

# **Tema 6. Análisis térmico: TG y DTA**

## **6.1 Introducción**

## **6.2 Termogravimetría (TG)**

6.2.1 La balanza

6.2.2 Calentamiento de la muestra

6.2.3 Preparación de la muestra, atmósfera de medida y control de temperatura.

6.2.4 Interpretación de las curvas

6.2.5 Aplicaciones y ejemplos.

## **6.3 Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

6.3.1 DTA clásico

6.3.2 DSC

6.3.3 Preparación de la muestra

6.3.4 Aspectos cuantitativos de las curvas ATD y DSC

6.3.5 Determinación de diagramas de fase

6.3.6 Aplicaciones

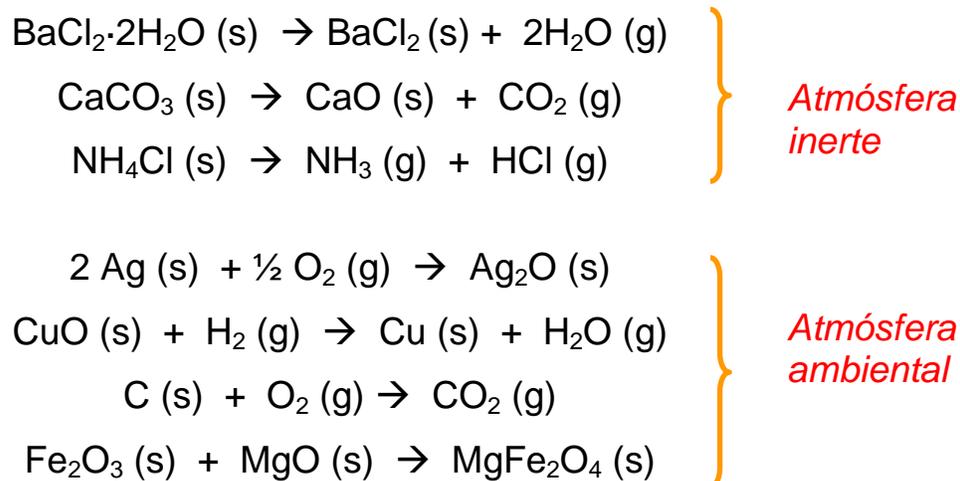
## 6.1 Introducción

- ✓ Un análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometida a un calentamiento a altas temperaturas.

Tabla 6.1. Principales técnicas de análisis térmico.

| Propiedad                           | Técnica                             | Abreviación |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------|
| <b>Masa</b>                         | Termogravimetría                    | TG          |
| <b>Temperatura</b>                  | Análisis Térmico Diferencial        | DTA         |
| <b>Entalpía</b>                     | Calorimetría Diferencial de Barrido | DSC         |
| <b>Dimensiones</b>                  | Termodilatometría                   |             |
| <b>Propiedades mecánicas</b>        | Análisis Termomecánico              | TMA         |
| <b>Propiedades ópticas</b>          | Termomicroscopia                    |             |
| <b>Propiedades magnéticas</b>       | Termomagnetometría                  | TM          |
| <b>Propiedades eléctricas</b>       | Termoelectrometría                  |             |
| <b>Propiedades acústicas</b>        | Termosonometría                     | TS          |
| <b>Evolución de gas radioactivo</b> | Análisis Térmico de Emanación       | ETA         |
| <b>Evolución de partículas</b>      | Análisis de Termopartículas         | TPA         |

- ✓ Varias reacciones pueden ocurrir cuando una sustancia se calienta:



*Tabla 6.2. Fenómenos térmicos*

|   |                   |                              |                                       |
|---|-------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| $A(s_1)$  | $\longrightarrow$ | $A(s_2)$                     | phase transition                      |
|   | $\longrightarrow$ | $A(l)$                       | melting                               |
|   | $\longrightarrow$ | $A(g)$                       | sublimation                           |
|   | $\longrightarrow$ | $B(s) + \text{gases}$        | decomposition { thermal<br>radiolytic |
|   | $\longrightarrow$ | gases                        |                                       |
| $A(\text{glass}) \rightarrow A(\text{rubber})$                |                   |                              | glass transition                      |
| $A(s) + B(g) \rightarrow C(s)$                                | {                 |                              | oxidation<br>tarnishing               |
| $A(s) + B(g) \rightarrow \text{gases}$                        |                   | combustion<br>volatilization |                                       |
| $A(s) + (\text{gases})_1 \rightarrow A(s) + (\text{gases})_2$ |                   |                              | heterogeneous<br>catalysis            |
| $A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$                               |                   |                              | addition                              |
| $AB(s) + CD(s) \rightarrow AD(s) + CB(s)$                     |                   |                              | double<br>decomposition               |

## 6.2 Termogravimetria (TG)

- ✓ La medida del cambio de masa en una muestra con la temperatura se realiza en una termobalanza.

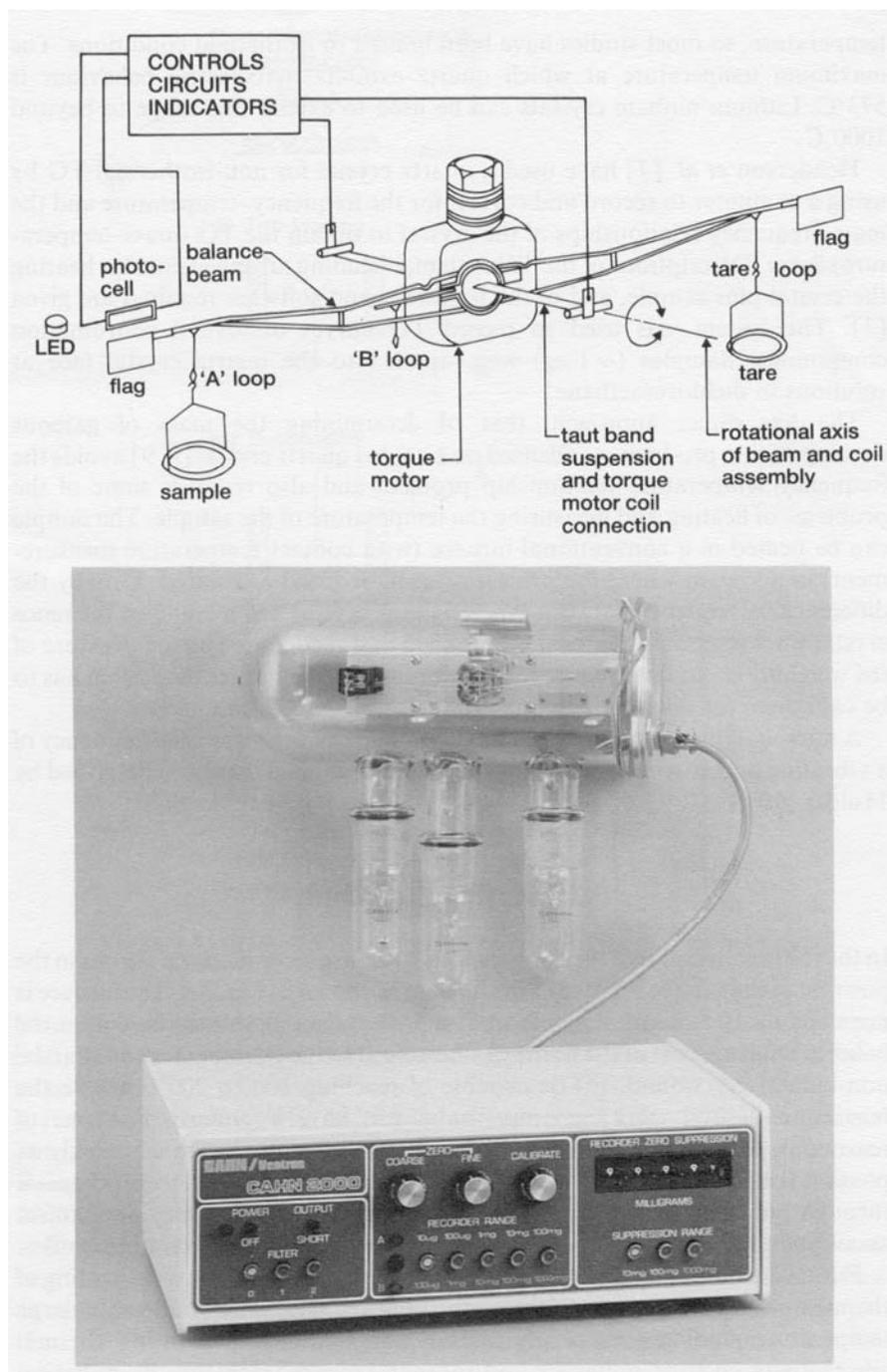


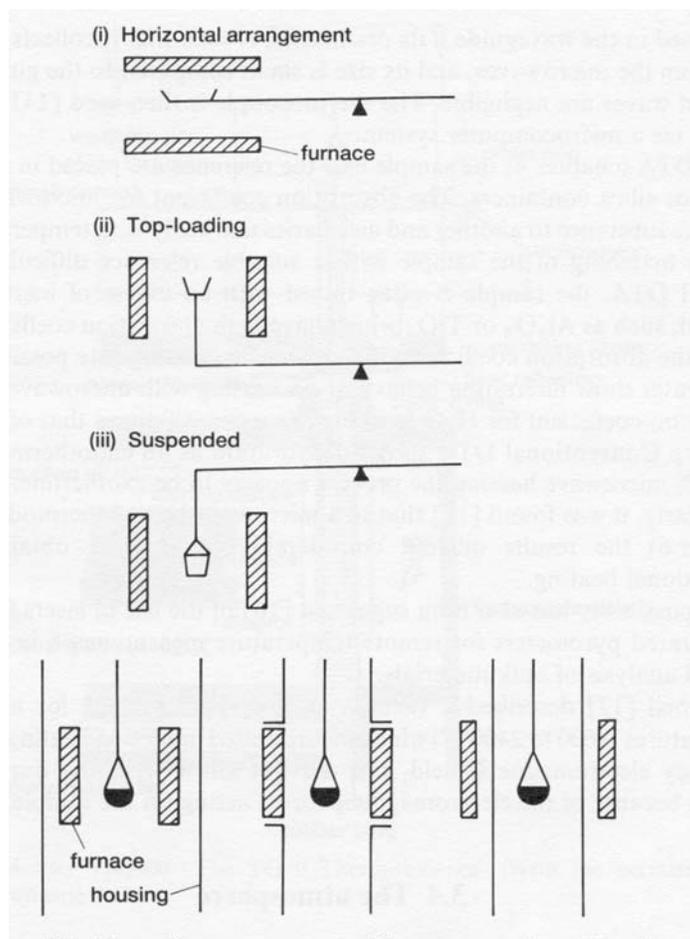
Figura 6.1. Microbalanza electrónica

### 6.2.1 La balanza

- ✓ La balanza de *modo nulo* es la más utilizada en TG.
- ✓ En ella se asegura que la muestra permanezca siempre en la misma zona del horno independientemente de los cambios de masa.
- ✓ La desviación del brazo de la balanza del punto nulo se utiliza un dispositivo electro-óptico con un obturador unido al extremo del brazo.
- ✓ El movimiento del brazo altera la intensidad de luz que llega a la fotocelda, y esta señal amplificada se utiliza para restaurar la posición del brazo, en su punto nulo, al mismo tiempo que sirve como medida del cambio de masa.
- ✓ La sensibilidad de pesada de la balanza está relacionada con su tara máxima. Así, para valores máximos de carga de 1 g se obtienen sensibilidades de 1  $\mu\text{g}$ .
- ✓ La señal eléctrica de salida se transforma en una curva derivada termogravimétrica.

## 6.2.2 Calentamiento de la muestra

- ✓ Disposiciones de la muestra con relación al horno:

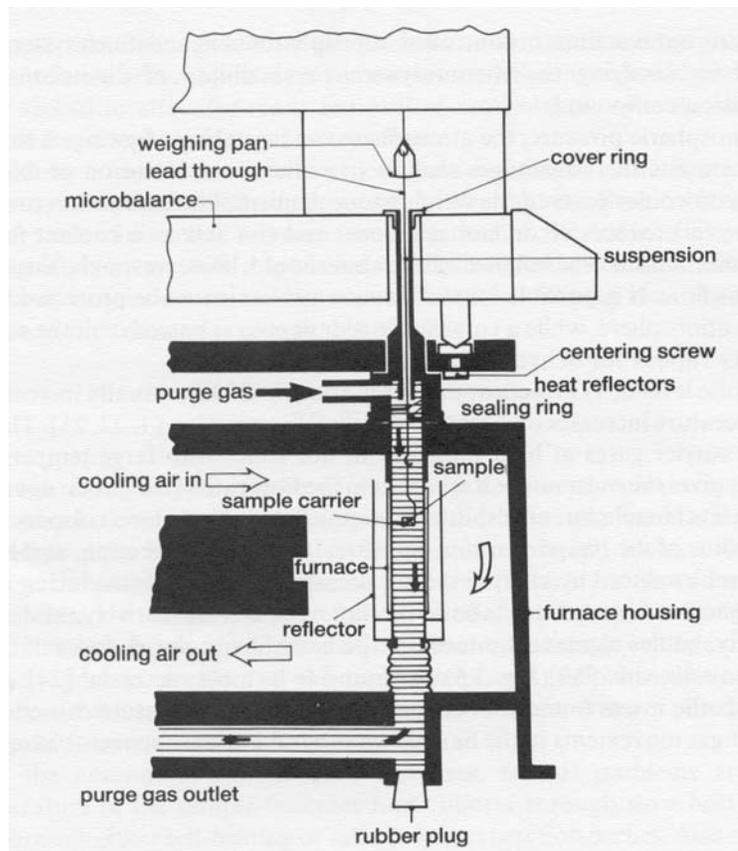


*Figura 6.2. Disposiciones alternativas de horno, muestra y cerramiento*

- ✓ El horno debe cumplir:
  - Ser capaz de alcanzar una temperatura superior en 100 o 200 °C a la deseada de trabajo.
  - Disponer de una amplia zona de calentamiento homogéneo
  - Alcanzar la temperatura deseada de inicio tan rápido como sea
  - No afectar al mecanismo de la balanza por radiación o convección.

### 6.2.3 Preparación de la muestra, atmósfera de medida y control de temperatura.

- ✓ Muestras de igual composición exhiben diferentes comportamientos térmicos → dependencia de la preparación de las muestras.
  - ✓ Existe diferencia al calentar un sólido en forma de cristales individuales, o como polvo o en masa.
  - ✓ No es conveniente trabajar con grandes cantidades de masa → la temperatura en la misma no resulta homogénea.
  - ✓ Trabajar con cantidades pequeñas de masa protege al aparato explosiones o deflagraciones fortuitas.
  - ✓ La muestra, siempre que sea posible, se prepara de forma dispersa y uniforme en el contenedor, con lo que facilita el desprendimiento de gases de la misma.
- 
- ✓ Las termobalanzas permiten realizar medidas a diferentes presiones atmosféricas, desde el vacío ( $< 10^{-4}$  Pa) a alta presión ( $> 3000$  kPa).
  - ✓ Se puede trabajar en atmósferas de gases inertes, oxidantes, reductores o corrosivos.

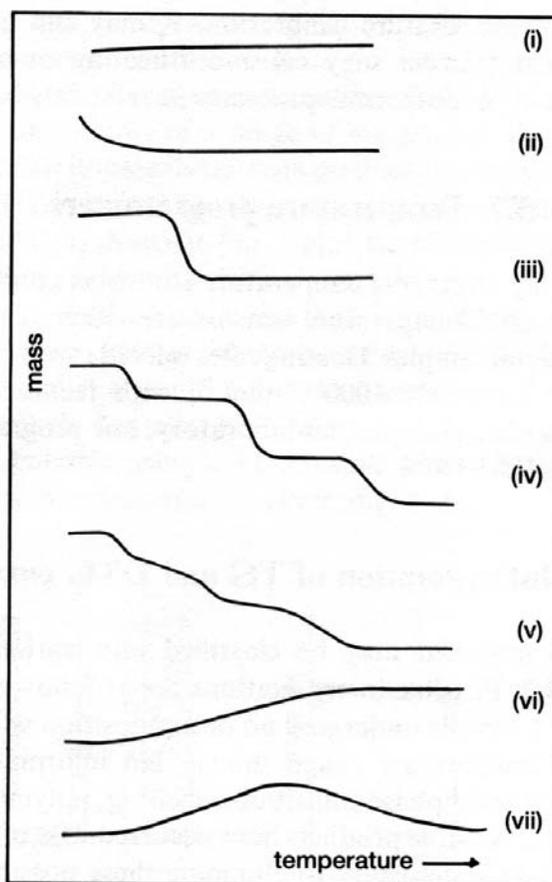


*Figura 6.3. Termobalanza Mettler TA3000*

- ✓ A presión atmosférica se puede trabajar con un flujo dinámico, con las ventajas:
  - Reducir la condensación de los productos de reacción en las partes más frías del mecanismo de pesada.
  - Limpiar los productos corrosivos.
  - Minimizar reacciones secundarias.
  - Actuar como refrigerante para el mecanismo de la balanza

- ✓ La temperatura de la muestra,  $T_M$ , normalmente ocurre con retraso respecto a la temperatura del horno,  $T_H$ , y por tanto  $T_M$  no puede ser medida rápidamente sin que se interfiera el proceso de pesada.
- ✓ La medida de la temperatura se suele hacer por un termopar (de platino), y a veces se utilizan dos, para controlar de manera independiente  $T_H$  y  $T_M$ .
- ✓ El control de la temperatura se regula mediante programadores especiales que permiten un amplio rango de velocidades de calentamiento, desde fracciones de grado a 1000 °C por minuto.

#### 6.2.4 Interpretación de las curvas



**Figura 6.4.** Principales tipos de curvas termogravimétricas.

*Tipo(i)*. La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pudiera ocurrir reacciones tipo: transición de fase, fundido, polimerización.

*Tipo(ii)*. Una rápida pérdida de masa inicial es característica de procesos de desorción o secado.

*Tipo(iii)*. Esta curva representa la descomposición de la muestra en un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

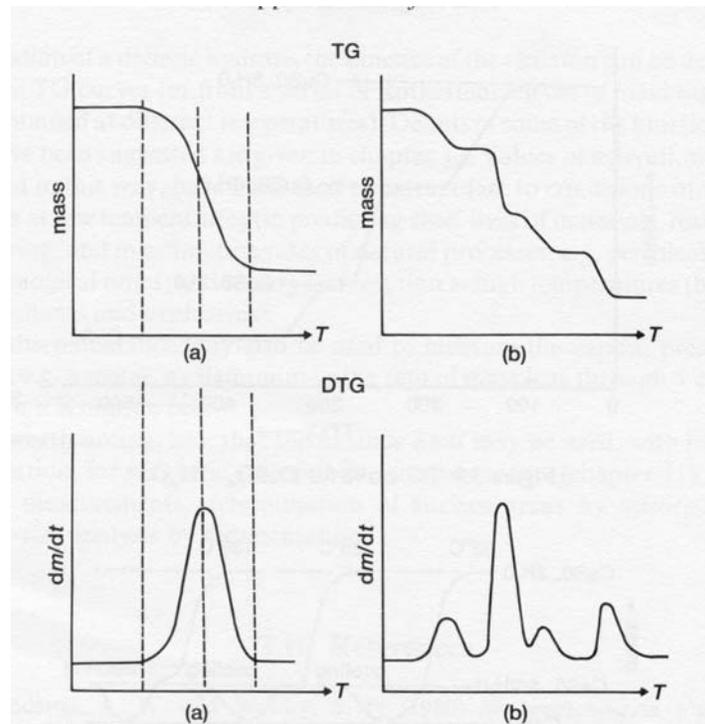
*Tipo(iv)*. Se indica una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se puede definir los límites de estabilidad del reactante e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.

*Tipo(v)*. También indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

*Tipo(vi)*. Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

*Tipo(vii)*. El producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas más elevadas:  $2 \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2$

- ✓ Para la resolución de las curvas complejas de TG se registran las curvas DTG.



**Figura 6.5.** Comparación de curvas TG y DTG.

### 6.2.5 Aplicaciones y ejemplos.

- ✓ Información que puede proporcionar el uso de la técnica TG:
  - a) Conocer el rango de estabilidad térmica de los materiales: problemas de los peligros de almacenamiento de explosivos, periodo de vigencia de los fármacos, condiciones de secado de tabaco y cultivos.
  - b) Conocer, mediante el uso de una atmósfera de aire u oxígeno, las condiciones en que se oxidan los metales o se degradan los polímeros.
  - c) Las curvas TG de materiales complejos, minerales y polímeros, no son fáciles de interpretar, pero sin embargo se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos.
  - d) Se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TG de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido, e.g. la estequiometría de deshidratación de un hidrato. De este modo se calcula la energía de activación, y a partir de ella extrapolar las condiciones de reacción de un compuesto a baja o alta temperatura (estimar la vida media de un compuesto, resistencia a la humedad, comportamiento de los explosivos, etc.)

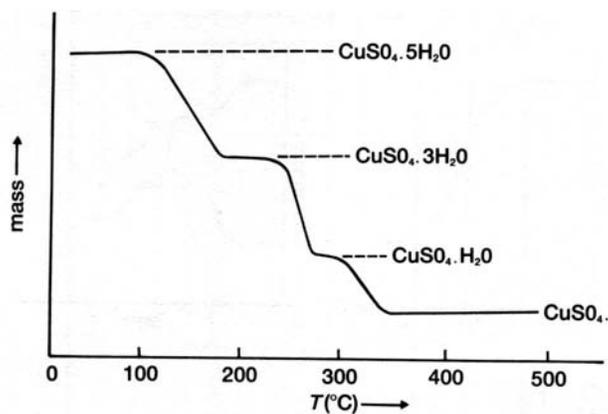


Figura 6.6. Curva TG del compuesto  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

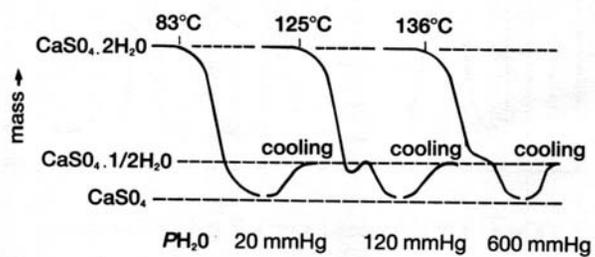


Figura 6.7. Curva TG del compuesto  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a diferentes presiones de vapor.

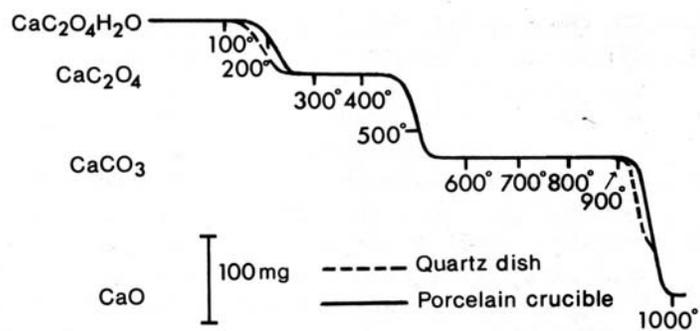


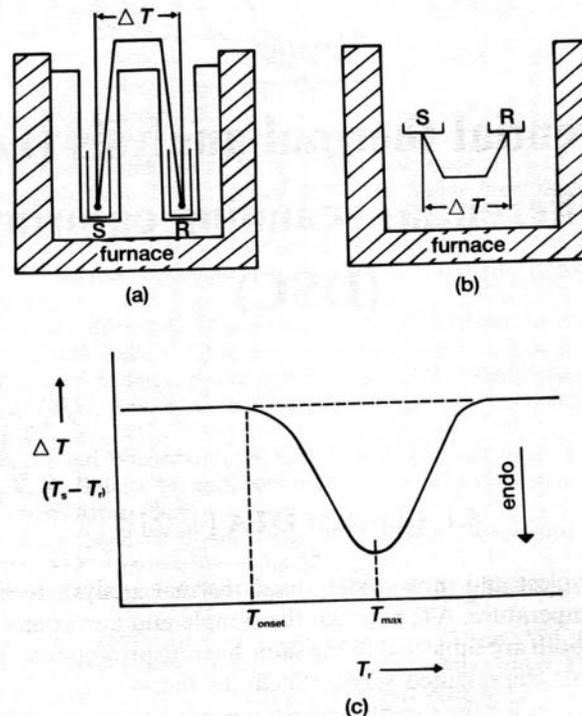
Figura 6.8. Curva TG del compuesto  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## 6.3 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

### Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

#### 5.3.1 DTA clásico

- ✓ La técnica de ATD mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento.



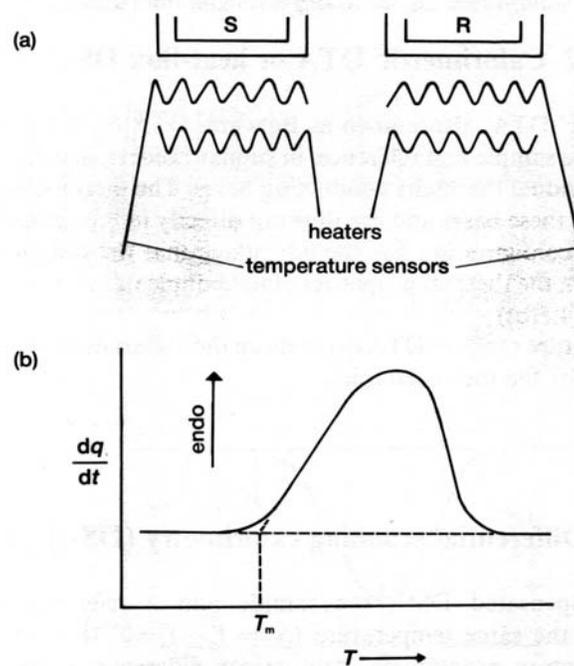
**Figura 6.9.** Análisis Térmico Diferencial (DTA). (a) Aparato clásico ( $S$  = muestra,  $R$  = referencia); (b) flujo de calor; (c) curva típica de DTA.

- ✓ En el caso de que ocurra un proceso **endotérmico** ( $\Delta H$  positivo, eg. fusión de un metal), la temperatura de la muestra,  $T_s$ , sufrirá un retraso respecto a la de la referencia,  $T_r$ , mientras continua el programa de calentamiento.
- ✓ Si ocurre un proceso **exotérmico** en la muestra ( $\Delta H$  negativo, e.g. oxidación), la respuesta será en sentido contrario.

- ✓ El material de referencia debe de cumplir las características:
  - No exhibir fenómeno térmico en el rango de temperatura seleccionado.
  - No reaccionar con el portamuestras o termopar.
  - Presentar una conductividad térmica y capacidad calorífica similar a los de la muestra.
- ✓ Materiales de referencia de tipo inorgánico:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y SiC.
- ✓ Materiales de referencia de tipo orgánico: ftalato de octilo y aceite de silicona.
- ✓ Las referencias se suelen usar en forma de polvo. El horno puede ser purgado con una gas inerte y controlar la atmósfera de trabajo.

### 6.3.2 DSC

- ✓ En esta técnica se mantienen a la misma temperatura la muestra y la referencia,  $\Delta T = T_r - T_s$ , mediante un controlador de temperatura.

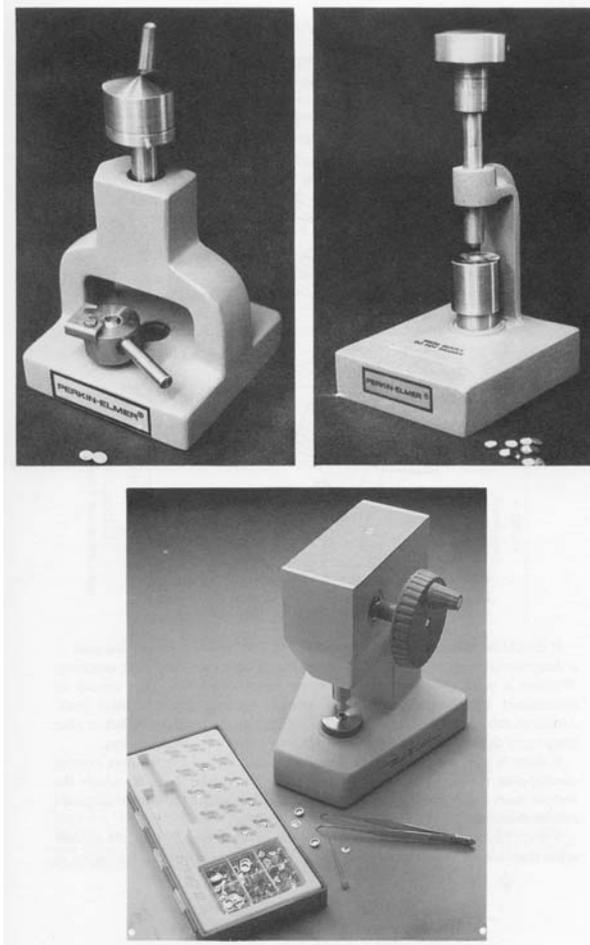


**Figura 6.10** Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). (a) Aparato ( $S =$  muestra,  $R =$  Referencia); (b) curva típica DSC.

- ✓ Normalmente el rango de temperatura de trabajo del DSC suele ser más restrictivo que el del DTA.

### 6.3.3 Preparación de la muestra

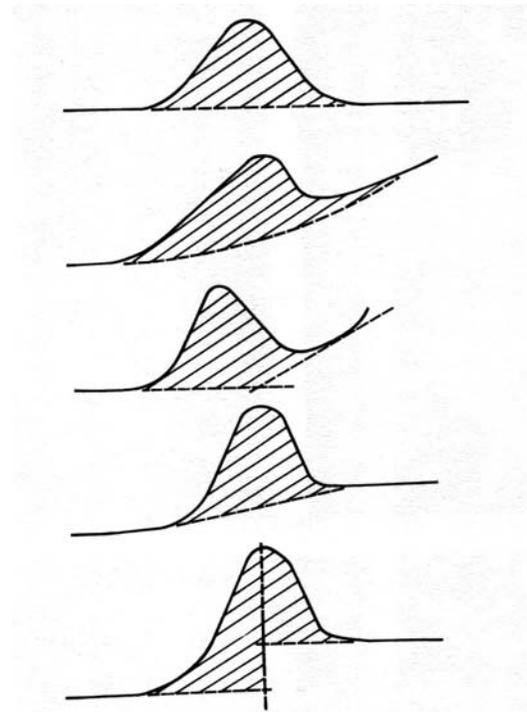
- ✓ A temperaturas  $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  las muestras se suelen contener en portamuestras de hoja de aluminio.
- ✓ En ellos se puede encerrar y sellar muestras líquidas y volátiles.
- ✓ A partir de  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  se utiliza portamuestras de oro o de grafito.
- ✓ El material de referencia para las aplicaciones de DSC es simplemente un portamuestras vacío.



*Figura 6.11 Preparación de muestras para DSC.*

### 6.3.4 Aspectos cuantitativos de las curvas ATD y DSC

- ✓ Las señales de interés en las curvas DTA y DSC son aquellas que se desvían de la línea base, y ésta no siempre está bien establecida.



**Figura 6.12** Procedimientos simples de extrapolación de la línea base.

- ✓ Para definir y cuantificar un pico sobre una curva DTA ó DSC se ha de hacer respecto a una línea base calibrada.

**Tabla 6.3** Materiales estándar recomendados para calibración.

| (a) Temperature calibration     |                             |                                 |                             |  |
|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--|
| Material                        | Transition temperature (°C) | Material                        | Transition temperature (°C) |  |
| KNO <sub>3</sub>                | 127.7                       | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 583                         |  |
| KClO <sub>4</sub>               | 299.5                       | K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | 665                         |  |
| Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 412                         | BaCO <sub>3</sub>               | 810                         |  |
| SiO <sub>2</sub> (quartz)       | 573                         | SrCO <sub>3</sub>               | 925                         |  |

| (b) Enthalpy (and temperature) calibration |          |         |  |  |
|--|----------|---------|--|--|
| Material                                   | M.pt(°C) | M.pt(K) | $\Delta H_{\text{melting}}$ (cal g <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_{\text{melting}}$ (J g <sup>-1</sup> ) |
| Indium                                     | 156.4    | 429.6   | 6.80   | 28.5   |
| Tin  | 231.9    | 505.1   | 14.40 ± 0.01                                       | 60.25 ± 0.04                                     |
| Lead                                       | 327.4    | 600.6   | 5.45 ± 0.01  | 22.80 ± 0.04                                     |
| Zinc                                       | 419.5    | 692.7   | 25.9 ± 0.1   | 108.4 ± 0.4                                      |
| Aluminium                                  | 660.4    | 933.6   | 94.9 ± 0.3   | 397 ± 1  |

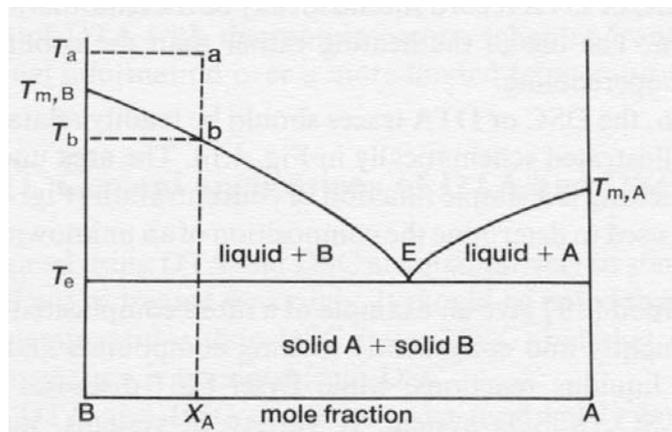
- ✓ Solapamiento de picos en una curva → Mejor definición → Variar la masa de la muestra y velocidad de calentamiento para intentar registrar los mencionados picos de forma separada.
- ✓ Es interesante comprobar si un pico es reversible → Transiciones sólido-sólido o las fusiones.
- ✓ El área del pico endotérmico o exotérmico se determina mediante: i) medida de cuadrantes, ii) planimetría, iii) digitalización e integración numérica y iv) integración mecánica o electrónica.
- ✓ El área medida,  $A$ , se asume ser proporcional al cambio de entalpia,  $\Delta H$ , para el proceso térmico representado:

$$\Delta H = A \cdot K / m$$

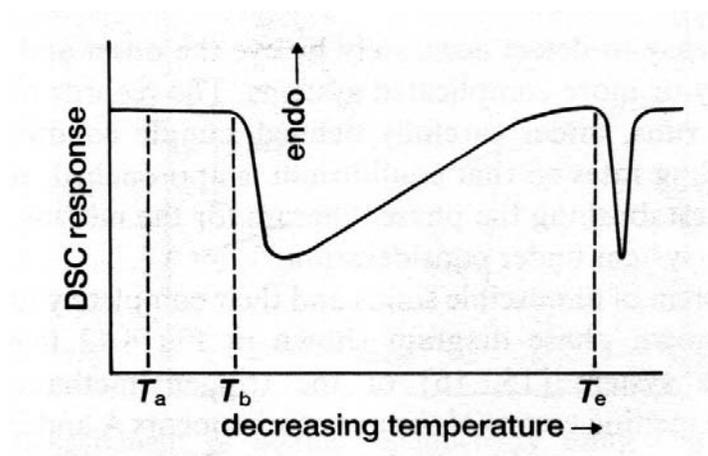
( $m$  = masa de la muestra,  $K$  = factor de calibración)

### 6.3.5 Determinación de diagramas de fase

- ✓ No es fácil visualizar la aparición y finalización de la fusión de un sistema binario o más complejo.
- ✓ Realizar registros DTA y DSC de una muestra definida en cuidadas condiciones.
- ✓ Para un sistema binario de sólidos inmiscibles A y B, las curvas de fusión de los componentes puros se pueden definir mediante el uso del DTA y DSC.

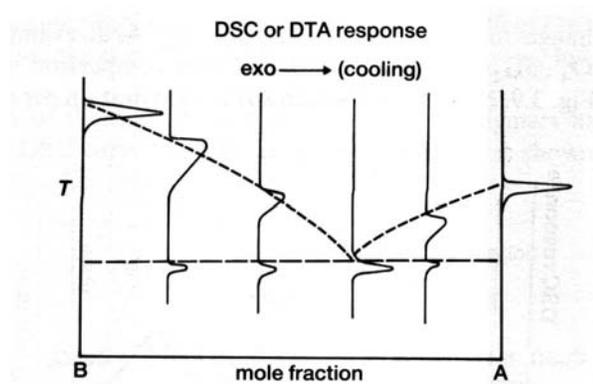


**Figura 6.13** Diagrama de fase para un sistema binario de sólidos inmiscibles y sus líquidos completamente miscibles.



**Figura 6.14** Registro DSC o DTA de enfriamiento lento de una mezcla fundida de composición  $x_A$  inicialmente a temperatura  $T_a$ .

- ✓ Registros DTA-DSC de diversas mezclas permiten construir el diagrama de fases.
- ✓ El área bajo el pico de fusión eutéctica depende de la concentración de cada mezcla y se puede utilizar para determinar la concentración de una mezcla desconocida, e.g. una aleación.



**Figura 6.15** Comparación esquemática de registros DSC o DTA con el diagrama de fase .

### 6.3.7 Aplicaciones

- ✓ Se puede obtener información relacionada con las temperaturas y cambios de entalpia a los que ocurren los fenómenos térmicos.

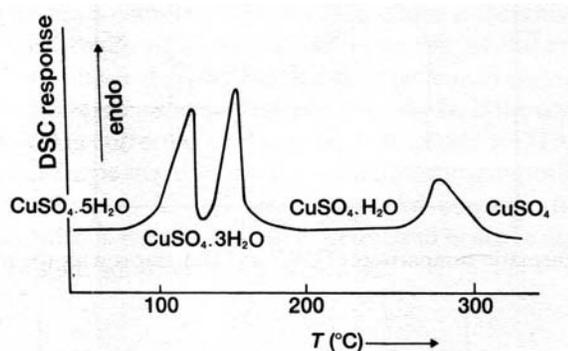


Figura 6.16 Curva DSC del compuesto  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

- ✓ La forma del pico endotérmico de fusión se puede utilizar para estimar la pureza de la muestra.
- ✓ Se puede detectar las transiciones sólido-sólido y la medida de  $\Delta H$  de las mismas.

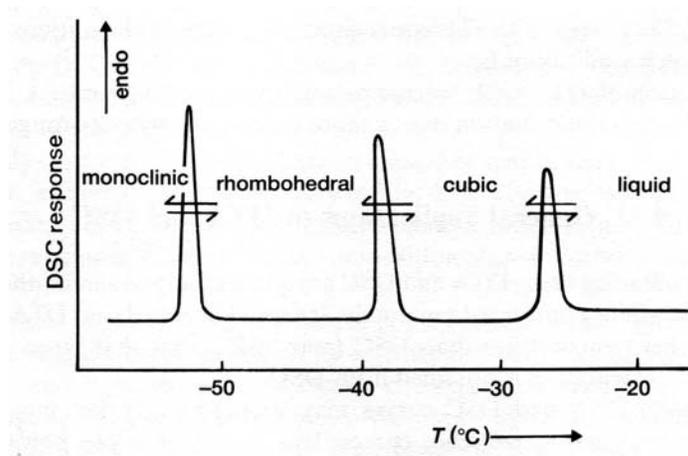
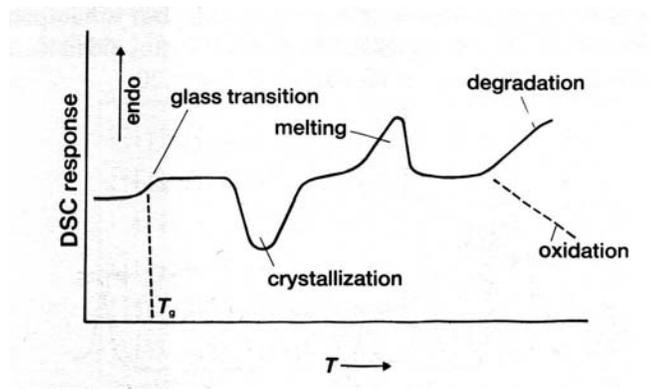
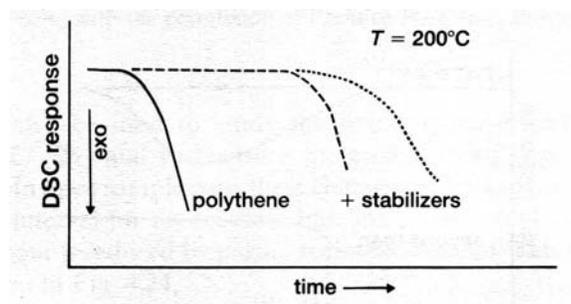


Figura 6.17 Curva DSC del compuesto  $\text{CCl}_4$ .

- ✓ Aplicación al estudio de polímeros.

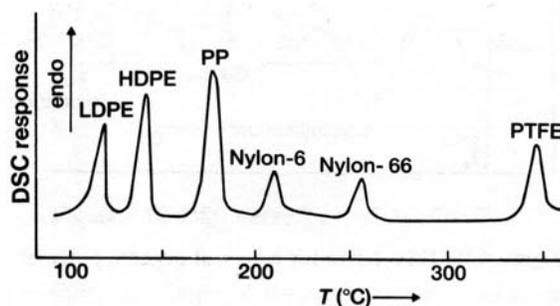


*Figura 6.18* Curva DSC de un polímero orgánico típico.



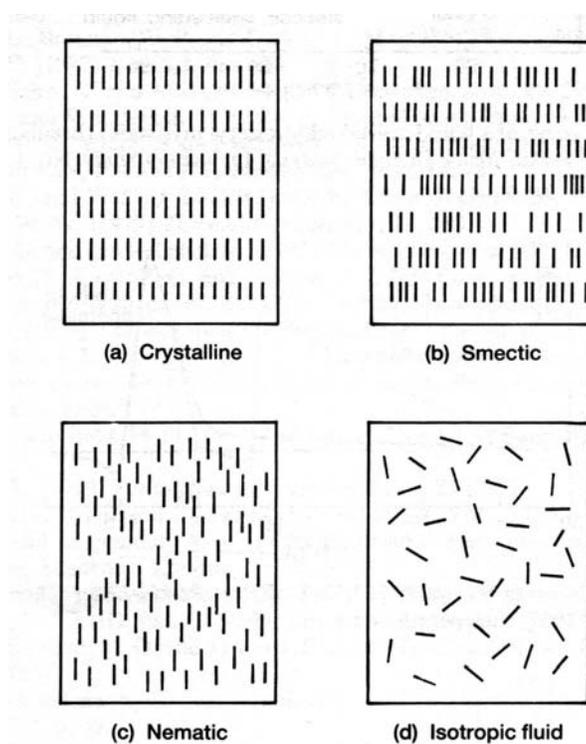
*Figura 6.19* Efecto de los estabilizadores en la oxidación de polietileno, empleando DSC en modo isotérmico.

- ✓ Análisis de la composición de plástico reutilizado.

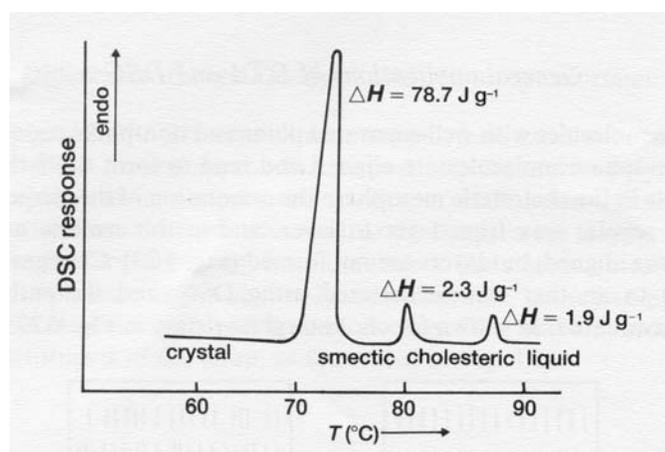


*Figura 6.20* DSC de un plástico reutilizado.

- ✓ Observación de la evolución del comportamiento de los cristales líquidos.



**Figura 6.21** Fases de un cristal líquido.



**Figura 6.22** Curva DSC de un cristal líquido (miristato de cloroestirilo)