

LA TERMOGÈNESI ALS CALORÍMETRES PER CONDUCCIÓ:
CARACTERÍSTIQUES DINÀMIQUES I POSSIBILITATS DECONVOLUTIVES.

E. Cesari¹, J. Ortín¹, A. Planes¹, V. Torra² i J. Viñals^{1*}.

(¹) Departament de Termologia, Facultat de Física; Diagonal
645. Barcelona-28.

(²) Departament de Termologia. Facultat de Ciències; Carre-
tera de Valldemossa, km 7,5. Ciutat de Mallorca.

RESUM

Es descriuen les característiques generals dels dispositius calorimètrics, les possibilitats de tractament mitjançant models i els mètodes per aproximar-se a la termogènesi o dissipació instantània al si de la cèl.lula laboratori.

La descripció dinàmica es fa dins de l'espai freqüencial, que permet introduir de manera natural diferents límits de freqüència segons les característiques dels dispositius i del procés que vol estudiar-se.

Per al tractament global dels calorímetres s'utilitza una escala relativa de temps i de freqüència. Això permet tractar sistemàticament les condicions imposades per les tècniques deconvolutives, l'aparellatge experimental i els propis fenòmens físics.

ABSTRACT

General features of flow or conduction calorimeters are briefly described together with several methods to obtain the thermogenesis or instantaneous power dissipated inside the laboratory cell. The possibilities of solvable models are also discussed. The dynamic behaviour of the calorimeter is readily described in frequency space, thus allowing the introduction of several frequential limits depending on the characteristics both of the device and of the phenomenon under study. A systematic treatment of conduction calorimeters may be attained if relative scales, in time (t/τ_1) and frequency (ω/ω_1), are considered. Now, the efficiency¹ of a given deconvolutive technique and the limits imposed by the experimental device itself or by the physical phenomena studied are easily evaluated.

* Becari del M.E.C. (Pla de Formació de Personal de Recerca).

ÍNDIX

1. INTRODUCCIÓ
2. DESCRIPCIÓ DELS SISTEMES EXPERIMENTALS
3. MODELS CALORIMÈTRICS
 - 3.1. Constants Distribuïdes
 - 3.2. Constants Localitzades
 - 3.3. Resultats dels models. Comparació amb mesures experimentals.
4. TÈCNIQUES DECONVOLUTIVES
 - 4.1. Anàlisi Harmònica
 - 4.2. Optimització Dinàmica
 - 4.3. Tècniques de seguiment
 - 4.4. Filtratge invers
5. IDENTIFICACIÓ
 - 5.1. Identificació clàssica mitjançant efecte Joule
 - 5.2. Aproximacions analítiques: pols i zeros
 - 5.3. Pols i amplituds. Transformació de Mellin
 - 5.4. Possibilitats alternatives per a fenòmens reals
6. EXEMPLES D'APLICACIÓ
7. ESCALES REDUÏDES I LÍMITS CINÈTICS
8. CLOENDA
9. AGRAÏMENTS
10. REFERÈNCIES

1. INTRODUCCIÓ

La calorimetria per conducció, anomenada microcalorimetria, és una tècnica habitual d'estudi de fenòmens tèrmics en Física i Físico-Química. Una fita clàssica del seu desenvolupament modern la trobem al llibre del Prof. E. Calvet de l'any 1956 (Microcalorimetrie, Masson). Hi trobem l'ús dels termoparells per a la detecció, la geometria cilíndrica i integradora del flux calorífic, el muntatge diferencial i, en conjunt, un disseny que s'ha mantingut pràcticament constant. Aquest sistema és satisfactori per assolir dissipacions estacionàries properes al μW i energies alliberades en mesures de l'ordre d'un Joule amb una precisió de l'u per cent.

L'aparició dels termoparells semiconductors dotats d'una sensibilitat molt alta va permetre el disseny i la construcció de calorímetres petits i de resposta ràpida. La geometria plana dels detectors imposa fluxos de calor unidimensionals. De fet, és molt difícil l'ús de geometries cilíndriques que permetin una integració eficaç del flux calorífic.

La pròpia concepció del sistema calorimètric fa que tots els dispositius detectin el flux calorífic que surt de la cèl.lula i passa a través dels termoparells. La resposta de l'aparell sols es produeix quan té lloc una dissipació a la cèl.lula-laboratori. Per això, aquest tipus de calorímetre té bones possibilitats per a l'estudi dinàmic dels fenòmens; és a dir, per a l'avaluació de la potència dissipada en funció del temps o termogènesi.

El termograma o resposta del calorímetre porta la modificació introduïda per l'aparell sobre la termogènesi. S'haurà, doncs, d'introduir mecanismes correctors per apropar-se a la termogènesi. Per fer-ho cal emprar tècniques de convolutives amb les limitacions imposades per la geometria

de l'aparell, del transport de la calor i per les associades al propi fenomen.

És en aquest sentit que les aproximacions quantitatives a la termogènesi sols s'assoleixen amb un desenvolupament paral·lel dels mecanismes deconvolutius i de transport de la calor i d'un disseny adequat del dispositiu calorimètric.

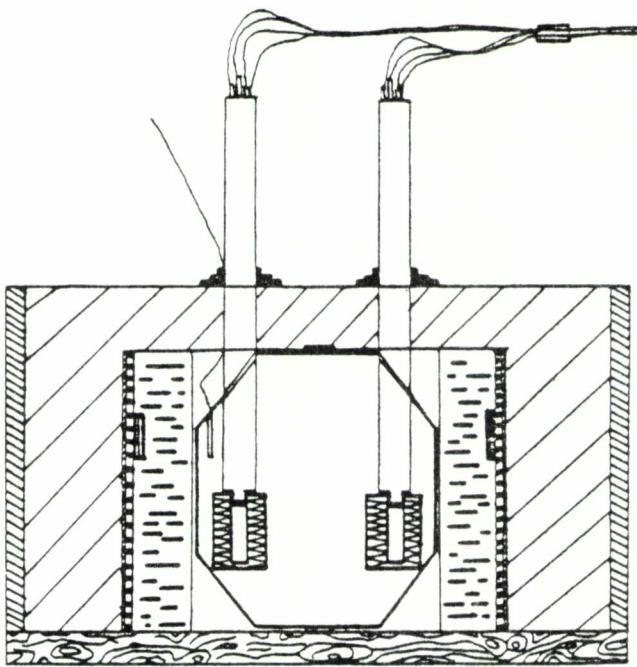
A continuació fem una descripció dels tipus més corrents de microcalorímetres per conducció, dels mètodes d'aproximació al transport de la calor en aquest cas i de les condicions que s'imposen sobre la resposta dels aparells. S'introdueixen les tècniques deconvolutives que s'han aplicat per apropar-se a la termogènesi i les que permeten assolir la funció de transferència (FT) o resposta dinàmica de l'aparell. Les característiques dinàmiques comunes a tots els calorímetres es poden tractar sistemàticament mitjançant escales reduïdes. Això ha permès establir una valoració apriorística de les possibilitats d'estudi d'un fenomen amb l'aparellatge disponible.

2. DESCRIPCIÓ DELS SISTEMES EXPERIMENTALS (1-2,7-17)

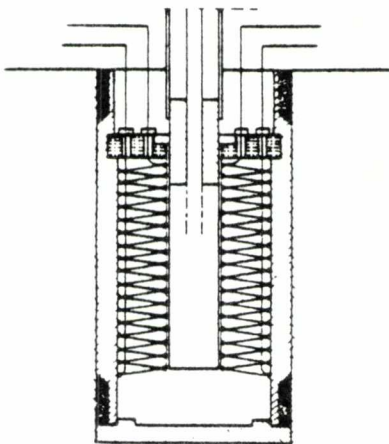
Els microcalorímetres de tipus Tian-Calvet disposen d'una pila termoelèctrica formada per la cèl.lula laboratorí rodejada per plaques de termoparells (figs. 1 i 2). En aquest cas el sistema detector "embolcalla" la cèl.lula. La geometria del sistema, que per a la cèl.lula és cilíndrica, esdevé lineal o de superfície constant pel que fa als termoparells. La situació geomètrica es complica després de les soldadures "fredes" dels detectors. L'efecte diferencial de la segona pila, o pila testimoni, que serveix per estabilitzar la línia de base respecte les perturbacions tèrmiques provinents de l'ambient exterior, introdueix un pla de simetria en el dispositiu.

El nucli del calorímetre sol dissenyar-se de manera que l'efecte de les perturbacions tèrmiques externes se suavitzi i s'homogenitzi. Per això s'estructura un sistema de moltes capes metàl·liques i isoladores. Sol disposar-se, a l'exterior, d'un sistema multicapa i d'unes resistències elèctriques activades per un controlador per mantenir tot el dispositiu dins un marge restringit de temperatura que serveix de referència. Si els detectors són de chromel-constantan es pot treballar per sota dels 200 °C. Per a temperatures superiors cal muntar el sistema sobre materials refractaris i utilitzar parells de Pt; Pt-Rh.

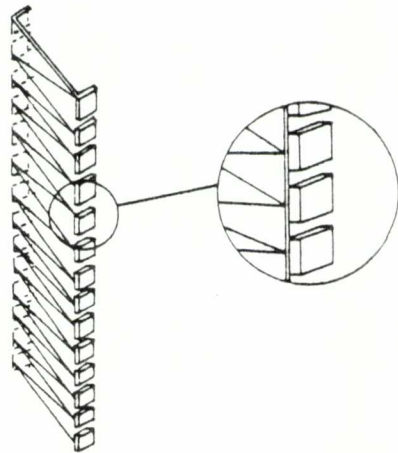
A la fig. 1 es presenta un model (BCN.ANNA), per operar a temperatures properes a l'ambient, derivat del clàssic Calvet. Els suports interns de la pila i els aïlladors tèrmics són de plàstic. La fig. 2 correspon a l'esquema d'un calorímetre WAW.BMR. En aquest cas, la cèl.lula és lleugerament cònica per facilitar la seva extracció i col·locació. Els termoparells es troben muntats sobre cilindres de cel.lulosa. En aquest cas, el sistema multicapa és simple ja que tot el dispositiu està submergit dins d'un bany termostàtic. Les fluctuacions tèrmiques del bany són inferiors a 0.001 K.



(A)

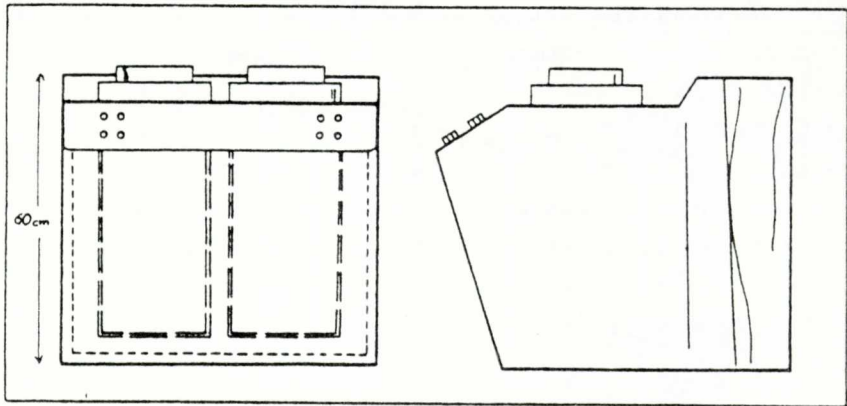


(B)

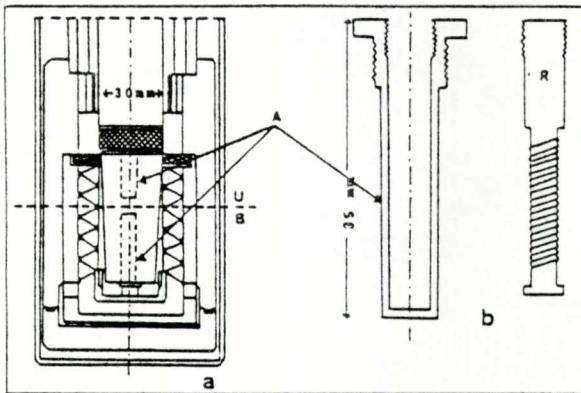


(C)

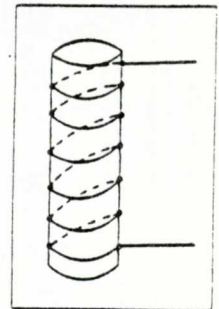
Figura 1.- Esquema general d'un calorímetre tipus Tian-Calvet (BCN.ANNA). (A) Perspectiva exterior del dispositiu. (B) Muntatge intern: cèl.lula laboratori i sistema detector. (C) Termoparells Chromel-Constantan muntats sobre una placa de mica, que constitueixen el sistema detector.



(A)



(B)



(C)

Figura 2.- Esquema d'un calorímetre WAW.BMR tipus Tian-Calvet (A) Perspectiva exterior. (B) Muntatge intern: cèl.lula laboratori i sistema detector. (C) Termoparells de Chromel-Constantan muntats sobre un cilindre de cel.lulosa.

Les figures 3 i 4 corresponen a dos calorímetres amb detectors semiconductors. En el primer cas (BCN.TIB) la cèl·lula-laboratori té les dimensions habituals d'un calorímetre Calvet (15 ml). La geometria del sistema és fortament dissimètrica encara que diferencial. Les cèl·lules disposen d'un sistema de drenatge tèrmic directe al termostat. Així una part del flux tèrmic circula directament de la cèl·lula al termostat sense travessar el detector. A més hi ha pèrdues tèrmiques del porta-cèl·lules vers l'ambient exterior.

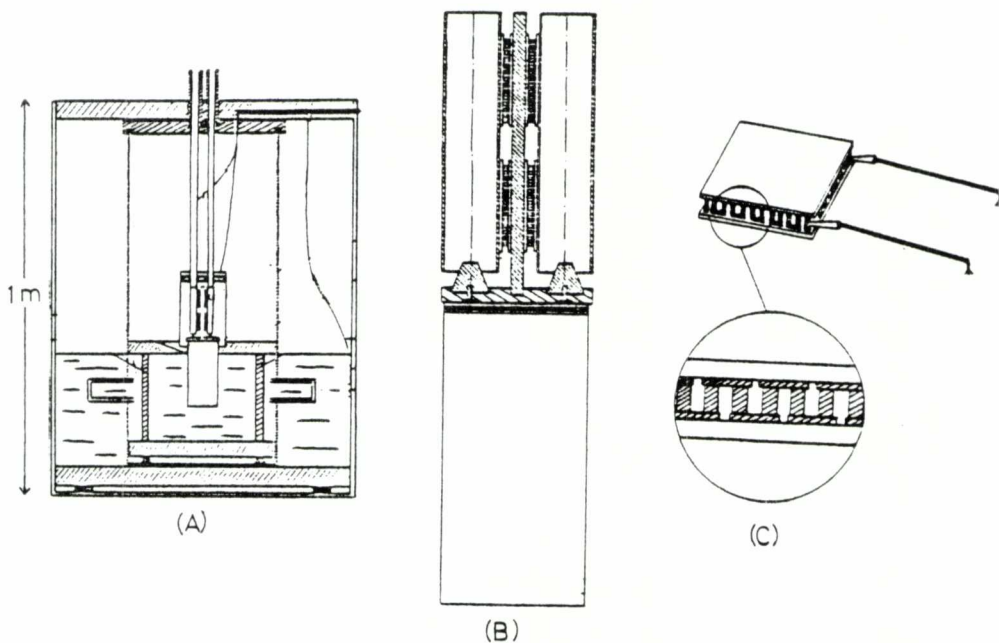


Figura 3.- Esquema d'un calorímetre que utilitza detectors a semiconductors (BCN.TIB) (A) Esquema general. (B) Muntatge intern : cèl·lula laboratori i sistema detector. (C) Termoparells constituïts per unions PN de Bi_2Te_3 .

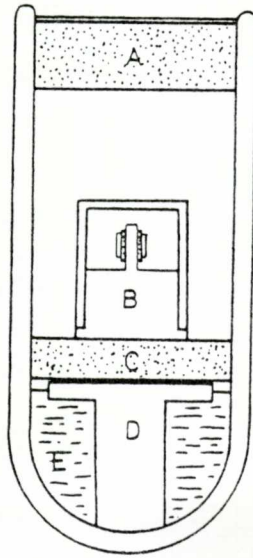


Figura 4.- Esquema d'un calorímetre LYS.JLM-E2 i del sistema criogènic. A) Isolador tèrmic; B) Calorímetre; C) Isolant tèrmic, D) Suport; E) Nitrogen líquid.

El calorímetre de la figura 4. LYS.JLM-E2 és un dispositiu típicament "unidimensional". En aquest cas no hi ha cèl.lula. La pròpia mostra metàl.lica s'adhereix a la termopila. És obvi que hi ha pèrdues directes de la mostra vers l'embolcallament exterior i que no passen pel detector. Aquest calorímetre és molt simple pel que fa a les seves proteccions respecte a les perturbacions tèrmiques externes. La forta senyal produïda pel sensor i la bona diferenciabilitat permeten operar amb poques precaucions. Dispositius d'aquesta mena són molt adients per operar amb programacions lentes de la temperatura (fins a 0.025 Ks^{-1}) ja que el calorímetre respon ràpidament a l'evolució de l'ambient que el rodeja.

3. MODELS CALORIMÈTRICS (1,5,7-11,18-25)

La deconvolució del termograma experimental presuposa l'existència d'una funció de transferència (FT) de l'aparellatge; és a dir, l'existència d'una relació causal termogènesi-termograma que aconpleixi, per exemple, relacions de linealitat. Ja que el dispositiu calorimètric està constituït per un conjunt de materials, sembla correcte suposar que es poden aplicar les equacions de transport de la calor per establir la FT o, en el cas més desfavorable, avaluar els efectes dels paràmetres modificables.

Les possibilitats pràctiques d'èxit són molt reduïdes. En els aparells reals, el transport de la calor té lloc per conducció, convecció i radiació i a més estan construïts amb un gran nombre de materials de geometries complexes i amb paràmetres tèrmics desconeguts o de difícil mesura. A més, convé disposar d'expressions analítiques per a la manipulació de les FT. Això elimina, a la pràctica, les possibilitats d'ús de les diferències finites, que només donen respostes numèriques. Les poques simetries dels dispositius fan difícil la resolució mitjançant les equacions generals del transport de la calor, encara que s'han proposat algunes solucions parcials (8-9).

És a dir, el cas real tridimensional, àdhuc pel que fa a una situació purament conductiva, no és soluble analíticament. La situació real es limita només a la resposta conductiva amb pèrdues de Newton, amb resolució de l'equació general de Fourier, pel cas unidimensional. Aquest mètode s'anomena de constants distribuïdes.

Hi ha una possibilitat alternativa en el cas tridimensional si el dispositiu calorimètric es redueix a una xarxa d'elements finits (constants localitzades) de capacitat calorífica donada i conductivitat tèrmica infinita units per resistències tèrmiques. Això redueix el model

del calorímetre a un sistema d'equacions diferencials lineals resoluble mitjançant la transformada de Laplace. Les dues alternatives necessiten un cert càlcul numèric pel que fa a l'obtenció de la FT.

3.1. Constants distribuïdes

La resolució del model de constants distribuïdes pel cas unidimensional d'un sistema de n capes heterogènies pren com a base l'equació de Fourier de transport de la calor i la separació de variables de temps i posició.

És a dir, les n equacions $\alpha_m \Delta T_m = \partial T_m / \partial t$ es converteixen en $\alpha_m \partial^2 T_m(x,t) / \partial x^2 = \partial T_m(x,t) / \partial t$ ($m = 1, 2, \dots, n$)

Les solucions són de la forma:

$$T(x,t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_{m,i} \cdot f_{m,i}(x) e^{-\Omega_{m,i}^2 \alpha_m t} \quad \alpha_m = \frac{\lambda_m}{\rho_m c_m}$$

amb

$$f_{m,i}(x) = \cos(\Omega_{m,i} x - \phi_{m,i})$$

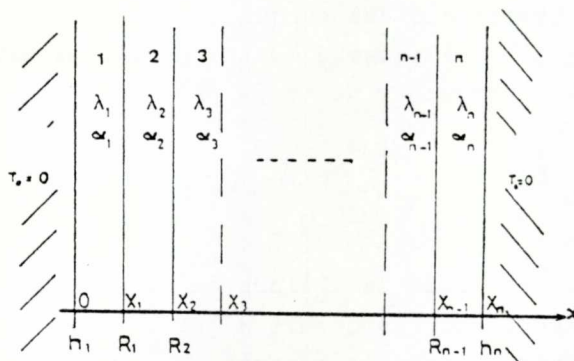


Figura 5.- Model calorimètric a constants distribuïdes: geometria plana (la cèl·lula experimental es pot constituir mitjançant un o més d'aquests medis homogenis).

sipació del Dirac. Amb una ortogonalització ponderada s'obtenen les $a_{m,i}$. A partir d'elles s'arriba a

$$FT(t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i e^{-t/\tau_i}$$

on les a_i són combinacions lineals de les $a_{m,i}$ multiplicades pel factor de conversió de temperatura en f.e.m.. És possible resoldre el cas cilíndric acoblat a una simetria lineal com la d'un sistema Tian-Calvet amb cèl.lula cilíndrica i termoparells amb simetria lineal (Per més detall veure ref. 23).

3.2 Constants localitzades

El calorímetre es descomposa en N elements de capacitat calorífica C_i acoblats entre sí i amb el termostat mitjançant els coeficients P_{ij} i P_i respectivament, que són els inversos de les resistències tèrmiques existents. Per calcular-los cal tenir en compte les conductivitats tèrmiques dels materials, les geometries i les resistències tèrmiques de contacte als acoblaments dels materials.

Prenent la temperatura del termostat com a referència s'obtenen N equacions diferencials lineals de la forma:

$$W_i(t) = C_i \frac{dT_i}{dt} + \sum_{k \neq i} P_{ik} (T_i - T_k) + P_i T_i$$

Les $W_i(t)$ són les potències tèrmiques dissipades.

Per calcular la FT cal que les $W_i(t)$ siguin senyals impulsionalen en delta de Dirac $\delta(t)$. L'aplicació de la transformada de Laplace amb la condició inicial $T_i(0) = \dots = T_i(0) = 0$ ens dóna un sistema d'equacions algebri-

$$1 = C_i p \mathcal{E}_i + \sum_{k \neq i} P_{ik} (\mathcal{E}_i - \mathcal{E}_k) + P_i \mathcal{E}_i$$

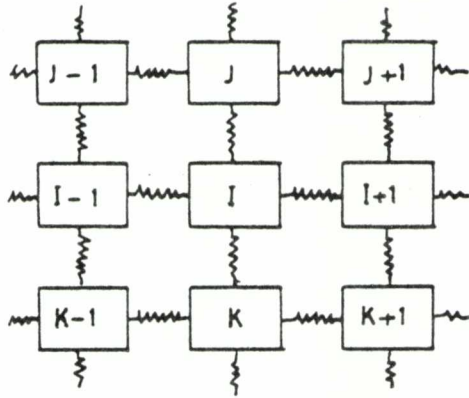


Figura 6.- Model calorimètric a constants localitzades.
 ~~~~~ resistència tèrmica ( $1/P_{ik}$ ) d'acoblament entre dues capacitats:  $C_i$  i  $C_k$ . —  $\square$  — Capacitat calorífica  $C_i$ .

Si a l'element  $i$ -èssim no hi ha dissipació el segon membre de l'equació és igual a zero. És possible simular una dissipació total d'un Joule simultània i parcial a diferents elements. Per això cal introduir unes amplituds adequades a les  $\delta$  de Dirac dissipades als diferents elements. Aquestes amplituds  $\alpha_i$  han de verificar

$$\sum \alpha_i = 1$$

La solució del sistema d'equacions és de la forma:

$$\xi_i(p) = \frac{R(p)}{G(p)}$$

on  $R$  i  $G$  són polinomis en  $p$ .  $G(p)$  és un polinomi de grau  $N$  i  $R$  és de grau  $M$  ( $M \leq N-1$ ).  $G(p)$  només inclou les capacitats  $C_i$  i els acoblaments  $P_{ik}$  i  $P_i$ .  $R(p)$  inclou la informació del lloc on es dissipa la calor.

La  $\mathcal{E}_i(p)$  es pot escriure com

$$\mathcal{E}_i(p) = \sum_{j=1}^N \frac{a_{ij}}{p + w_j}$$

on les  $w_j$  són les arrels de  $G(p) = 0$ . La transformada inversa ens dóna:

$$T_i(t) = \sum_{j=1}^N a_{ij} e^{-w_j t}$$

i les constants de temps són:

$$\zeta_j = 1/w_j$$

La resposta del calorímetre és una combinació lineal de les  $T_i(t)$ . És a dir

$$FT(t) = \sum_{j=1}^N a_j e^{-t/\tau_j}$$

Les  $a_j$  són combinacions de les  $a_{ij}$  afectades de la posició del detector i del factor conversor del senyal tèrmic en senyal elèctric.

A l'espai de Laplace, l'expressió anterior s'escriu com

$$FT(p) = \sum_{j=1}^N \frac{a_j}{p + 1/\tau_j} = S \frac{\prod_{i=1}^L (\tau_i^* p + 1)}{\prod_{j=1}^N (\tau_j p + 1)}$$

si  $FT(t=0) = 0$  aleshores  $L \leq N-2$

Les  $\tau_j$  són els pols de la FT i les  $\tau_i^*$  són els seus zeros. Les  $\tau_i^*$  depenen de la posició del detector i dels llocs on es dissipa la calor. S és la sensibilitat

( $S = \sum a_i \tau_i$ ) que correspon a la superfície del termograma donada per una dissipació impulsional d'un Joule. La linealitat del model ens garanteix la rigorosa constància de la sensibilitat, i en general de tota la FT, quan es mantenen constants tots els acoblaments i capacitats, les posicions del detector, de les dissipacions i dels seus percentatges relatius  $\alpha_i$ .

### 3.3. Resultats dels models. Comparació amb les mesures experimentals.

Hem modelitzat, segons el mètode de les constants localitzades, els calorímetres representats a les figures 2 i 3. Els models corresponents es presenten a la figura 7 A i B.

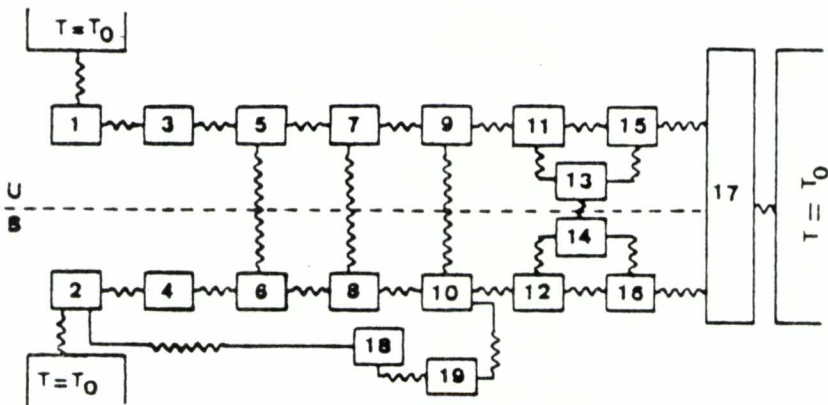


Figura 7.A.- Model RC corresponent al calorímetre WAW.BMR U(dalt) i B (baix) corresponen a les parts homòlogues del calorímetre (Fig. 2B). Els elements 1 a 8 representen la cèl.lula i els 11 a 16 són els termoelements. L'element 17 és el bloc calorimètric i el 18 la base de la cèl.lula, (veure ref. 8 i 9)



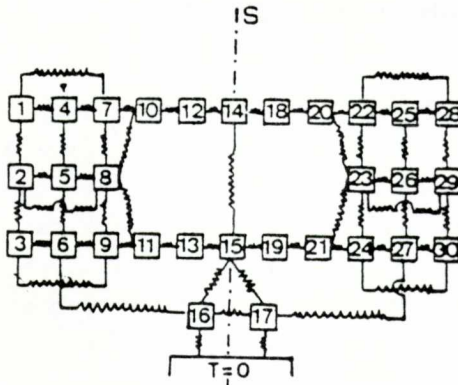


Figura 7.B.- Model RC corresponent al calorímetre BCN.TIB  
 S és l'eix de simetria del calorímetre. 4,5 i 6 són la cèl·lula pròpiament; 1,2,3,8 i 9 el portacèl·lula; 10,11,12,13 el sistema detector i 14,15,16 el suport de la cèl·lula. Els elements de la dreta corresponen a la cèl·lula testimoni.

Les dades introduïdes a l'ordinador corresponen a una valoració quantitativa o semiquantitativa dels valors de les magnituds tèrmiques dels materials dels calorímetres.

S'han simulat diferents continguts de la cèl·lula-laboratori mantenint fixos tots els paràmetres que, pel disseny del calorímetre, es mantenen invariables. Tenint en compte que la cèl·lula s'ha descomposat en diferents elements, s'han obtingut les respostes corresponents a les dissipacions en cadascun d'ells. A més, s'han fet fluctuar les resistències tèrmiques de contacte existents a les unions de les cèl·lules amb el seu suport, fix dins el calorímetre.

L'ordinador ens dóna directament  $FT(t) = \sum_{i=1}^N a_i e^{-t/\tau_i}$   
 Per a la representació dels resultats del model hem utilitzat la transformada de Fourier de la resposta impulsional:

$$FT(t) \longrightarrow FT(j\omega) = \sum_{i=1}^N \frac{a_i}{j\omega + 1/\tau_i} = \sum_{i=1}^N \frac{a_i \tau_i}{j\omega \tau_i + 1}$$

En la representació freqüencial es veuen clares les característiques dinàmiques del sistema representant, per exemple, el mòdul o guany i la fase. La sensibilitat és ara el guany estàtic  $S = FT(\omega=0) = \sum_{i=1}^N a_i \tau_i$ .

Els diferents càlculs ens donen una informació semi-quantitativa sobre el canvi de guany de l'aparell amb el contingut, el lloc de dissipació i l'efecte de manipulació (així s'anomenen els canvis que introdueix tan sols el treure i posar la cèl.lula, en mesures successives). La taula 1 ens presenta el canvi de sensibilitat per als dos models de calorímetres. S'hi ha inclòs els percentatges d'evolució dels resultats experimentals obtinguts dels mateixos calorímetres (Convé tenir present que el model forneix  $FT(t)$  en  $KW^{-1}$  i els calorímetres donen  $VW^{-1}$ ).

El canvi del guany dinàmic donat pel model corresponent al BCN.TIB amb mercuri referit a una sensibilitat unitat (0 dB) es visualitza a la figura 8a. La representació fa evident l'efecte remarcable del lloc vertical de dissipació i de la manipulació per a les altes freqüències. Els resultats experimentals són força coherents amb els obtinguts pel model (fig. 8b).

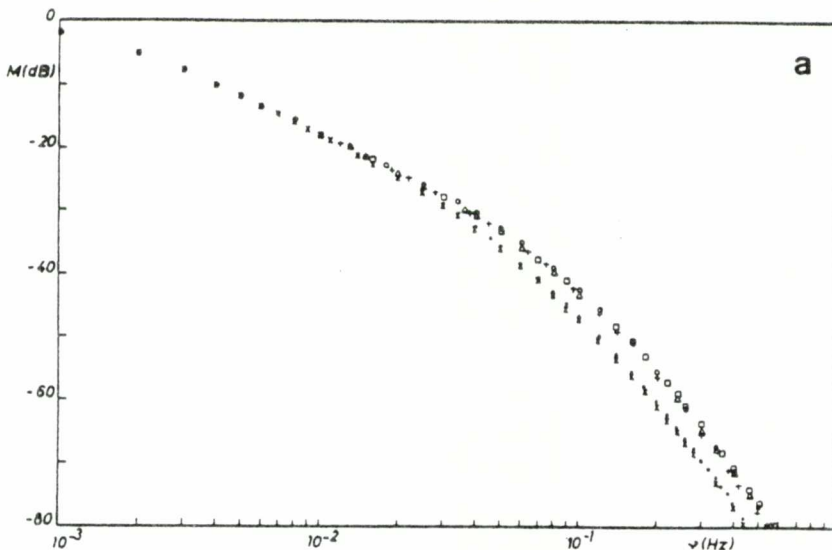


Figura 8.

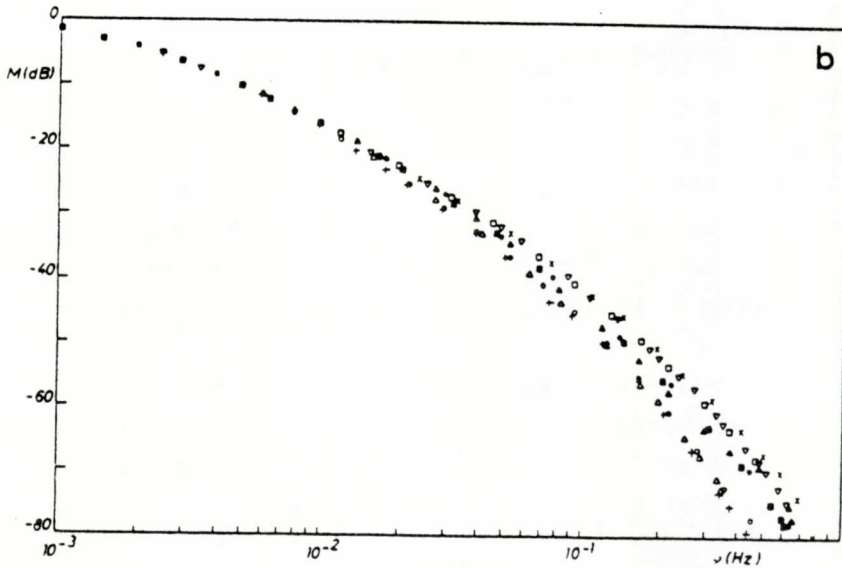


Figura 8.

- a. Mòdul (dB) de la funció de transferència obtinguda a partir d'un model RC del calorímetre BCN.TIB (veure figura anterior). Es mostra la variació de la funció de transferència en funció de les diverses localitzacions de les fonts tèrmiques i de diferents manipulacions.
- b. Mòdul (dB) de la funció de transferència experimental del calorímetre BCN.TIB. 1,2 i 3 corresponen a una dissipació energètica a la part superior, mitja i inferior respectivament de la cèl.lula laboratori. (Corresponen a dissipacions als llocs 4,5 i 6 del model RC d'aquest calorímetre). Les diverses manipulacions experimentals donen lloc a les branques representades.

L'anàlisi dels resultats dels models i la seva comparació amb les mesures experimentals ha posat en clar que:

- 1) La manca de recobriment total de la cèl.lula pel sistema detector genera asimetries i canvis del guany dinàmic i, àdhuc, estàtic, segons el lloc on es dissipa la calor.
- 2) Un efecte similar apareix quan es canvien els continguts de la cèl.lula-laboratori.

- 3) L'efecte de manipulació genera canvis sobre el guany, produint una divergència petita però creixent vers les altes freqüències.

Aquests condicionaments ens imposen que, per aproximar-se a la termogènesi, caldrà fer, en cada cas, una valoració de les característiques dinàmiques del sistema: variació del guany dinàmic respecte de la posició de les fonts tèrmiques o respecte de diferents manipulacions experimentals. Això podrà fer-se, en primera aproximació, mitjançant termogènesis conegudes com les produïdes per efecte Joule. Segons el marge de fluctuacions de la FT, caldrà estudiar la possibilitat d'obtenir la resposta dinàmica del sistema no per calibració Joule sinó mitjançant el mateix fenomen en estudi o un de semblants característiques.

Els models s'han efectuat amb els paràmetres tèrmics constants i amb l'hipòtesi de que la dissipació no canvia de lloc en funció del temps. Tampoc es presuposa que canviï la relació de dissipació d'un lloc als altres si aquesta té lloc en diferents posicions simultàniament. L'anàlisi dels resultats precedents fa avinent la indefinició de la FT per a fenòmens on la dissipació canvia de lloc. Això mateix succeeix si el contingut canvia per augment de massa i/o per canvi de les seves propietats tèrmiques.

Cal doncs, en primer lloc, una valoració del marge d'indeterminació de la FT. A continuació caldrà triar entre una tècnica deconvolutiva global o una aproximació local. En el primer cas, es presuposa que la FT és invariable durant tot el fenomen (cas de l'anàlisi harmònica). Les aproximacions locals com el filtratge invers poden estructurar-se amb paràmetres variables i permetre, en principi, una correcció més adient.

A partir de models vàlids per als calorímetres tipus Calvet, amb detecció que cobreix tot l'entorn d'una cèl.lula cilíndrica i sense pèrdues axials, es pot demostrar que

A) Calorímetre WAW.BMR

| S (Ks/J)           | MATERIAL |       |       |       |       |       |
|--------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                    | Fe       |       | Al    |       | Cu    |       |
| LLOC DE DISSIPACIÓ | M        | M*    | M     | M*    | M     | M*    |
| 1                  | 5.123    | 5.104 | 5.241 | 5.218 | 5.242 | 5.230 |
| 2                  | 4.711    | 4.684 | 4.827 | 4.797 | 4.830 | 4.810 |

Canvi relatiu de la sensibilitat S (%) segons el lloc de dissipació.

| $\frac{S_1 - S_2}{S_2} \cdot 100$ | MATERIAL |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|----------|------|------|------|------|------|
|                                   | Fe       |      | Al   |      | Cu   |      |
|                                   | M        | M*   | M    | M*   | M    | M*   |
| a: MODEL                          | 8.74     | 8.97 | 8.58 | 8.78 | 8.53 | 8.73 |
| b: EXPMTAL.                       | --       | --   | 3.9  | --   | 2.23 | --   |

Taula 1.

A) Efectes del lloc de dissipació, del contingut i de la manipulació sobre la sensibilitat donada pel model del calorímetre WAW.BMR. Es donen els resultats de tres continguts de la cèl.lula per a les manipulacions M i M\*, que incorpora un canvi del 10% a la resistència de contacte cèl.lula-suport. A més, es compara el canvi relatiu de la sensibilitat que s'obté del model (a) amb el que s'obté experimentalment (b).

B) Calorímetre BCN.TIB

| S (Ks/J) | MANIPULACIÓ |       | CANVI RELATIU $\frac{S_M - S_{M^*}}{S_M} 100$ |              |
|----------|-------------|-------|-----------------------------------------------|--------------|
|          | M           | M*    | MODEL                                         | EXPERIMENTAL |
| D (dalt) | 3.435       | 3.358 | 2.29                                          | 1.76         |
| M (mig)  | 3.416       | 3.338 | 2.34                                          | 2.38         |
| F (fons) | 3.349       | 3.270 | 2.42                                          | 3.32         |

Canvi relatiu de la sensibilitat S (%) segons el lloc de dissipació.

| $\frac{S_D - S_F}{S_F} 100$ | M    |
|-----------------------------|------|
| a: MODEL.                   | 2.57 |
| b: EXPERIMENTAL             | 3.95 |

Taula 1.

B) Efectes del lloc de dissipació i de la manipulació sobre la sensibilitat del model corresponent al calorímetre BCN.TIB, amb mercuri a la cèl.lula. Es presenten els resultats en dues manipulacions diferents: la segona, M\*, s'ha simulat a partir de la primera, M, per un canvi del 10% a les resistències de contacte cèl.lula - suport. El canvi relatiu amb la manipulació proporcionat pel model es compara amb el corresponent obtingut experimentalment, per a cada una de les tres dissipacions. A més, es compara també el canvi de S amb la dissipació donat pel model (a) o obtingut experimentalment (b).

A. Calvet cèl.lula gran. Contingut Hg (600g).

|           | 1 <sup>a</sup> manipulació | 2 <sup>a</sup> manipulació |
|-----------|----------------------------|----------------------------|
| Eix       | 41.78                      | 41.88                      |
| Mig       | 41.96                      | 42.04                      |
| Perifèric | 42.07                      | 42.16                      |

B. Calvet cèl.lula petita. Contingut Hg (100g).

|      | Res.3 (Bola) | Res.4 (Corona) |
|------|--------------|----------------|
| Dalt | 65.41        | 65.34          |
| Mig  | 65.79        | 65.50          |
| Baix | 65.61        | 65.17          |

C. Calvet cèl.lula gran amb vidre. Contingut aigua (31g).

| Pos.ang. | 0°    | 90°   | 180°  | 270°  |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| Dalt     | 44.45 | 44.30 | 44.32 | 44.80 |
| Mig      | 44.31 | 44.22 | 44.47 | 44.51 |
| Baix     | 44.29 | 43.87 | 44.04 | 44.28 |

Taula 2.- Evolució de la sensibilitat experimental en mV/W per a calorímetres amb detecció cilíndrica. La taula A representa la variació amb la manipulació i amb diferents llocs de dissipació, concèntrics. La taula B presenta la variació amb llocs de dissipació concèntrics i a diferents alçades. La taula C presenta finalment la variació amb l'alçada del lloc de dissipació i diferents posicions angulars.

la FT només és una funció de la posició radial de la dissipació . En realitat això és una aproximació car sempre hi ha pèrdues axials. Per exemple, els resultats experimentals (veure taula 2) per als calorímetres del tipus Calvet estableixen una dependència segons l'eix vertical i la posició radial. Àdhuc poden observarse lleus influències amb l'angle a l'entorn de l'eix. Per a un calorímetre com el BCN.TIB la variació del guany dinàmic i de la fase degudes a un canvi en el lloc de dissipació i a l'efecte de la manipulació es pot veure a la fig. 8. La determinació de la FT (experimental) s'ha fet pel camí descrit al capítol 5.

#### 4. TÈCNiques DECONVOLUTIVES ( 1,3-6,15-17,26-39 )

Les tècniques deconvolutives aplicades a la calorimetria per conducció requereixen la linealitat de l'aparellatge. Per això cal establir experimentalment la linealitat temporal i espacial del dispositiu calorimètric. Cal comprovar els marges de validesa de la llei d'addició i de la llei de multiplicació, tantper asenyals produïdes al mateix lloc com en diferents indrets de la cèl.lula-laboratori. (19,40-43).

La linealitat del dispositiu permet estructurar la funció de transferència FT de l'aparell, i, mitjançant una deconvolució, assolir la termogènesi. S'han proposat dos tipus de tècniques. Unes prenen una FT global del sistema, sigui numèrica o analítica. Les altres utilitzen explícitament una aproximació de la FT. De les primeres s'han fet servir l'anàlisi harmònica, l'optimització dinàmica i l'aplicació de tècniques de seguiment. De les segones, el filtratge invers ha assolit recentment resultats excel.lents.

##### 4.1. Anàlisi Harmònica

La resposta del sistema calorimètric  $s(t)$  és el producte de convolució de la termogènesi  $e(t)$  per la funció de transferència FT(t)

$$s(t) = FT(t) * e(t)$$

L'aplicació de la transformació de Fourier

$$TX(\omega) = \mathcal{F}\{x(t)\} = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i\omega t} dt$$

ens converteix la convolució en producte ordinari:

$$TS(\omega) = FT(\omega) \cdot TE(\omega)$$



això permet assolir la  $FT(w)$  si disposem de la resposta a una termogènesi coneguda (fig. 9).

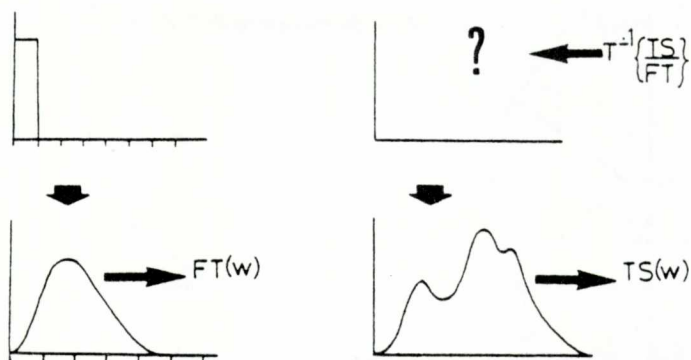


Figura 9.- Esquema explicatiu de la deconvolució per anàlisi harmònica.

Extreure la termogènesi d'un termograma  $s(t)$  necessita el càlcul de la seva transformada, dividir-la per la funció de transferència i fer la transformada inversa, definida com:

$$x(t) = \mathcal{F}^{-1} \{ TX(w) \} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} TX(w) e^{iwt} dw$$

L'aplicació de la transformada de Fourier és simple gràcies a la transformada ràpida de Fourier (FFT), algorisme proposat per Cooley i Tuckey. Utilitza termogrames digitalitzats amb les dades equiespaiades  $\Delta t$ . L'anàlisi dels termogrames provinents de calorímetres molt diversos i de les seves FT fa evident que amb  $\Delta t \approx \tau_1/300$  es disposa d'una informació suficient fins a relacions senyal/soroll de l'ordre de  $10^5$  (100 dB).

El teorema de Shannon imposa la periodicitat de la transformada obtinguda per a freqüències  $\nu = n/\Delta t$  ( $n=1,2, \dots$ ). En cada període el mòdul és simètric i la fase és antisimètrica al voltant de  $\nu = (2n+1)/(2\Delta t)$  ( $n=0,1, \dots$ ).

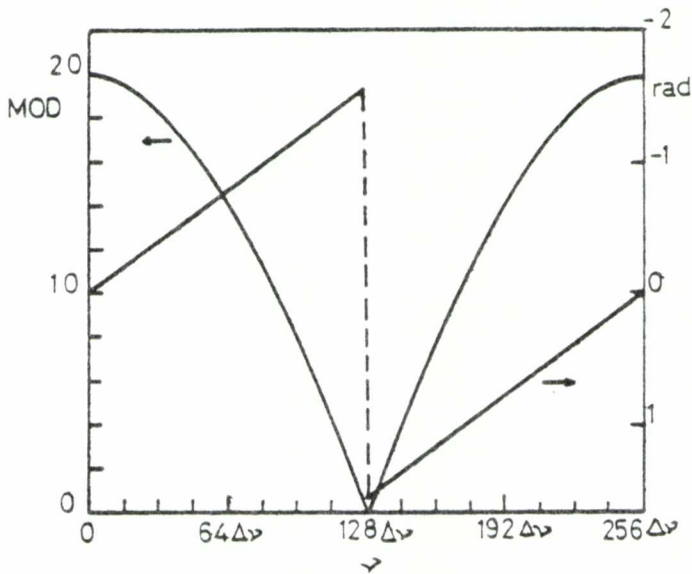


Figura 10.- Periodicitat del mòdul i de la fase de l'espectre d'un senyal discret calculat mitjançant la rutina FFT.

L'efecte de soroll sobre els termogrames es converteix en fluctuacions del mòdul i de la fase que, relativament, són cada vegada més importants a mesura que augmenta la freqüència. Per això cal eliminar el domini freqüencial que té una TE plenament erràtica i amb valors molt importants. Cal tenir present que a  $TE = TS/FT$  ja hi ha un soroll del termograma que es deconvolua, al qual s'afegeix el de la FT. Per a altes freqüències la divisió pot donar valors molt grans i sense cap significació. En la transformació inversa, aquestes freqüències poden emascarar del tot la termogènesi (veure figura 11).

S'introdueix doncs, un tall freqüencial ( $\nu_n$ ) imposat per les relacions senyal/soroll corresponents a la FT i al termograma. Cal triar la més desfavorable. S'ha proposat prendre la FT com a referència per trobar  $\nu_n$ , mitjançant

$$\frac{|FT|_{\nu=0}}{|FT|_{\nu=\nu_n}} \approx \frac{\text{senyal màxim}}{\text{soroll}}$$

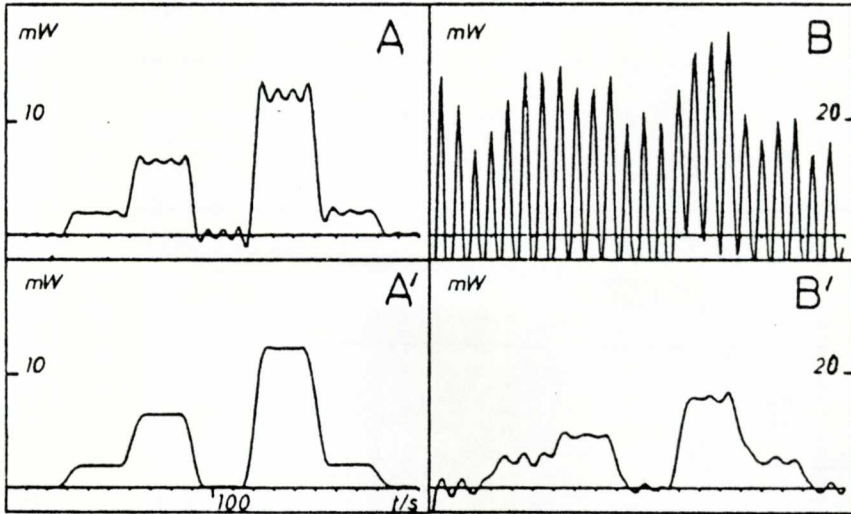


Figura 11.- Termogènesi reconstruïda utilitzant una freqüència de tall molt propera, però inferior, al límit freqüencial imposat pel soroll (A) o bé superior a aquest límit (B). (A') i (B') corresponen respectivament a les dues termogènesis anteriors esmorteïdes pel mètode habitual.

L'aplicació de la transformada inversa a un domini restringit de freqüències  $\nu \in [0, \nu_n]$  genera una pertorbació sobre la termogènesi  $e(t)$  que s'apropa a un senyal sinusoidal esmorteït quan  $e(t) \neq 0$ . Per suavitzar-la pot integrar-se la termogènesi resultant al voltant de cada punt sobre un període  $T = 1/\nu_n$ . L'ús de la FFT, que imposa un nombre de dades més petit o igual a  $2^M$  (M enter), suggereix triar unes freqüències de tall properes a  $\nu_n$  i que permetin integracions senzilles (veure taula 3).

L'aplicació de la transformada de Fourier imposa un nombre de dades a computar  $N = 2^M$ . Això vol dir que si  $T_g$  és la durada del termograma corresponent a una impulsió

| N    |       |      |      |      |     |     |     |     |     |     |     |
|------|-------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1024 | $N_C$ | 513  | 342  | 257  | 206 | 172 | 147 | 129 | 115 | 103 | 94  |
|      | L     | 1    | 1*   | 2    | 2*  | 3   | 3*  | 4   | 4*  | 5   | 5*  |
| 2048 | $N_C$ | 1025 | 684  | 523  | 411 | 342 | 294 | 257 | 229 | 206 | 187 |
|      | L     | 1    | 1*   | 2    | 2*  | 3   | 3*  | 4   | 4*  | 5   | 5*  |
| 4096 | $N_C$ | 2049 | 1366 | 1025 | 820 | 684 | 586 | 513 | 456 | 411 | 373 |
|      | L     | 1    | 1*   | 2    | 2*  | 3   | 3*  | 4   | 4*  | 5   | 5*  |

Taula 3.- Valors de  $N$  més utilitzats per a diferents  $N$  (nombre de punts tractats mitjançant la rutina FFT). En funció de  $N_C$ , la freqüència de tall ve donada per  $(N_C-1)\Delta\nu$ , on  $\Delta\nu = 1/N\Delta t$ .  $N$  s'obté a partir de  $N = N/n+1$ , on  $n$  és un nombre enter qualsevol. El període de l'oscil·lació superposada és  $(k+2L)\Delta t$  (conseqüència de l'antitransformada finita). Aleshores, (\*) significa que  $k=1$ ; en cas contrari  $k=2$ .

de Dirac, cal que  $(T_g/\Delta t) < N$ . A més, si es vol calcular la termogènesi d'un termograma de durada  $T$  és necessari que les dades corresponents també compleixin  $T/\Delta t < N$ . Si per exemple,  $T_g/\Delta t \lesssim 2N/3$ , es podran calcular sense problemes termogènesis de durada  $T \lesssim (N\Delta t/3)$ .

En el càlcul de termogènesis de llarga durada, cal utilitzar tècniques d'addició. Per realitzar la deconvolució d'un fragment de termograma, de durada  $T^*$ , cal afegir al principi i al final del registre dos fragments de termograma suplementaris de durada  $T_g$ . La durada efectiva serà doncs

$$T'' = T_g + T^* + T_g$$

La deconvolució donarà un resultat correcte corresponent a la part central que ens interessa. Les discontinuïtats inicials i finals només afectaran als intervals  $T_g$  a dreta i a esquerra.

#### 4.2. Optimització Dinàmica (6,42,43-45)

La termogènesi, pel mètode d'optimització, s'obté utilitzant un procés iteratiu de càlcul. Les iteracions avancen en el sentit de minimitzar la diferència entre el termograma experimental  $s(t)$  i la sortida calculada per les successives iteracions de l'algorisme  $s_c(t)$ . Aquesta sortida s'obté fent el producte de convolució de l'entrada  $e^i(t)$  - calculada en la iteració  $i$ -èsima - amb la resposta impulsional del sistema:

$$s_c(t) = F T(t) * e^i(t)$$

Normalment la resposta impulsional utilitzada és la derivada de la resposta a un graó de Heaviside. D'aquesta manera s'evita la dificultat de generar una impulsió en  $\delta$  de Dirac perfecte ja que el graó es fàcil d'obtenir experimentalment. De tota manera, la derivació del termograma multiplica el soroll existent per un factor de l'ordre de 10.

En el seu estat actual, aquest mètode opera amb la tècnica del gradient conjugat per aproximar-se a la termogènesi correcta. Es minimitza, doncs,  $q = \sum [s(t) - s_c(t)]^2$ . El procés s'atura quan les diferències entre el termograma experimental i el calculat corresponen als límits de soroll i/o resolució de les dades experimentals utilitzades. Pels termogrames digitalitzats la cota de error estimada és de l'ordre de  $NA^2$ , on  $A$  és l'amplitud del soroll del termograma i  $N$  el nombre de punts.

Com correspon a un mètode numèric, cal disposar del termograma a tractar i de la funció de transferència en forma digitalitzada. Naturalment, caldrà que la resposta impulsionial correspongui a una configuració experimental el més semblant possible a la de la termogènesi que es calcula de manera que aquesta tingui significat.

Aquest mètode permet el tractament de la part inicial de la resposta del sistema, sense necessitat de que aquesta hagi retornat al zero experimental, de forma que és pràcticament adaptable al treball "on line" per a aquesta fase de la manipulació. A més, permet la utilització de microordinadors molt petits (memòria  $\approx 5$  kbytes) i de programes en BASIC.

Cal tenir present, però, que per a efectes tèrmics de més llarga durada, no pot augmentar-se el nombre de punts a tractar indefinidament. A partir d'unes 250 dades el càlcul esdevé especialment sensible a la qualitat de les dades experimentals que s'utilitzen. De fet la inversió d'un sistema d'unes 250 equacions es torna inestable. A més l'ocupació de memòria i el temps de computació creixen molt.

#### 4.3. Tècniques de seguiment (46-49)

G.Thomas ha proposat recentment un mètode de deconvolució de senyals deterministes, basat en la teoria del control optimal. Admesa l'existència d'una  $FT(t)$ , per trobar el senyal d'entrada la majoria dels mètodes de tractament de senyal busquen un nou sistema lineal o filtre invers, de funció de transferència  $h(t)$ , tal que, tant com sigui possible, verifiqui:

$$h(t) * FT(t) = \delta(t)$$

L'aplicació del filtre sobre la sortida  $s(t)$  proporciona aleshores el senyal d'entrada buscat  $e(t)$  (cf. 4.4.).

El mètode de Thomas, en canvi, busca aquell senyal  $\hat{e}(t)$  que convolucionat amb la resposta impulsional  $FT(t)$  donarà la millor aproximació  $\hat{s}(t)$  als senyal enregistrat  $s(t)$ . És per tant una tècnica de seguiment plantejada en el marc de la teoria del control optimal. En les seves grans línies és propera a l'optimització que s'ha descrit a l'apartat 4.2.

Per a la deconvolució de senyals sense soroll, es parteix de l'equació d'estat del sistema, que per a senyals escalars pren la forma general:

$$\begin{aligned} \dot{X} &= A(t) \cdot X + B(t)e(t) & X &\in \mathbb{R}^n \\ & & e(t) &\in \mathbb{R} \\ s(t) &= C(t) \cdot X & s(t) &\in \mathbb{R} \end{aligned}$$

on A, B i C són matrius de dimensions apropiades.

Definint el paràmetre d'error com:

$$J(\hat{e}(t)) = \frac{1}{2} \int_0^T [q(t)d^2 + r(t)\hat{e}^2] dt$$

amb

$$d(t) = s(t) - \hat{s}(t)$$

$$\left. \begin{aligned} q(t) &\geq 0 \\ r(t) &> 0 \end{aligned} \right\} \text{coeficients de ponderació}$$

T            temps del registre

es pot demostrar que el senyal  $\hat{e}^*$  que minimitza J ve donat per

$$\hat{e}^* = r^{-1} B^t (V - kX)$$

La matriu  $K$  i el vector  $V$  són solucions de certes equacions diferencials on apareixen les matrius  $A, B$  i  $C$  de l'equació d'estat, els factors de ponderació  $q(t)$  i  $r(t)$ , i el senyal  $s(t)$ .

El problema de minimització té una solució analítica, vàlida per a sistemes variables i invariables en el temps. La deconvolució en temps real (deconvolució "on line") no és possible car la determinació de  $K$  i  $V$  necessita de la coneixença prèvia de  $s(t)$  en tot l'interval de temps  $(0, T)$ .

La presència de sorolls experimentals superposats al senyal a deconvolucionar modifica només lleugerament el mètode deconvolutiu.

Com a nou criteri d'error es pren:

$$J = E \left\{ \int_0^T [q(t) \dot{e}^2 + r(t) \hat{e}^2] dt \right\}$$

on  $E \{ \quad \}$  representa la mitjana estadística. La minimització de  $J$  permet d'obtenir un senyal  $\hat{e}^*(t)$  pel mateix mètode que en el cas precedent, substituint però el senyal de sortida  $s(t)$  per  $\tilde{s}(t)$  obtingut per una estimació mitjançant un filtre de Kalman.

La tècnica proposada per G. Thomas es troba encara en una fase preliminar pel que fa a l'aplicació a la deconvolució de senyals provinents de calorímetres. Tan sols hi ha uns resultats provisionals que són compatibles amb els proporcionats pel filtratge invers equivalent. La tècnica presenta certes possibilitats de desenvolupament: pot generalitzar-se a sistemes amb una FT que canvia en el temps (49). Aquesta situació -evolució de la FT- es presenta experimental-



ment quan s'utilitzen cèl.lules amb massa variable; per exemple, en el cas de barreges líquides obtingudes per injecció contínua d'un dels components.

#### 4.4. Filtratge invers

El mètode consisteix, tal i com el seu nom indica, en l'aplicació d'un filtre-analògic o numèric- a la sortida del calorímetre. El filtre proporciona una aproximació a la termogènesi sempre que inverteixi (filtre invers) l'acció del calorímetre. Tenint en compte que la resposta impulsional del calorímetre, en l'espai freqüencial, és:

$$FT(w) = S \frac{\prod_{l=1}^M (iw \tau_l^* + 1)}{\prod_{j=1}^N (iw \tau_j + 1)}$$

caldrà doncs determinar els pols i zeros més importants de l'anterior expressió com aproximació al comportament de formador del calorímetre. Convé tenir present (capítol 3) que els pols o constants de temps són característiques pròpies del dispositiu, mentre que els zeros depenen dels llocs de dissipació de la calor i dels de detecció de la temperatura. Per tant el mètode és sensible al lloc de dissipació. Un filtratge inadequat pot generar finalment un depassament ("overshoot") o bé una correcció insuficient.

El filtratge invers (Fig. 12) utilitza la  $FT(t)$  invertida; la sortida final  $e^*(t)$  és ara una aproximació a l'entrada real  $e(t)$  afectada encara per la resta dels termes no corregits.

L'eliminació dels pols  $(\tau_1, \tau_2, \dots)$  es fa per derivacions succesives:

$$s_1(t) = s(t) + \tau_1 \frac{ds(t)}{dt}$$

$$s_2(t) = s_1(t) + \tau_2 \frac{ds_1(t)}{dt}$$

$$\vdots$$



Figura 12.- Actuació esquemàtica d'un filtre invers

Els zeros es suprimeixen mitjançant integracions. Cal resoldre l'equació diferencial següent:

$$s(t) = s_1^*(t) + \tau_1^* \frac{ds_1^*(t)}{dt}$$

amb les condicions inicials  $s(t=0) = s_1^*(t=0) = 0$ . Aquesta equació diferencial es pot convertir en una equació integral que és la base de l'algorisme utilitzat per suprimir zeros.

Per a la implementació del filtratge invers s'han dissenyat dispositius electrònics que permeten operar "on line" sobre la mesura, i algorismes numèrics senzills. Per exemple, l'eliminació de dos pols  $\tau_1$  i  $\tau_2$  es duria a terme a partir de l'expressió:

$$s_2(t) = s(t) + (\tau_1 + \tau_2) \frac{ds(t)}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2s(t)}{dt^2}$$

que es redueix a:

$$s_2(I) = s(I) + (\tau_1 + \tau_2) \frac{S(I+K) - S(I-K)}{2K\Delta t} + \tau_1 \tau_2 \frac{S(I+K) - 2S(I) + S(I-K)}{(K\Delta t)^2}$$

L'índex  $I$  correspon a l'instant  $t$  i  $K$  fa referència al nombre d'interval·ls a dreta i a esquerra que es prenen a l' hora de derivar. L'elecció de  $K$  cal fer-la de manera que redueixi el soroll després de la derivació sense reduir el domini dinàmic de correcció. A la pràctica, donat que  $\Delta t \approx \tau_1/300$ , convé prendre  $K \leq 5$ .

La supressió d'un zero  $\tau_1^*$  es fa mitjançant

$$s_1^*(t+\Delta t) = s_1^*(t) \left[ 1 - \frac{\Delta t}{\tau_1^*} \right] + s(t) \frac{\Delta t}{\tau_1^*}$$

En aquest cas, la convergència de la integració necessita interval·ls ben petits. La tria de  $\Delta t \approx \tau_1/300$  és, en general, suficient.

## 5. IDENTIFICACIÓ (3-6,12,16,26-28,30,36,38-39,42-43,50-59)

La deconvolució necessita una aproximació a la FT de l'aparell. És a dir, una avaluació de la seva resposta dinàmica o de la relació funcional de causa-efecte. Com s'ha descrit en el capítol 3 la identificació d'un dispositiu calorimètric és difícil i cal fer-la per a la configuració particular de cada mesura.

### 5.1 Identificació clàssica mitjançant efecte Joule

L'estudi de models estableix un canvi de la FT en funció de la "distància" del detector a la font tèrmica. En sistemes amb detecció de tipus Calvet les FT més ràpida i més lenta corresponen respectivament a dissipacions a la paret i a l'eix de la cèl.lula. Es podrà, doncs, obtenir el marge extrem de la fluctuació de la FT mitjançant dues dissipacions d'aquest tipus.

Les característiques dinàmiques del sistema es representen adequadament a l'espai freqüencial. Caldrà doncs obtenir la  $FT(\omega)$ . Per aconseguir-ho, pot produir-se una potència sinusoidal d'entrada; un cop establert l'estat estacionari, l'esmoreïment dóna el guany i el retard a la fase. Així s'obté la  $FT(\omega)$  punt a punt.

La  $FT(\omega)$  pot obtenir-se mitjançant una sola mesura si durant  $\Delta t$  (temps de mostreig) es dissipa una potència constant  $W$ . En aquest cas, l'aplicació de la FFT al termo-grama digitalitzat, dóna la FT car es demostra que la transformada de l'entrada, obtinguda mitjançant la FFT, és independent de la freqüència i val  $W\Delta t$ . És a dir, quan s'aplica la FFT una impulsió que dura  $\Delta t$  és un Dirac. Si l'interval de temps és superior a  $\Delta t$  caldrà dividir per la transformada del senyal d'entrada.

S'han fet anàlisis pels dos mètodes i s'ha vist que la concordància del mòdul és plenament satisfactòria, fins i tot per  $\Delta t \approx 4 \tau_1 / 300$ . En canvi la fase es troba influenciada per la periodicitat de Shannon àdhuc per a  $\Delta t \approx \tau_1 / 300$ . En valor absolut la fase creix més del que dona la FFT.

## 5.2 Aproximacions analítiques : pols i zeros

Considerant l'expressió  $FT(t) = \sum a_i e^{-t/\tau_i}$ , es podrà obtenir la seqüència  $\tau_1, a_1; \tau_2, a_2; \dots$  amb relativa senzillesa si  $\tau_{i+1} \geq 3 \tau_i$ . Caldrà que la resposta calorimètrica a una impulsió (o bé el retorn d'un Heaviside) tingui poc soroll. En aquestes condicions per a  $t > \tau_1$  la contribució de la 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup>, ... exponencials és pràcticament nul·la i un ajust de la corba per mínims quadrats donarà  $\tau_1$  i  $a_1$ . Si restem l'exponencial corresponent a  $\tau_1$  i prenem  $t > \tau_2$  es podran, en principi, obtenir  $\tau_2$  i  $a_2$  i, progressivament, per aplicació del mateix mètode, les altres.

A la pràctica, el mètode només dona amb certa correcció  $\tau_1$  i  $\tau_2$  ja que les incertituds sobre les  $a_1$  i  $a_2$  afecten molt als resultats.

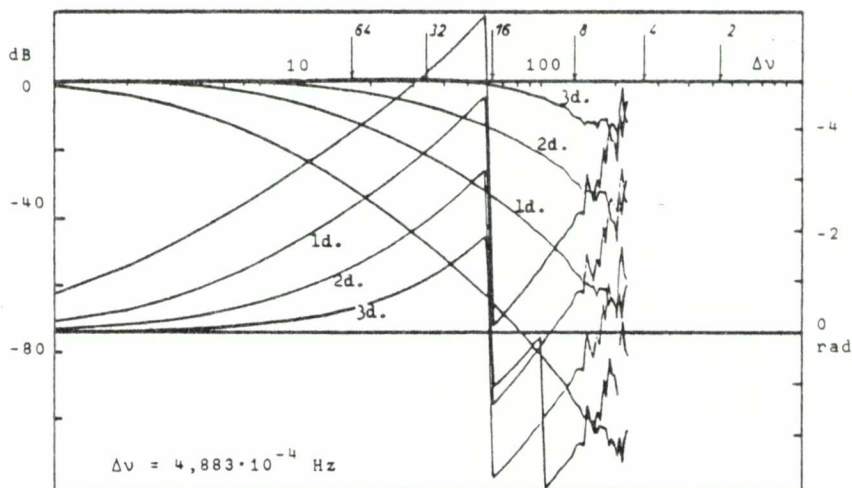
Darrerament s'ha proposat una tècnica lligada al filtratge que dona, directament, la seqüència de les  $\tau_i$  i la de les  $\tau_j^*$ .

Per a això, es busca el valor de  $\tau_1$  que apropa més ràpidament a zero el retorn d'un Heaviside, prescindint de l'existència de possibles depassaments introduïts per  $\tau_1^*$ . Per fer-ho, l'ús d'un traçador computeritzat és gairebé necessari. Una vegada obtinguda  $\tau_1$ , es cerca  $\tau_2$  mitjançant el mateix criteri. Si el depassament és molt fort es cerca per eliminació la  $\tau_1^*$  corresponent. Amb el retorn d'un Heaviside i una relació senyal/soroll  $\geq 10^4$  s'han determinat per aquest mètode un nombre màxim de tres o quatre pols i un parell de zeros.

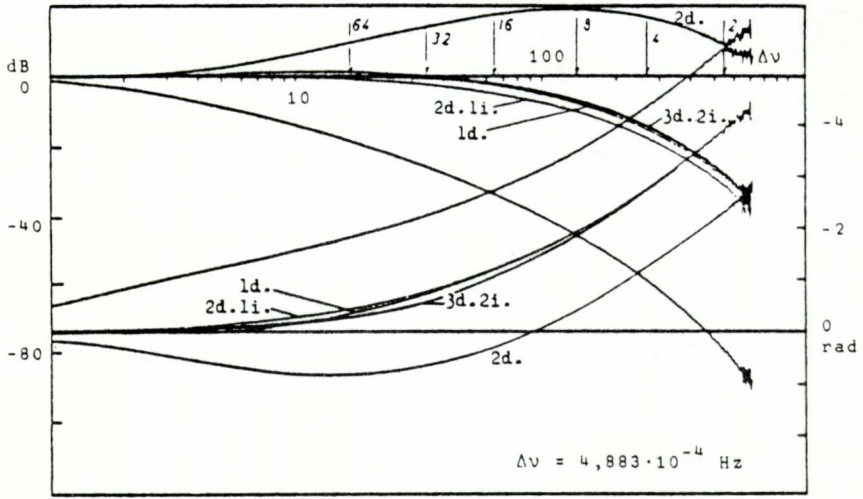
S'han fet anàlisis parcials de l'efecte del soroll sobre l'obtenció dels pols. La derivació multiplica el soroll per un factor  $\geq 10$  quan es pren  $K \approx 5$  (veure 4.4.). Per tant la identificació de la seqüència de les  $\zeta_i$  necessita d'uns 20 dB per a cada constant de temps. És a dir, si volem determinar dues constants de temps  $\zeta_1$  i  $\zeta_2$  la relació senyal/soroll haurà de ser com a mínim de  $\approx 40$  dB.

Coneguts per aquesta tècnica alguns pols i zeros del sistema es pot construir una funció de transferència aproximada. La comparació gràfica d'aquesta FT amb l'obtinguda per anàlisi harmònica ens permet obtenir una desena de pols i els zeros corresponents.

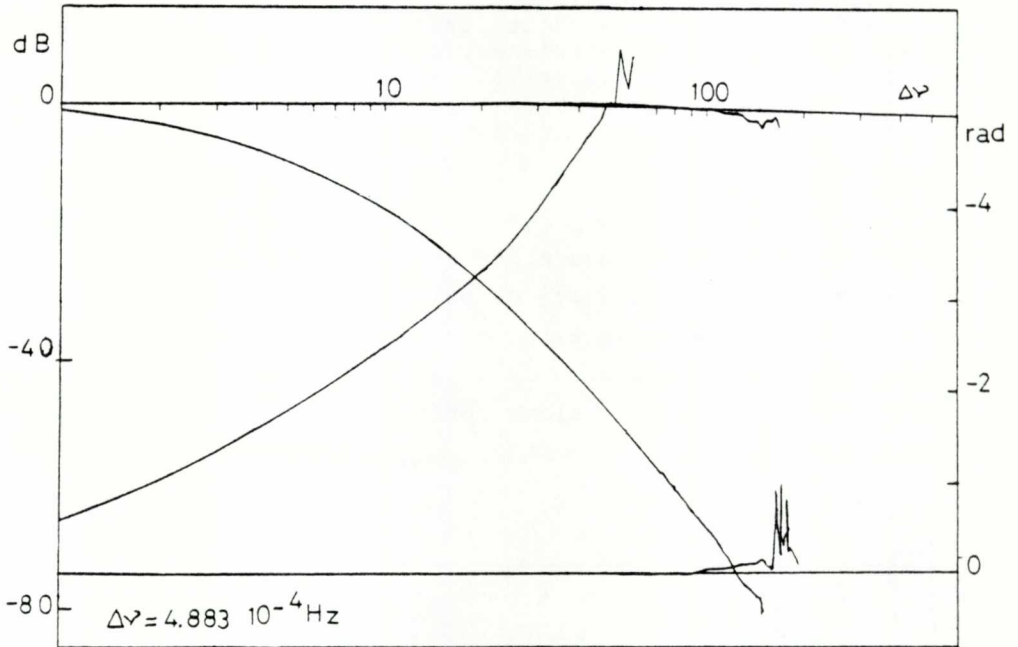
A la figura 13 es presenten dues FT( $\omega$ ) en mòdul i fase del calorímetre LYS.JLM-E-1 obtingudes per xocs Joule i les corresponents a una dissipació a l'eix de la cèl.lula i a una dissipació pròxima a la paret. A les figures s'hi ha indicat els límits imposats pel teorema de Shannon pel que fa a l'interval de temps de mostreig que s'ha pres. En aquest cas per a l'obtenció de les  $\zeta_i$  es prenia  $K = 5$ . S'hi presenten també els filtres obtinguts mitjançant la tècnica híbrida temporal o freqüencial ja descrita.



(A)



(B)



(C)

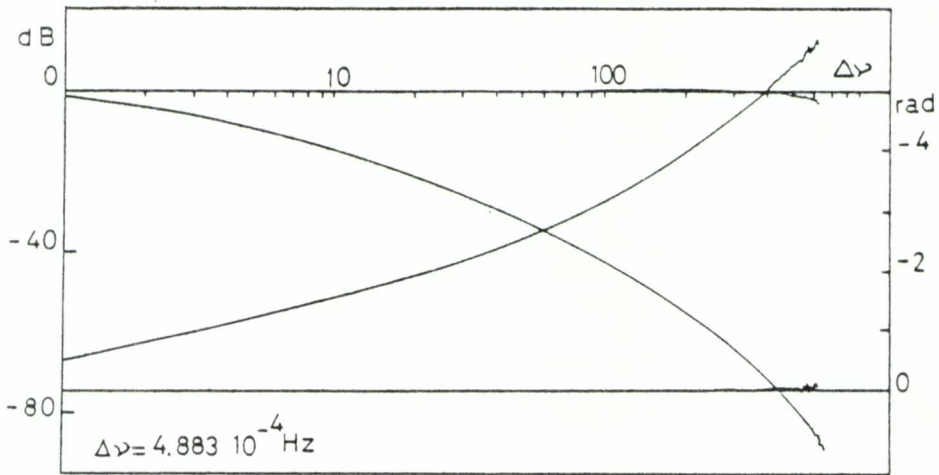


Figura 13.- Aproximació per pols i zeros a les funcions de transferència experimentals corresponents a dues dissipacions. Calorímetre LYS-JLM-E-1. A: dissipació axial. B: dissipació perifèrica. S'indica l'ordre de les successives derivacions i/o integracions (1d,2d,3d,...,2d1i,3d2i,...) C i D mostren l'efecte del filtratge en la millor aproximació obtinguda per a la dissipació axial i la perifèrica respectivament.

Tant la FT obtinguda per anàlisi harmònica  $FT(j\omega)$  i la obtinguda com a producte de pols i zeros  $FT^*(j\omega)$  coincideixen. Hem representat el producte  $FT(j\omega) \cdot [FT^*(j\omega)]^{-1}$ . Es veu que el mòdul dóna zero dB i la fase és nul·la. Per al cas del LYS.JLM-E1 els valors obtinguts són:

Taula 4.

BOLA

|            |     |    |    |    |   |   |     |     |     |      |      |
|------------|-----|----|----|----|---|---|-----|-----|-----|------|------|
| $\tau_i$   | 192 | 49 | 18 | -- | 4 | 2 | 1.2 | 0.4 | 0.3 | 1.2  | 0.5  |
| $\tau_i^*$ |     |    |    |    |   |   |     |     |     | -1.2 | -0.5 |

CORONA

|            |     |    |    |   |   |    |     |     |     |    |    |       |
|------------|-----|----|----|---|---|----|-----|-----|-----|----|----|-------|
| $\tau_i$   | 192 | 49 | -- | 9 | 4 | -- | 1.2 | 0.4 | 0.3 | -- | -- | 0.08  |
| $\tau_i^*$ | 64  | 6  |    |   |   |    |     |     |     |    |    | -0.08 |



L'aparició de  $\zeta_i^* < 0$  no té significat físic. És a dir, el que tenim és una representació coherent amb la FT obtinguda per anàlisi harmònica en el domini de validesa experimental. Les dues seqüències de les  $\zeta_i$  no coincideixen per a les dues dissipacions en contra del fet, demostrat en el cas d'un model calorimètric, de què les constants de temps del sistema no depenen del·loc de dissipació. Això pot explicar-se tenint en compte l'existència d'una  $\zeta_i^*$  del mateix valor que una  $\zeta_i$  la qual cosa fa que s'elimini un pol amb un zero. És a dir que s'anul·li la corresponent  $a_i$ .

### 5.3. Pols i amplituds. Transformació de Mellin (55-59)

L'anàlisi de models estableix que un calorímetre té com a funció de transferència la suma d'exponencials:

$$FT(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-t/\tau_i}$$

La deconvolució de la resposta d'un senyal dissipat al calorímetre requereix la coneixença exacta de les  $a_i$  i  $\tau_i$ . R. Prost ha proposat recentment un mètode d'identificació d'aquests paràmetres basat en la transformada de Mellin.

La idea de base és la següent: si la resposta impulsional fos a coeficients imaginaris

$$y(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{it/\tau_i}$$

la seva transformada de Fourier proporcionaria l'espectre de constants de temps, pesat per les corresponents amplituts:

$$Y(\nu) = \mathcal{F}\{y(t)\} = \sum_{i=1}^n a_i \delta(\nu - \nu_i) \quad \text{amb} \quad \nu_i = \frac{1}{2\pi\tau_i}$$

L'interès està aleshores en trobar una transformació lineal  $T_\nu$  que actui sobre la resposta impulsional amb coeficients reals d'una manera similar:

$$T_\nu \left\{ \sum_{i=1}^n a_i e^{-t/\tau_i} \right\} = \sum_{i=1}^n a_i \delta(\nu - \nu_i) \quad \text{amb} \quad \nu_i = \frac{1}{2\pi\tau_i}$$

La transformada de Mellin es defineix mitjançant:

$$\mathcal{M}\{f(x)\} = \int_0^{\infty} x^{s-1} f(x) dx = F(s)$$

amb  $s \in \mathbb{C}$ ,  $s = \sigma + iy$ ,  $\sigma = \text{constant}$

A efectes de càlcul resulta interessant expressar la transformada de Mellin en termes de la transformada de Fourier. Anomenem  $s = \sigma - 2\pi i\nu$  i fem el canvi de variables no lineal  $x = e^\eta$ ; la transformada de Mellin de  $f(x)$  s'expressa aleshores com:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}\{f(x)\} &= F(\sigma - 2\pi i\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} (e^\eta)^{\sigma - 2\pi i\nu - 1} f(e^\eta) e^\eta d\eta = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{\sigma\eta} f(e^\eta) e^{-2\pi i\nu\eta} d\eta = \mathcal{F}\{e^{\sigma\eta} f(e^\eta)\} \end{aligned}$$

on  $\mathcal{F}\{\}$  representa la transformada de Fourier. L'expressió precedent ens permet transformar per Mellin una funció  $f(x)$  per mitjà d'una transformada de Fourier; en definitiva ens permet utilitzar la FFT.

Definint el producte de convolució de Mellin com

$$v(x) \underset{M}{*} u(x) = \int_0^\infty \frac{v(y)}{y} u\left(\frac{x}{y}\right) dy$$

es verifica el teorema de convolució de Mellin

$$\mathcal{M}\{v(x) \underset{M}{*} u(x)\} = \mathcal{M}\{v(x)\} \cdot \mathcal{M}\{u(x)\}$$

Un cas particular és

$$u(x) \underset{M}{*} \delta(x-a) = \frac{1}{a} u\left(\frac{x}{a}\right) \quad a \neq 0$$

La darrera expressió, aplicada sobre la resposta impulsional  $FT(t)$ , descompon aquesta en el producte de convolució de l'espectre de constants de temps per una funció exponencial:

$$FT(t) = \sum_{i=1}^N a_i \zeta_i \frac{1}{\zeta_i} e^{-t/\zeta_i} = \left[ \sum_{i=1}^n a_i \zeta_i \delta(t - \zeta_i) \right] \underset{M}{*} e^{-t} \underset{M}{=} d_1(t) \underset{M}{*} g(t)$$

on

$$d_1(t) = \sum_{i=1}^n a_i \zeta_i \delta(t - \zeta_i)$$

$$g(t) = e^{-t}$$

L'espectre  $d_1(t)$ , que identifica les amplituds  $a_i$  i les constants de temps  $\zeta_i$  del sistema calorimètric, es pot obtenir ara per aplicació del teorema de convolució

$$\mathcal{M}\{FT(t)\} = \mathcal{M}\{d_1(t)\} \cdot \mathcal{M}\{g(t)\} \Rightarrow \mathcal{M}\{d_1(t)\} = \frac{\mathcal{M}\{FT(t)\}}{\mathcal{M}\{g(t)\}}$$

i de la transformada inversa de Mellin

$$d_1(t) = \mathcal{M}^{-1} \left\{ \frac{\mathcal{M}\{FT(t)\}}{\mathcal{M}\{g(t)\}} \right\}$$

La transformada de Mellin del termograma impulsional  $FT(t)$  amb el canvi de coordenades establert es converteix en una transformada de Fourier i es pot obtenir aplicant l'algorisme de la FFT. Per altra banda, la transformada de Mellin de la funció  $g(t)$  és la funció  $\uparrow$  d'Euler definida en el camp complex.

El càlcul numèric d'una transformada de Fourier, mitjançant la FFT, es pot realitzar només entre uns límits d'integració finits. Això suposa la introducció d'un tall freqüencial  $W$  de  $d_1(t)$ :

$$d_1(t) = \mathcal{M}^{-1} \left\{ \frac{\mathcal{M}\{FT(t)\} W}{\mathcal{M}\{g(t)\}} \right\}$$

La finestra freqüencial  $W$  modifica el perfil dels pics de  $d_1(t)$  eixamplant-los. Escollir en  $s = \sigma - 2\pi i\nu$  un valor de  $\sigma$  elevat tendeix a disminuir aquest error de truncació, però això augmenta la resposta per a grans valors de  $t$  i en definitiva amplifica el soroll. Aquesta competència entre els efectes de tall freqüencial i del soroll sobre el termograma imposa, a la pràctica, l'ús de bones relacions senyal/soroll.

La qualitat de la tècnica ve donada per la seva capacitat de distingir dos pols veïns; es defineix el poder de resolució com el mínim quocient possible  $\tau_1/\tau_2$  entre dos pols reals d'igual amplitud que siguin separables sobre l'espectre  $d_1(t)$ . Alguns resultats obtinguts són:

| <u>Resposta impulsional</u>             | <u>Poder de resolució</u> |
|-----------------------------------------|---------------------------|
| Simulada (6 dígit) . . . . .            | $\sim 2$                  |
| Relació senyal/soroll = 80 dB . . . . . | $\sim 2$                  |
| Relació senyal/soroll < 80 dB . . . . . | $> 2$                     |
| Relació senyal/soroll = 40 dB . . . . . | $\gg 2$                   |

En conclusió, el mètode de deconvolució per transformada de Mellin proporciona un espectre de constants de temps i d'amplituds, donats respectivament per la posició i l'alçada de les ratlles de l'espectre.

Cal remarcar que el mètode no necessita la coneixença a priori de l'ordre o nombre d'exponencials de la FT. No presenta límit teòric al poder de resolució; en tot cas, el límit pràctic l'introdueix la precisió limitada de la resposta impulsional i la qualitat de l'algorisme de càlcul deconvolutiu.

La tècnica ha estat aplicada sobre alguns termogrames corresponents a impulsions Joule del calorímetre LYS. JLM.E-1. El mètode arriba a determinar tres termes de la sèrie d'exponencials. La coincidència entre la resposta

impulsional generada per aquestes constants de temps i el termograma experimental és remarcable.

#### 5.4. Possibilitats alternatives per a fenòmens reals

Fins ara hem plantejat l'obtenció de la FT prenent com a base un termograma resposta a una impulsió de curta durada (Dirac físic) o el retorn d'un Heaviside. A la pràctica aquesta situació només és aplicable per a dissipacions Joule en resistències. Per altra banda l'estudi dels models fa obvi que la FT pot variar força amb el material i el lloc de dissipació. A més, hi ha experiències per a les quals és impossible situar resistències dins el material on l'agressivitat del medi, per exemple, pot dissoldre o afectar la pròpia resistència.

Tot això obliga a estudiar quines són les possibilitats d'obtenir FT pròpies d'un fenomen. Recordem però que l'obtenció de la FT només es podrà fer a partir de respostes impulsionalis o de retorns al zero d'un senyal constant que, tenint en compte la linealitat del sistema, són mètodes equivalents. S'han introduït dues possibilitats. La primera, aplicable a certes transformacions sòlid-sòlid, utilitza un termograma, parcialment reconstruït, corresponent a una transformació elemental isolada. La segona, per a les barreges líquid-líquid obtingudes per injecció d'un component, es basa en l'aturada de la injecció; això provoca un retorn a zero del termograma que derivat dona, aproximadament, una resposta impulsional.

Es evident que tant per filtratge com per anàlisi harmònica s'obtenen aproximacions a la FT. De tota manera convé tenir present que en els dos casos s'han fet hipòtesis físiques sobre el fenomen. En el primer cas es presuposa que la transformació elemental no té estructura - pot assimilar-se doncs a una impulsió - i que es coneix bé la seva energia i l'instant en que s'inicia. En el segon, que

just abans de parar la injecció, el sistema experimental es troba veritablement en l'estat estacionari corresponent a la dissipació d'una potència ben coneguda i que, immediatament després de parar-la, s'atura la dissipació.

## 6. EXEMPLES D'APLICACIÓ

Una primera fase del desenvolupament de les tècniques deconvolutives i d'obtenció de la FT es va centrar en la comparació del comportament de les diverses tècniques i aparells. A la pràctica, els calorímetres són molt diferents entre sí (Taula 5), i el mateix passa per a les tècniques, com ja hem vist. Això va obligar a tractar en diferit les dades dels calorímetres obtingudes als diferents laboratoris.

Dins d'aquesta línia es desenvoluparen les Reunions de Cadarache (França) de 1976, 1979 i 1980 i de Nieborow (Polònia) de 1977, on es van establir uns primers criteris de comparació per als diferents calorímetres, derivats dels proposats l'any 1976 (60). Allí es proposà prendre  $\Delta t \approx \zeta_1/300$ .

Darrerament, dins del grup de tècniques a comparar, s'ha introduït el filtratge invers electrònic i el numèric. L'equivalència d'aquestes dues tècniques ha quedat demostrada si són iguals les corresponents relacions senyal/soroll.

S'ha pres com a criteri definitiu l'elecció d'una escala reduïda de temps i freqüència. Això permet comparar totes les tècniques entre sí independentment del tipus de calorímetre. També és necessari utilitzar el mateix nivell de qualitat del termograma, és a dir iguals relacions senyal/soroll.

L'anàlisi harmònica fa necessària la tria de la freqüència de tall. Aquesta depèn de la relació senyal/soroll (veure apartat 5.2.). Per exemple, la figura 11 mostra la termogènesi calculada per anàlisi harmònica considerant la mateixa freqüència de tall en dues dissipacions corresponents a les dues resistències de la cèl.lula i l'efecte d'una integració realitzada amb un període adient. (apartat 4.1.).



|                       | CALORÍMETRES<br>TIAN-CALVET (a) |       | MRS. BCP |                | LYS. JIME1 |        | LYS. JIME4 |       | LYS. JIME2       |         | (b)   |       | BGN. TIB |  | CALORÍMETRES<br>TIAN-CALVET (c) |  |  |  |
|-----------------------|---------------------------------|-------|----------|----------------|------------|--------|------------|-------|------------------|---------|-------|-------|----------|--|---------------------------------|--|--|--|
|                       | A                               | B     | B'       | C              | D          | E      | E'         | F     | G                | H       | J     | K     | L        |  |                                 |  |  |  |
| 1. (cm <sup>3</sup> ) | 15                              | 80    | 80       | 39             | 10         | 3      | -          | 15    | 80               | 15      | 15    | 15    | 15       |  |                                 |  |  |  |
| 2. (g)                | 231.7                           | 704.5 | 609.0    | 506.0          | 186.5      | 43.9   | 22.5       | 106.3 | 1222             | 263.9   | 183.4 | 226.9 | 196.6    |  |                                 |  |  |  |
| 3. (s)                | 1                               | 2     | 2        | 2              | 0.5        | 0.5    | 0.06       | 0.5   | 2                | 2       | 2     | 2     | 2        |  |                                 |  |  |  |
| 4.                    | Hg                              | Al    | Hg       | Oil<br>mineral | Cu         | flautó | llautó     | Hg    | H <sub>2</sub> O | anilina | Hg    | Cu    | sofre    |  |                                 |  |  |  |
| 5. (mV/W)             | 65                              | 41    | 42       | 51             | 6.2        | 25     | 250        | 77    | 45               | 15      | 16    | 16    | 16       |  |                                 |  |  |  |

Taula 5. Característiques físiques dels calorímetres estudiats. (a) Amb isolament dels termoparells amb mylard o PVC. (b) Termoparells semiconductors. (c) Isolament dels termoparells amb mica.

1. Volum de la cèl.lula laboratori. 2. Constant de temps principal del calorímetre. 3. Temps de mostreig. 4. Contingut de la cèl.lula. 5. Sensibilitat del dispositiu.

Com exemples d'aplicació presentarem els resultats obtinguts amb el calorímetre LYS.JLM-E-1. Per establir les característiques del filtratge i de l'anàlisi harmònica es genera una seqüència d'impulsions Joule de durada variable (veure fig. 14) a dues resistències situades a la cèl.lula.

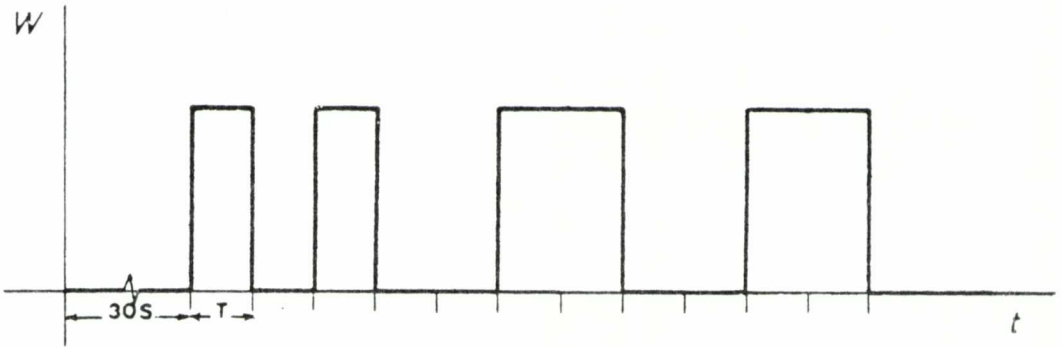


Figura 14.- Tren de rectangles de durada variable generats en el calorímetre LYS.JLME1 per comparar l'eficàcia deconvolutiva de l'anàlisi harmònica i el filtratge invers multietapa.

La figura 15 ens dóna el millor resultat obtingut per anàlisi harmònica després de l'esmoreïment de la freqüència de tall. La representació de les FT (fig. 13) ens fa evident que les possibilitats cinètiques són unes quatre vegades millors per a la dissipació externa que per a la generada a l'eix. Això vol dir que dues impulsions, respectivament externes i a l'eix, donaran el mateix resultat si aquesta última té una durada quatre vegades superior a l'altra.

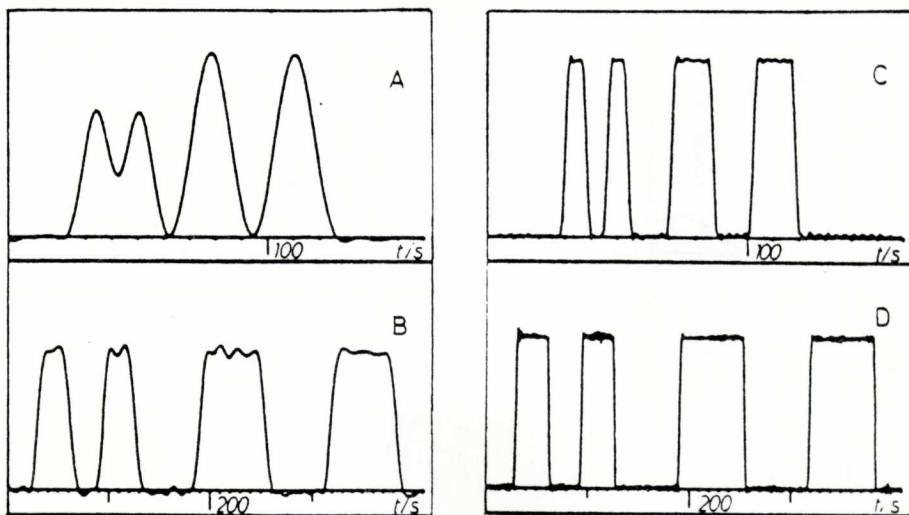


Figura 15.- Deconvolució per anàlisi harmònica de la seqüència d'impulsions que es mostra a la Fig. 14.

-A i B corresponen a una dissipació a l'eix de la cèl.lula calorimètrica. En les dues ocasions s'ha usat una freqüència de tall  $\nu_c = 0.083$  Hz.

-C i D corresponen a una dissipació proxima al sistema detector. Ara  $\nu_c = 0.333$  Hz. La separació completa d'impulsions d'entrada es consegueix per a durades d'aquestes impulsions superiors a 16s (dissipació axial) i 4s (dissipació perifèrica).

La figura 16 correspon als mateixos senyals corregits mitjançant la millor possibilitat de filtratge. La representació freqüencial ja ens fa avinent que el filtratge, en aquest cas, arriba a produir resultats cinètics semblants a l'anàlisi harmònica quan els senyals tractats tenen una durada doble que els tractats per anàlisi harmònica (veure figura 13)

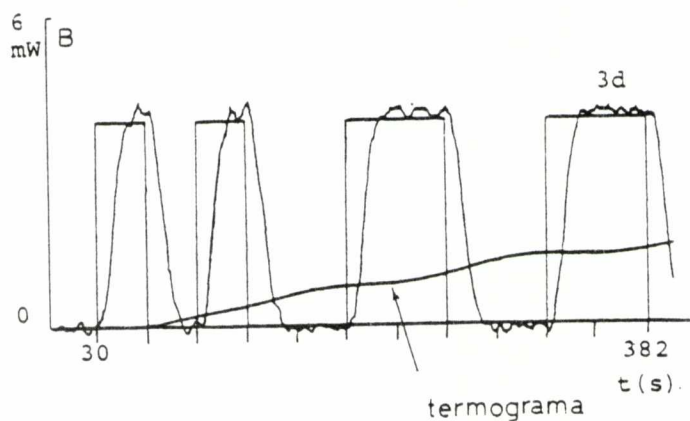


Figura 16. Deconvolució per mitjà del filtratge invers numèric de la seqüència d'impulsions de la figura 14. A. Dissipació propera al sistema detector. Es mostra el termograma corresponent i el filtratge de tres pols ( $\tau_1, \tau_2, \tau_3$ ) i dos zeros ( $\tau_1^*, \tau_2^*$ ). En aquest cas, l'eliminació únicament de pols -per derivació- produïria considerables sobrecorreccions en la termogènesi. B. Dissipació axial. Es mostra el termograma obtingut i la reconstrucció corresponent al filtratge de tres pols.

## 7. ESCALES REDUÏDES I LÍMITS CINÈTICS (5,12,42,60-62)

Les característiques dinàmiques i estàtiques dels diferents calorímetres, esquemàticament representades per  $S$  i  $\tau_1$ , són substancialment diferents (veure taula 5). A la pràctica les sensibilitats varien en un factor  $\sim 3$  i les constants de temps en un factor 1000. El calorímetre WAW. BMR té una  $\tau_1 \sim 12.000$  s i pel LYS.JLM.E-2  $\tau_1 \sim 10$  s. Això fa que una representació temporal de les FT(t) sigui molt poc significativa per comparar el comportament d'aquests aparells.

En un primer temps l'elecció de  $\Delta t \approx \tau_1/300$  va permetre la comparació de resultats deconvolutius de diferents aparells i mètodes. Més endavant l'elecció d'una representació reduïda  $t/\tau_1$  ha permès una informació global de les FT(t) dels diferents aparells (fig. 17).

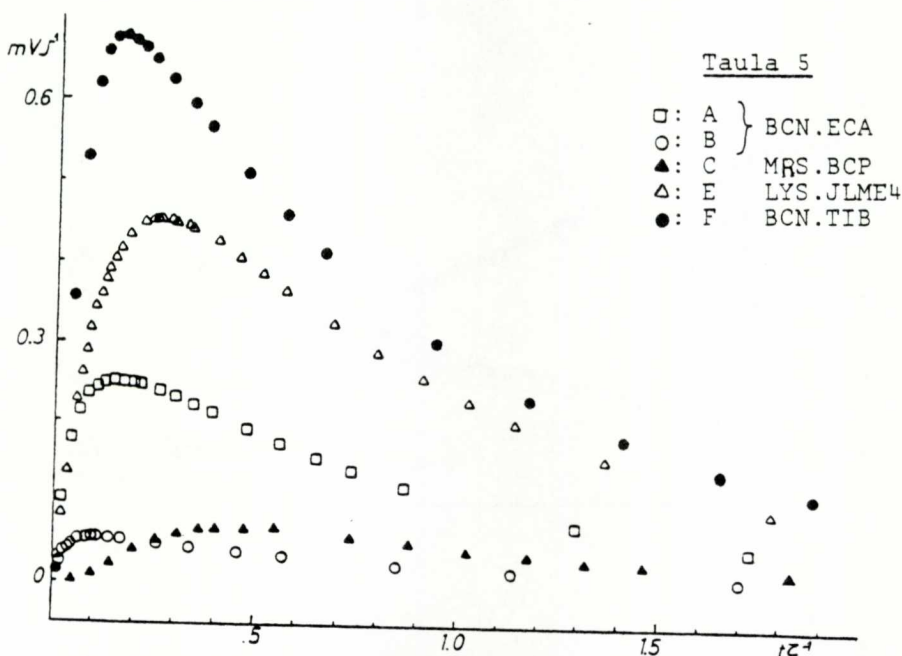


Figura 17.- Funció de transferència temporal FT(t) en unitats absolutes ( $mVJ^{-1}$ ) representades en funció d'una escala temporal reduïda  $t/\tau_1$ . Aquesta representació globalitza el comportament dinàmic i posa en èmfasi, per tant, les diferències en comportament estàtic dels diferents calorímetres.

La traducció en l'espai de freqüències d'aquesta representació reduïda suposa utilitzar una escala  $\nu\zeta_1$ . Si es refereix el mòdul a 0 dB, la representació freqüencial només posa de relleu les diferències dinàmiques corresponents a les relacions  $\zeta_2/\zeta_1, \dots$ , i els efectes de localització dins la cèl.lula calorimètrica (fig. 18).

La representació global fa evident que la tria de  $\Delta t \sim \zeta_1/300$  imposa un límit freqüencial de Shannon de l'ordre de  $\nu\zeta_1 \approx 150$ . Aquest valor s'ha assenyalat mitjançant una fletxa a la figura 19 i és superior als dominis de les  $FT(\omega)$  de tots els calorímetres fins guany  $\approx 100$  dB, és a dir fins relacions senyal/soroll  $\approx 10^5$ .

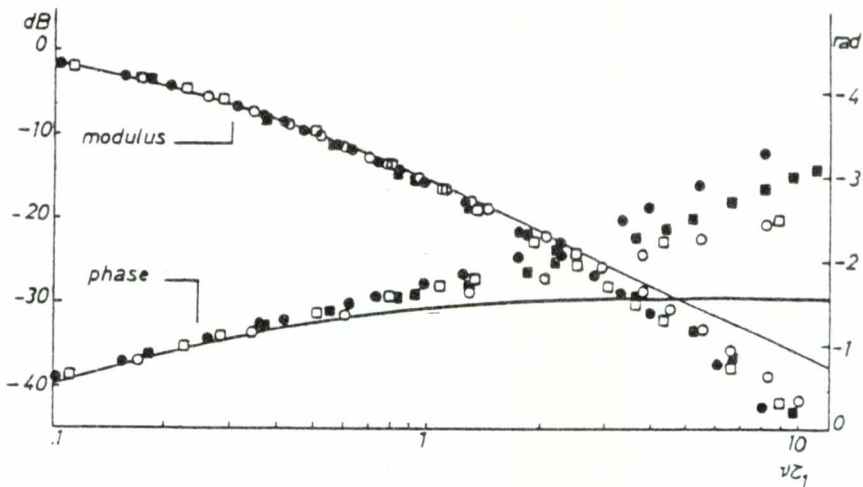


Figura 18.- Funció de transferència freqüencial  $FT(\omega)$  a baixes freqüències i en funció d'una escala relativa  $\nu\zeta_1$  per a diferents calorímetres. Les línies contínues corresponen al mòdul i la fase d'un filtre invers monoetapa.

L'examen de la representació reduïda posa en evidència que les possibilitats cinètiques depenen de la relació senyal/soroll. Quan aquesta pren valors 10, 100, 1000, l'espectre freqüencial de les FT es limita respectivament als nivells de 10, 40, 60, ... dB.

Es a dir, la representació reduïda, juntament amb la relació senyal/soroll corresponent a una mesura, ens dona directament el marge de freqüències accessibles i, en conseqüència, una informació sobre les possibilitats deconvolutives d'una mesura. Els marges de freqüències relatives màximes  $\nu_{\max} \tau_1$  i mínimes  $\nu_{\min} \tau_1$ , es troben a la taula 6.

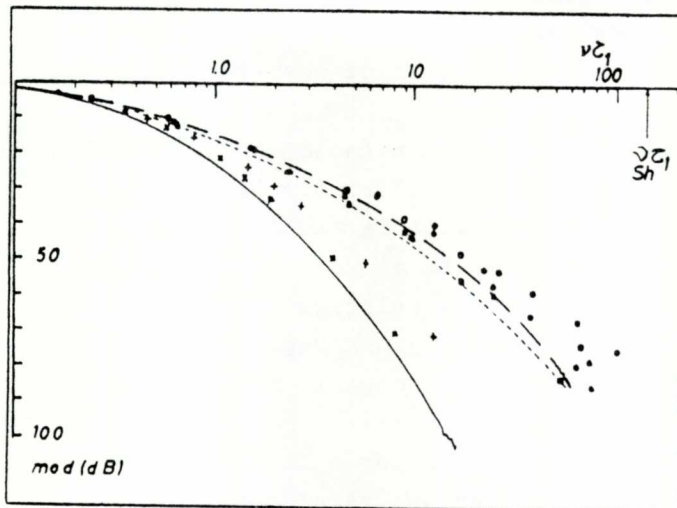


Fig. 19. Mòdul (dB) de la TF(W) de diferents calorímetres (B, B', D, E', F, J i L de la taula 5) en funció d'una escala relativa de freqüències.

|        | $\nu \tau_1$<br>(axial) | $\nu \tau_1$<br>(coaxial) | $\overline{\nu \tau_1}$ | f   |
|--------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-----|
| 40 dB  | 2.5                     | 10                        | 5                       | 2   |
| 60 dB  | 5.5                     | 30                        | 13                      | 2.3 |
| 80 dB  | 10                      | 60                        | 24                      | 2.4 |
| 100 dB | 20                      | 100                       | 45                      | 2.2 |

Taula 6. Límits cinètics relatius extrems i mitjans ( $\overline{\nu \tau_1}$ ) determinats a partir de dades experimentals per a relacions senyal/soroll variables des de 40 a 100 dB (veure Fig. 19).

S'han definit uns valors mitjans de les freqüències relatives accessibles  $\nu \zeta_1 = \sqrt{(\nu_{\min} \zeta_1)(\nu_{\max} \zeta_1)}$  i un factor de fluctuació  $f$  de manera que

$$\nu_{\max} \zeta_1 = \overline{\nu \zeta_1} \cdot f \quad ; \quad \nu_{\min} \zeta_1 = \overline{\nu \zeta_1} / f$$

La qualitat d'una termogènesi calculada real serà una funció de la relació senyal/soroll, de les característiques dinàmiques de l'aparell, i del seu propi espectre freqüencial. Per realitzar una valoració de les possibilitats deconvolutives d'un aparellatge donat s'han establert criteris de "correcció" d'una termogènesi. En particular es donen quines han de ser les freqüències necessàries per obtenir una termogènesi digitalitzada correcta punt a punt (62).

Donada, doncs, la relació senyal/soroll del dispositiu estem en condicions d'estimar les possibilitats cinètiques de la termogènesi. A la taula 7 es mostren els valors de  $\bar{T}/\zeta_1$ , corresponents als diferents límits freqüencials mitjos donats en escala relativa ( $\nu \zeta_1$ ).  $\bar{T}$  representa el període efectiu de mostreig una vegada coneguda la importància relativa del soroll sobre la resposta i en la hipòtesi d'utilitzar una FT satisfactòria, és a dir, que sigui una aproximació correcta per a la mesura que volem deconvolucionar. Si utilitzem una tècnica que només corregeixi parcialment la FT del sistema caldrà reduir adequadament els marges freqüencials i, en conseqüència, augmentar l'interval de temps  $\bar{T}$  corresponent a la presentació del resultat. Una tabulació qualitativa de les possibilitats de reconstrucció es troba a la taula 7.

En general, i per a dissipacions energètiques produïdes en resistències, si es disposa d'uns 80 dB (senyal/soroll  $\approx 10^4$ ) resulta  $\bar{T} \approx 3\Delta t$ . És a dir, obtenim termogènesis correctes si el període de presentació dels resultats és tres vegades més gran que el d'obtenció del termograma.



| Relació<br>senyal/soroll<br>(dB).    | 40             | 60             | 80           | 100          |
|--------------------------------------|----------------|----------------|--------------|--------------|
| $0.01 \leq \bar{\tau}/\tau_1 < 0.05$ | molt deformada | molt deformada | deformada    | qualitativa  |
| $0.05 \leq \bar{\tau}/\tau_1 < 0.1$  | deformada      | qualitativa    | qualitativa  | quantitativa |
| $0.1 \leq \bar{\tau}/\tau_1 < 0.5$   | qualitativa    | quantitativa   | quantitativa | quantitativa |
| $\bar{\tau}/\tau_1 > 0.5$            | quantitativa   | quantitativa   | quantitativa | quantitativa |

Taula 7. Característiques de la termogènesi obtinguda després d'una deconvolució limitada per les relacions senyal/soroll que s'indiquen.

## 8. CLOENDA

L'aproximació a la termogènesi a partir dels termogrames obtinguts mitjançant els calorímetres per conducció és, ara per ara, un camp de recerca en vies de desenvolupament accelerat. Diverses tècniques numèriques i, en el cas del filtratge invers, fins i tot electròniques, es troben en una fase operativa. A la taula 8 es comparen els avantatges i els inconvenients de les més desenvolupades.

|                                       | Anàlisi Harmònica<br>FFT | Filtratge Invers<br>(numèric) | Optimització Dinàmica               |
|---------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Termogènesi Instantània<br>o Diferida | Diferida                 | Instantània                   | Diferida                            |
| Termograma necessari                  | De $t=0$ a $t=\infty$    | Correcció Local               | De $t'=0$ a $t'=t$                  |
| Ocupació Memòria                      | 4000 dades<br>80 koctets | 2 koctets                     | 50 dades $\sim$ 5 koctets           |
| Estabilitat de Càlcul                 | Bona                     | Bona                          | Insuficient per més<br>de 150 dades |
| Típus de FT utilitzada                | Numèrica o<br>Analítica  | Pols i zeros                  | Numèrica                            |

Taula 8. Característiques generals dels mètodes de deconvolució usats en l'actualitat.

S'han establert tècniques numèriques per obtenir la FT i en especial, recentment, l'ús del filtratge invers ha permès obtenir els seus pols i zeros més importants.

El tractament per models ha fet possible una valoració dels efectes dels diferents calorímetres, continguts i

llocs de dissipació coherent amb les dades experimentals. Els resultats s'han sistematitzat mitjançant la introducció d'escala reduïda; això ha permès establir uns criteris quantitius per estimar les possibilitats cinètiques d'un aparellatge donat. En resum, es disposa en l'actualitat d'elements vàlids per obtenir de manera efectiva la termogènesi de mesures reals, fins per a aquelles on l'ús de resistències no és adequat per obtenir la FT corresponent.

## 9. AGRAÏMENTS

Als professors H. Tachoire de Marsella i J.L. Macqueron de Lyon per les múltiples discussions i treballs de recerca en comú que ens han ajudat a la redacció d'aquest text. Els contactes han estat parcialment suportats per l' Ambaixada de França. EC i AP agraeixen especialment un ajut per a viatges de la CIRIT i AP una beca d'estada científica d'alt nivell del CIES.

## 10. REFERÈNCIES

1. E. Calvet, H. Prat. "Microcalorimetrie". Masson. Ed. Paris 1956.
2. E. Calvet, H. Prat. "Recent Progress in microcalorimetry". Pergamon Press. 1963.
3. Actes de la "Conference de Thermocinetique". AFCAT-GTE-Soc. Chim. France. Cadarache, 1976
4. Actes de les "Journées d'étude sur l'analyse et la déconvolution de la réponse instrumentale en spectroscopie et calorimetrie". GTE-Soc.Chim. de France. CEN-Cadarache 1980.
5. J.Navarro, V.Torra, J.L.Macqueron, J.P.Dubès, H.Tachoire. "Approche de la thermogenèse par calorimetrie a conduction". Editat pel Laboratoire de Thermochimie, Université de Provence, Marseille, 1980.
6. J.Navarro, V.Torra, E.Cesari, J.L.Macqueron, R.Prost, J.P. Dubès, H.Tachoire. Bull.Soc. Chim.France (I i II) 49-53 i 54-64 (1982).
7. J.Oliveras. Tesi Doctoral. Departament de Termologia. Universitat de Barcelona, 1978.
8. E.Cesari, J.Ortín, V.Torra, J.Viñals, E.Utzig, W.Zielenkiewicz. "Thermogenesis: Dynamic performances in frequency space". An. Fis. (en premsa, ref 1/81F)
9. E.Cesari, J.Hatt, E.Margas, J.Navarro, V.Torra, E.Utzig, W.Zielenkiewicz. Bull. Acad. Polon.Sci.Chim. 28 (1980) 297-305.
10. T.J.Martín. Tesi Doctoral. Departament de Termologia, Universitat de Barcelona. 1981.
11. A.Isalgué, J.Ortín, V.Torra, J.Viñals. An.Fís.76 (1980) 192-196.
12. E.Cesari, J.Ortín, V.Torra, J.Viñals, J.L.Macqueron, J.P. Dubès, H.Tachoire. Thermochim. Acta 40 (1980) 269-274.
13. J.L.Macqueron, G.Sinicki, R.Bernard. C.R. Acad.Sci. (1968) 266B, 1-3.  
M.Laurent, J.L.Macqueron. C.R.Acad.Sci. (1968) 266B, 113
14. P.Barberi. Patent CEA, ref. EN 7019-831 (1970).
15. A. Planes. Tesi Doctoral. Departament de Termologia. Universitat de Barcelona. 1981.

16. A. Planes., J.L.Macqueron. An.Fís. B78 (1982) 39-45
17. A.Planes, J.L.Macqueron. "Etude comparative des transformations  $\beta \rightarrow \beta'$  et  $\beta \rightarrow \gamma'$  de l'alliage Cu-Zn-Al". Actes de les Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique", AFCAT-STK. Genève, 1982.
18. V.Torra. Tesi Doctoral. Departament de Termologia. Universitat de Barcelona, 1970.
19. E.Rojas. Tesi Doctoral. Departament de Termologia, Universitat de Barcelona, 1971.
20. V.Torra, E.Rojas, M.Zamora. An. Fís. 67 (1971) 119-125
21. S.Tanaka. Bull. Chem. Soc. 43 (1970) 1027-1032.
22. S.Tanaka. Bull. Chem. Soc. 43 (1970) 1032-1055.
23. J.Navarro, E.Cesari, V.Torra, J.L.Macqueron, J.P.Dubés, H. Tachoire. Thermochim. Acta 52 (1982) 175-193.
24. A.Degiovanni. Tesi d'Estat. Université Claude Bernard Lyon (1975)
25. J.G.Sinicki. Tesi d'Estat N°75-18. Université Claude Bernard Lyon (1975).
26. J.Navarro, V.Torra. "La fonction de transfert dans les calorimètres a flux". Actes de la "II Krajowa Konferencja Kalorymetrii i Analizy Termicznej". Zakopane, Polonia (1976).
27. J.Navarro. Tesi Doctoral. Departament de Termologia. Universitat de Barcelona. 1972.
28. F.Marco. Tesi Doctoral. Departament de Termologia, Universitat de Barcelona. 1974.
29. S.Tanaka. Thermochim. Acta 25 (1978) 269-275.
30. J.J.G.M. van Bokhoven. P.C.Gravelle. Thermochim. Acta 33 (1979) 239-248.
31. P.C.Gravelle. Catal. Rev. Sci. Eng. 16 (1977) 37-110.
32. J.P.Dubés, M.Barres, H.Tachoire. C.R.Acad. Sc.Paris 283 C (1976) 163-166.
33. J.J.G.M. van Bokhoven, J.Medema. J.Phys. E9 (1976) 123-128.
34. J.L.Macqueron, A.Gery, M.Laurent, G.Sinicki. C.R. Acad. Sci. Paris. 266 B (1968) 1297-1298.

35. J. Navarro, V. Torra, E. Rojas. An Fís. 67 (1971) 367-369
36. J. Navarro, E. Rojas, V. Torra. Rev. Gen. Therm. 12 (1973) 1137-1143.
37. E. Cesari, J. Ortín, P. Pascual, V. Torra, J. Viñals, J. L. Macqueron, J. P. Dubes, H. Tachoire, Thermochim. Acta 48 (1981) 367-374.
38. E. Cesari, V. Torra, J. L. Macqueron, R. Prost, J. P. Dubes. H. Tachoire. Thermochim Acta 53 (1982) 1-15.
39. E. Cesari, V. Torra, J. L. Macqueron, R. Prost, J. P. Dubes, H. Tachoire. Thermochim. Acta 53 (1982) 17-27.
40. E. Rojas, V. Torra, J. Navarro. An Fís. 67 (1971) 359-366
41. C. Brie, J. L. Petit, P. C. Gravelle. C. R. Acad. Sc. Paris 273B (1971) 1-4.
42. E. Cesari. Tesi Doctoral. Departament de Termologia, Universitat de Barcelona. 1979.  
E. Cesari, V. Torra, J. L. Macqueron, J. Navarro. An. Fís. 73 (1977) 300-302.
43. J. Gutenbaum, E. Utzig, J. Wisniewsky, W. Zielenkiewicz. Bull. Acad. Sci. Polon., Sér. Chim. 24 (1976) 193.
44. E. Utzig, W. Zielenkiewicz. Bull. Acad. Sci. Polon., Ser. Chim. 26 (1978) 233.
45. E. Cesari, V. Torra, J. Navarro, E. Utzig, W. Zielenkiewicz. Bull. Acad. Sci. Polon., Ser. Chim. 26 (1978) 731-736.  
E. Cesari, V. Torra, J. Navarro, E. Utzig, W. Zielenkiewicz. An. Fís. 74 (1978) 93-96.
46. G. Thomas. "Deconvolution des signaux considerée comme un probleme de poursuite". "Journées d'étude sur l'analyse et la deconvolution en calorimetrie et spectroscopie". Cadarache, França (1980).
47. G. Thomas. Tesi d'Estat N°81-48. Université Claude Bernard de Lyon-I (1981).
48. M. Athans, P. L. Falb. Optimal Control. McGraw-Hill Book Company. New York 1966.
49. G. Thomas. Comunicació privada (resultats encara no publicats del calorimetre LYS.JLM-E1).
50. E. Cesari, J. Ortín, V. Torra, J. Viñals, J. L. Macqueron, J. P. Dubes, H. Tachoire. Thermochim. Acta 43 (1981) 305-311
51. J. Ortín. Tesina. Departament de Termologia. Universitat de Barcelona, 1981.

52. J. Viñals. Tesina. Departament de Termologia. Universitat de Barcelona. 1981.
53. E.Cesari, J.Viñals, J. Ortín, V.Torra, J.L Macqueron, J.P. Dubes, H.Tachoire. "Deconvolution en calorimetrie à conduction: Le probleme d'identification des systemes". "Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique" AFCAT-STK. Genève (Suisse) 1982.
54. E.Cesari, A.Planes, V.Torra, J.L.Macqueron, R.Kechavarz, J.P.Dubes, H.Tachoire. "Exemples d'application comparative de l'analyse harmonique et du filtrage inverse en calorimetrie à conduction". "Journées de Calorimetrie et d'Analyse Thermique", AFCAT-STK. Genève (Suisse) 1982
55. R.Prost. Tesi d'Estat, N°634. Université Claude Bernard Lyon (1977).
56. R.Prost, R.Goutte. IEEE Trans. ASSP-25, N°6 (1977) 542-549.
57. R.Prost, R.Goutte. Int. J. Control 23 (1976) 713-720.
58. R.Goutte, R.Prost, A. Georges. Analisis 8 (1980) 6-15.
59. J.A.Aseltine. Transform Methods in Linear System Analysis. McGraw-Hill. New York 1964.
60. E.Cesari, J.Lumbiarres, J.L.Macqueron, J.Navarro, V.Torra, W.Zielenkiewicz. "Remarks on Thermogenesis". Actes de la "Conference de Thermocinetique", AFCAT-GTE-Soc. Chim. de France, Cadarache (France) 1976.
61. E.Cesari, J.Ortín, V.Torra, J.Viñals. An Fís. 76, 1980 289-290.
62. E.Cesari, J.Ortín, V.Torra, J.Viñals, J.L.Macqueron, J.P.Dubes, H.Tachoire. Thermochim. Acta 53 (1982) 29-37.