temperatura de la célula que contiene la muestra varía de manera diferente con respecto a la temperatura de la célula de referencia. En el transcurso de esta rampa, la medición diferencial de la temperatura entre las dos células es por tanto representativa de un acaecimiento térmico debido a la muestra (transformación fisicoquímica, variación de capacidad calorífica, etc.).

A partir de este antiguo método ha nacido el método denominado medición entálpica diferencial de barrido o calorimetría diferencial de barrido (en Inglés Differential Scanning Calorimetry o DSC), que es el más utilizado actualmente. Se observan dos principios diferentes de este método. El primero se denomina la calorimetría diferencial de barrido con compensación de potencia (en Inglés Power Compensated Differential Scanning Calorimetry). En este caso, en el transcurso de la rampa las dos células son mantenidas a la misma temperatura gracias a un juego de dos elementos de calentamiento situados cada uno en cada célula. En este caso, se mide directamente la diferencia de potencia que haya que aportar a través de los elementos de calentamiento (o que haya que extraer a través de los elementos de enfriamiento), para mantener igual a cero la diferencia de temperatura entre las dos células. Esta potencia térmica diferencial de compensación es entonces representativa de la transformación fisicoquímica (incluida la variación de capacidad calorífica) que se produce en la muestra en el transcurso de la rampa. El segundo principio de funcionamiento se denomina la calorimetría diferencial de barrido con flujo de calor (en Inglés Heat Differential Scanning Calorimetry). En este caso, la diferencia de flujo de calor relacionada con la diferencia de temperatura entre las células se mide sin compensación con la ayuda de un termo-elemento (termopar, termopila). Como en análisis térmico diferencial, en este último modo de funcionamiento, solo la diferencia de temperatura (más concretamente la diferencia de flujo de calor a través del o de los termo-elementos) es representativa de la fisicoquímica de la muestra. Para una introducción a estas técnicas, es posible remitirse a las referencias siguientes: S. Randzio, Recent developments in calorimetry, Ann. Rep. Prog. Chem., (The Royal Society of Chemistry) sect. C 94, páginas 433-504, (1998), C. Eyraud y A. Accary, Analyses thermique et calorimétrie différentielles, Techniques de l'ingénieur, tratado Analyse et Caractérisations, P1295, páginas 1-15 (1992). M. Brun y P. Claudy, Méthodes Thermiques, Microcalorimétrie, Techniques de l'Ingénieur, tratado Analyse et Caractérisations, P1200, páginas 1-23 (1983). C. B. Murphy, Differential Thermal Analysis, Anal. Chem., 30, páginas 867-872, 1958.

Además de estos dos métodos precedentes clásicos de análisis térmico, se asiste desde algunas decenas de años a una profusión de métodos nuevos que prevén la utilización de variaciones temporales de temperatura de tipo « non trivial ». De acuerdo con estos métodos, la variación de temperatura de las dos células debe seguir funciones del tiempo bien determinadas elegidas por el experimentador (dientes de sierra, oscilaciones, oscilaciones acopladas a una rampa etc.), que se superponen a la rampa lineal habitual. Ejemplos de estas técnicas se facilitan en los documentos US 5.224.775 y US 6.170.984. Estos documentos se refieren al método conocido como medición entálpica diferencial de barrido modulada en temperatura (en inglés Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry o TMDSC), en el cual se superpone una oscilación de temperatura a una rampa lineal. La separación de las componentes continua y oscilante de la temperatura diferencial (o del flujo de calor en el caso de una medición diferencial en modo flujo de calor) permite acceder a datos de significación física diferente. Finalmente, otro procedimiento de análisis térmico basado en una medición de tipo diferencial es conocido por el documento US 6.331.074. Según este procedimiento, se someten dos muestras sensiblemente idénticas a una diferencia inicial de temperatura de magnitud conocida, y después se calientan de modo asimétrico las citadas muestras.

50 Estas técnicas diferenciales de análisis térmico constituyen herramientas muy potentes para la caracterización térmica de los cuerpos, y han encontrado aplicaciones en la ciencia de los materiales, ciencias de la tierra, física, química, ingeniería farmacéutica y agroalimentaria, etc. Las mismas sin embargo padecen de ciertos inconvenientes.

Un primer inconveniente está relacionado con el hecho de que la muestra y el cuerpo de referencia no tienen, en la práctica exactamente la misma capacidad calorífica. Generalmente, los mismos presentan también diferencias a nivel de sus propiedades de contacto con las paredes de las células de medición, y por tanto de sus conductancias térmicas de interfaz. Además, según la construcción de los calorímetros, los coeficientes de intercambio térmico entre cada célula y el baño térmico no son nunca idénticos. Resultan de ello errores sistemáticos.

5 Para remediar al menos en parte, este inconveniente, es habitual sustraer a la medición diferencial una curva de referencia, denominada « línea de base », que se obtiene durante una medición independiente efectuada utilizando un mismo cuerpo de referencia en las dos células de medición. En teoría, esta sustracción permite liberarse de los efectos de la disimetría térmica del equipo, efectos que en principio deberían encontrarse de manera idéntica en las dos mediciones y por tanto poder ser eliminados totalmente por sustracción. Sin embargo, en la práctica es imposible que las condiciones térmicas instantáneas (parásitos, derivas térmicas, derivas de electrónica, derivas de los sensores, etc.) sean exactamente las mismas en el transcurso de estas dos mediciones diferentes. Por consiguiente, siguen existiendo errores.

10 Un segundo inconveniente es que, cuando el sistema calorimétrico está bien diseñado y el ruido en la medición de temperatura es debido únicamente al ruido del sensor, el principio de medición diferencial no permite mejorar la resolución de la medición, que viene dada por la relación entre señal y ruido del sensor.

15 Un tercer inconveniente se encuentra cuando la magnitud física de interés no es la que es facilitada « directamente » por la medición (por ejemplo, la capacidad calorífica de la muestra), sino su derivada con respecto a la temperatura. Esta derivada solo puede ser obtenida por cálculo numérico. Pero es bien conocido que dicha operación tiene el efecto de amplificar el ruido a alta frecuencia que afecta a la medición.

La invención pretende paliar, al menos en parte, al menos uno de los inconvenientes antes citados de la técnica anterior.

20 El principio de base de la invención consiste en utilizar, durante la medición diferencial, dos muestras sensiblemente idénticas que presenten una diferencia de temperatura conocida, en lugar de una muestra y una referencia. Así, las conductancias térmicas de interfaz son idénticas en las dos células y no generan errores sistemáticos.

Además, el método facilita directamente la derivada de la magnitud física de interés (típicamente la capacidad calorífica) con respecto a la temperatura. No es por tanto necesario recurrir a una operación de derivación numérica. Si lo que se busca es la capacidad calorífica, es posible obtenerla por integración numérica: resulta así una reducción del nivel de ruido con respecto a las técnicas conocidas de la técnica anterior.

25 Además, la diferencia de temperatura inicial entre las dos muestras constituye un grado de libertad adicional de los fenómenos físicos o fisicoquímicos que haya que poner en evidencia. En efecto, la relación entre señal y ruido es tanto mayor cuanto mayor es esta diferencia de temperatura, pero el poder de resolución en temperatura de la medición es tanto mejor cuanto menor es la diferencia de temperatura. Asimismo, una variación rápida de temperatura durante la « rampa » provoca una buena relación entre señal y ruido, pero un mal poder de resolución en temperatura. Así, un procedimiento según la invención ofrece a su usuario la posibilidad de actuar sobre dos parámetros (la diferencia de temperatura inicial y la tasa de variación de temperatura) para realizar un arbitraje óptimo entre las exigencias contradictorias de relación entre señal y ruido y de poder de resolución en temperatura, en lugar de uno solo (la tasa de variación de la temperatura) como en el caso de la técnica anterior.

Más concretamente, un objeto de la invención es un procedimiento según la reivindicación 1.

35 Según la invención, en ciertos casos las muestras seguirán una misma variación de temperatura, lo que necesitará aportarlas potencias térmicas (ligeramente) diferentes, en otros casos, por el contrario, serán sometidas a una misma potencia térmica, pero debido a esto sus variaciones de temperatura no serán forzosamente idénticas; en otros casos todavía serán acopladas de la misma manera a un mismo baño térmico a temperatura variable. En todos los casos, puede extraerse una información útil precisamente porque la variación de temperatura de las dos muestras se produce en condiciones lo más parecidas posibles, salvo en lo que concierne a la diferencia de temperatura inicial.

40 En particular, la medición diferencial puede permitir la determinación de una propiedad térmica de una muestra, elegida entre: la capacidad calorífica de las muestras, su derivada con respecto a la temperatura, o un calor latente.

Según modos de realización particulares de la invención:

45 - La medición puede ser efectuada por análisis térmico diferencial, comprendiendo el citado procedimiento: la medición de una variación temporal de la diferencia de temperatura entre las citadas muestras; y la determinación de la derivada con respecto a la temperatura de la capacidad calorífica de las muestras a partir de la citada variación temporal de su diferencia de temperatura.

50 - La medición puede ser efectuada por medición entálpica diferencial de barrido con compensación de potencia, comprendiendo el citado procedimiento: la aportación o la extracción de una potencia térmica diferencial de las citadas muestras a fin de mantener constante la citada diferencia de temperatura a lo largo de toda la medición, y la determinación de la derivada con respecto a la temperatura de la capacidad calorífica de las muestras a partir de la citada potencia térmica diferencial.

55 - La medición puede ser efectuada por medición entálpica diferencial de barrido con flujo de calor y comprender: el acoplamiento de las citadas muestras a un baño térmico, por un mismo coeficiente de intercambio térmico conocido; la medición de una variación temporal de la diferencia entre los flujos de calor que circulan entre cada una de las

muestras y el citado baño térmico, y la determinación de la derivada con respecto a la temperatura de la capacidad calorífica de las muestras a partir de la citada variación temporal de la diferencia entre flujo de calor.

- La citada variación temporal de temperatura a la cual son sometidas las muestras puede ser obtenida, al menos en parte, acoplando las citadas muestras a un baño térmico sometido a su vez a una variación temporal de temperatura.

5 - En variante o como complemento, la citada variación temporal de temperatura a la cual son sometidas las muestras puede ser obtenida al menos en parte, gracias a medios individuales de calentamiento o de enfriamiento asociados a cada muestra.

10 - El procedimiento puede comprender igualmente una etapa de integración numérica del resultado de la citada medición diferencial para determinar la capacidad calorífica de las citadas muestras en el intervalo de temperatura en el cual ha sido efectuada la citada medición.

- La variación temporal de temperatura a la cual son sometidas las muestras puede ser sensiblemente lineal o lineal por tramos.

15 - La diferencia inicial de temperatura entre las citadas muestras puede ser inferior o igual a una décima parte, y preferentemente inferior o igual a una centésima parte, de la extensión del intervalo de variación de la temperatura a la cual es efectuada la medición.

Otro objeto de la invención es un aparato de análisis térmico para la determinación de una propiedad térmica de una muestra que comprende un cabezal de medición calorimétrica diferencial, caracterizado por que el mismo comprende igualmente medios de control del citado cabezal de medición y de análisis de los datos procedentes de medición, adaptados para la puesta en práctica de un procedimiento tal como el descrito anteriormente.

20 En particular, la invención concierne a:

- un aparato según la reivindicación 11 que comprende un cabezal para análisis térmico diferencial.

- un aparato según la reivindicación 12 que comprende un cabezal para calorimetría diferencial de barrido con compensación de potencia.

25 - un aparato según la reivindicación 13 que comprende un cabezal para calorimetría diferencial de barrido con flujo de calor.

- Los receptáculos pueden ser acoplados térmicamente a un baño térmico por un mismo coeficiente de intercambio térmico conocido, estando provisto entonces el citado baño térmico de medios para aportar o extraer una potencia térmica a fin de inducir una variación temporal de su temperatura.

30 Otras características, detalles y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto en la locura de la descripción hecha refiriéndose a los dibujos anejos dados a modo de ejemplo y que representan, respectivamente.

- La figura 1, un esquema simplificado de un aparato que permite la puesta en práctica de un procedimiento de la invención.

- La figura 2 un esquema muy simplificado que representa el funcionamiento habitual de un equipo de calorimetría diferencial de barrido.

35 - La figura 3, un esquema muy simplificado que representa el funcionamiento de un equipo de calorimetría diferencial de barrido utilizado para la puesta en práctica de un procedimiento de medición según la invención.

- La figura 4, la curva de la capacidad calorífica en función de la temperatura de una muestra de polímero, el politetrafluoroetileno (PTFE), medida de acuerdo con un método de la técnica anterior.

40 - La figura 5, la curva de la derivada en temperatura de la capacidad calorífica en función de la temperatura de esta misma muestra, obtenida derivando matemáticamente la curva de la figura 4 (línea continua) y por medición directa de acuerdo con la invención (línea de puntos).

- Las figuras 6A y 6B, agrandamientos de las curvas de la figura 5, que ponen en evidencia las ventajas de la invención en términos de relación entre señal y ruido.

En las figuras, elementos idénticos o análogos están identificados por las mismas cifras de referencia.

45 La figura 1 representa un aparato para calorimetría diferencial adaptada a la puesta en práctica de la invención. Tal aparato se compone esencialmente de un cabezal de medición TM, que puede ser de un tipo tradicional (conocido por la técnica anterior) y de medios de control y de análisis de los datos MCA, especialmente adaptados para la puesta en práctica de la invención.

- El cabezal de medición TM comprende dos células de medición 50, 51 unidas térmicamente a un baño térmico 52 cuya capacidad calorífica puede ser considerada infinita con respecto a la de las dos células 50 y 51. La unión térmica 53 entre cada célula y el baño 52 está esquematizada por un coeficiente de intercambio térmico K, idéntico para las dos células. Esta unión térmica se efectúa de manera diferente según los diferentes equipos calorimétricos (gas de intercambio, conductancia térmica de un material determinado, etc.). Las dos células 50, 51 están aisladas térmicamente una con respecto a la otra, y son sensiblemente idénticas desde el punto de vista térmico. Cada célula comprende un elemento termométrico 54 y 55 y un elemento de calentamiento 56 y 57 (en principio, podría ser utilizado igualmente un elemento de enfriamiento, pero esto no es habitual). Los elementos termométricos pueden funcionar sobre la base de principios de medición diferentes: termometría resistiva, termometría por termopar, termopila, etc. Todas estas técnicas son utilizadas habitualmente en calorimetría. Estos elementos termométricos 54 y 55 están montados en modo diferencial, por ejemplo en puente de Wheatstone, de modo que dan la diferencia de temperatura entre las dos células 50 y 51. Esta diferencia de temperatura es amplificada por un amplificador 58, convertida en señal digital por un convertidor analógico/digital 66, y después transmitida a una unidad de control y de tratamiento de los datos 60 para ser tratada en tiempo real o en diferido.
- La temperatura « absoluta » de una de las dos células 50, 51, o de las dos, pueden ser a su vez medida, amplificada, convertida en formato digital, y transmitida a la unidad de control y de tratamiento 60 (no representado). Esto puede ser necesario para la puesta en práctica de ciertos modos de realización de la invención, como se explicará más adelante.
- Los elementos de calentamiento (o de enfriamiento) 56 y 57 son gobernados por la unidad de control y de tratamiento 60 por intermedio del convertidor digital/analógico 67 y de la fuente de corriente 61, de manera que facilita a las dos células 50, 51 una potencia térmica predeterminada (esta potencia puede ser negativa, en el caso en que fueran utilizados elementos de enfriamiento).
- El establecimiento de una diferencia de temperatura inicial entre las dos células (así como la eventual compensación de potencia cuando el aparato es utilizado en modalidad DSC de compensación de potencia), necesita una aportación suplementaria de potencia, que puede ser facilitada por una fuente de corriente independiente 64, unida a uno de los elementos de calentamiento (56, en el caso de la figura).
- El baño térmico 52 está a su vez provisto de un termómetro 62 (con un amplificador asociado 65) y de un elemento de calentamiento o de enfriamiento 63, gobernado igualmente por la unidad de control y de tratamiento 60 por intermedio del convertidor digital/analógico 67 y de otra fuente de corriente 70. Generalmente, gracias a este juego de elementos termométricos 62 y de calentamiento 63 las rampas de temperatura o cualquier otra variación de la temperatura se producen a nivel de las células 50 y 51. En este caso, los elementos 56, 57 desempeñan únicamente la función de medio de calentamiento o de enfriamiento diferencial para el establecimiento de la diferencia inicial de temperatura (y, si procede, de medios de compensación de potencia).
- En variante, los elementos de calentamiento 56 y 57 pueden ser utilizados para producir directamente las variaciones deseadas de la temperatura de las células 50 y 51.
- El cabezal de medición TM puede ser descompuesto en tres eslabones diferentes. El eslabón de adquisición o de medición diferencial comprende los dos termómetros 54 y 55, el amplificador de la medición diferencial de temperatura 58, una o varias tarjetas de adquisición comprendidas en el convertidor 66, estando todo unido a la unidad de mando y de tratamiento 60. El eslabón de regulación térmica es controlado por el eslabón de medición diferencial, por ejemplo por un bucle de control PID; el mismo comprende los dos elementos de calentamiento 56 y 57, las fuentes de corriente 61 y 64, y el convertidor digital/analógico 67, así como la unidad de control y de tratamiento 60. El tercer eslabón comprende un termómetro 62 con su cadena de medición propia (amplificador 65, convertidor analógico-digital 66, unidad 60) y el elemento de calentamiento 63 con su cadena de control que le une a la unidad 60 de manera que controle la temperatura del baño térmico 52.
- El cabezal de medición del aparato de la figura 1 es muy general, y puede servir también para efectuar una medición según un método conocido de la técnica anterior (medición de análisis térmico diferencial simple), cuando solo se mide la diferencia de temperatura entre las dos células; medición entálpica diferencial en modo flujo de calor cuando esta diferencia de temperatura se mide a través de un termo-elemento tal como una termopila o un termopar; medición entálpica diferencial con compensación de potencia en el caso en que la temperatura diferencial entre las células 50 y 51 – cualquiera que sea el método de medición – es mantenida igual a cero gracias al juego de los dos elementos de calentamiento 56 y 57; medición por calorimetría alternativa cuando los elementos de calentamiento 56 y 57 se utilizan para enviar potencia oscilante a una frecuencia bien determinada, siendo medida la diferencia de las temperaturas oscilantes por el sistema de adquisición constituido por los elementos 58 y 66 y 60; medición por calorimetría diferencial de temperatura en la cual, además de la rampa, se provoca una oscilación de temperatura a nivel de las células 50 y 51 a través del baño 52, etc.) o para la puesta en práctica de la invención.
- La figura 2 muestra un esquema simplificado de medición entálpica diferencial de barrido por compensación de potencia de acuerdo con la técnica anterior. Una muestra 84, cuyas propiedades fisicoquímicas se quieren medir, es introducida en la célula 50; mientras que la célula 51 está llena de un cuerpo de referencia 85 que no tiene variación notable de estas propiedades fisicoquímicas en el intervalo de temperatura considerado. Se indica por S el conjunto

construido por la célula 50 y la muestra 84, y por R el constituido por la célula 51 y el cuerpo de referencia 85. Los conjuntos S y R presentan una capacidad calorífica sensiblemente igual.

5 Durante la realización de la medición, la temperatura del conjunto S así como la del conjunto R siguen ambas una rampa de temperatura impuesta a través del baño 52, o bien directamente gracias a los dos elementos de calentamiento 56 y 57. La diferencia de temperatura entre los conjuntos S y R, indicada por ΔT en la figura 2, representada esquemáticamente por una flecha 81, es controlada en un valor nulo en el transcurso de la rampa a través del juego de los dos elementos de calentamiento 56 y 57. Esta diferencia de temperatura es media por un termopar constituido por tres conductores y dos soldaduras 54 y 55.

10 En análisis entálpico diferencial de barrido por compensación de potencia, la diferencia de potencia térmica absorbida por la referencia 85 y la muestra 84, especialmente a causa de cambios fisicoquímicos experimentados por esta última, es compensada instantáneamente por el juego de los dos elementos de calentamiento 56 y 57. Esta potencia térmica diferencial de compensación es media directamente gracias a un sistema no representado en la figura 2, por ejemplo utilizando la ley de Joule, a través de la medición instantánea de la tensión en los bornes de los elementos 56 o 57 y de la corriente de compensación que atraviesa una o la otra resistencia durante la experiencia.

15 La figura 3 muestra un esquema simplificado de medición directa de la derivada de la capacidad calorífica de una muestra con respecto a la temperatura, de acuerdo con un modo de realización de la invención. Más concretamente, se trata de un modo de realización de la invención basado en el principio de la compensación de potencia.

20 Contrariamente al procedimiento de la figura 2, las células 50, 51 contienen ambas muestras 84, 84', en principio idénticas. Se indican por S y S' los conjuntos constituidos, respectivamente por la célula 50 con la muestra 84 y por la célula 51 con la muestra 84'.

25 Además, se impone una diferencia de temperatura determinada, indicada por ΔT y representada esquemáticamente por una flecha 81, entre los dos conjuntos S, S' y se la controla en un valor constante diferente de cero por el juego de los elementos de calentamiento 56, 57. De manera análoga a lo que se verifica en el procedimiento de la figura 2, la diferencia de potencia térmica absorbida por las dos muestras 84, 84' es compensada instantáneamente por el juego de los dos elementos de calentamiento 56 y 57. Esta potencia térmica diferencial de compensación, representativa de la diferencia de potencia desprendida o absorbida por una muestra 84 a una temperatura T y una muestra 84' a una temperatura T + ΔT es medida directamente gracias a un sistema no representado en la figura 3; por ejemplo, esta potencia puede ser determinada por la medición de la corriente a través de las resistencias 56 y 57 y de la tensión en sus bornes.

30 Es importante observar que, contrariamente a lo que pasa en el procedimiento de la técnica anterior, los cuerpos contenidos en las dos células de medición 50, 51 experimentan las mismas transformaciones fisicoquímicas durante la rampa de temperatura, solamente en instantes diferentes.

Según el principio de funcionamiento descrito en la figura 3, la presente invención permite liberarse de ciertos problemas encontrados habitualmente en calorimetría diferencial de barrido clásico:

35 - Puesto que, según la invención, las dos células están llenadas con el mismo producto cuyas propiedades térmicas se quieren estudiar, se eliminan las asimetrías térmicas debidas a los problemas de interfaz con las células receptoras, entre una muestra y una referencia de naturaleza diferente.

40 - La derivada en temperatura de las señales habitualmente medidas en calorimetría diferencial de barrido se obtiene según esta invención con el mismo nivel de ruido que las señales directas recogidas habitualmente con los métodos diferenciales clásicos. Por integración de la señal derivada es posible llegar a la señales directas habituales con un nivel de ruido que entonces es muy inferior (por ejemplo en un factor 10) al que se puede obtener por los métodos de la técnica anterior.

En lo que sigue se da una descripción matemática del principio de la medición según un modo de realización no limitativo de la invención.

45 Sean T_S y C_S la temperatura y la capacidad calorífica del conjunto S, $T_{S'}$ y $C_{S'}$ las del conjunto S', T_B la temperatura de baño térmico, $\Delta T = T_S - T_{S'}$ y K el coeficiente de acoplamiento térmico entre los dos conjuntos S, S' y el baño.

La temperatura de las dos células obedece a la ley general de conservación de la energía que se describe por un sistema de ecuaciones diferenciales lineales del primer orden, que se escribe:

$$\begin{cases} P_s - K(T_S - T_B) = C_S \frac{dT_S}{dt} \\ P_{S'} - K(T_{S'} - T_B) = C_{S'} \frac{dT_{S'}}{dt} \end{cases} \quad (1)$$

50 donde P_s y $P_{S'}$ son potencias facilitadas a los conjuntos S y S' por los elementos de calentamiento 56, 57 respectivamente.

Poniendo $T_S = T_{S'} + \Delta T$ se obtiene:

$$\begin{cases} P_S - K(T_{S'} + \Delta T - T_B) = C_S \frac{dT_{S'}}{dt} + C_S \frac{d\Delta T}{dt} \\ P_{S'} - K(T_{S'} - T_B) = C_{S'} \frac{dT_{S'}}{dt} \end{cases} \quad (2)$$

Haciendo la diferencia entre estas dos ecuaciones, y poniendo $\Delta P = P_S - P_{S'}$ y $\Delta C = C_S - C_{S'}$, se obtiene:

$$\Delta P - K \cdot \Delta T = \Delta C \frac{dT_{S'}}{dt} + C_S \frac{d\Delta T}{dt} \quad (3)$$

- 5 Se supone ahora que el elemento de calentamiento 57 sea gobernado de manera que provoque un aumento lineal (una rampa) de la temperatura del conjunto S' con $\frac{dT_{S'}}{dt} = \beta$ constante y que la temperatura T_S sea obligada a seguir también la misma rampa gracias al elemento de calentamiento 56, de manera que se mantiene $\Delta T = \Delta T_0$ constante (y por tanto $\frac{d\Delta T}{dt} = 0$). Se obtiene así:

$$\Delta P - K \cdot \Delta T_0 = \Delta C \beta \quad (4)$$

- 10 Otra simplificación se obtiene subdividiendo la diferencia de potencia ΔP en dos términos: un término constante ΔP_0 , que sirve para establecer la diferencia inicial de temperatura ΔT_0 y que vale exactamente $K\Delta T_0$ y un término de compensación ΔP_C que permite mantener $\Delta T = \Delta T_0$ durante la « rampa » de temperatura. Se obtiene por tanto

$$\Delta P_C = \Delta C \beta \quad (5)$$

- 15 En este punto, hay que comprender que los conjuntos S y S' son idénticos, salvo en lo que concierne a su temperatura. La diferencia de capacidad calorífica ΔC es debida completamente a esta diferencia de temperatura y puede escribirse:

$$\Delta C = C_S - C_{S'} = C_S(T_S + \Delta T) - C_S(T_{S'}) \quad (6)$$

Reemplazando (6) en (5) y dividiendo los miembros de la derecha y la izquierda por $\beta \Delta T$, se obtiene:

$$\frac{\Delta P_C}{\beta \Delta T} = \frac{C_S(T_S + \Delta T) - C_S(T_{S'})}{\Delta T} \cong \left. \frac{dC_S}{dT} \right|_{\bar{T}} \quad (7)$$

en la que se ha omitido el índice « S' » de la temperatura y:

$$20 \quad \bar{T} = T + \frac{1}{2}(\Delta T) = \frac{1}{2}(T_S + T_{S'})$$

- La ecuación (7) muestra que la medición de la potencia térmica diferencial de compensación, de la diferencia de temperatura constante entre los dos conjuntos y de la tasa de variación de la temperatura, permite determinar la derivada de la capacidad calorífica de las muestras con respecto a la temperatura. Durante la rampa, T_S (y por tanto \bar{T}) varía en el interior de un intervalo predeterminado. Por consiguiente, la ecuación (7) permite calcular la derivada $\left. \frac{dC_S}{dT} \right|_{\bar{T}}$ en toda la extensión de este intervalo. El valor de la capacidad calorífica de las muestras en función de la temperatura $C_S(T)$ puede ser obtenido por tanto por simple integración numérica; la constante de integración puede ser determinada, si es necesario, por una medición calorimétrica independiente.

- De hecho, la ecuación (7) solo permite determinar $\left. \frac{dC_S}{dT} \right|_{\bar{T}}$ de manera aproximada. En principio, la aproximación (y por tanto el poder de resolución en temperatura) es tanto mejor cuanto más pequeño es ΔT , pero la relación entre la señal (ΔP_C) y el ruido de medición es tanto mejor cuanto mayor es ΔT . Hay que encontrar por tanto el mejor compromiso entre estas dos exigencias contradictorias. La ecuación 7 muestra igualmente que la señal medida (ΔP_C) es tanto mayor cuanto más rápido es el aumento de temperatura (es decir cuanto mayor es β); pero una rampa demasiado rápida tiene igualmente efectos adversos sobre el poder de resolución en temperatura de la medición, ya que entonces debe tenerse en cuenta la constante de tiempo térmica del calorímetro; sería entonces necesario desconvolucionar la señal teniendo en cuenta esta constante de tiempo. Habrá por tanto que optimizar los parámetros ΔT y β en función de las propiedades de la muestra que haya que estudiar.

- A modo de ejemplo, se puede considerar un material que presente dos bruscas variaciones de capacidad calorífica a temperaturas próximas, asociada a dos transiciones de fase. Estas variaciones se manifiestan por dos picos aproximados de la derivada $\frac{dC_S}{dT}$ y por tanto de la potencia térmica diferencial de compensación ΔP_C . En estas condiciones habrá, en principio, una señal relativamente intensa, pero habrá que efectuar una medición con un buen poder de resolución en temperatura para poder separar los dos picos. Será preferible por tanto medir valores relativamente pequeños de ΔT y β . Por ejemplo, es preferible que ΔT no supere una décima parte de la diferencia entre los picos, o de la anchura de cada pico. Por el contrario, en el caso de una muestra que presente una variación lenta y regular de su capacidad calorífica, se podrá sacrificar el poder de resolución en temperatura para mejorar la relación entre señal y ruido.

De manera general, un criterio indicativo es que ΔT no debería superar generalmente una décima parte o una centésima parte de la amplitud del intervalo de valores de temperatura en el cual se efectúa la medición (es decir el intervalo de valores de temperatura barrido por la « rampa »).

Una medición de acuerdo con la invención puede ser realizada igualmente en modalidad de flujo de calor, sin compensación de potencia. En dicha medición, la temperatura de la muestra T_s' puede ser controlada para seguir un aumento lineal (una rampa) gracias a la variación en temperatura del baño térmico. En estas condiciones, la diferencia de temperatura entre las dos muestras no permanece constante: se puede escribir $\Delta T(t) = \Delta T_0 + \delta T(t)$. La medición de esta diferencia de temperatura permite determinar la derivada de la capacidad calorífica de las muestras con respecto a la temperatura.

Para comprender esto, se puede partir de la ecuación (3) anterior. Contrariamente a lo que pasa en modo de compensación de potencia, la diferencia de potencia ΔP se mantiene constante e igual a $K\Delta T_0$

$$-K\delta T = \Delta C \frac{dT_s'}{dt} + C_s \frac{d\Delta T}{dt} \quad (8)$$

o sea:

$$\Delta C = -\frac{K\delta T}{\beta} - \frac{C_s}{\beta} \frac{d\delta T}{dt} \quad (9)$$

Ahora bien, si el aumento de temperatura no es demasiado rápido, y si la desviación de temperatura $\delta T(t)$ varía bastante lentamente con respecto a la constante de tiempo del calorímetro, es posible simplificar la ecuación (9) despreciando el término $\frac{C_s}{\beta} \frac{d\delta T}{dt}$. Dividiendo los miembros de la izquierda y de la derecha por $\Delta T = \Delta T_0 + \delta T$ y reemplazando ΔC por $C_s(T+\Delta T) - C_s(T)$ se obtiene:

$$-\frac{K\delta T}{\beta(\Delta T_0 + \delta T)} = \frac{C_s(T+\Delta T) - C_s(T)}{\Delta T} \cong \frac{dC_s}{dT} \Big|_{\bar{T}} \quad (10)$$

Las observaciones relativas a los valores óptimos de los parámetros β y ΔT , que han sido hechas con respecto al método por compensación de potencia, se aplican igualmente a este modo de realización de la invención.

Como, según el procedimiento de la invención, las células de medición 50 y 51 contienen cuerpos sensiblemente idénticos, se puede esperar que las disimetrías térmicas relacionadas con los problemas de interfaz queden eliminadas con respecto a los procedimientos de la técnica anterior. Sin embargo, otras disimetrías térmicas resultantes de la manera de fabricar los calorímetros no están nunca totalmente ausentes; por esta razón, puede ser útil determinar, como en los procedimientos de la técnica anterior, una « línea de base » que haya que sustraer a los resultados de las mediciones. La determinación de la línea de base se hace por una medición efectuada de acuerdo con la invención; simplemente la « muestra » utilizada es un « producto neutro », que no presenta cambios de estado en el intervalo de temperatura de la medición y que tenga la capacidad calorífica relativamente constante en este intervalo.

Hay que observar sin embargo que esta etapa de determinación y sustracción de la línea de base es netamente menos importante que en la técnica anterior. En efecto, el error inducido por la disimetría no supera generalmente algunos porcientos (10^{-2}) del valor de $\frac{dC_s}{dT}$. Ahora bien, cuando se calcula $C_s(T)$ por integración de su derivada obtenida por una

medición según la invención, $C_s(T) = C_s^0 + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{dC_s}{dT} \right) dT$, la constante de integración C_s^0 es netamente preponderante, y la integral solo contribuye en algunos tantos por ciento o miles por ciento (10^{-2} , 10^{-3}). El error debido a la asimetría que afecta a la medición $\frac{dC_s}{dT}$ solo representa, al final 10^{-4} - 10^{-5} de la capacidad calorífica. En la técnica anterior, por el contrario, el error de asimetría afecta directamente a la medición de la capacidad calorífica y es del orden de algunos tantos por ciento de esta última.

La teoría detrás de la invención ha sido descrita en detalle en el caso de una « rampa » de temperatura lineal, en la cual $\frac{dT_s'}{dT} = \beta$ constante. En realidad, puede ser utilizada una variación no lineal de la temperatura, con la única condición de que sea posible aproximarla por una variación lineal por tramos, de manera que se puede definir localmente el valor de β . En particular, es perfectamente posible poner en práctica el procedimiento de la invención por medio de un calorímetro « alternativo », que imponga una variación sinusoidal de temperatura superpuesta a una rampa lineal o casi lineal.

La noción de variación lineal por tramos cubre igualmente el caso en que, durante un cierto período, la temperatura de una muestra o de las dos permaneciera constante a pesar de un aporte de potencia térmica. Tal situación se verifica, por ejemplo, en presencia de una transición de fase de primer orden. En estas condiciones, la noción de capacidad calorífica pierde temporalmente sentido, reemplazada por la del calor latente, pero el procedimiento de la invención permite sin embargo poner en evidencia un « acaecimiento térmico » que aporte informaciones sobre las propiedades físicas de las muestras. La misma situación se presenta por otra parte en los métodos conocidos de la técnica anterior.

- La figura 4 muestra la curva de capacidad calorífica de una muestra de politetrafluoroetileno en función de la temperatura en una gama comprendida entre 10°C y 70°C. Esta curva ha sido medida con la ayuda de un microcalorímetro fabricado en el laboratorio del inventor y que funciona según el principio de la oscilación en temperatura. La muestra utilizada es un disco de película delgada de politetrafluoroetileno de 50 μm de grosor y de superficie de 1 cm^2 (masa aproximadamente igual a 5 mg). La variación temporal de la temperatura de la muestra consiste en una rampa de 0,5°C/mn a la cual se superpone una oscilación sinusoidal cuya amplitud de pico a pico es de 0,1°C y la frecuencia es de 0,32 Hz. En esta figura se reconocen las dos transiciones de fases características del PTFE a 292 K y 303 K: véase el artículo de E. Château, J-L. Garden, O. Bourgeois y J. Chaussy, Appl. Phys. Lett. 86, 151913 (2005).
- La figura 5 muestra la derivada normalizada (tenidas en cuenta las ganancias de los preamplificadores, calibración de los termómetros, etc.) en función de la temperatura de la capacidad calorífica de la muestra de PTFE anteriormente descrita. La curva C1, de trazo completo, representa la derivada numérica calculada a partir de los puntos experimentales de la figura 4. La curva C2, en línea de puntos, es la medición directa de la derivada obtenida gracias a la medición diferencial según la invención, para $\Delta T_0=1,3^\circ\text{C}$. El desfase en temperatura entre las dos curvas es un error que puede ser corregido. En efecto, el procedimiento de la invención facilita un valor de la derivada de la capacidad calorífica en función de una temperatura media \bar{T} , como se ha mostrado anteriormente. El desfase vertical visible en la figura podría ser suprimido simplemente por una mejor calibración de las cadenas electrónicas utilizadas en los dos tipos de experiencias (según la invención y por medición directa de $C(T)$), así como por una mejor calibración de los diferentes termopares utilizados.
- La comparación de los agrandamientos de las curvas C1 y C2 reproducidos en las figuras 6A y 6B, pone en evidencia la reducción de nivel de ruido obtenida gracias a la invención.
- En la descripción anterior se ha supuesto que las muestras están dispuestas en el interior de células cerradas. Esto no es siempre necesario: calorímetros del comercio, susceptibles de ser adaptados para la puesta en práctica de la invención, comprenden solamente soportes similares a platos de balanza, que integran los elementos termométricos y de calentamiento y en los cuales se colocan simplemente las muestras, eventualmente encerradas en cápsulas. De modo más general, cualquiera clase de receptáculo puede ser conveniente para la realización de células de medición para la puesta en práctica de la invención.
- El modo de realización de la invención basado en el principio de la compensación de potencia se ha descrito sobre la base de un ejemplo en el cual la variación de la temperatura de las muestras es obtenida directamente por medio de los elementos individuales de calentamiento o de los de enfriamiento, asociados a cada célula. Inversamente, el modo de realización sin compensación de potencia ha sido descrito en referencia a un ejemplo en el cual la variación de temperatura de las muestras es obtenida por intermedio del baño térmico. Hay que comprender que estos ejemplos no son limitativos; cualquiera que sea la técnica de medición utilizada, la variación de temperatura puede ser controlada directamente, o por intermedio del baño térmico, o bien por una combinación de los dos métodos. Esto por otra parte es conocido en la técnica anterior.

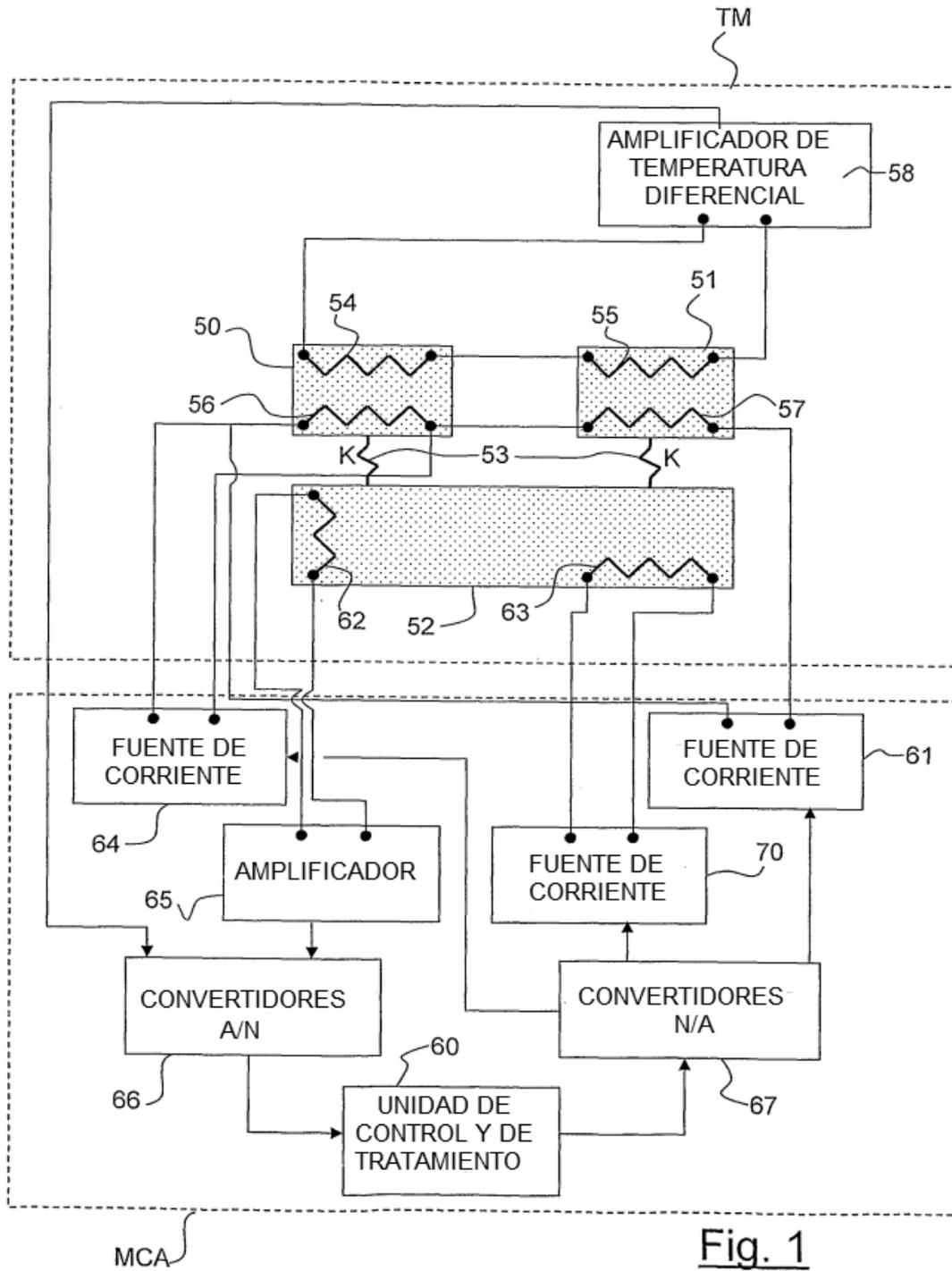
REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de análisis térmico para la determinación de una propiedad térmica de una muestra, que comprende una medición diferencial de un parámetro físico entre dos muestras (84, 84'), siendo las citadas muestras sensiblemente idénticas en cuanto a su composición y a sus propiedades térmicas, procedimiento en el cual las citadas muestras presentan, al principio de la medición, una diferencia inicial de temperatura de magnitud conocida, y caracterizado por que, durante la medición, las citadas muestras son sometidas a una misma variación de temperatura, o bien a una misma potencia térmica
- 10 2. Procedimiento de análisis térmico según la reivindicación 1, en el cual la medición diferencial permite la determinación de una propiedad térmica de una muestra, elegida entre: la capacidad calorífica de las muestras, su derivada con respecto a la temperatura, o un calor latente.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la medición es efectuada por análisis térmico diferencial, comprendiendo el citado procedimiento:
 - la medición de una variación temporal de la diferencia de temperatura entre las citadas muestras, y
 - la determinación de la citada propiedad térmica a partir de la citada variación temporal de su diferencia de temperatura.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la medición es efectuada por medición entálpica diferencial de barrido con compensación de potencia, comprendiendo el citado procedimiento:
 - la aportación o la extracción de una potencia térmica diferencial en las citadas muestras (84, 84') a fin de mantener constante la citada diferencia de temperatura a lo largo de toda la medición; y
 - 20 - la determinación de la citada propiedad térmica a partir de la citada potencia térmica diferencial.
5. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual la medición es efectuada por medición entálpica diferencial con barrido de flujo de calor y comprende:
 - el acoplamiento de las citadas muestras (84, 84') a un baño térmico (52), por un mismo coeficiente de intercambio térmico conocido (53, K);
 - 25 - la medición de una variación temporal de la diferencia entre los flujos de calor que circulan entre cada una de las muestras (84, 84') y el citado baño térmico (52), y
 - la determinación de la citada propiedad térmica a partir de la citada variación temporal de la diferencia entre flujos de calor.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la citada variación temporal de temperatura a la cual son sometidas las muestras (84, 84') es obtenida, al menos en parte, acoplando las citada muestras a un baño térmico (52) sometidas a su vez a una variación temporal de temperatura.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la citada variación temporal de temperatura a la cual son sometidas las muestras (84, 84') es obtenida, al menos en parte, gracias a medios individuales (56, 57) de calentamiento o de enfriamiento asociados a cada muestra.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7 que comprende igualmente una etapa de integración numérica del resultado de la citada medición diferencial para determinar la capacidad calorífica de las citadas muestras (84, 84') en el intervalo de temperatura en el cual se ha realizado la citada medición.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la variación temporal de temperatura a la cual son sometidas las citadas muestras es sensiblemente lineal o lineal por tramos.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la diferencia inicial de temperatura entre las citadas muestras es inferior o igual a una décima parte, y preferentemente inferior o igual a una centésima parte, de la extensión del intervalo de variación de la temperatura en el cual se efectúa la medición.
11. Aparato de análisis térmico para la determinación de una propiedad térmica de una muestra, que comprende un cabezal de medición calorimétrica diferencial (TM); caracterizado por que comprende igualmente medios (MCA) de control del citado el cabezal de medición y de análisis de los datos resultantes de medición, adaptados para la puesta en práctica de un procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes y en el cual el citado cabezal de medición calorimétrica diferencial (TM) es un cabezal para análisis térmico diferencial, que comprende:
 - dos receptáculos (50, 51) que tienen propiedades térmicas sensiblemente idénticas, para recibir las citadas muestras (84, 84') sensiblemente idénticas;
 - 45 - medios (56, 57, 63) para aportar o extraer una potencia térmica en las citadas muestras;
- 50

- medios (56, 57) de calentamiento o de enfriamiento diferencial de las citadas muestras para imponer una diferencia inicial de temperatura de magnitud conocida; y
 - medios de medición (54, 55, 58) de la diferencia de temperatura instantánea entre las citadas muestras y de la tasa de variación temporal de la temperatura de al menos una de las citadas muestras;
- 5 comprendiendo los citados medios de control y de análisis (MCA):
- medios de control (60, 67, 70) de los citados medios (56, 57, 63) para aportar o extraer una potencia térmica en las muestras, adaptados para someter las citadas muestras a una misma variación de temperatura, o a una misma potencia térmica; y
- 10 - medios (60) de cálculo de la citada propiedad térmica de las muestras a partir al menos del conocimiento de la citada diferencia inicial de temperatura, de la tasa de variación de la temperatura de una de las muestras y de la diferencia de temperatura instantánea entre las citadas muestras.
12. Aparato de análisis térmico para la determinación de una propiedad térmica de una muestra, que comprende un cabezal de medición calorimétrica diferencial (TM); caracterizado por que comprende igualmente medios (MCA) de control del citado cabezal de medición y de análisis de los datos resultantes de medición, adaptados para la puesta en práctica de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 y en el cual el citado cabezal de medición calorimétrica diferencial (TM) es un cabezal para calorimetría diferencial de barrido con compensación de potencia, que comprende:
- 15 - dos receptáculos (50, 51) que tienen propiedades térmicas sensiblemente idénticas, para recibir las citadas muestras (84, 84') sensiblemente idénticas;
- 20 - medios (56, 57, 63) para aportar o extraer una potencia térmica en las citadas muestras;
- medios (56, 57) de calentamiento o de enfriamiento diferencial de las citadas muestras para imponer una diferencia inicial de la temperatura de magnitud conocida; y
 - medios (54, 55, 58) de medición de la temperatura instantánea de las citadas muestras y de su diferencia de temperatura;
- 25 comprendiendo los citados medios de control y de análisis:
- medios de control (60, 67, 70) de los citados medios (56, 57, 63) para aportar o extraer una potencia térmica en las muestras, estando estos medios de control adaptados para someter las citadas muestras a una misma variación temporal de temperatura, o a una misma potencia térmica, manteniendo al mismo tiempo su diferencia de temperatura constante e igual a la citada diferencia inicial, y
- 30 - medios (60) de cálculo de la citada propiedad térmica de las muestras a partir al menos del conocimiento de la citada diferencia de temperatura inicial, de la tasa de variación temporal de la temperatura de una de las muestras y de la diferencia de la potencia aportada o extraída en las citadas muestras por medios correspondientes para mantener constante la citada diferencia de temperatura.
13. Aparato de análisis térmico para la determinación de una propiedad térmica de una muestra, que comprende un cabezal de medición calorimétrica diferencial (TM); caracterizado por que comprende igualmente medios (MCA) de control del citado cabezal de medición y de análisis de los datos resultantes de medición, adaptados para la puesta en práctica de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 y en el cual el citado cabezal de medición calorimétrica diferencial (TM) es un cabezal para calorimetría diferencial de barrido con flujo de calor, que comprende:
- 35 - dos receptáculos (50, 51) que tienen propiedades térmicas sensiblemente idénticas, para recibir muestras (84, 84') sensiblemente idénticas;
- 40 - medios (56, 57, 63) para aportar o extraer una potencia térmica en las citadas muestras;
- medios (56, 57) de calentamiento o de enfriamiento diferencial de los citados receptáculos para imponer entre las muestras una diferencia inicial de la temperatura de magnitud conocida; y
 - medios (54, 55, 58) de medición de la temperatura instantánea de las citadas muestras, de su diferencia de temperatura así como de un flujo de calor que entra o sale de cada muestra;
- 45 comprendiendo los citados medios de control y de análisis:
- medios de control (60, 67, 70) de los citados medios (56, 57, 63) para aportar o extraer una potencia térmica en las muestras, adaptados para someter las citadas muestras a una misma variación de temperatura, o a una misma potencia térmica; y

- medios (60) de cálculo de la citada propiedad térmica de las muestras a partir al menos del conocimiento del citado coeficiente de intercambio térmico, de la citada diferencia inicial de temperatura, de la tasa de variación de temperatura de una de las muestras y de la diferencia de temperatura instantánea entre las citadas muestras.

- 5 14. Aparato de análisis térmico según una de las reivindicaciones 11 a 13, en el cual los citados receptáculos están térmicamente acoplados a un baño térmico (52) por un mismo coeficiente de intercambio térmico conocido (53, K), estando el citado baño térmico provisto de medios (63) para aportar o extraer una potencia térmica a fin de inducir una variación temporal de su temperatura.



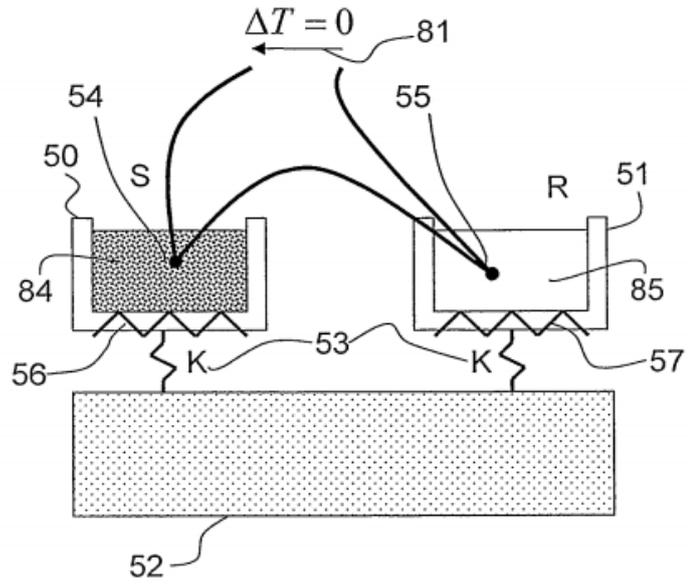


Fig. 2

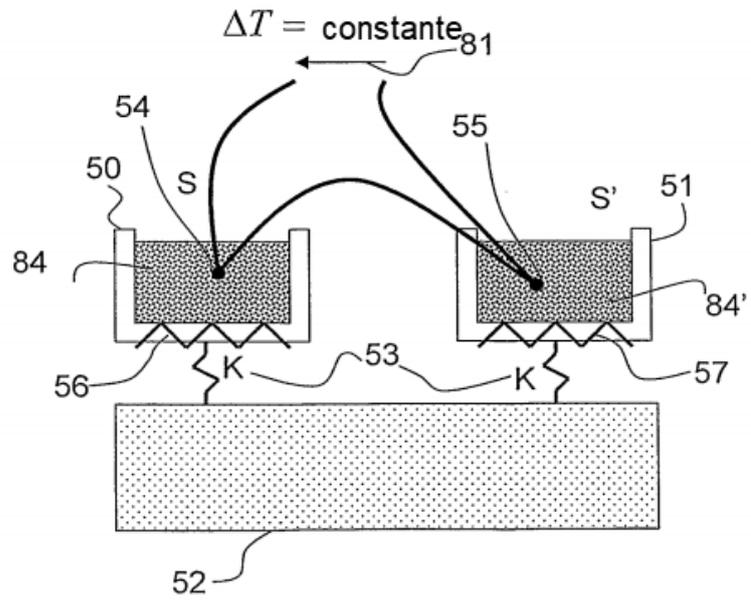


Fig. 3

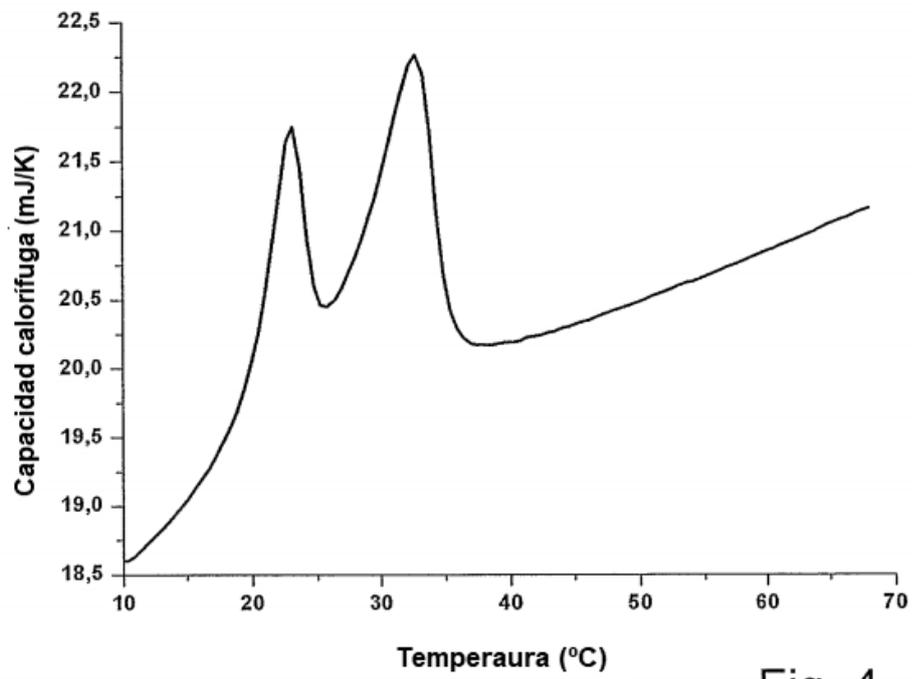


Fig. 4

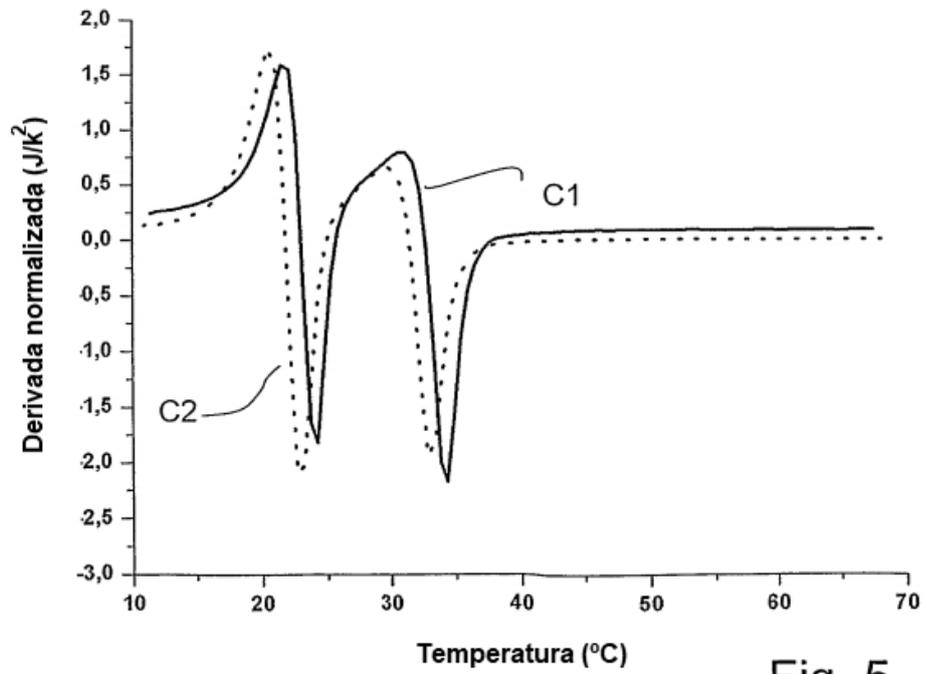


Fig. 5

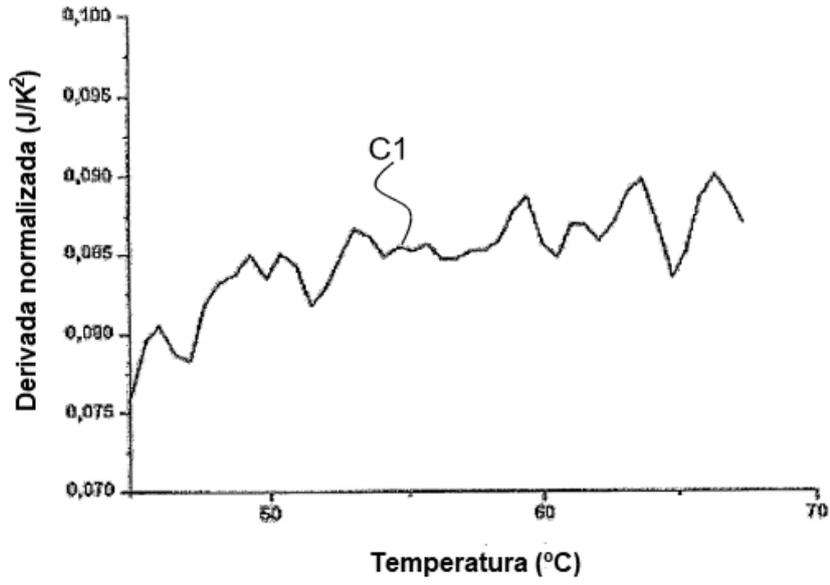


Fig. 6A

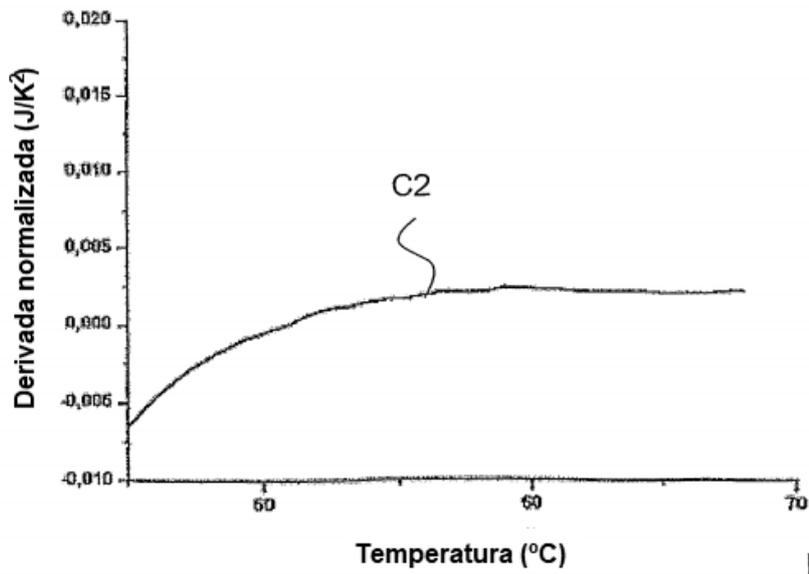


Fig. 6B