

TERMOGRAVIMETRÍA

1. TERMOGRAVIMETRÍA (TG)

- 1.1 Definición.
- 1.2 Equipo: termobalanza.
- 1.3 Presentación de resultados.
- 1.4 Variables experimentales.

2. TERMOGRAVIMETRÍA EN TÉCNICAS SIMULTÁNEAS

- 2.1 Introducción
- 2.2 TG-DTA y TG-DSC simultáneos.
- 2.3 Termogravimetría-Espectroscopía Infrarroja. TG-IR.
- 2.4 Termogravimetría-Espectrometría de masas. TG-MS.
- 2.5 Técnicas menos comunes.

3. TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS NO CONVENCIONALES

- 3.1 Termogravimetría de alta resolución.
- 3.2 Termogravimetría de velocidad controlada.
- 3.3 Termogravimetría modulada (tm-TG).

4. APLICACIONES DE LA TERMOGRAVIMETRÍA

- 4.1 Estabilidad térmica.
- 4.2 Estudio de reacciones en estado sólido.
- 4.3 Análisis composicional.
- 4.4 Estudios cinéticos.
- 4.5 Análisis de suelos.
- 4.6 Materiales inorgánicos.
- 4.7 Otras aplicaciones.

1. TERMOGRAVIMETRÍA (TG)

1.1 Definición

La TG (de manera análoga al caso de otras técnicas de análisis térmico) se define como la técnica en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

El programa de T puede ser mantener a T cte(isotermo), calentamiento a velocidad cte (el mas habitual junto al isotermo), enfriamiento o cualquier combinación de ellos. Lo habitual es que se produzca una pérdida de peso pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N₂, aire, Ar, CO₂. También se usan H₂, Cl₂, o SO₂.

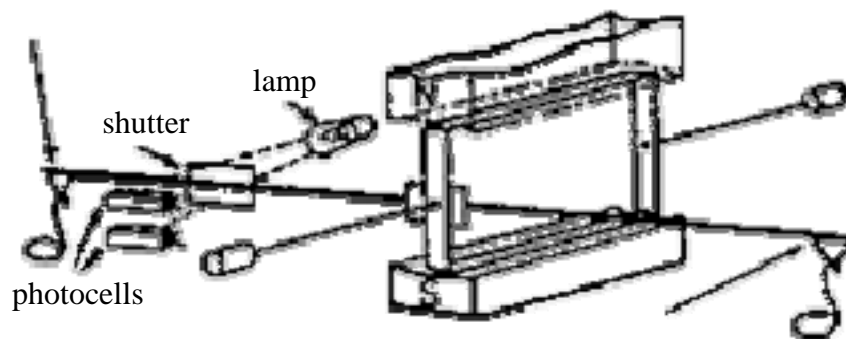
Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc.

1.2 Equipo: termobalanza

El equipo utilizado en TG es una termobalanza que consta de 5 partes principales:

1. Una microbalanza electrónica y su equipo de control
2. Un horno y los sensores de T, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra pero no en contacto con ella.
3. Un programador de T
4. Un controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal)
5. Dispositivo para almacenar los datos de peso y T fundamentalmente.

El primer componente de una termobalanza es una microbalanza. Un ejemplo es el presentado en el esquema: el brazo de la balanza pivota sobre una bobina eléctrica suspendida en un campo magnético. La posición del brazo se mide mediante un sensor óptico y cualquier desviación origina una corriente que se comunica a la bobina y la devuelve a la posición de equilibrio. Esto es importante para mantener la muestra en la misma posición dentro del horno.



El segundo componente fundamental en una termobalanza es el horno, normalmente se emplea una resistencia eléctrica (de Pt, Rh o W) enrollada de manera que se eviten las interacciones magnéticas con la muestra y según el material se consiguen diferentes T máximas. También hay equipos en los que se calienta por IR o MW.

Las características más importantes que debe cumplir un horno son las siguientes:

1. Debe tener una zona de T uniforme que debe ser mayor que la muestra y el soporte en el que se coloca.
2. El calor del horno no debe afectar el mecanismo de la balanza.
3. Debe ser capaz de una rápida respuesta y de calentar/enfriar con un amplio rango de velocidades.
4. Para la realización de una serie de experimentos es muy útil que sea posible un enfriamiento rápido (p. ej. si se calienta hasta 1200°C para volver a realizar medidas a partir de T ambiente es necesario un enfriamiento rápido).
5. Las paredes del horno deben ser inertes tanto al gas utilizado como a productos desprendidos del producto en todas las T usadas. Para ello se suele utilizar un revestimiento de alúmina o de mullita, o de sílice para T más bajas.

Es importante tener presente que los experimentos de Análisis Térmico se realizan en condiciones de no-equilibrio, las temperaturas de transición observadas para los diferentes procesos no son las T de transición de equilibrio. Ya se ha comentado que no se conoce de forma precisa la T de la muestra durante los experimentos de la misma forma que no se conoce el gradiente de T dentro de la muestra.

En la definición ya se comentó que en la TG los análisis se realizan en una atmósfera controlada. Aunque se pueden emplear condiciones de presión reducida lo habitual es rodear la muestra de una atmósfera inerte o reactiva. Los gases más utilizados son N₂, Ar, aire, CO₂ y O₂, también se emplea Cl₂, HCN y SO₂. Los gases empleados pueden clasificarse de la siguiente forma:

- atmósfera oxidante: O₂, aire
- atmósfera reductora: H₂, CO
- atmósfera inerte: N₂, He, Ar
- atmósfera corrosiva: Cl₂, F₂, SO₂, HCN (atención a las NORMAS DE SEGURIDAD!!)
- atmósfera autogenerada, o gases producidos por reacción de la muestra con la atmósfera.

En la definición se hablaba de un programa de T controlado. Este puede consistir en mantener la muestra a temperatura constante (régimen isoterma), también se utiliza un calentamiento lineal a velocidad constante que puede oscilar entre decimas de grado/min hasta 200 °/min; las velocidades habituales oscilan entre 5-20 °/min. También se utiliza un programa que consiste en diferentes etapas isotermas conectadas por calentamiento y enfriamiento rápido.

Respecto al calibrado de la termobalanza, ésta se puede hacer mediante patrones con pérdida de peso que se produce a T conocida como el oxalato de Ca. Para realizar el calibrado de forma más precisa se usa el pto de Curie. El pto de Curie de un material ferromagnético se define como la T a la que un material ferromagnético se transforma en paramagnético, entonces la fuerza de interacción con un campo magnético se hace cero. Cuando se calienta un material de este tipo (Ni, aleaciones metálicas y en general

materiales suministrados por los organismos reconocidos como suministradores de standards como el NIST). Cuando un material ferromagnético se coloca en el crisol de una termobalanza que además está situado en el seno de un campo magnético cte, la termobalanza registra un peso que es la suma del verdadero peso más un peso adicional debido a la interacción del material con el campo magnético; al calentar la muestra cuando se alcanza la T de Curie la interacción con el campo magnético se hace cero y se registra una variación brusca de peso; si se colocan varios estándares ferromagnéticos es posible realizar un calibrado de varios puntos sobre un amplio rango de T.

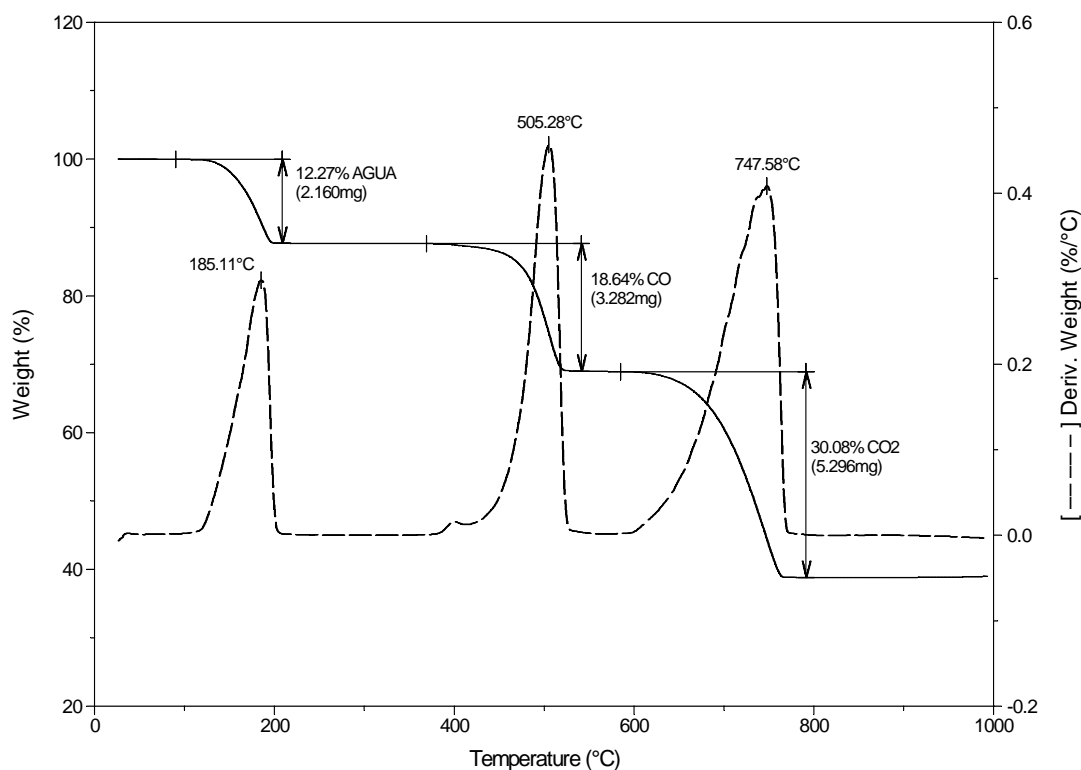
Existen una amplia variedad de tamaños, formas y materiales para los crisoles. Es importante que no haya reacción química entre el crisol y la muestra. Los materiales más frecuentes de los que están hechos los crisoles son Pt, Al o alúmina. El rango de temperatura que se puede utilizar y conductividad térmica son diferentes para cada material como es lógico. La temperatura máxima del análisis debe estar siempre por debajo de la T de seguridad del material (p. ej. el Al tiene como máxima T recomendada 560 °C mientras que uno de Pt tiene 1630 °C).

Si es posible, es recomendable utilizar un crisol en forma de platillo, pequeño y poco profundo ya que favorece la difusión de los gases liberados, la transferencia de calor y un calentamiento homogéneo.

1.3 Presentación de resultados.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica.

En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x. En este caso las unidades elegidas han sido % y T en °C. Para cada etapa de pérdida de peso se representa el porcentaje de pérdida de peso junto con el producto al que corresponde si se conoce.



Al mismo tiempo se suele representar la curva DTG, que es la primera derivada de la curva TG frente al t o a la T, es decir la velocidad de pérdida o ganancia de peso. Las unidades por tanto serán %/min, %/°C, mg/min o mg/°C. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las T inicial y final de los procesos, además permite detectar la presencia de procesos solapados. Un parámetro importante en las curvas DTG es la T del máximo que es la T de máxima velocidad de reacción, o de máxima velocidad del proceso en general.

Los resultados también se pueden presentar en forma de tabla. Así, para la descomposición del oxalato de Ca hidratado de las gráficas anteriores se pueden dar los resultados en forma de tabla especificando:

- cada etapa con las T inicial, final y del pico DTG
- el porcentaje de pérdida de peso en cada etapa
- el proceso químico asociado con cada etapa

Etapa	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)	Δm(%)	Proceso
1	112	202	185.5	12.27	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O → CaC ₂ O ₄ + H ₂ O↑
2	400	529	505	18.64	CaC ₂ O ₄ → CaCO ₃ + CO ↑
3	600	770	745.0	30.08	CaCO ₃ → CaO + CO ₂ ↑

Es imprescindible especificar cuando se dan los resultados de un análisis TG (ya sea de forma gráfica o en forma de tabla) las condiciones experimentales en las que se realizaron las medidas especificando:

- atmósfera empleada y caudal en su caso.
- programa de temperatura empleado
- masa de muestra
- tipo y material de crisol y
- equipo utilizado

1.4 Variables experimentales

Muchos métodos analíticos dan un resultado que es específico del compuesto que se está investigando, por ejemplo el espectro IR del poliestireno es específico de ese material y depende muy poco de la preparación de la muestra, del instrumento o del tiempo empleado para realizar las medidas. Sin embargo los métodos térmicos son mucho menos específicos para cada compuesto y los resultados obtenidos varían con las condiciones concretas usadas en cada experimento. La razón para esto puede resumirse en la naturaleza

dinámica de los procesos involucrados; la señal generada por los sensores va a depender de la extensión y velocidad de reacción o del proceso involucrado; la transferencia de calor por conducción, convección o radiación y la interacción de la muestra con los alrededores va a influir en los resultados obtenidos. Por esto, tal como comentábamos anteriormente, es necesario detallar los parámetros experimentales cuando se presentan los resultados de un análisis TG.

Los factores se pueden clasificar en factores instrumentales y factores relacionados con las características de la muestra.

Factores instrumentales:

- el portamuestras: el material del crisol puede influir en la transferencia de calor debido a la diferente conductividad térmica o por medio de una reacción química (por ej Pt que cataliza una reacción); los materiales más utilizados son Pt, Al y alúmina. La geometría del crisol también es importante ya que un crisol ancho y poco profundo permite una rápida difusión de los gases reactantes hacia la muestra y una rápida difusión de los gases producidos lejos de la muestra mientras que un crisol estrecho y profundo dificulta estos procesos.

- la velocidad de calentamiento: los experimentos de análisis térmico se realizan desde $v=0$ (isotermos) , a velocidades normales (alrededor de 10 K/min) hasta velocidades muy elevadas como 100 °/min. De la misma manera se pueden realizar experimentos con diferentes velocidades de enfriamiento. Puesto que las velocidades de transferencia de calor en procesos físicos o químicos son finitas, los resultados varían con la velocidad de calentamiento. La transferencia de calor entre la fuente y la muestra y la referencia no es instantánea, depende de la conducción, convección y radiación dentro del aparato, hay entonces un retraso térmico que será mayor cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento.

- la atmósfera: los gases más utilizados son nitrógeno, aire, CO₂ y helio. La atmósfera puede ser estática o dinámica donde el caudal de gas puede influir sobre los resultados del análisis térmico. El efecto de la atmósfera puede deberse a la diferente conductividad térmica de los gases o a la influencia en una reacción química, por ejemplo un metal puede ser estable en atmósfera inerte pero puede oxidarse en atmósfera de aire, también puede influir sobre un equilibrio químico en el que uno de los productos de reacción es el gas.

Factores relacionados con las características de la muestra como masa, propiedades físicas, tamaño de partícula, empaquetamiento o densidad influyen en los resultados del análisis.

- materiales con una densidad de empaquetamiento baja tienen huecos que reducen la conductividad térmica de la muestra.
- un tamaño de partícula bajo permite un empaquetamiento más denso y por tanto una conductividad térmica mayor.

2. TERMOGRAVIMETRÍA EN TÉCNICAS SIMULTÁNEAS

2.1 Introducción

Los métodos térmicos a menudo requieren análisis complementarios mediante otras técnicas para una completa comprensión de los procesos que están ocurriendo, incluso en los más sencillos. Es conveniente comenzar combinando diferentes métodos térmicos entre

sí ya que tienen similares programas de T y control de atmósfera y muestran los procesos térmicos de forma complementaria.

Los métodos térmicos más utilizados de manera simultánea con la TG son el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) dando lugar a las técnicas TG-DTA y TG-DSC.

Por su parte los productos desprendidos en un análisis termogravimétrico pueden analizarse mediante cualquier método analítico estándar: los gases pueden separarse mediante una columna de cromatografía de gases, pueden analizarse mediante espectroscopía infrarroja o por espectrometría de masas por ejemplo.

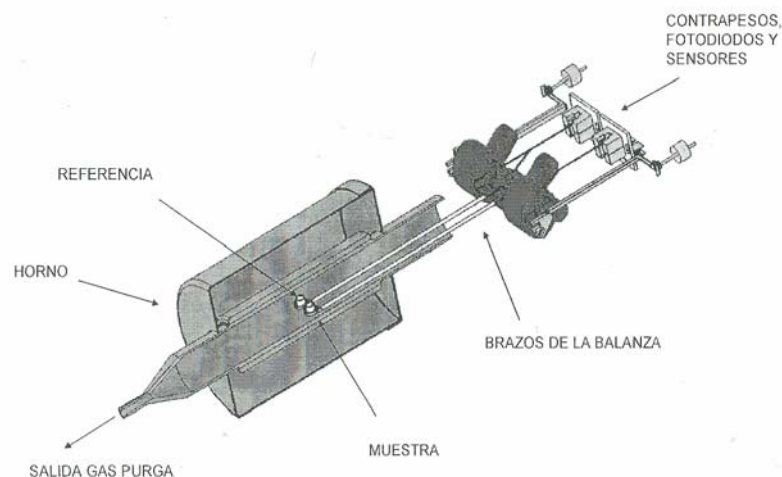
2.2 TG-DTA y TG-DSC simultáneos.

TG-DTA y TG-DSC simultáneos son las técnicas de uso más extendido dentro de las técnicas simultáneas debido a su naturaleza complementaria. La TG permite estudiar procesos que llevan asociada una variación en el peso de la muestra mientras que DTA ó DSC son más versátiles y pueden detectar cualquier proceso que se produce con un cambio de energía. Por otra parte la TG proporciona resultados que son intrínsecamente cuantitativos mientras que el DSC requiere una calibración cuidadosa para poder obtener datos cuantitativos y en el caso del DTA sólo algunos equipos permiten medidas cuantitativas. Por último, los resultados obtenidos por DSC o DTA son mucho más dependientes de las condiciones experimentales que la TG. La línea base del equipo va a reflejar cambios en la capacidad calorífica de la muestra y se va a ver influenciada por cambios en la disposición de la muestra en el crisol (por fusión, burbujeo o sinterización por ejemplo). Estos factores pueden dar lugar a dificultades en la interpretación de resultados, especialmente a altas T; sin embargo no afectan a la señal de la curva TG.

Aunque en muchos casos los resultados obtenidos de distintos equipos TG y DTA/DSC pueden compararse hay una serie de factores que hacen ventajoso llevar a cabo las medidas de manera simultánea:

- En diferentes instrumentos se producirá diferencias en la velocidad de calentamiento de la muestra debido a que cada equipo tendrá su propia laguna térmica.
- Los entornos térmicos en cada equipo son diferentes y por tanto existirán diferencias en el auto-enfriamiento o auto-calentamiento de la muestra.
- Aunque se establezca la misma velocidad de flujo de gas el efecto de purga es diferente en cada equipo por las diferencias de diseño y esto afectará especialmente a las curvas de descomposición o a las reacciones gas-sólido.

La figura representa un equipo TG-DTA con un diseño de dos brazos horizontales que soportan los crisoles para muestra y referencia.



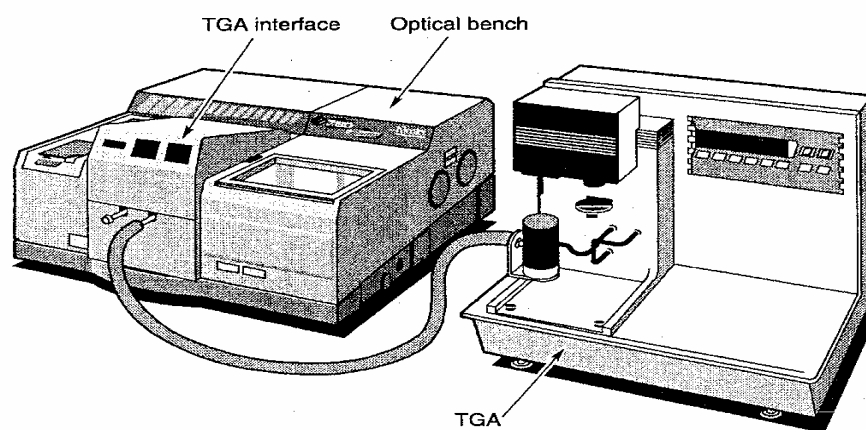
2.3 Termogravimetría-Espectroscopía Infrarroja. TG-IR

La espectrometría infrarroja mide la absorción de radiación en la región de 4000 a 200 cm^{-1} debido a su interacción con las vibraciones moleculares. El número de frecuencias fundamentales de una molécula con n átomos es $(3n-6)$ o $(3n-5)$ si es lineal. Sin embargo es posible que no todos esos modos sean activos puesto que para que se produzca la absorción infrarroja es necesario que el dipolo molecular cambie durante la vibración.

En moléculas sencillas las bandas infrarrojas están asociadas a vibraciones fundamentales de toda la molécula, de stretching o de bending, por ejemplo la molécula de H_2O que es no lineal presenta tres vibraciones: stretching simétrico, stretching antisimétrico y bending a 3652 cm^{-1} , 3756 cm^{-1} y 1596 cm^{-1} respectivamente.

En moléculas más complejas el espectro infrarrojo se interpreta, a menudo, en términos de “frecuencias de grupo”, es decir, frecuencias de vibración típicamente observadas para grupos funcionales presentes en las moléculas. Por ejemplo el grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ presenta una vibración stretching alrededor de los 1700 cm^{-1} , el grupo CH_3 aparece en torno a los 2900 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} para vibraciones stretching y bending respectivamente.

Para conectar ambos equipos se utiliza una línea de transferencia caliente, que transporta los gases hasta una celda de gases por la que pasa el haz infrarrojo. Los espectrómetros de transformada de Fourier trabajan mediante la interferencia de dos haces IR controlados mediante un sistema de espejos. El interferograma se convierte mediante el software de transformada de Fourier en un espectro de transmitancia en función del número de onda.

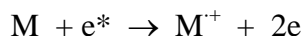


Para un rendimiento óptimo un flujo menor de gas de purga incrementa la concentración de gases producidos (50 mL/min es un valor común). La detección se ve también mejorada añadiendo una mayor cantidad de muestra (10 mg o superior) y utilizando velocidades de calentamiento relativamente elevadas (a partir de $15\text{ }^\circ\text{/min}$).

2.4 Termogravimetría-Espectrometría de masas. TG-MS

La espectrometría de masas es una magnífica técnica para la identificación de gases y vapores. Si una muestra en estado gaseoso se introduce en un espectrómetro de masas en

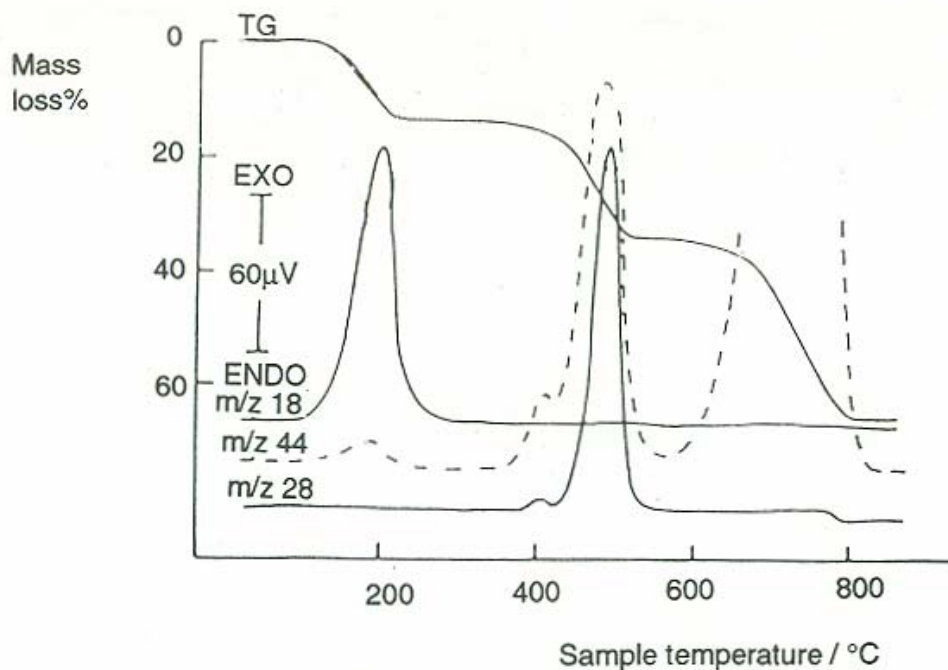
condiciones de alto vacío (del orden de 10^{-6} mbar) las moléculas pueden ser ionizadas de diferentes formas, por ejemplo mediante impactos con electrones de alta energía acelerados mediante una diferencia de potencial del orden de 70 V:



La especie M^+ es el ion molecular, normalmente un catión radical con un electrón desapareado. Con una energía tan elevada, hay una alta probabilidad de que el ion molecular se fragmente en un fragmento iónico de masa más pequeña y un fragmento neutro, por ejemplo, el ion molecular de la acetona $[\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3]^+$ con una relación masa/carga $m/z = 58$ rápidamente se fragmenta a iones $\text{CH}_3\cdot\text{CO}^+$ ($m/z = 43$) o CH_3^+ ($m/z = 15$). El patrón de fragmentación es característico de la molécula estudiada y puede utilizarse como una especie de huella dactilar.

Respecto al equipo, la configuración más habitual consiste en conectar una termobalanza convencional con un espectrómetro de masas (normalmente de cuadrupolo). La mayor dificultad de este acoplamiento es la gran diferencia de presión entre ambos instrumentos, es necesario reducir la presión del gas desde un valor del orden de la presión atmosférica hasta 10^{-6} mbar, es decir en un factor de 10^9 . Existen diversos dispositivos para llevar a cabo esta reducción: válvulas, orificios, separadores, capilares con bypass, en cualquier caso sólo una pequeña porción del gas de purga llega al espectrómetro.

La curva TG del oxalato de calcio monohidratado muestra tres pasos en los que se desprenden H_2O , CO y CO_2 . Como se observa en la figura hay algo de CO_2 también en la segunda etapa, posiblemente debido a la desproporción del CO . En la tercera etapa aparecen trazas del fragmento con $m/z = 28$ debido a la fragmentación de los iones CO_2 .



TG-IR y TG-MS son las técnicas simultáneas de uso más extendido. La elección entre ambas depende del tipo de trabajo que se esté realizando. TG-MS permite detectar todas las especies gaseosas aunque la sensibilidad se ve limitada por la señal de background. La instrumentación de MS es más sensible y para el estudio de sustancias reactivas o corrosivas es preferible el uso de TG-IR.

2.5 Técnicas menos comunes

Otras técnicas de uso menos extendido son la TG-GC y la TG-XRD

En la cromatografía de gases, los productos volátiles arrastrados por un gas de purga se absorben en la cabeza de la columna por el material de la columna y posteriormente son desorbidos por el gas de purga; este proceso ocurre repetidamente conforme los productos avanzan por la columna de manera que cada componente atraviesa la columna a una velocidad característica. El tiempo de salida de un pico en el cromatógrafo es característico de cada componente y el área del pico es proporcional a la concentración de ese componente. La cromatografía de gases sólo puede usarse de forma intermitente debido a que los componentes con mayores tiempos de retención necesitan varios minutos para atravesar la columna. Por ello en este caso, es más correcto hablar de técnicas complementarias que de técnicas simultáneas.

La difracción de rayos X es una técnica de uso muy extendido para identificar las fases formadas durante los estudios de análisis térmico. Las medidas se realizan normalmente sobre muestras tomadas a diferentes temperaturas durante el experimento de análisis térmico. Realizar las medidas de DRX de manera simultánea con los experimentos de análisis térmico tiene considerables ventajas aunque se han desarrollado pocos equipos debido a las dificultades experimentales.

En general los gases desprendidos en una termobalanza pueden ser conducidos hasta otro dispositivo analítico (EGA) para ser identificados mediante métodos físicos (tales como medidas de conductividad, densidad, humedad, etc), métodos químicos (medidas de pH, valoraciones, medidas de color, etc). También pueden ser condensados y analizados posteriormente mediante espectrofotometría o cromatografía.

3. TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS NO CONVENCIONALES

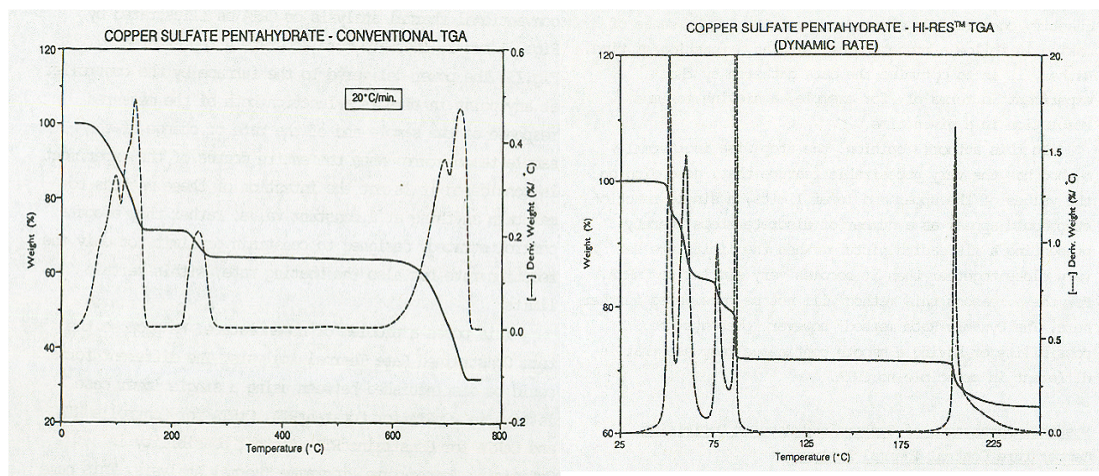
3.1 Termogravimetría de alta resolución.

En la Termogravimetría convencional el programa de temperatura a que se somete la muestra usualmente es mantener ésta a T cte (condiciones isoterma) o un programa de T lineal en el que la muestra se calienta con una velocidad de calentamiento constante. Sin embargo, en la TG de alta resolución la velocidad de calentamiento varía de forma dinámica y continua en respuesta a la velocidad de pérdida de peso de la muestra. La potencia que el controlador envía al horno en cada momento es una función de la variación de peso de la muestra y de la velocidad de cambio de la temperatura de la muestra.

En una curva TG, una velocidad de calentamiento baja aumenta la resolución. La TG de alta resolución consigue una resolución mucho mayor que la TG convencional pero sin la necesidad de un tiempo excesivamente elevado para la obtención de datos. Mediante el control de un microprocesador cuando no está ocurriendo una pérdida de masa es posible

tener velocidades de calentamiento elevadas (del orden de 50°/min) mientras que cuando se detecta una pérdida de peso la velocidad de calentamiento se reduce casi a cero y se mantiene muy baja hasta que la masa se mantiene de nuevo constante.

En la figura se observa la mejora en resolución que ofrece la TG de alta resolución en la deshidratación del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Mediante la TG convencional la eliminación de las 4 primeras moléculas de H_2O aparecen como un proceso solapado en el que se observan dos picos cada uno de ellos con un hombro. Mediante TG de alta resolución se pueden separar las cuatro etapas de que consta ese proceso.



3.2 Termogravimetría de velocidad controlada.

A principios de los años 60 J. Rouquerol por una parte y los hermanos F. Paulik and J. Paulik por otra propusieron una aproximación diferente al Análisis Térmico. En el Análisis Térmico convencional se mide la respuesta de un sistema cuando éste se somete a un programa de temperatura predeterminado (normalmente condiciones isotermas o una velocidad de calentamiento constante). Estos investigadores propusieron realizar el experimento de manera que se mantuviera la respuesta de la muestra a un valor constante, en nuestro caso la velocidad de pérdida de peso. En este método, por tanto la temperatura se modifica en la forma necesaria para lograr este objetivo.

Método Quasi-isotermo Quasi-isobárico. Los hermanos Paulik acoplaron a una termobalanza un sistema de control que calentaba la muestra de forma que se mantenía constante la velocidad de pérdida de peso y se registraba la temperatura en función del tiempo. Este tipo de experimento a menudo produce registros de T que son casi isotermos durante la mayor parte de la reacción, de ahí el nombre de Quasi-isotermo. También diseñaron una serie de crisoles de los cuales la salida de los gases desprendidos se restringía de manera que se generaba dentro del crisol rápidamente una atmósfera formada casi exclusivamente por las especies desprendidas a presión ambiente, de ahí el nombre Q-isotermo Q-isobárico.

Análisis térmico a velocidad constante (CRTA). La aproximación de Rouquerol consistía en utilizar un transductor para monitorizar la presión del gas desprendido. Él diseñó un

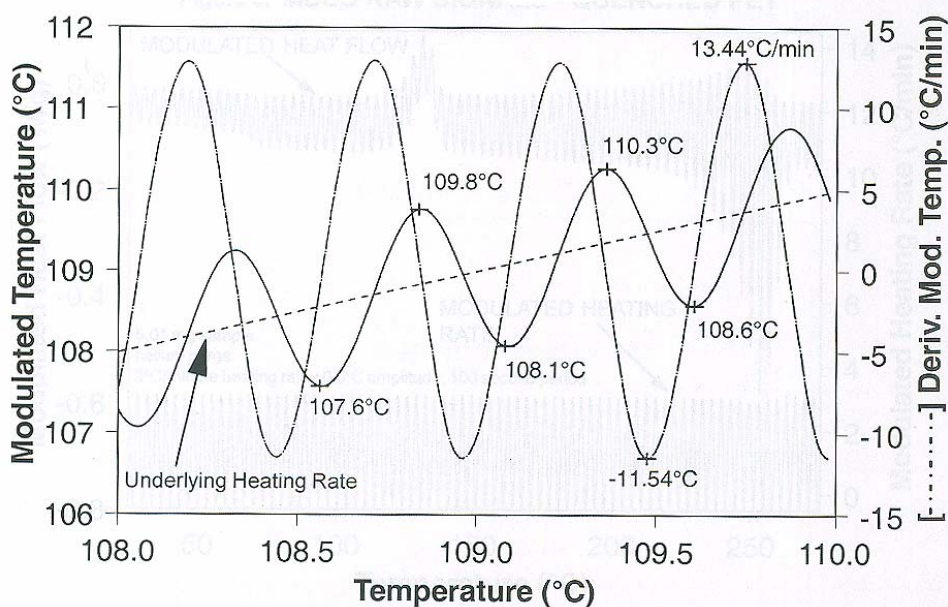
controlador que calentaba la muestra de manera que se mantenía la presión monitorizada constante.

La similitud con la técnica anterior es evidente. Ambas mantienen la velocidad de la reacción constante y ambas controlan la presión de los gases desprendidos. La diferencia reside únicamente en la forma de conseguir este fin.

3.3 Termogravimetría modulada (tm-TG).

La modulación de temperatura fue introducida por primera vez en el análisis térmico en 1992 en el DSC de temperatura modulada y desde entonces se está estudiando la respuesta de muestra a un programa de temperatura sinusoidal. La modulación de temperatura se ha aplicado a otras técnicas y así se ha propuesto el uso de la tm-TG.

En esta técnica una variación de T sinusoidal (seno o coseno) se superpone a una velocidad de calentamiento lineal o un programa isoterma. En el primer caso pequeños intervalos de calentamiento y enfriamiento se suceden mientras que a gran escala se produce un aumento de T. En el ejemplo de la figura la velocidad de calentamiento global es 1 °/min, el período de modulación 30 s y la amplitud de modulación $\pm 1^\circ\text{C}$.



La principal aplicación de la tm-TG ha sido en estudios cinéticos de reacciones químicas en estado sólido. Con esta técnica además de la pérdida de peso se observa una oscilación de la velocidad de pérdida de peso (curva DTG), éste es el efecto de un programa de temperatura sinusoidal. La amplitud de la oscilación de la velocidad de pérdida de peso se compara con la amplitud del programa de temperatura y así se obtiene la energía de activación del proceso.

4. APLICACIONES DE LA TERMOGRAVIMETRÍA

4.1 Estabilidad térmica

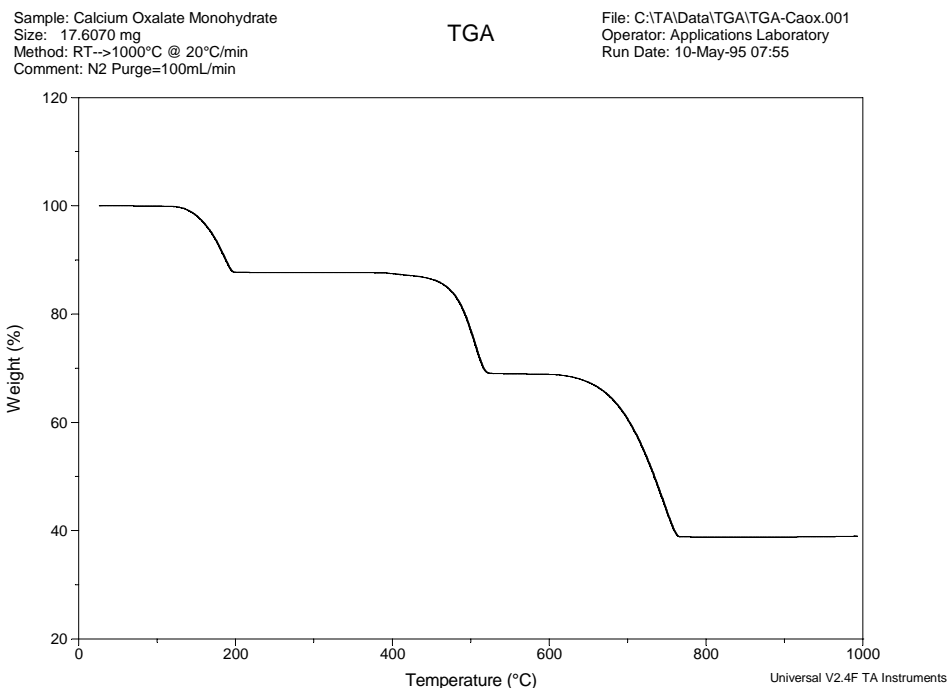
La primera aplicación de la TG es la estabilidad térmica. Así por ej. puede utilizarse para evaluar la estabilidad térmica de diferentes polímeros. En el caso de mezclas de polímeros (pvc, polimetilmetacrilato, politetrafluoroetileno, etc) en atmósfera de N_2 a $5^\circ/\text{min}$ y con muestras de 10 mg la temperatura de descomposición puede ser utilizada como identificativa del compuesto en condiciones adecuadas.

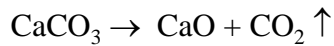
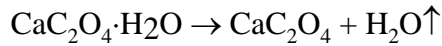
De manera análoga para la descomposición de varias resinas epoxi curadas a diferentes T se puede estudiar la influencia de la T de curado en la estabilidad térmica. (a mayor T de curado mayor estabilidad térmica).

4.2 Estudio de reacciones en estado sólido

En determinadas reacciones químicas es posible identificar los productos desprendidos a partir de los porcentajes de pérdida: en la fig en la primera etapa de la descomposición del oxalato de calcio se pierde agua, en la segunda se pierde CO transformándose en $CaCO_3$ y en la tercera CO_2 obteniéndose CaO. Junto a los porcentajes suele darse las T inicial y final del proceso así como las T de los picos DTG.

Respecto a esta aplicación es muy importante ser prudente en las conclusiones que se establecen y tener presente que los datos obtenidos mediante análisis térmico en general son indirectos. Es necesario correlacionarlos con datos obtenidos por métodos directos tales como los espectroscópicos o con observaciones morfológicas para conseguir elucidar los procesos moleculares.





4.3 Análisis composicional

La TG también puede utilizarse como método de análisis composicional. Por ejemplo, la proporción relativa de policlorotrifluoroetileno y de politetrafluoroetileno puede establecerse ya que tienen una T de descomposición marcadamente diferente. En primer lugar descompone el PCTFE y posteriormente el PTFE.

4.4 Estudios cinéticos

La TG también se ha utilizado ampliamente para realizar estudios cinéticos de diferentes procesos químicos y físicos que llevan asociada una pérdida de peso. Existe una gran variedad de métodos: isoterms, no isoterms; integrales(a partir de datos TG), diferenciales(con datos DTG); mecanísticos, no mecanísticos, de tiempo reducido, etc

Uno de los métodos más utilizados en la actualidad son los de isoconversión. Consisten en obtener los datos TG a diferentes velocidades de calentamiento y para un grado de conversión o un porcentaje determinado del proceso se determina a que T se alcanza; entonces la representación del log de la velocidad de calentamiento frente a 1/T permite obtener la Energía de Activación del proceso. También hay métodos que permiten obtener el factor preexponencial y el mecanismo de reacción; además estos métodos tienen la ventaja de poder detectar variaciones de E a lo largo del proceso y por tanto la presencia de mecanismos complejos.

4.5 Análisis de suelos

Muestras de suelos pueden analizarse mediante termogravimetría, en algunos casos es posible determinar humedad, contenido orgánico y contenido mineral. La pérdida de humedad se produce hasta 150 °C aproximadamente mientras que la eliminación de materia orgánica se da entre 150 y 550 °C. Para identificar la naturaleza de los minerales presentes es necesario utilizar difracción de r-x o análisis químico.

Es necesario tener en cuenta que un contenido elevado de arcillas (mayor del 40%) origina problemas en este análisis debido a las reacciones de deshidroxilación que se producen en el mismo rango de temperatura que las anteriores.

4.6 Materiales inorgánicos

Las mezclas de carbonatos metálicos aparecen en la naturaleza o como producto de reacciones químicas. Cada carbonato tiene una descomposición característica con distintas temperaturas y pérdidas de peso y por tanto es posible analizarlas mediante termogravimetría.

Mediante termogravimetría también es posible estudiar, por ejemplo, materiales de uso industrial como el $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, en este caso es de gran utilidad emplear la TG en combinación con la espectrometría de masas.

4.7 Otras aplicaciones

La TG tiene otras muchas aplicaciones entre las que destacan el estudio de procesos de oxidación y de reducción muchos de los cuales se llevan a cabo variando la atmósfera durante el análisis.

También se emplea para el análisis de mezclas como los carbonatos de alcalinotérreos.

Para la determinación de humedad, análisis de volátiles y cenizas.

Para el estudio de procesos físicos como vaporización y sublimación, etc

BIBLIOGRAFÍA

Libros

“Thermal Analysis”. Third Edition. Wesley Wm. Wendlandt 1986 Wiley ISBN 0-471-88477-4

“Thermal Analysis. Fundamentals and applications to polymer science”. T. Hatakeyama and F.X. Qinn. 2nd Edition. John Wiley and Sons Ltd, 1999.

“Thermal analysis-Techniques and Applications”. Edited by E.L. Charsley and S.B. Warrington. The Royal Society of Chemistry, 1992.

“Thermal methods of analysis.Principles, Applications and Problems”. Peter J. Haines. Chapman and Hall, 1995

“Introduction to Thermal Analysis”

Second Edition, Techniques and Applications

M.E. Brown

2001 Kluwer Academic Publishers ISBN 1-4020-0211-4

“Principles of Thermal Analysis & Calorimetry”. P. J. Haines (Ed.)

2002 Royal Society of Chemistry, ISBN 0 85404 610 0

”Handbook of Thermal Analysis”. T. Hatakeyama / Liu Zhenhai

1999 Wiley ISBN 0-471-98363-2

”Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry” P.K. Gallagher (Series Editor)

Volume 1: Principles and Practice

M.E. Brown (Ed.)

1998 Elsevier Science B.V., Amsterdam ISBN: 0-444-82085-X

Volume 2: Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials

P.K. Gallagher and M.E. Brown (Ed's)

2003 Elsevier Science B.V. ISBN: 0-444-82086-8

Volume 3: Applications to Polymers and Plastics

S.Z.D. Cheng (Ed.) 2003 Elsevier Science B.V. ISBN: 0-444-51286-

Volume 4: From Macromolecules to Man

R.B. Kemp (Ed.)

1999 Elsevier Science B.V. ISBN: 0-444-82088-4

“Calorimetry & Thermal Analysis Of Polymers”. Vincent B. F. Mathot

1994 ISBN 1-56990-126-0

“Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials”

V.S. Ramachandran, Ralph M. Paroli, James J. Beaudoin and Ana H. Delgado

2002 ISBN: 0-8155-1487-5

“Thermal Analysis in Clay Science” J. W. Stucki, D. L. Bish and F. A. Mumpton (Eds.)
1990 Clay Minerals Society ISBN 1-881208-03-6

“Thermal Methods in Petroleum Analysis”.H. Kopsch. 1995 Wiley ISBN 3-527-28740-X

Revistas

Thermochimica Acta. Editorial: Elsevier. ISSN: 0040-6031

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Editorial: Kluwer Academic Publisher. ISSN:
1388-6150

International Journal of Thermophysics. Editorial: Springer. ISSN: 0195-928X.

Termogravimetría en la web

www.ictac.org/

Página de la International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)

www.thermalmethodsgroup.org.uk/

Grupo de Métodos Térmicos de la Royal Society of Chemistry.

www.natasinfo.org/

Página de la North American Thermal Analysis Society (NATAS).

www.afcat.org/

Página de la Association Française de Calorimétrie et Analyse Thermique.

www.gefta.uni-freiburg.de/de/index.php

Página de la Gesellschaft für Thermische Analyse e.V. (GEFTA).

www.soc.nii.ac.jp/jscta/e/index.html

Página de la Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis.

www.evitherm.org/

Página del Virtual Institute for Thermal Metrology.

www.thermalanalysis.com/

www.mt.com/ta

www.tainst.com/

www.thermal-instruments.com/

www.setaram.fr/

www.ngb.netzsch.com/

Análisis termogravimétrico

Universidad Politécnica de Cartagena

Dpto. Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica

José Pérez

1.1 Definición

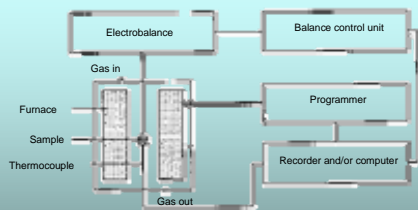
Termogravimetría (TG): técnica en la que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

* Se usa para estudiar procesos con variación de masa: descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción, etc.

* Medidas simultáneas: TG-DTA, TG-MS, TG-FTIR, TG-GC

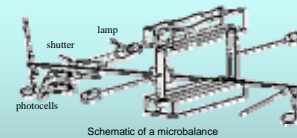
1. TERMOGRAVIMETRÍA (TG)
2. TERMOGRAVIMETRÍA EN TÉCNICAS SIMULTÁNEAS
3. TÉCNICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS NO CONVENCIONALES
4. APLICACIONES DE LA TERMOGRAVIMETRÍA

1.2 Equipo: termobalanza

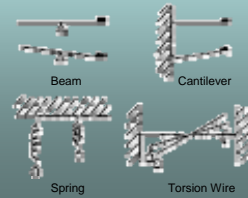


- microbalanza electrónica
- horno y sensores de T
- programador de T
- controlador de atmósfera
- dispositivo para almacenar datos

1.2 Equipo: termobalanza



Schematic of a microbalance



- resolución: 1 μg
- muestra: ~2 mg-30 g

1.2 Equipo: termobalanza

Horno

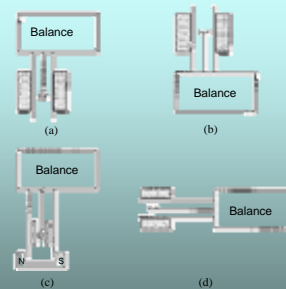
Temperaturas máximas (T_{max})

Horno de platino \rightarrow 1400 °C
 Horno de rodio \rightarrow 1800 °C
 Horno de wolframio \rightarrow 2800 °C
 Horno de IR

Características

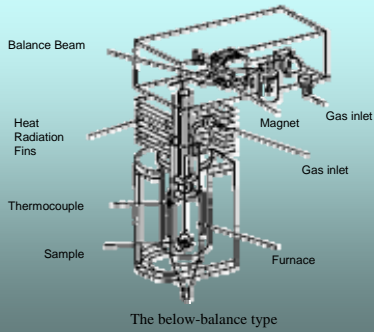
- Calentamiento uniforme
- No debe afectar a la balanza
- Respuesta rápida
- Rango de velocidad de calentamiento/enfriamiento
- Enfriamiento rápido
- Revestimiento inerte

1.2 Equipo: termobalanza



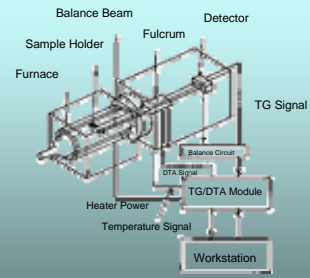
Arrangements of thermobalances, showing the furnace (shaded), sample position and casind: (a) and (c) suspended; (b) top-loading; (d) horizontal

1.2 Equipo: termobalanza



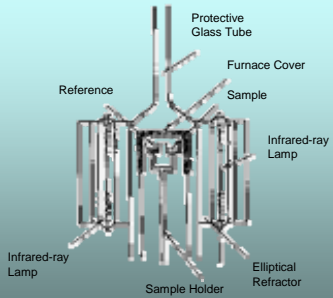
The below-balance type

1.2 Equipo: termobalanza



The parallel-balance type TG

1.2 Equipo: termobalanza



The above-balance type TG equipped with infrared ray heater

1.2 Equipo: termobalanza

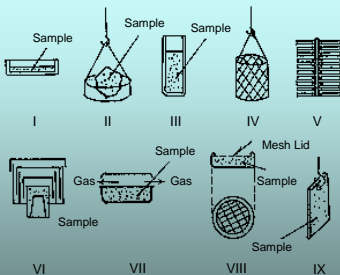
Atmósfera:

- gases utilizados: N₂, Ar, O₂, aire, H₂, CO₂
- atmósfera estática (menos utilizada)
- atmósfera dinámica (caudal: 25-100 ml/min)

- Régimen de calentamiento:
- ISOTERMO
 - DINÁMICO (veloc. de calent.: 1-200 °/min)
 - Quasi-isoterma

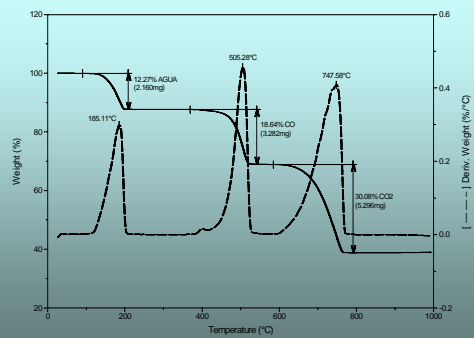
- Calibrado:
- Mediante patrones con pérdida de peso conocida como CaC₂O₄·H₂O
 - Mediante materiales magnéticos aprovechando la transición del punto de Curie.

1.2 Equipo: termobalanza

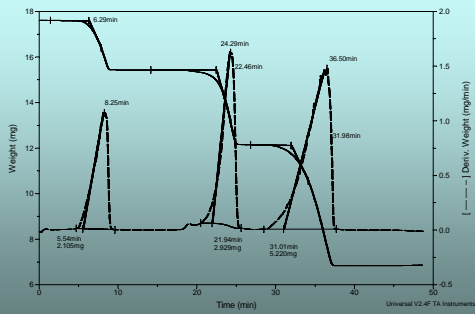


Typical crucibles used in TG. I. Plate; II. hanger; III. cylinder; IV. basket; V. multi-plates; VI. labyrinth; VII. crucible with a hole; VIII. crucible with mesh lid; IX. without crucible

1.3 Presentación de resultados



1.3 Presentación de resultados



1.3 Presentación de resultados

Etapas	T _i (°C)	T _f (°C)	T _{max} (°C)	Δm(%)	Proceso
1	112	202	185.5	12.27	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O → CaC ₂ O ₄ + H ₂ O↑
2	400	529	505	18.64	CaC ₂ O ₄ → CaCO ₃ + CO ↑
3	600	770	745.0	30.08	CaCO ₃ → CaO + CO ₂ ↑

Información requerida:

- Atmósfera, caudal
N₂, 50 ml/min
- Velocidad de calentamiento
10 °/min
- Masa de muestra
12.5 mg
- Tipo y material de crisol
crisol de Al, 50µl
- Equipo utilizado
Shimadzu DT-30

1.4 Variables experimentales

Las condiciones experimentales afectan a las curvas TG y DTG

Factores instrumentales:

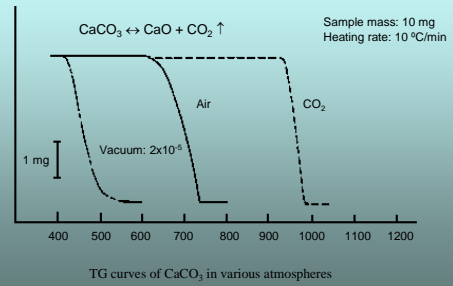
- Atmósfera del horno: tipo de gas, velocidad de flujo, estática o dinámica, etc
- Tamaño y forma del horno
- Material y geometría del portamuestras
- Tipo de unión del termopar
- Velocidad de calentamiento

Características de la muestra:

- Tamaño de las partículas
- Densidad de empaquetamiento
- Cantidad de muestra
- Efecto del diluyente
- Grado de cristalinidad

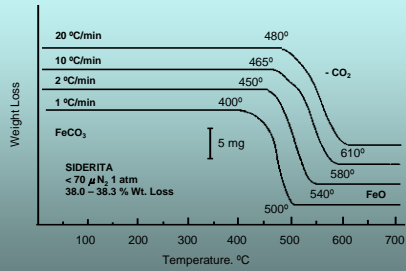
1.4 Variables experimentales

- Efecto de la atmósfera



1.4 Variables experimentales

- Efecto de la velocidad de calentamiento

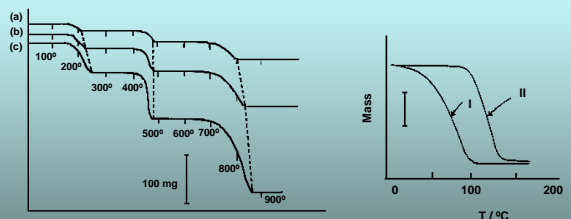


Effect of heating on the TG curves of siderite

1.4 Variables experimentales

- Efecto de la cantidad de muestra

- Efecto del tamaño de partícula



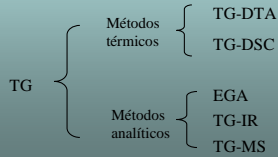
Effect of sample mass on the TG curves of CaC₂O₄·H₂O in a static atmosphere at a heating rate of 300 °C/h
a. 126 mg; b. 250 mg; c. 500 mg

TG curve for dehydration of Whewellite. I. Powder; II. Single crystal

2 Termogravimetría en técnicas simultáneas

Ventajas de las técnicas simultáneas:

1. Ahorro de tiempo
2. Ahorro de muestra
3. Proporciona datos obtenidos en idénticas condiciones experimentales: masa, velocidad de calentamiento, atmósfera, etc



2.2 TG-DTA y TG-DSC simultáneos

* Son las técnicas simultáneas más utilizadas

Técnicas complementarias:

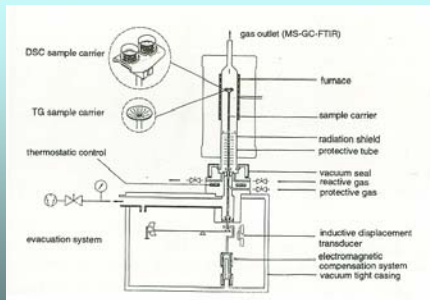
TG
 cambio de masa
 datos cuantitativos
 menor influencia experimental

DSC/ATD
 cambio de energía
 requiere calibración cuidadosa
 elevada influencia de las
 condiciones experimentales

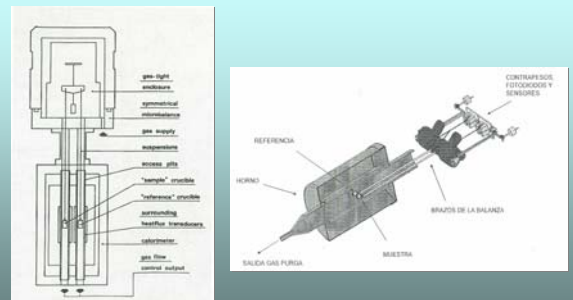
¿ Porqué realizar medidas simultáneas?

- diferentes lagunas térmicas
- diferentes entornos térmicos
- diferentes efectos de purga

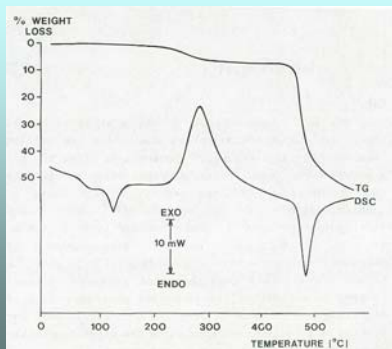
2.2 TG-DTA y TG-DSC simultáneos



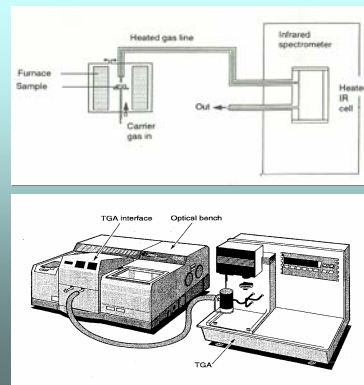
2.2 TG-DTA y TG-DSC simultáneos



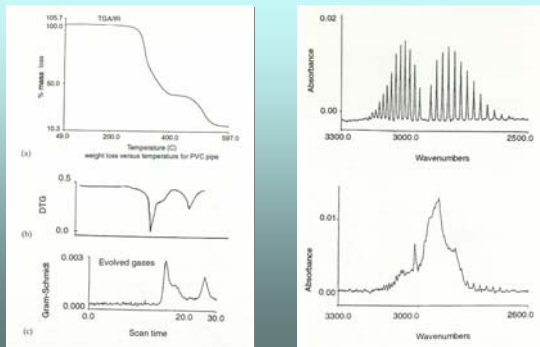
2.2 TG-DTA y TG-DSC simultáneos



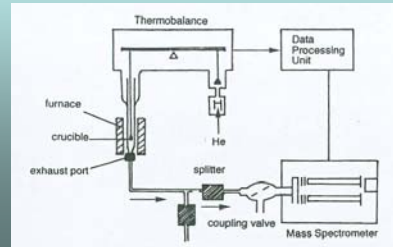
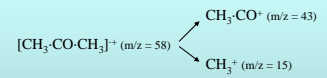
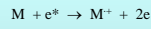
2.3 Termogravimetría-Espectroscopía Infrarroja. TG-IR



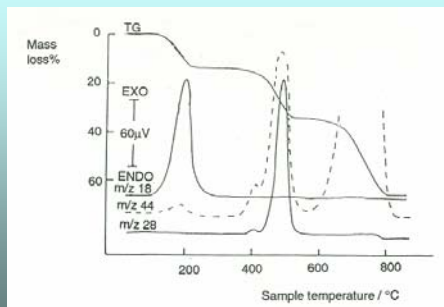
2.3 Termogravimetría-Espectroscopía Infrarroja. TG-IR



2.4 Termogravimetría-Espectrometría de masas. TG-MS



2.4 Termogravimetría-Espectrometría de masas. TG-MS



2.4 Termogravimetría-Espectrometría de masas. TG-MS

¿ TG-MS o TG-IR ?

TG-MS

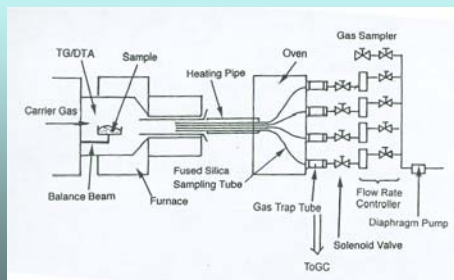
- Detecta todas las especies gaseosas
- La sensibilidad apenas varía entre diferentes especies
- La interfaz TG-MS es susceptible de bloquearse

TG-IR

- No detecta moléculas no polares: N₂, O₂, H₂, etc
- La sensibilidad relativa puede variar en un factor de hasta 10³
- Más adecuada para productos corrosivos
- Frecuente limpieza de la celda

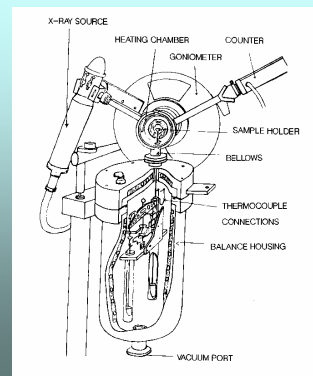
2.5 Técnicas menos comunes

TG-GC



2.5 Técnicas menos comunes

TG-XRD

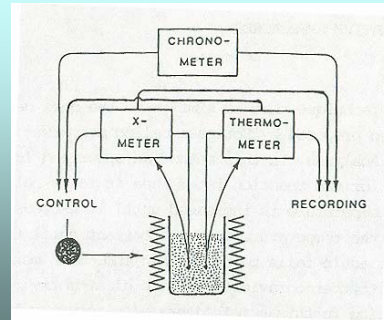


2.5 Técnicas menos comunes

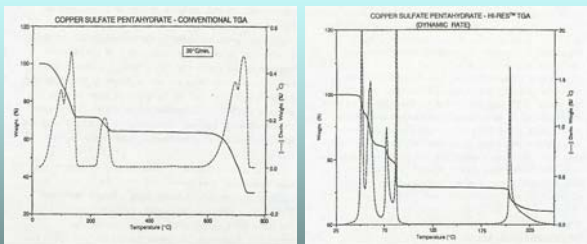
EGA: técnica en la que la naturaleza y/o cantidad del gas o vapor desprendido de la muestra es monitorizado frente al tiempo o temperatura mientras se somete a la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica.

1. Métodos físicos: conductividad, densidad....
2. Métodos químicos: pH, color, valoración...
3. Métodos espectroscópicos: infrarrojo, cromatografía...

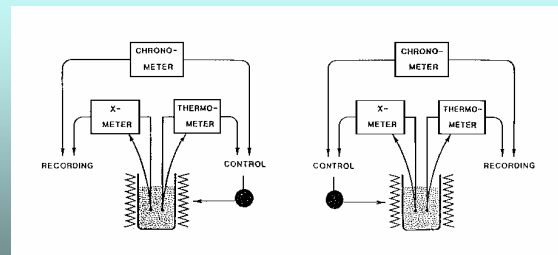
3.1 Termogravimetría de alta resolución



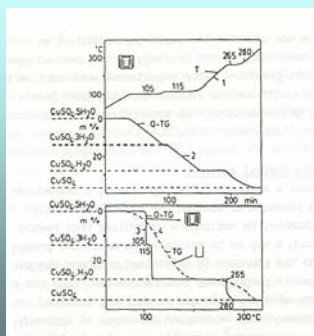
3.1 Termogravimetría de alta resolución



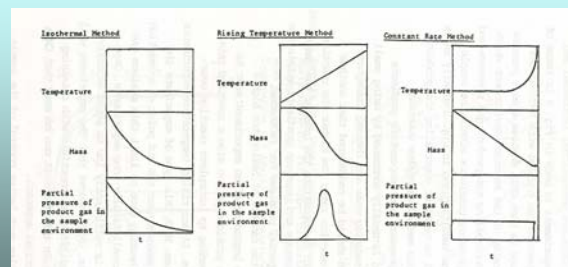
3.2 Termogravimetría de velocidad controlada



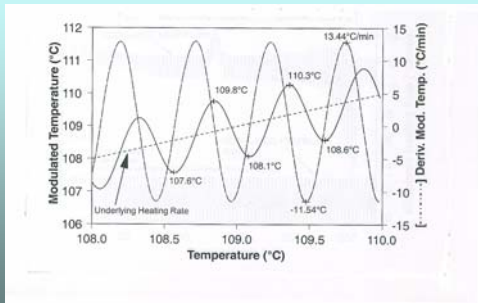
3.2 Termogravimetría de velocidad controlada



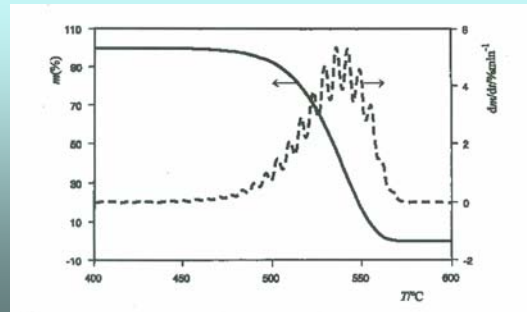
3.2 Termogravimetría de velocidad controlada



3.3 Termogravimetría modulada

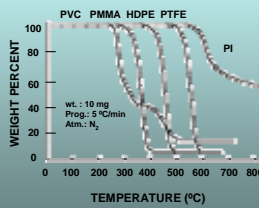


3.3 Termogravimetría modulada

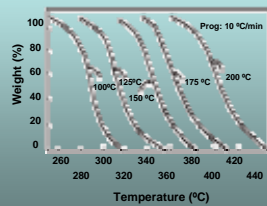


4.1 Aplicaciones: estabilidad térmica

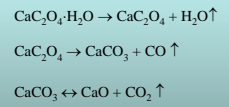
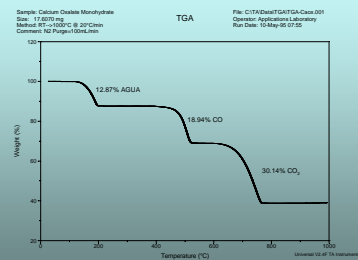
Evaluación de Polímeros de Alta Temperatura



Descomposición de Epoxis Curadas a diferente Temp.

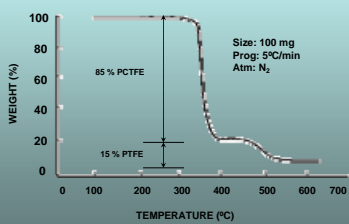


4.2 Aplicaciones: estudio de reacciones en estado sólido



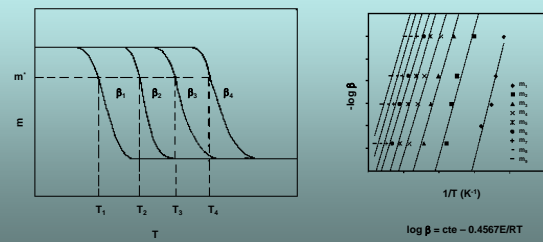
4.3 Aplicaciones: análisis composicional

Mezcla de polímeros fluorocarbonados policlorotrifluoroetileno/politetrafluoroetileno



4.4 Aplicaciones: estudios cinéticos

Método de Ozawa-Flynn-Wall



4.5 Aplicaciones: análisis de suelos

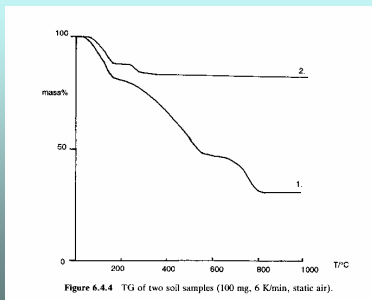
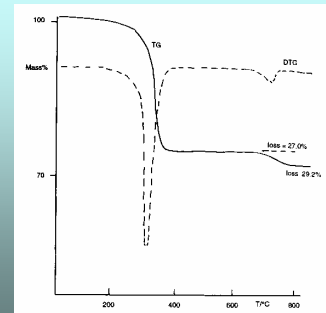
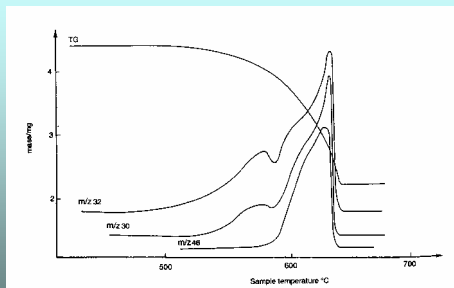


Figure 6.4.4 TG of two soil samples (100 mg, 6 K/min, static air).

4.6 Materiales inorgánicos



4.6 Materiales inorgánicos



4.7 Otras aplicaciones

- * Estudio de velocidades de sublimación, vaporización y destilación
- * Determinación de humedad
- * Determinación de volátiles y cenizas
- * Estudio de procesos de oxidación
- * Estudio de procesos de reducción