

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Escuela técnica superior de Ingeniería Industrial**



**Influencia de variables experimentales  
seleccionadas en la descomposición térmica de  
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**Jesús Martínez Roca**



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Escuela técnica superior de Ingeniería Industrial**



**Influencia de variables experimentales  
seleccionadas en la descomposición térmica de  
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

**Titulación:** INGENIERÍA TÉCNICA  
INDUSTRIAL.

**Especialidad:** QUÍMICA INDUSTRIAL

**Alumno:** JESÚS MARTÍNEZ ROCA

**Director:** JOSÉ PÉREZ PÉREZ

**Cartagena, Julio de 2007**

**Influencia de variables experimentales  
seleccionadas en la descomposición térmica de  
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

Memoria presentada en la Escuela  
Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial de la Universidad  
Politécnica de Cartagena para  
optar al grado de Ingeniero  
Técnico Industrial en la  
especialidad de Química Industrial.

**JESÚS MARTÍNEZ ROCA**

**D. José Pérez Pérez**, profesor de la Universidad Politécnica de Cartagena en el área de Química Inorgánica, como **director del Proyecto Fin de Carrera** titulado: " **Influencia de variables experimentales seleccionadas en la descomposición térmica de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**  "

**HACE CONSTAR:**

Que el mencionado proyecto ha sido realizado por el alumno **D. Jesús Martínez Roca** en el departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica.

Cartagena, Julio de 2007

Fdo.: José Pérez Pérez

## ***AGRADECIMIENTOS***

Este proyecto ha sido fruto de largas y duras horas de trabajo y la culminación a difíciles años de estudio los cuales han podido ser más llevaderos gracias a las personas que a continuación quiero dar las gracias por la ayuda y apoyo incondicional que me han dado.

A José Pérez Pérez, mi director de proyecto, que me ha guiado en la realización del mismo ayudándome en todo momento a resolver cualquier duda que me haya podido surgir, por dedicarme tanto tiempo y por ser un excelente profesor.

A todos los profesores del Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica; D. Eduardo Pérez, José Luis Serrano, Luis García, José Pérez y Ana Pineda que me han atendido en cualquier momento, me han ayudado y han sido tan atentos conmigo y en especial a Ana por haber hecho posible que pudiera realizar el proyecto con este departamento. Muchas gracias.

A todo el personal del S.A.I.T. y en especial a Alberto Alcolea y Ana V. Caparros por enseñarme a utilizar la termobalanza, por sus consejos y por ayudarme a encontrar cualquier información que pudiera necesitar.

A todos mis compañeros de universidad y amigos que han estado conmigo hasta el final dándome su apoyo y me han animado en los malos ratos.

A mi madre y mis abuelos que me han ayudado ofreciéndome lo mejor realizando un esfuerzo grandísimo y han creído en mí apoyándome y animándome a seguir luchando en los momentos más difíciles.

En especial este proyecto se lo quiero dedicar a mi hermano Juan Francisco Martínez Roca que siempre se ha portado como un padre para mí. Gracias a él hoy soy la persona que soy, me ha dado los mejores consejos y me animó a escoger esta carrera. Gracias por todos los momentos que compartiste conmigo.

*EN MEMORIA DE*

*JUAN FRANCISCO MARTÍNEZ ROCA*

# ÍNDICE

Página

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

<i>I.1. ANÁLISIS TÉRMICO</i> .....	1
<i>I.2. TERMOBALANZA</i> .....	3
<i>I.2.1 El horno</i> .....	7
<i>I.2.2 Programación</i> .....	8
<i>I.2.3 Muestras</i> .....	9
<i>I.2.4 Calibración de temperatura</i> .....	10
<i>I.3. VARIABLES EXPERIMENTALES</i> .....	11
<i>I.4. OBJETIVOS DEL PROYECTO</i> .....	12

## CAPÍTULO II

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<i>II.1. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL <math>\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}</math> y <math>\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}</math></i> .....	17
<i>II.2. EFECTO DEL CRISOL EN LA CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA</i> .....	22
<i>II.3. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO EN LA CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA</i> .....	30
<i>II.4. EFECTO DE LA MASA EN LA CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA</i> .....	35

## CAPÍTULO III

### EXPERIMENTAL

<i>III.1. MOLIENDA</i> .....	43
<i>III.1.1. Características del equipo</i> .....	43
<i>III.1.2. Elementos del equipo y su función</i> .....	44
<i>III.1.3 Utilización del molino con mortero RM 100</i> .....	44
<i>III.1.4. Limpieza del molino RM 100</i> .....	46
<i>III.2. TAMIZADO</i> .....	46
<i>III.2.1. Características del equipo</i> .....	47



III.2.2. Elementos del equipo y su función .....	48
III.2.3. Utilización de la tamizadora .....	49
III.2.4. Limpieza de los tamices .....	49
III.3. SELECCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA .....	49
III.3.1. Preparación del $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	49
III.3.2. Preparación del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	50
III.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO .....	50
III.4.1. Equipo SHIMADZU TGA-50 .....	50
III.4.2. Pesado de la muestra en el equipo SHIMADZU TGA-50 .....	52
III.4.3. Introducción de variables mediante el programa TA-60WS ...	53
III.4.4. Tratamiento de las curvas TG mediante el programa TA-60WS .....	55

## **CAPÍTULO IV**

<b>CONCLUSIONES</b> .....	56
---------------------------	----

<b>APÉNDICE</b> .....	58
-----------------------	----

# *CAPÍTULO I*

## *INTRODUCCIÓN*

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

#### ***I.1. ANÁLISIS TÉRMICO***

Análisis Térmico engloba al conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, cambio de fase, expansión, etc... Estas transformaciones se pueden medir, estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

Así, bajo la denominación de Análisis Térmico se agrupa una serie de técnicas en las cuales se sigue una propiedad de la muestra, en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperatura controlado. El programa de temperatura puede ser calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas.<sup>1</sup>

Entre las técnicas de Análisis Térmico destacan: la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (DTA), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis Termomecánico (TMA), el Análisis Dinamomecánico (DMA), las técnicas acopladas de análisis de gases involucrados en los procesos en estudio (Técnicas EGA), como son la Termogravimetría acoplada a la Espectrometría de Masas (TG-EM) o a la Espectroscopía Infrarroja (TG-IR).

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. Esta técnica tiene una gran variedad de aplicaciones que entre otras cabe destacar las siguientes:<sup>2</sup>

- Estudios composicionales.
- Estudios de descomposición y estabilidad térmica.
- Determinación de purezas.
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo.
- Estudios de gasificación de muestras carbonosas.
- Estudios cinéticos.

En la descomposición térmica de un material se forman sustancias volátiles que se desprenden de la muestra originando una pérdida de masa en la muestra. Para cada una de estas etapas de desprendimiento o descomposición la curva TG muestra una pérdida de peso con el aumento de temperatura, separadas por intervalos de masa constante. Estas pérdidas de masa mencionadas no tienen lugar a temperatura constante ya que ésta varía de forma continua, además la máxima velocidad de descomposición de cada etapa vendrá dada por la temperatura del pico de la curva DTG.<sup>3</sup>

Los factores que van a influir en los resultados obtenidos y la forma de las curvas TG van a ser la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula, la cantidad de muestra, la atmósfera utilizada, empaquetamiento y el caudal gaseoso. Controlando estas variables podemos obtener con certeza todos los procesos químicos que ocurren en la muestra.<sup>9</sup>

En la termogravimetría diferencial (DTG) se determina la velocidad de cambio de masa en función del tiempo o de la temperatura. Es la primera derivada de la curva TG y se pueden representar simultáneamente ya que la termogravimetría diferencial facilita enormemente la resolución de las curvas complejas de TG. Como ya hemos dicho antes la curva DTG presenta una serie de picos correspondientes a las diversas etapas de descomposición siendo el máximo pico equivalente al punto de inflexión de la curva TG.<sup>1,2</sup>

## **I.2. LA TERMOBALANZA**

El proceso de descomposición térmica de una muestra es realizado en una termobalanza o analizador termogravimétrico. La termobalanza es una combinación de una microbalanza con un horno, un programador de temperatura y una computadora para el control, que permite que la muestra sea calentada o enfriada midiendo su cambio de peso simultáneamente frente a la temperatura o el tiempo.

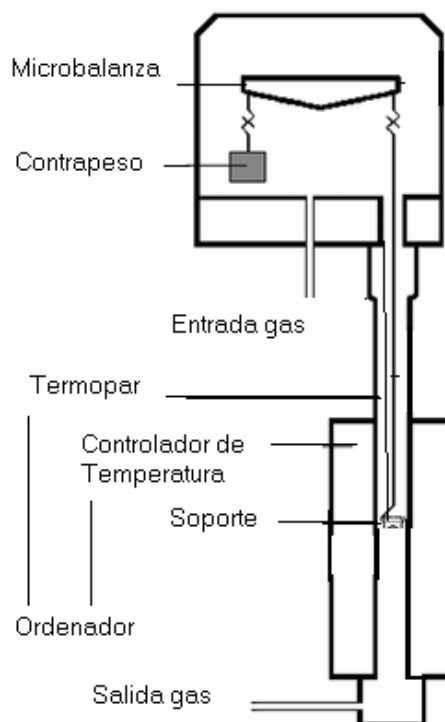
Las partes principales de una termobalanza son: (*Figura I.1*)

- La microbalanza electrónica
- El horno y sus sensores de temperatura
- El programador de temperatura
- El controlador de caudal
- El dispositivo para almacenar datos.

La balanza debe ser un sistema equilibrado de modo que la atmósfera que rodea a la muestra esté controlada. Se debe tener especial cuidado con el mecanismo de la balanza ya que se debe mantener a temperatura ambiente y en atmósfera inerte para que no sea afectado.<sup>4,5</sup>

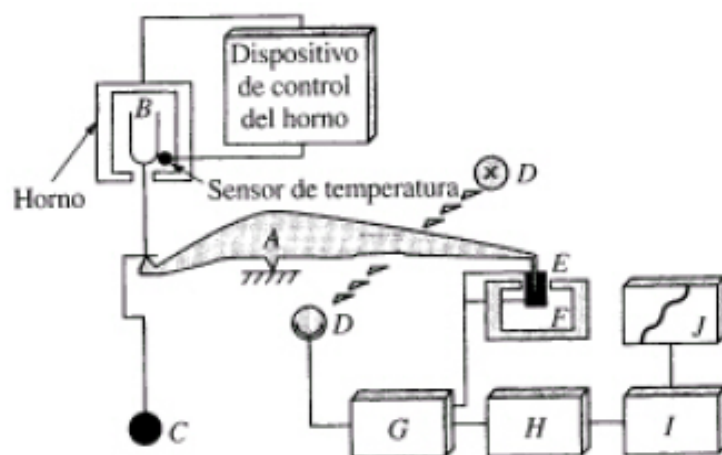
Por lo tanto la termobalanza debe ser capaz de:

- Calentar la muestra a una velocidad determinada (normalmente entre 1 y 200°C/min).
- Controlar la atmósfera a la que se somete la muestra.
- Adquirir los datos de temperatura, tiempo y peso mediante un ordenador.



**Figura I.1. Partes de una termobalanza**

La *figura I.2.* muestra el esquema de un diseño de una termobalanza. Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que cierra el paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiodica se amplifica y alimenta la bobina E, que está situada entre los polos de un imán permanente F. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos. En la mayoría de los casos los datos de la masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización.<sup>11</sup>



**Figura I.2.** Esquema de diseño de una termobalanza. A. Brazo. B. Copa y soporte de la muestra. C. Contrapeso. D. Lámpara y fotodiodos. E. Bobina. F. Imán. G. Control del amplificador. H. Calculador de la tara. I. Amplificador. J. Registro.

Las balanzas suelen tener una resolución de  $1\mu\text{g}$  o menor y el tamaño de la muestra puede variar desde unos pocos miligramos hasta 30g. Debido a su alta sensibilidad es fundamental que no existan vibraciones<sup>3</sup>. Cuando la balanza opera a baja presión puede ocurrir un desprendimiento de flujo molecular de la muestra causando un cambio de masa. Con una temperatura de 100 K y una presión 0,1 torr el efecto puede ser de unos  $100\mu\text{g}$ .

Existen varios tipos de balanza utilizados para el análisis termogravimétrico. En la *figura I.3.* podemos ver algunos de los diseños más comunes: *cantilever* (eje que se mueve verticalmente), *beam* (con un punto de apoyo), *spring* (movimiento vertical de la muestra sujeta a la zona superior), torsión (en la que gira el eje en sentido rotatorio), y *null-point* (en la que el cambio de peso de la muestra se compensa de forma que la muestra no se mueve).<sup>6</sup>

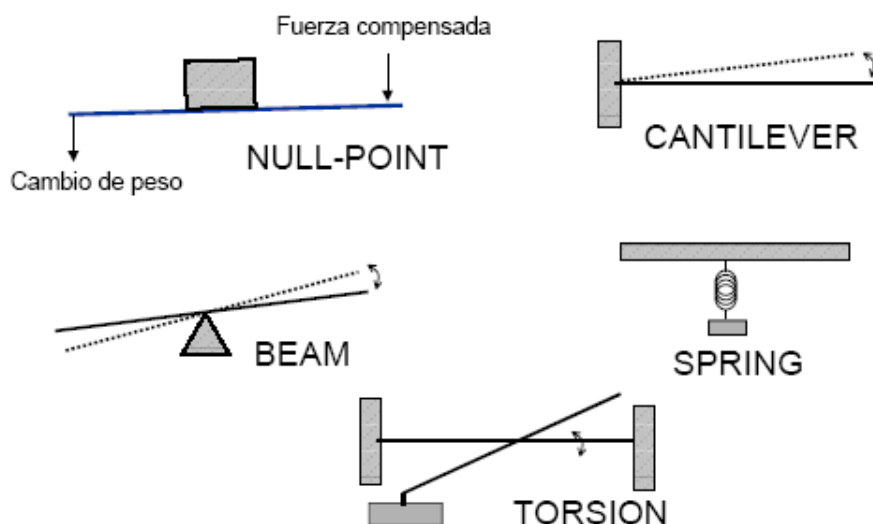


Figura I.3. Tipos de balanzas más utilizadas.

Son muy importantes los efectos que puede causar la posición de la balanza en el horno sobre las condiciones de operación. La presencia de gases oxidantes o corrosivos cerca del mecanismo de la balanza es muy indeseable y se hace necesario la purga de este sitio con un gas inerte como el nitrógeno a una temperatura adecuada. Cuando en termogravimetría se utilizan atmósferas corrosivas se puede usar una balanza suspendida magnéticamente. La muestra que está en el horno está conectada al imán permanente por un alambre en suspensión y cada cambio de masa se transmite sin contacto. Esto permite el uso de atmósferas reactivas o el uso de muestras que producen corrosión o productos tóxicos de manera que éstos no entran en contacto con el mecanismo de la balanza.

Por otra parte el movimiento del gas alrededor de la muestra puede causar ruido y afectar a la masa medida por convección. Este efecto se puede reducir mediante la introducción de baffles dentro del entorno de la muestra. Normalmente estos experimentos se llevan a cabo en una atmósfera fluida y con un diseño conveniente para reducir los efectos convectivos.<sup>3, 6, 9</sup>



### **1.2.1. EL HORNO**

Los hornos empleados son generalmente no inductivos con calentamiento mediante resistencia eléctrica, por infrarrojos o microondas. Las temperaturas máximas de los hornos dependen del material con que estén fabricados, así un horno de platino puede calentar hasta 1400 °C, uno de rodio hasta 1800 °C y uno de wolframio hasta 2800 °C (estudio de explosivos). La temperatura a la que se someten las muestras han de ser 100 o 200 °C menores que la temperatura máxima del horno, a efectos de no estropearlo. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min.

Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno o argón para purgar el horno y evitar la oxidación de la muestra. En algunos análisis es necesario cambiar los gases de purga a lo largo del análisis. El calentamiento se produce por medio de resistencias eléctricas, el control de la temperatura por uno o varios termopares y el peso se mide con una balanza.<sup>3</sup>

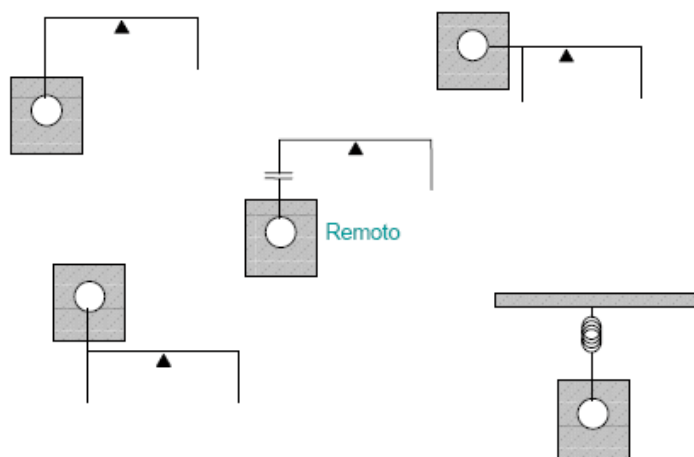
Las características más importantes que debe cumplir el horno son:

1. El horno debe tener una zona de temperaturas uniforme que debe ser mayor que la muestra y que el soporte sobre el que se coloca.
2. Las radiaciones del horno no deben de afectar a la cámara de la balanza.
3. El horno debe ser capaz de dar una respuesta rápida y calentar o enfriar en un amplio rango de velocidades.
4. Las paredes del horno deben ser inertes tanto al gas utilizado como a los productos desprendidos por la muestra a cualquier temperatura usada. Por esto se utiliza un recubrimiento de alúmina o mullita, o sílice para temperaturas bajas.

En este punto se abre la discusión acerca de la conveniencia de un horno grande o pequeño respecto a la muestra. Si el horno es grande, la zona no isoterma será probablemente muy grande, por lo que es muy difícil afirmar que la muestra está a una u otra temperatura, e incluso controlar esta temperatura. Por otra parte, si el horno es

muy pequeño, pequeñas variaciones en la posición de la muestra (debido a cambios en el peso) producen grandes variaciones en la temperatura. De aquí se deduce que un tamaño intermedio será el más conveniente, si bien un horno pequeño es recomendable cuando se tiene un control preciso de la posición del portamuestras dentro del horno.<sup>5, 8</sup>

Existen diversas posiciones del horno respecto a la balanza según su diseño, destacando que su geometría puede afectar a los resultados obtenidos. Estas se muestran en las *figura I.4.* donde el triángulo es la balanza y el círculo la muestra:



**Figura I.4. Posiciones del horno respecto a la balanza.**

### ***1.2.2. PROGRAMACIÓN***

La temperatura del horno es medida por un termopar, generalmente platino-platino con un 13% rodio, el cual es el más conveniente hasta 1600°C, es químicamente inerte pero tiene una salida bastante baja de 8-12  $\mu\text{V/K}$ . También se puede usar una aleación de cromo y aluminio que es conveniente hasta 1100° C, tiene una respuesta más grande, sobre 40 $\mu\text{V/K}$  pero se oxida más fácilmente.

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar directamente en la muestra. Sin embargo, este procedimiento rara vez se sigue debido a las posibles descomposiciones catalíticas de las muestras, a las potenciales contaminaciones de las mismas y a los errores de pesada que provienen de las

terminales del termopar. Debido a estos problemas, las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del recipiente de la muestra. Las temperaturas registradas tienen entonces, en general, un retraso o adelanto con respecto a la temperatura real de la muestra.<sup>4</sup>

La señal del termopar del horno es transmitida al programa y la temperatura es comparada con la que el programa requiere. Si la temperatura es demasiado baja el sistema debe responder aumentando la potencia del horno y si es demasiado alta reduce la potencia. El tiempo de respuesta del controlador y del horno influye en el retraso térmico del instrumento y por lo tanto el rango de calentamiento. Una baja respuesta del programa controlador en un horno grande permite calentar cerca de 10°C/min, mientras que en un horno pequeño y un controlador rápido permite hacerlo por encima de 100°C/min.<sup>6</sup>

### ***1.2.3. MUESTRAS***

La termogravimetría se utiliza frecuentemente para sólidos. La muestra se debe obtener de manera que se disponga de un buen análisis. Esto es fácil con los compuestos puros, homogéneos, pero muy difícil con las muestras grandes las cuales difieren de una región a otra. Los procedimientos tales como “conicidad y cuarteo” de una muestra molida finamente pueden dar una reproducibilidad mejor, pero normalmente las grandes diferencias que observamos entre las muestras son a menudo significativas.

También es necesario tener en cuenta que las muestras cristalinas pueden comportarse de manera diferente cuando están molidas finamente, especialmente cuando están implicadas reacciones superficiales. Las muestras deben ser pequeñas, pulverizadas y separarse uniformemente en el crisol.

Para las muestras de gran tamaño se deberá tener en cuenta el Principio de Arquímedes el cual dice que un cuerpo sumergido en un fluido experimenta una fuerza hacia arriba igual al peso del fluido desalojado. Si el volumen de la muestra más el del

crisol es V y la presión es P en Pa, entonces la masa desplazada de un gas ideal de masa molar M a una temperatura T será:

$$m = MPV/RT$$

Como la muestra es calentada la densidad del gas disminuye, mientras que en los sólidos difícilmente cambia. Debido a esto la masa de la muestra medida cambia. Como ejemplo podemos considerar una muestra en un crisol de 1 cm<sup>3</sup>, a presión atmosférica, aproximadamente 105 Pa, utilizando como caudal gaseoso nitrógeno (M= 0,028 Kg/mol). Si R = 8,314 J/Kmol la masa cambiará del orden de 0,8 mg entre 300K y 1000K.<sup>3</sup>

Existen varios métodos para compensar este efecto. El primero sería hacer un blanco, es decir, un ensayo en el que se utilice solo el crisol vacío con las mismas condiciones experimentales que utilizaremos en el ensayo con la muestra, de manera que cuando se realice el ensayo de la muestra se pueda corregir la curva TG obtenida con la curva TG del blanco. En el segundo método se pueden emplear muestras muy pequeñas y crisoles que reducirán el efecto. En el tercer método podemos utilizar un sistema de hornos iguales donde las muestras de mismo volumen son calentadas al mismo tiempo con las mismas condiciones experimentales, de manera que se eliminan los efectos.

#### ***1.2.4. CALIBRACIÓN DE TEMPERATURA***

El calibrado de la temperatura se puede realizar de dos modos. El primero de ellos es válido para cualquier equipo y consiste en realizar experimentos con sustancias cuya curva de descomposición es conocida, como el oxalato cálcico y compararla con la curva obtenida. Este proceso se debe realizar con varias sustancias en distintas condiciones, con el objetivo de evitar errores. El segundo de los modos de calibrado es algo más complejo y no es válido para cualquier equipo, puesto que es necesario un campo magnético cercano a la muestra (generalmente proporcionado por un imán). En este caso se aprovecha la pérdida de propiedades magnéticas que presentan algunos metales al ser calentados. Esta pérdida de propiedades tiene lugar a una temperatura

muy concreta, llamada punto de Curie. En la termobalanza se ponen los metales en el portamuestras y se lee el cero. Después se sitúa el imán cerca de la muestra de forma que se lea un incremento de peso. Se calienta el sistema y se registra la "pérdida de peso" (realmente es una pérdida de propiedades magnéticas). Se compara los puntos donde se produce la transición con los puntos de Curie de los diferentes metales empleados.<sup>3, 8, 9</sup>

Un examen fue realizado por ICTAC (Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría) del método más apropiado de calibración de la temperatura de las termobalanzas y concluyó que un cambio físico reproductivo daría los mejores resultados. Los materiales seleccionados son los metales y las aleaciones que son ferromagnéticas a baja temperatura, pero que pierden su ferromagnetismo en un punto bien definido, el de Curie.

Las distintas posiciones del termopar se muestran en la *figura I.5*. El termopar puede estar *cerca* de la muestra, normalmente por la parte inferior (encima de la muestra puede dar problemas de reacción de los volátiles con el termopar); también puede estar el termopar metido dentro del platillo de la termobalanza con una *hendidura* (el problema entonces es que generalmente la temperatura de la muestra no es uniforme y estaremos midiendo mal); otras posibilidades son termopar *alrededor* de la muestra (con varios puntos de medida), y los típicos de ATD (con dos puntos de medida, para la muestra y la referencia).<sup>6</sup>

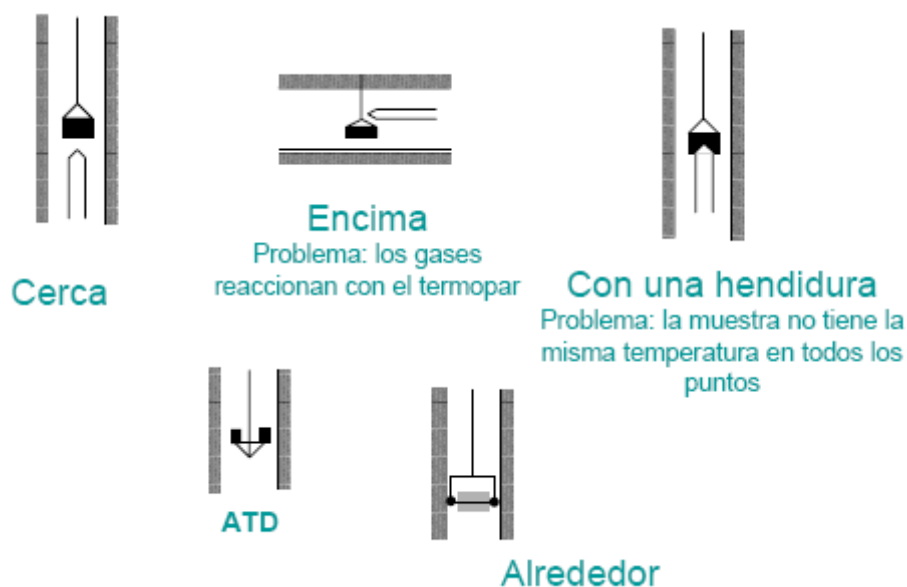


Figura I.5. Posiciones del termopar con respecto a la muestra.

A menos que el experimento se realice isotérmicamente en una muestra muy pequeña, siempre se produce un retraso que variará con la temperatura, con las reacciones que se producen, la atmósfera del horno, el calentamiento y la geometría del sistema. Es muy importante calibrar la termobalanza en las condiciones en las que se van a realizar los experimentos reales.

### I.3. VARIABLES EXPERIMENTALES

Los principales factores que influyen en la forma y posición de la curva de pérdida de peso son la velocidad de calefacción y la atmósfera utilizada, si bien otros factores que pueden afectar son la geometría y material del crisol y del horno, la cantidad de muestra y el tamaño de partícula.

#### - *La velocidad de calentamiento:*

El calentamiento (o enfriamiento) realizado en los ensayos del análisis térmico puede ser a temperatura constante (isotermo) o a diferentes velocidades como 5°C/min o hasta 100°C/min. Debido al retraso térmico entre la muestra y la fuente al aumentar la velocidad de calentamiento el retraso será mayor.<sup>4</sup>

Para velocidades de calentamiento bajas el rango de temperaturas al que ocurre la descomposición es mayor y permite separar etapas solapadas.

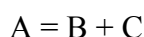
**- La atmósfera:**

En termogravimetría la muestra es rodeada con una corriente de gas inerte o reactiva controlando la evolución de los gases de la muestra. Un caudal demasiado alto puede perturbar el mecanismo de la balanza, mientras que una baja no arrastrará los gases producidos ni los gases de reacción. Por lo tanto, un caudal cerca de 10-30 cm<sup>3</sup>/min es lo más frecuente. El flujo de gas puede contribuir a la transferencia del calor y asiste a la transferencia de productos a cualquier sistema externo para el análisis del gas.<sup>3</sup>

La atmósfera puede ser estática o dinámica. Una atmósfera que fluye tiene las siguientes ventajas:

- Disminuye la condensación de los productos de la reacción en las partes más frías.
- Desplaza los productos corrosivos formados.
- Hay una disminución de las reacciones secundarias.
- Actúa como líquido refrigerador para el mecanismo de la balanza.

Si deseamos investigar una reacción en la que se produzca gas:



podemos realizar el experimento en una atmósfera inerte como nitrógeno, donde el dióxido de carbono será llevado lejos tan pronto como se forme, mientras que en una atmósfera de dióxido de carbono se cambiará con el producido hasta alcanzar el equilibrio, según Principio de Le Chatelier, retrasando la temperatura de descomposición.<sup>3</sup>

Atendiendo a la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln (K_p) = -\Delta H/RT + \text{constante}$$

Para una presión parcial baja de CO<sub>2</sub>, la descomposición ocurrirá en a una temperatura más baja que cuando la presión parcial es alta.

El calentamiento de la muestra se puede realizar en un crisol pequeño tapado y con una pequeña apertura. La descomposición ocurre entonces en una atmósfera autogenerada debido a los propios productos de descomposición de modo que los efectos catalíticos o inhibidores provocados por estos productos pueden entonces ser estudiados.<sup>5</sup>

Si se confina el efecto similar a una alta presión externamente impuesta por los gases del producto, en ocasiones, si se desea un mejor contacto entre la muestra y el gas circundante, debemos separar la muestra finamente o utilizar un envase poroso.

**- La muestra:**

La cantidad de muestra afecta en cuanto que, si es grande, no permite a las partículas interiores calentarse a la temperatura programada, y los gases desprendidos en esta zona no son arrastrados convenientemente, variando las condiciones de la degradación térmica. El tamaño de partícula y su empaquetamiento influyen en una forma similar. El calor producido (o absorbido) en la descomposición también puede afectar, pues puede variar la temperatura de alguna zona de la muestra.

Aunque una muestra sólida pueda tener la misma composición química que otra pueden haber diferencias en su comportamiento al someterlas a calentamiento debido a diferencias estructurales, tales como, porosidad, características superficiales que son independientes del modo de preparación y tratado de la muestra.<sup>5</sup>

**- El crisol:**

El material del crisol con que se realizan los experimentos va a influir en los resultados debido a la diferente conductividad térmica de cada material, así los más utilizados son alúmina, aluminio y platino. La reactividad que puede tener el material del crisol con la muestra al producirse el calentamiento puede influir en los resultados obtenidos, debido a que la muestra puede reaccionar con el material del crisol y oxidarlo



o combinarse con él. Otro factor a tener en cuenta es la geometría del crisol, ya que en un crisol estrecho y profundo no permite que los gases que se forman en la muestra al calentarse se desprendan con facilidad mientras que uno ancho y poco profundo facilita este proceso.

Con respecto a los problemas con la electricidad estática, estos pueden causar la atracción del crisol con la muestra al entorno, esto se puede evitar haciendo un cubrimiento superficial con una película conductora o usando un spray antiestático.<sup>5</sup>

#### ***1.4. OBJETIVOS DEL PROYECTO***

El plan de trabajo a seguir teniendo en cuenta todo lo señalado anteriormente es el siguiente:

- 1.- Revisión bibliográfica de los métodos de análisis térmico, en especial de los equipos utilizados en el análisis termogravimétrico.
- 2.- Obtención del tamaño de partícula deseado para realizar el estudio térmico mediante molienda y tamizado previo de los productos estudiados.
- 3.- Estudio de la descomposición térmica del sulfato de cobre pentahidratado y oxalato de calcio monohidratado y la influencia sobre las curvas TG y DTG de las siguientes variables:
  - A.- Material del crisol.
  - B.- Velocidad de calentamiento.
  - C.- Masa de muestra.
  - D.- Atmósfera utilizada.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- <sup>1</sup> [www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/impresos/pdf/Termogravimetria.pdf](http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/impresos/pdf/Termogravimetria.pdf)- Análisis térmico – Servicios técnicos de investigación. Universidad de Alicante.
- <sup>2</sup> W.W.Wendlant, Thermal Analysis, 3ª ed., John Wiley and Sons, New York (1986).
- <sup>3</sup> Peter J. Haines, Thermal Methods of Analysis, Blackie Academic and Professional.
- <sup>4</sup> E. L. Charsley and S.B. Warrington, Thermal Analysis T.& A., Royal Society of Chemistry.
- <sup>5</sup> Michael E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, 2ª ed, Kluwer Academic Publishers.
- <sup>6</sup> [www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf](http://www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf) - Juan A. Conesa Ferrer, Curso básico de análisis térmico, Editorial Club Universitario.
- <sup>7</sup> Universidad de Chile, Biblioteca digital, capítulo 31.
- <sup>8</sup> D. Dollimore, Thermal Análisis, Royal Society of Chemistry.
- <sup>9</sup> T. Hatakeyyama and Zhenhai Liu, Handbook of Thermal Analysis, John Wiley & Sons.
- <sup>10</sup> [www.uco.es/~iq2sagr1/TranspATG.pdf](http://www.uco.es/~iq2sagr1/TranspATG.pdf) -
- <sup>11</sup> [www.montes.upm.es/Dptos/DptoIngForestal/OperacionesBasicas/Docencia/PDF/Temas/TEMA14.pdf](http://www.montes.upm.es/Dptos/DptoIngForestal/OperacionesBasicas/Docencia/PDF/Temas/TEMA14.pdf)

## *CAPÍTULO II*

### *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

## CAPÍTULO II

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.1. COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Oxalato de calcio monohidratado y sulfato de cobre pentahidratado son materiales muy bien conocidos, con etapas de descomposición perfectamente definidas; constituyen por tanto una adecuada elección para estudiar la influencia de las variables experimentales en el resultado obtenido en un análisis termogravimétrico.

El oxalato de calcio monohidratado,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se descompone térmicamente en tres etapas perfectamente diferenciadas como se observa en la *figura II.1*. Aunque la temperatura de cada etapa puede variar según las condiciones experimentales el porcentaje para cada pérdida es esencialmente constante y puede usarse incluso como test para el correcto funcionamiento de una termobalanza.

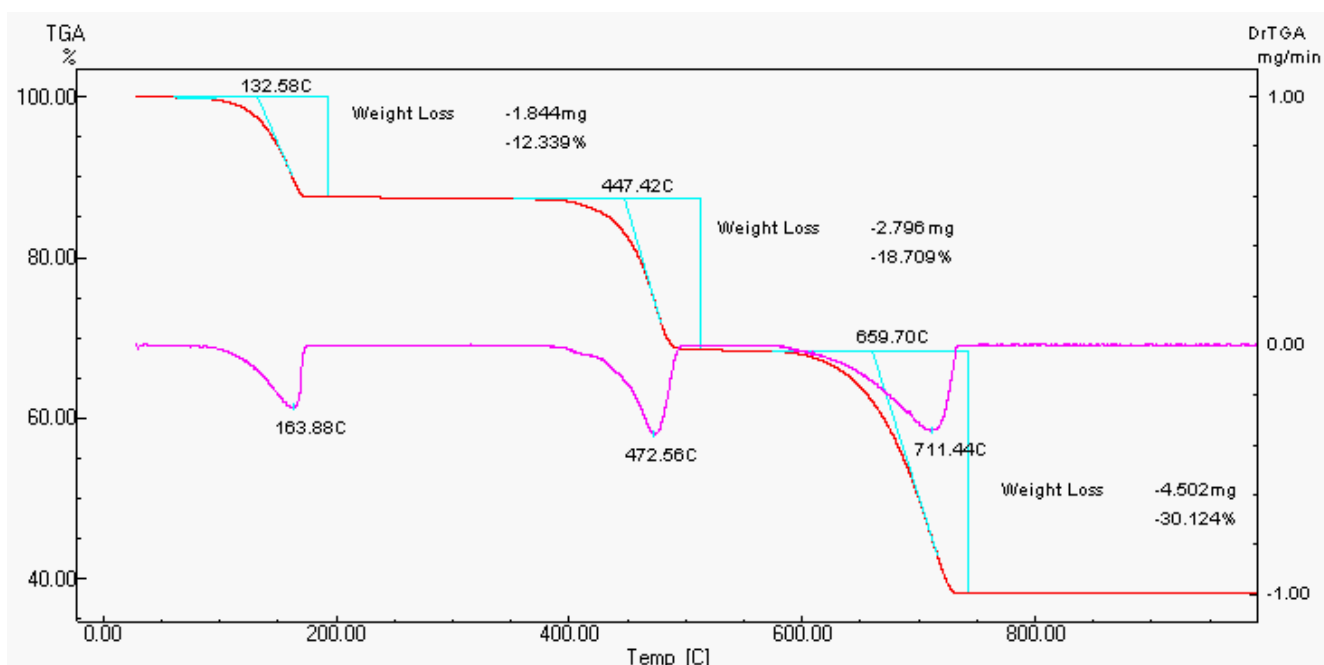


Figura II.1. Curva TG y DTG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 15 mg, crisol platino 140 $\mu\text{l}$ , 5°C/min, atmósfera nitrógeno 50 ml/min.

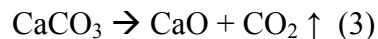
La primera etapa se produce aproximadamente entre 90 y 175°C, supone una pérdida de peso de un 12.3 % y corresponde a la eliminación de una molécula de agua de acuerdo con el siguiente proceso:



Entre 388 y 495°C se produce la segunda etapa, en ella se produce la descomposición del oxalato de calcio anhidro generado en la etapa anterior. Como se observa en la *figura II.1.* supone una pérdida de peso del 19.2 % correspondiente a la eliminación del CO tal como se representa en el siguiente esquema:



Finalmente, aproximadamente a unos 585°C se produce la descomposición del carbonato de calcio que se transforma en CaO y CO<sub>2</sub>, este último se desprende y la pérdida de peso correspondiente ( 30.1 %) se observa en la curva TG:



Respecto a las características térmicas de las tres etapas anteriores mediante medidas de DTA se ha comprobado<sup>1</sup> que la eliminación de agua es un proceso endotérmico tanto en atmósfera dinámica de N<sub>2</sub> como de aire. La segunda etapa (eliminación de CO) es también endotérmica en nitrógeno, sin embargo cuando la atmósfera es oxidante, el CO se oxida nada más formarse y el pico correspondiente se convierte en exotérmico (*figura II.2*). El pico correspondiente a la descomposición del carbonato de calcio es endotérmico tanto en atmósfera de nitrógeno como de aire.

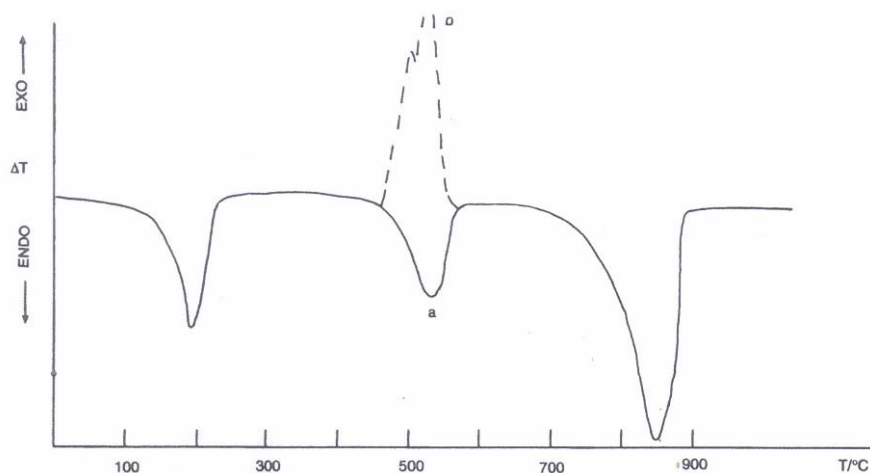


Figura II.2. Curvas DTA del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  : (a) en nitrógeno; (b) en aire. 10 mg, 10 °C/min.

Por otra parte en la descomposición térmica del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se observan dos etapas iniciales solapadas entre 46 y 124°C aproximadamente (*figura II.3*); la temperatura exacta de estos procesos depende de las condiciones experimentales precisas como se pondrá de manifiesto posteriormente. En cada una de esas etapas se eliminan dos moléculas de agua lo que supone una pérdida de un 14,4% para cada etapa:



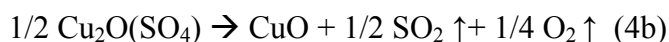
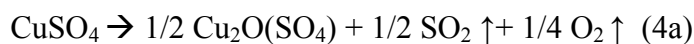
La molécula de agua restante se pierde en una tercera etapa que tiene lugar aproximadamente entre 193 y 247°C suponiendo un 7,2 % del peso inicial:



Como se observa en la *figura II.3* el  $\text{CuSO}_4$  anhidro presenta una considerable estabilidad térmica, su descomposición térmica no se produce hasta aproximadamente 616°C. El proceso de descomposición del  $\text{CuSO}_4$  puede describirse de manera global mediante la siguiente reacción que supone una pérdida de peso del 32,0 % y en la que se obtiene óxido de cobre, CuO.



En atmósfera de aire se observa que esta descomposición consiste en dos etapas solapadas, cada una con una pérdida de peso asociada de 16,0 % correspondientes a los siguientes procesos:



Es necesario tener en cuenta que el  $\text{SO}_2$  reacciona con  $\text{O}_2$  produciéndose  $\text{SO}_3$ , sin embargo esta reacción que es muy favorable termodinámicamente es extremadamente lenta en ausencia de un catalizador. El desprendimiento de  $\text{SO}_2$  ha sido comprobado experimentalmente mediante análisis simultáneo DTA/EGA. <sup>2</sup>

Finalmente en atmósfera de  $\text{N}_2$ , además, se produce la descomposición del óxido de Cu (II) (figura II.4) a unos  $795^\circ\text{C}$  según el siguiente esquema con una pérdida de peso asociada del 3,2 %:

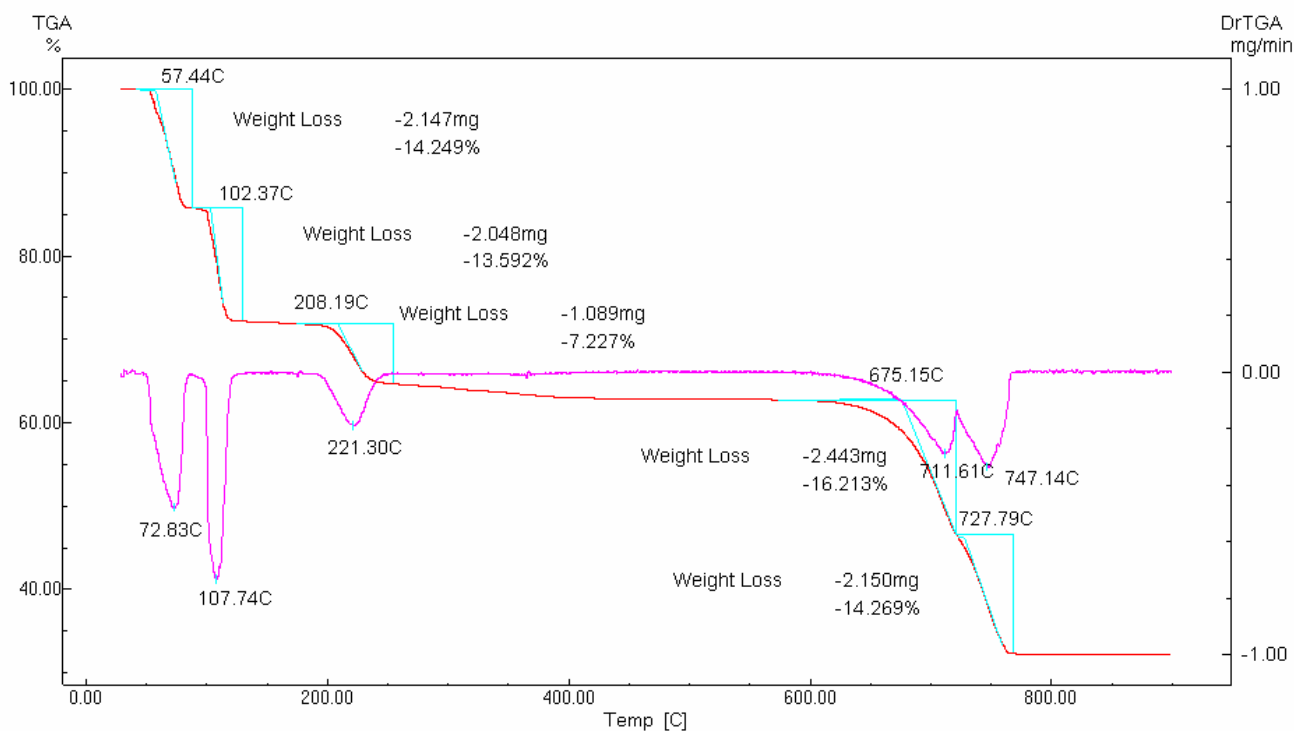
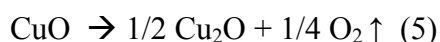


Figura II.3. TG y DTG para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15mg, crisol platino 140 $\mu\text{l}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmósfera aire 50 ml/min.

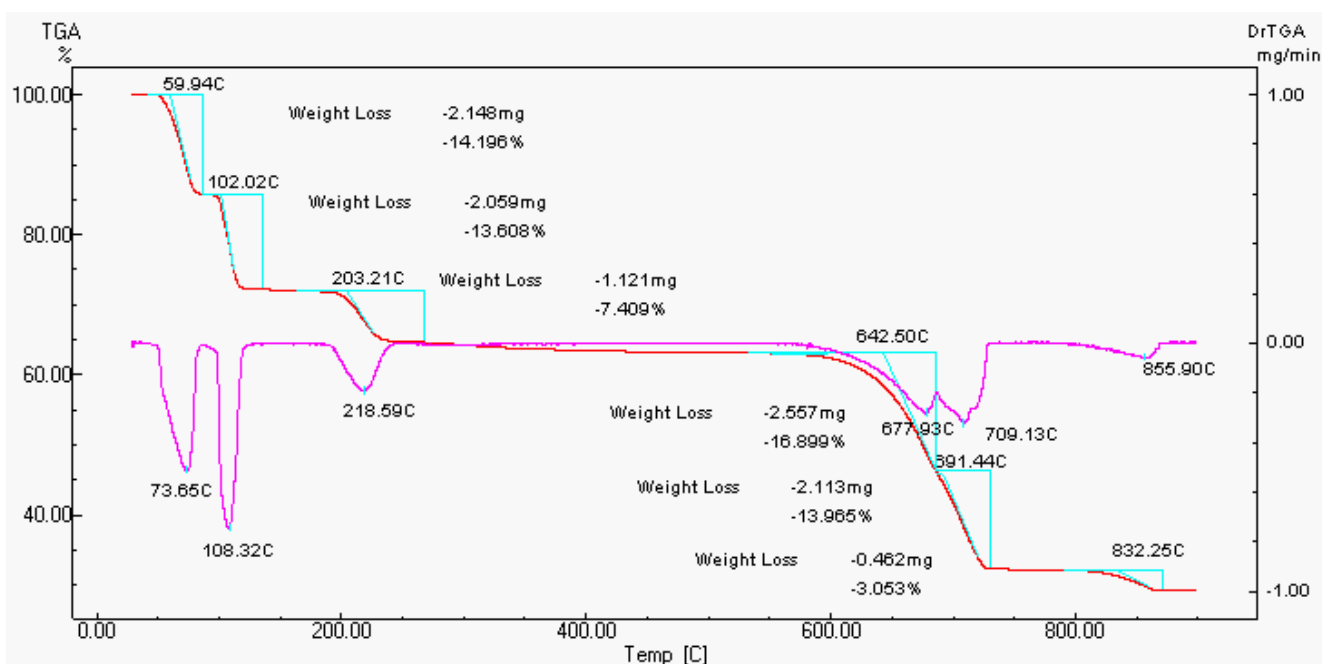


Figura II.4. TG y DTG para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15mg, crisol platino 140 $\mu\text{l}$ , 5°C/min, atmósfera  $\text{N}_2$  50 ml/min.

Por lo que se refiere a las características térmicas de la descomposición del sulfato de cobre pentahidratado las etapas descritas anteriormente tienen un carácter endotérmico<sup>1</sup> tal como se observa en la *figura II.5*. Estudios calorimétricos<sup>1</sup> para las etapas de deshidratación han permitido obtener unos valores para  $\Delta H$  de 100, 104 y 72 kJ/mol para la primera, segunda y tercera etapa de descomposición respectivamente.

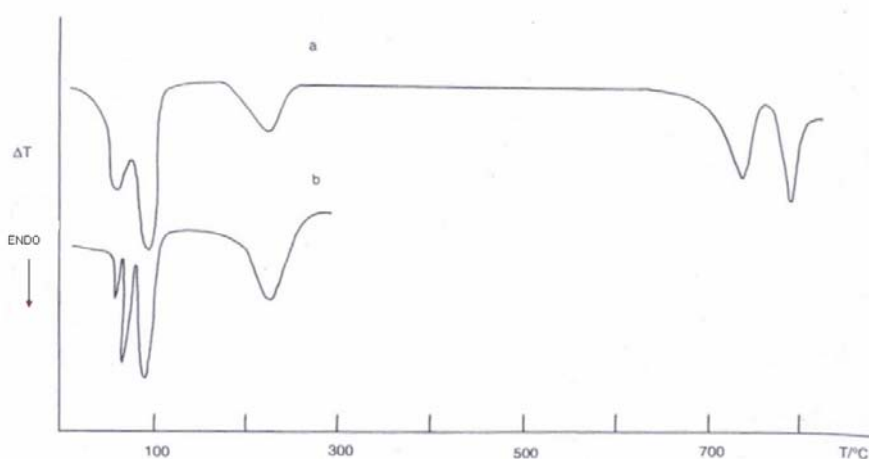


Figura II.5. Curva DTA para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . (a) sin tapadera; (b) con tapadera. Muestra: 6 mg, 10°C/min, atmósfera de aire.



## II.2. EFECTO DEL CRISOL EN LA CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA

Con objeto de estudiar la influencia del crisol en los resultados obtenidos al realizar un análisis de termogravimetría se registraron los datos TG correspondientes a la descomposición del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  utilizando crisoles de aluminio, alúmina, platino y acero. Se obtuvieron datos en atmósferas dinámicas de aire y de  $\text{N}_2$ , además, con el fin de minimizar el efecto de otras variables experimentales se utilizó en todos los casos la misma velocidad de calentamiento, masa de muestra y tamaño de partícula.

Los resultados obtenidos para el oxalato de calcio monohidratado se resumen en las *figuras II.6. y II.7.* así como en las *tablas II.1-II.4.*

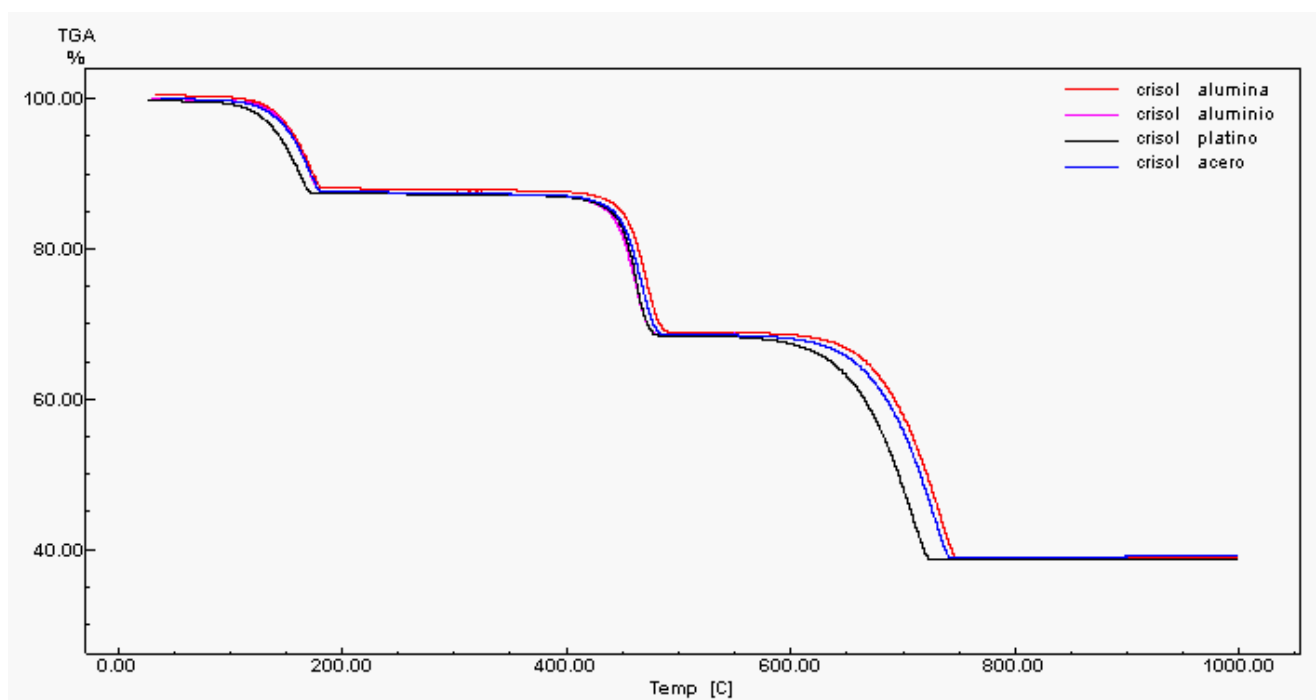


Figura II.6. TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , atmósfera aire 50 ml/min, 15mg,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

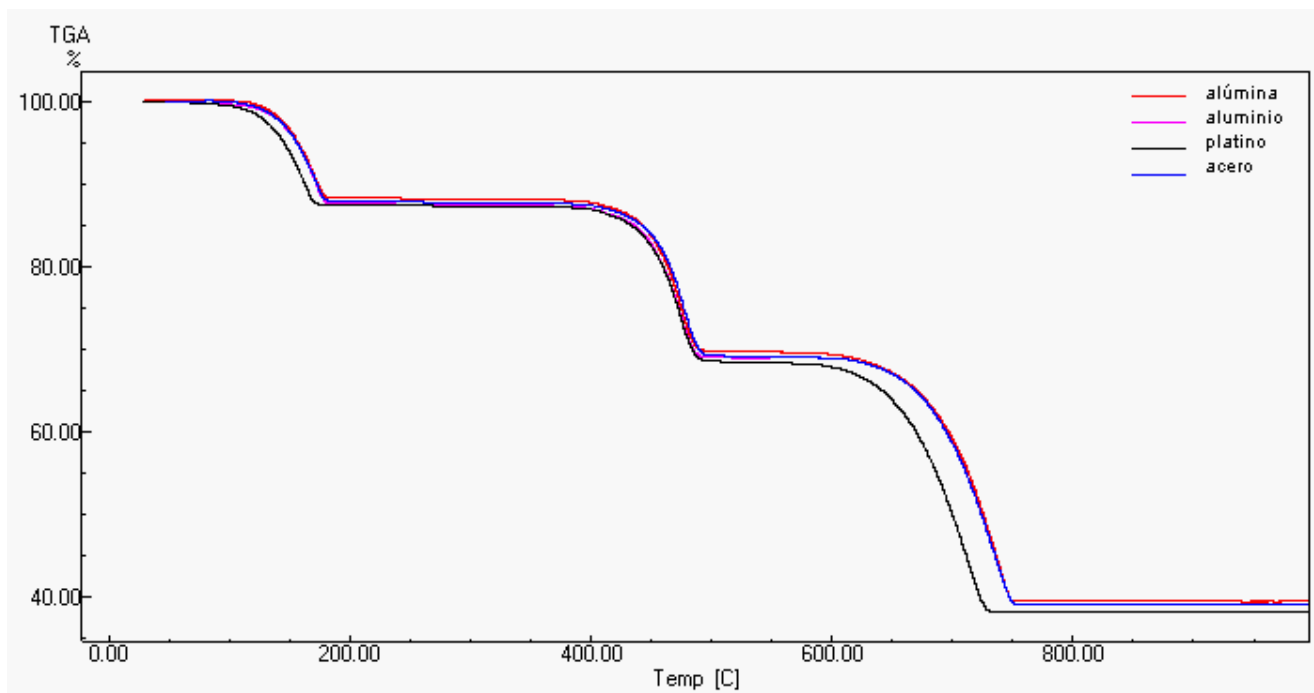


Figura II.7. TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , atmósfera  $\text{N}_2$ , 50 ml/min, 15mg, 5°C/min.

Tabla II.1. Datos TG y DTG para $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con crisol de acero						
Atmósfera dinámica de $\text{N}_2$ (50 ml/min)						
Etapa	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{max}}$ (°C)	$\Delta m$ (%)	Proceso
1	105.32	184.75	142.51	170.44	12.06	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	390.28	497.98	452.65	476.52	18.53	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3	604.98	756.91	682.07	734.37	29.86	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
Atmósfera dinámica de aire (50 ml/min)						
1	104.19	182.38	142.06	171.95	12.24	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	393.77	488.85	450.49	470.56	18.72	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3	593.58	745.51	676.91	725.85	29.61	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

Tabla II.2. Datos TG y DTG para $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con crisol de alúmina						
Atmósfera dinámica de $\text{N}_2$ (50 ml/min)						
Etapa	$T_i$ (°C)	$T_f$ (°C)	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{max}}$ (°C)	$\Delta m$ (%)	Proceso
1	106.53	187.31	142.34	171.26	11.74	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	387.22	497.79	452.19	476.25	18.25	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3	598.32	753.75	685.38	738.85	30.01	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
Atmósfera dinámica de aire (50 ml/min)						
1	100.51	184.48	143.09	169.27	12.25	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	400.00	490.77	453.31	471.05	18.87	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3	589.30	750.94	675.91	734.75	29.98	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

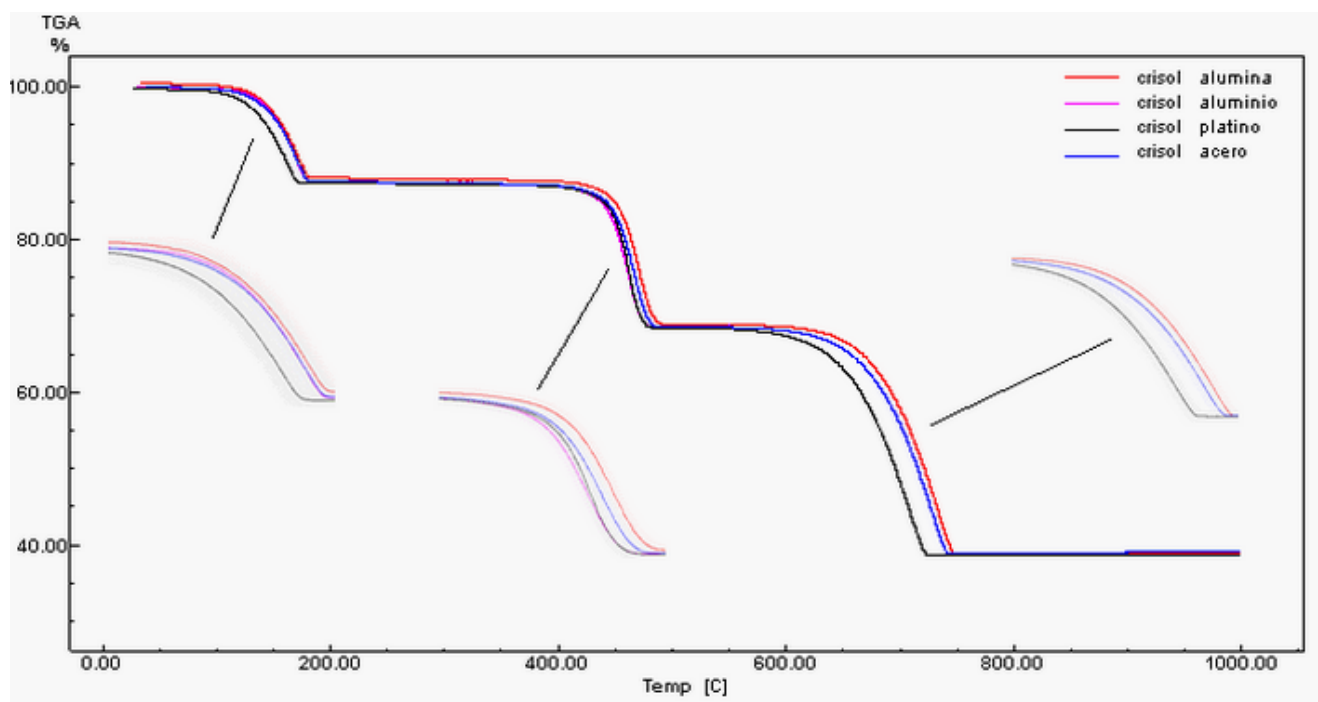
<b>Tabla II.3. Datos TG y DTG para CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O con crisol de aluminio</b>						
<b>Atmósfera dinámica de N<sub>2</sub> (50 ml/min)</b>						
<b>Etapa</b>	<b>T<sub>i</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>f</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>onset</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>max</sub>(°C)</b>	<b>Δm(%)</b>	<b>Proceso</b>
<b>1</b>	111.69	183.51	143.71	171.31	12.01	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	384.72	493.93	446.98	474.49	18.32	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → CaCO <sub>3</sub> + CO ↑
<b>3</b>	-	-	-	-	-	CaCO <sub>3</sub> → CaO + CO <sub>2</sub> ↑
<b>Atmósfera dinámica de aire (50 ml/min)</b>						
<b>1</b>	111.86	182.91	142.49	171.51	12.11	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	387.23	483.86	442.47	461.19	18.67	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → CaCO <sub>3</sub> + CO ↑
<b>3</b>	-	-	-	-	-	CaCO <sub>3</sub> → CaO + CO <sub>2</sub> ↑

<b>Tabla II.4. Datos TG y DTG para CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O con crisol de platino</b>						
<b>Atmósfera dinámica de N<sub>2</sub> (50 ml/min)</b>						
<b>Etapa</b>	<b>T<sub>i</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>f</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>onset</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>max</sub>(°C)</b>	<b>Δm(%)</b>	<b>Proceso</b>
<b>1</b>	90.20	175.36	132.58	163.88	12.34	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	388.27	495.41	447.52	472.56	18.71	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → CaCO <sub>3</sub> + CO ↑
<b>3</b>	585.61	734.42	659.70	711.44	30.12	CaCO <sub>3</sub> → CaO + CO <sub>2</sub> ↑
<b>Atmósfera dinámica de aire (50 ml/min)</b>						
<b>1</b>	86.86	173.87	131.72	162.64	12.18	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	399.18	484.35	449.19	461.44	18.752	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → CaCO <sub>3</sub> + CO ↑
<b>3</b>	563.58	726.60	656.68	708.91	29.67	CaCO <sub>3</sub> → CaO + CO <sub>2</sub> ↑

Como se observa en las *tablas II.1- II.4* para todos los crisoles las etapas de descomposición se completan antes en atmósfera de aire que en atmósfera de N<sub>2</sub>, **en todos los casos la Temperatura Final es menor en atmósfera de aire**. Las Temperaturas de máxima velocidad de descomposición y Temperatura de onset mayoritariamente siguen esta tendencia aunque hay excepciones.

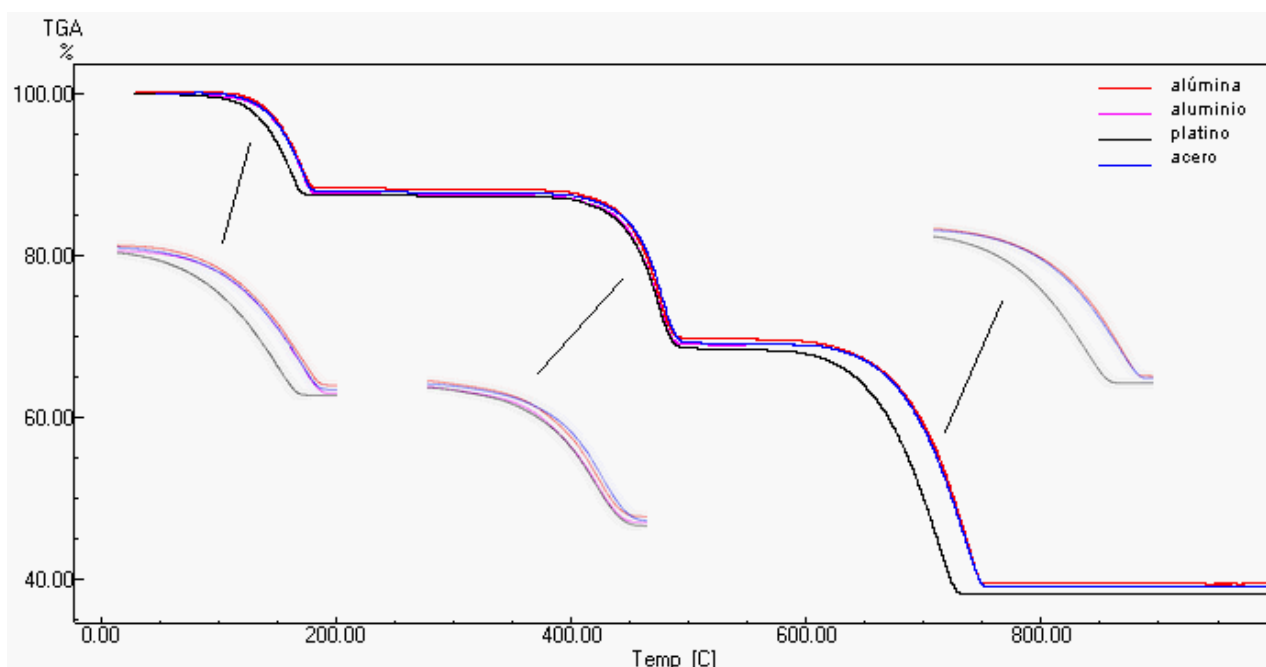
La descomposición en crisol de platino se produce a temperatura menor que en los crisoles de acero y de alúmina, las diferencias son especialmente acusadas en la tercera etapa. Como se observa en las *figuras II.6. y II.7.* este resultado es independiente de la atmósfera utilizada. Sin duda, un factor que explica este comportamiento es la mayor conductividad térmica del platino. La comparación con los resultados obtenidos con el crisol de aluminio resulta más difícil debido al bajo punto de fusión de este metal: la primera etapa se produce a una temperatura similar a la de los crisoles de acero y alúmina mientras que la segunda se produce a temperatura inferior que la observada para los otros tres crisoles.

El tipo de crisol empleado no afecta de la misma manera a las tres etapas de descomposición del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como se pone de manifiesto en la *figura II.8*.



**Figura II.8.** TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de aire 50 ml/min, 15mg, 5°C/min, con etapas ampliadas.

En la primera etapa la mayor diferencia en las temperaturas finales se produce entre los crisoles de platino y alúmina con un valor de 10,6 °C. La segunda etapa es la que menos se afecta por el material del crisol, las curvas TG están muy próximas, esto es más acusado todavía en atmósfera de  $\text{N}_2$  como se puede observar en la *figura II.9*. La tercera etapa es la que muestra una mayor influencia del tipo de crisol, utilizando un crisol de platino el proceso de descomposición se completa a  $T_f = 726,6$  °C, el crisol en el que la descomposición se completa a mayor temperatura es el de alúmina, concretamente a una  $T_f = 750,9$ °C para atmósfera de aire.



**Figura II.9.** TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  50 ml/min, 15mg, 5°C/min, con etapas ampliadas.

En el caso del sulfato de cobre pentahidratado, de manera análoga al caso del oxalato de calcio se utilizaron crisoles de platino, acero, alúmina y aluminio. Se registraron las curvas termogravimétricas en atmósferas dinámicas de aire y de  $\text{N}_2$  con un caudal de 50 ml/min en ambos casos. También en este caso, con objeto de minimizar los efectos de otras variables experimentales se utilizó la misma cantidad de muestra en todos los experimentos (15 mg) y se utilizó un tamaño de partícula comprendido entre 125 y 200  $\mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos se resumen en las *figuras II.10.* y *II.11.* así como en las *tablas II.5-II.8.*

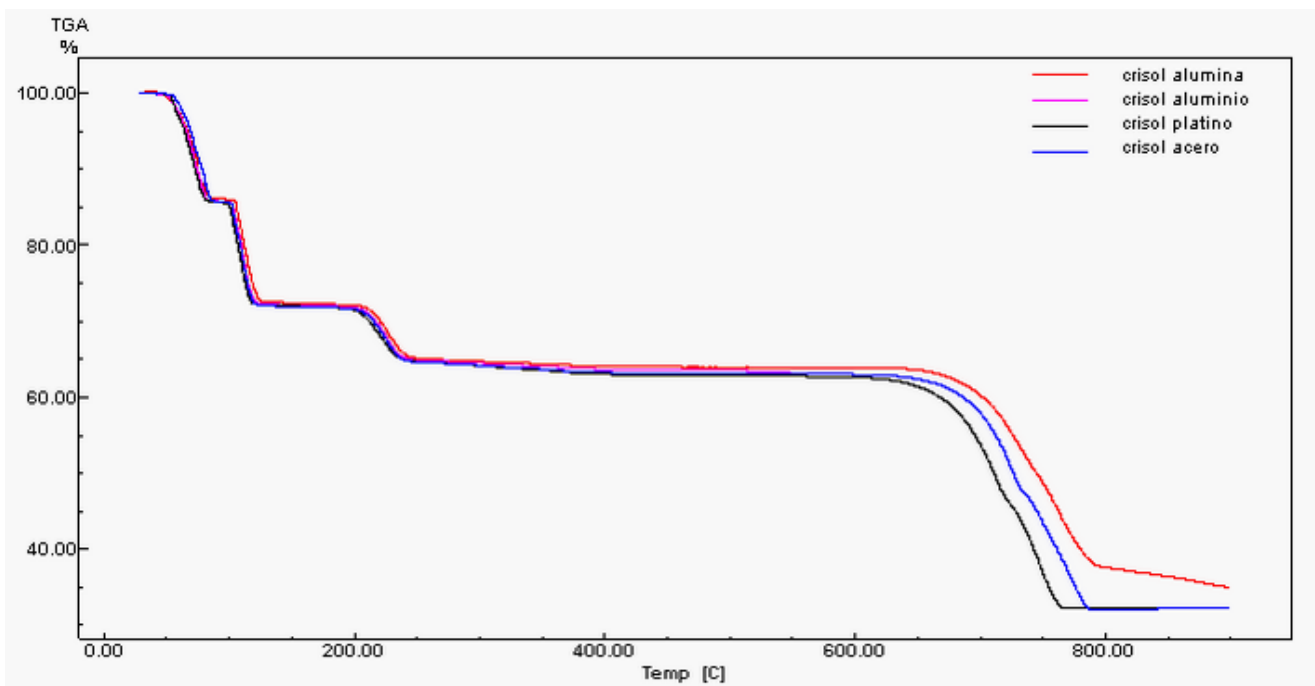


Figura II.10. TG para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de aire 50 ml/min, 15mg, 5°C/min.

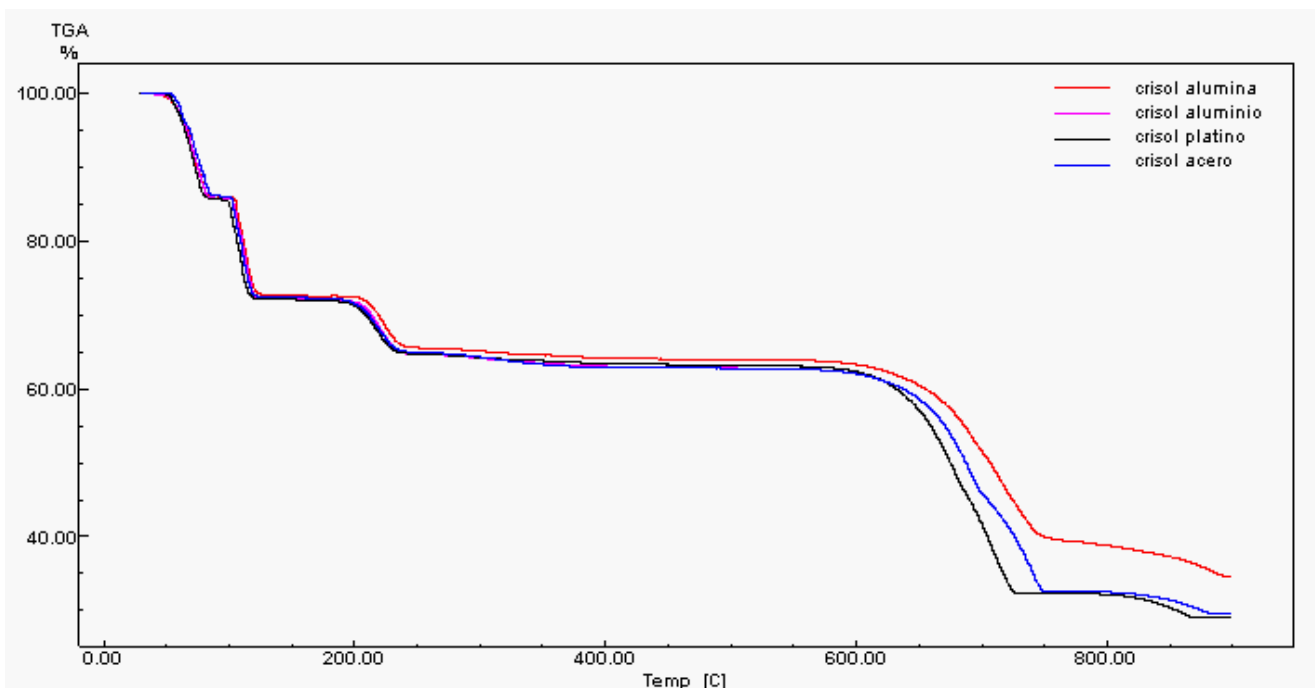


Figura II.11. TG para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  50 ml/min, 15mg, 5°C/min.

<b>Tabla II.5. Datos TG y DTG para CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O con crisol de acero</b>						
<b>Atmósfera dinámica de N<sub>2</sub> (50 ml/min)</b>						
<b>Etapa</b>	<b>T<sub>i</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>f</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>onset</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>max</sub>(°C)</b>	<b>Δm(%)</b>	<b>Proceso</b>
<b>1</b>	50	90.19	60.42	77.63	13.91	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	96.31	125.59	103.21	110.25	13.73	CuSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O ↑
<b>3</b>	179.34	242.71	202.37	219.75	7.38	CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>4</b>	571.77	700.69	650.76	689.89	16.84	CuSO <sub>4</sub> → 1/2 Cu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) + 1/2 SO <sub>3</sub> ↑
<b>5</b>	711.18	751.39	713.23	740.40	13.18	1/2 Cu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) → CuO + 1/2 SO <sub>3</sub> ↑
<b>6</b>	800.33	885.98	838.82	871.51	2.98	CuO → 1/2Cu <sub>2</sub> O + 1/4O <sub>2</sub> ↑
<b>Atmósfera dinámica de aire (50 ml/min)</b>						
<b>1</b>	50.42	88.93	62.44	79.99	14.19	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	96.37	127.44	104.30	109.86	13.75	CuSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O ↑
<b>3</b>	194.40	252.17	211.40	225.68	7.17	CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>4</b>	623.30	734.90	692.52	726.93	15.64	CuSO <sub>4</sub> → 1/2 Cu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) + 1/2 SO <sub>3</sub> ↑
<b>5</b>	734.90	788.29	742.81	771.08	15.26	1/2 Cu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) → CuO + 1/2 SO <sub>3</sub> ↑

<b>Tabla II.6. Datos TG y DTG para CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O con crisol de alúmina</b>						
<b>Atmósfera dinámica de N<sub>2</sub> (50 ml/min)</b>						
<b>Etapa</b>	<b>T<sub>i</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>f</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>onset</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>max</sub>(°C)</b>	<b>Δm(%)</b>	<b>Proceso</b>
<b>1</b>	37.43	85.83	58.84	75.47	13.89	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	100.65	127.25	105.81	111.91	13.51	CuSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O ↑
<b>3</b>	198.32	244.1	210.22	224.13	7.38	CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>4</b>	-	-	-	-	-	CuSO <sub>4</sub> → 1/2 Cu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) + 1/2 SO <sub>3</sub> ↑
<b>5</b>	-	-	-	-	-	1/2 Cu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) → CuO + 1/2 SO <sub>3</sub> ↑
<b>6</b>	-	-	-	-	-	CuO → 1/2Cu <sub>2</sub> O + 1/4O <sub>2</sub> ↑
<b>Atmósfera dinámica de aire (50 ml/min)</b>						
<b>1</b>	43.69	86.32	59.92	74.18	14.035	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	96.76	127.65	105.10	107.67	13.682	CuSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O ↑
<b>3</b>	198.57	251.65	212.40	226.02	7.26	CuSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>4</b>	633.64	744.58	694.02	732.72	14.00	CuSO <sub>4</sub> → 1/2 Cu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) + 1/2 SO <sub>3</sub> ↑
<b>5</b>	744.58	900	-	764.24	14.75	1/2 Cu <sub>2</sub> O(SO <sub>4</sub> ) → CuO + 1/2 SO <sub>3</sub> ↑

Tabla II.7. Datos TG y DTG para $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con crisol de aluminio						
Atmósfera dinámica de $\text{N}_2$ (50 ml/min)						
Etapa	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta m(\%)$	Proceso
1	46.61	84.94	59.03	75.23	14.14	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	101.36	122.62	104.63	112.54	13.60	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	196.86	240.01	207.44	218.14	7.42	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	-	-	-	-	-	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	-	-	-	-	-	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
6	-	-	-	-	-	$\text{CuO} \rightarrow 1/2\text{Cu}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 \uparrow$
Atmósfera dinámica de aire (50 ml/min)						
1	45.03	85.82	58.85	75.59	14.10	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	96.54	125.83	103.97	111.56	13.64	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	198.51	251.59	209.90	225.38	7.26	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	-	-	-	-	-	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	-	-	-	-	-	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$

Tabla II.8. Datos TG y DTG para $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con crisol de platino						
Atmósfera dinámica de $\text{N}_2$ (50 ml/min)						
Etapa	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta m(\%)$	Proceso
1	47.81	84.99	59.94	73.65	14.20	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	92.43	123.48	102.02	108.32	13.61	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	188.66	243.77	203.21	218.59	7.41	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	573.15	686.01	642.50	677.93	16.90	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	686.01	730.19	691.44	709.13	13.96	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
6	795.80	869.72	832.25	855.90	3.05	$\text{CuO} \rightarrow 1/2\text{Cu}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 \uparrow$
Atmósfera dinámica de aire (50 ml/min)						
1	46.62	85.11	57.44	72.83	14.25	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	92.54	123.59	102.37	107.74	13.59	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	193.14	246.93	208.19	221.30	7.23	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	616.07	721.48	675.15	711.61	16.21	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	721.48	767.40	727.79	747.14	14.27	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$

Como se observa en las figuras II.10. y II.11. todas las etapas se completan en el crisol de platino antes que en los otros crisoles tanto en atmósfera de  $\text{N}_2$  como de aire, esto se pone de manifiesto tanto con la temperatura final como con la temperatura de máxima velocidad de descomposición como se deduce de las tablas II.5-II.8. Como se aprecia en las figuras II.10. y II.11. la diferencia en las curvas TG es más acusada en la tercera etapa (correspondiente a la eliminación de la última molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ ) y especialmente en la última etapa a temperatura próxima a  $800^{\circ}\text{C}$  donde se produce la descomposición del  $\text{CuSO}_4$  anhidro. Este hecho puede justificarse por la naturaleza



dinámica de un experimento de TG en el que se registran los datos de temperatura y masa en condiciones de no equilibrio; en estas condiciones la laguna térmica existente entre la temperatura del horno y la temperatura en el interior de la muestra se incrementa de manera notable a temperatura relativamente elevada como en la última etapa comentada anteriormente.

### II.3. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO EN LA CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA.

Con objeto de estudiar la influencia de la velocidad de calentamiento en los resultados obtenidos al realizar un análisis termogravimétrico se recogieron los datos correspondientes a la descomposición del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . En el caso del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se utilizó una atmósfera dinámica de  $\text{N}_2$  mientras que en el caso del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se empleó aire, en ambos casos con un caudal de 50 ml/min. Con el fin de minimizar el efecto de otras variables experimentales se ha utilizado la misma masa de muestra, mismo crisol y tamaño de partícula para cada compuesto.

En el caso del oxalato de calcio monohidratado se utilizó un tamaño de partícula comprendido entre 80 – 125  $\mu\text{m}$ , una masa de 15 mg y un crisol de alúmina.(*figura II.12. y tabla II.9.*)

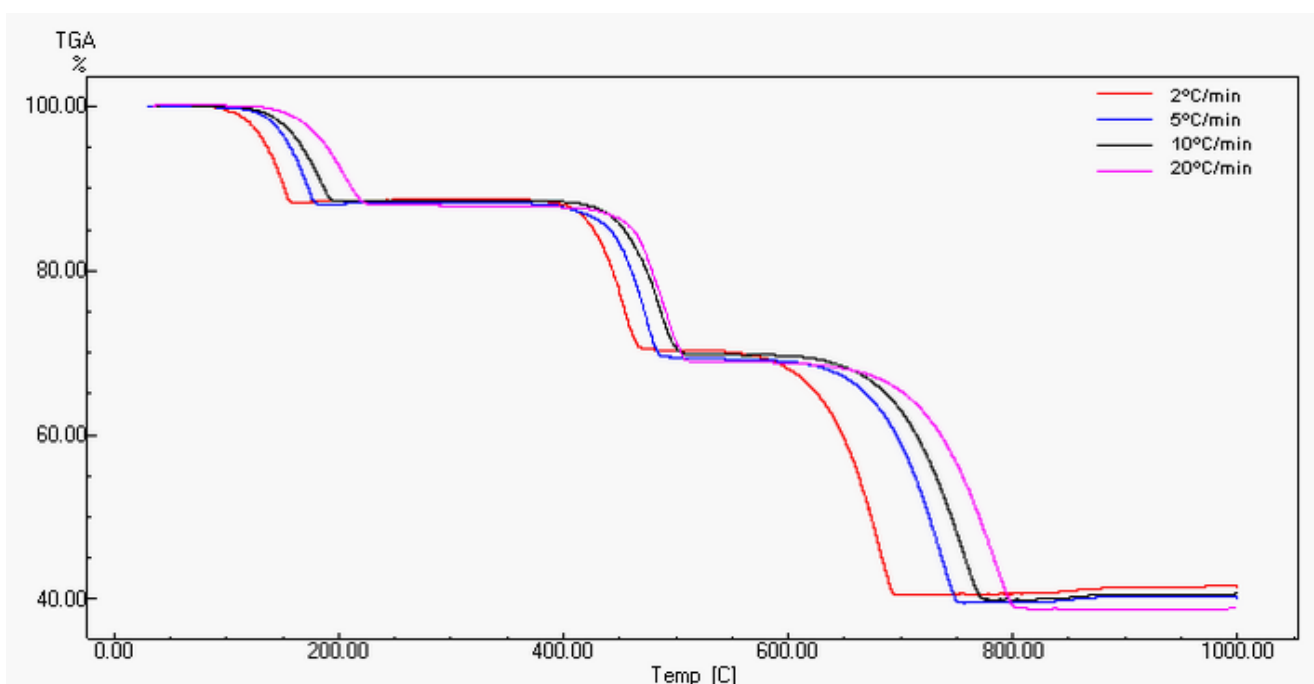


Figura II.12. Efecto de la velocidad de calentamiento para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , crisol alúmina 70 $\mu\text{l}$ , atmósfera  $\text{N}_2$  50 ml/min, 15mg.

<b>Tabla II.9. Datos TG y DTG para CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O con crisol de alúmina</b>						
<b>2°C/min</b>						
<b>Etapa</b>	<b>T<sub>i</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>f</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>onset</sub>(°C)</b>	<b>T<sub>max</sub>(°C)</b>	<b>Δm(%)</b>	<b>Proceso</b>
<b>1</b>	91.13	160.42	125.41	150.23	11.65	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	384.72	475.90	426.63	453.66	18.38	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → CaCO <sub>3</sub> + CO ↑
<b>3</b>	568.90	697.00	633.65	681.18	29.61	CaCO <sub>3</sub> → CaO + CO <sub>2</sub> ↑
<b>5°C/min</b>						
<b>1</b>	105.92	185.29	144.70	172.37	12.00	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	380.07	497.42	444.98	473.46	18.98	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → CaCO <sub>3</sub> + CO ↑
<b>3</b>	596.47	756.48	638.11	737.42	29.46	CaCO <sub>3</sub> → CaO + CO <sub>2</sub> ↑
<b>10°C/min</b>						
<b>1</b>	101.36	204.74	150.72	184.05	11.62	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	388.31	514.39	454.91	485.74	18.65	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → CaCO <sub>3</sub> + CO ↑
<b>3</b>	591.20	779.60	698.22	756.45	29.72	CaCO <sub>3</sub> → CaO + CO <sub>2</sub> ↑
<b>20°C/min</b>						
<b>1</b>	116.85	231.70	168.52	203.86	11.98	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O → CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O ↑
<b>2</b>	404.21	524.39	464.74	488.74	18.81	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → CaCO <sub>3</sub> + CO ↑
<b>3</b>	603.98	806.91	722.95	778.49	30.00	CaCO <sub>3</sub> → CaO + CO <sub>2</sub> ↑

**La descomposición del CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O se produce a mayor temperatura al aumentar la velocidad de calentamiento**, sin duda, esto es debido al retraso térmico que hay entre el horno y el interior de la muestra. Como podemos observar en las tablas la temperatura de máxima velocidad de descomposición, temperatura de onset y la temperatura final aumentan a medida que aumenta la velocidad de calentamiento. La temperatura inicial también sigue esta tendencia aunque con algunas excepciones. Además el intervalo de temperatura en el que se produce cada etapa aumenta al aumentar la velocidad de calentamiento; como se comprueba en la *tabla II.9*. Los valores temperatura final menos temperatura inicial aumentan al aumentar la temperatura.

Además de lo dicho en el párrafo anterior se muestra a continuación una gráfica en la que se representa la temperatura frente a velocidad de calentamiento para la primera etapa de descomposición del oxalato de calcio. Esta gráfica recoge el comportamiento cuantitativo de las temperaturas inicial, de onset y final frente a la velocidad de calentamiento para esa primera etapa. En todos los casos se puede apreciar el comportamiento descrito anteriormente, las temperaturas son más altas a mayor velocidad de calentamiento, en el caso de la temperatura final y temperatura de máxima velocidad de descomposición los datos se ajustan con una gran concordancia a una tendencia logarítmica. Para la segunda y tercera etapa este comportamiento es similar

aunque el grado de ajuste matemático a una curva de tipo logarítmico es ligeramente menor.

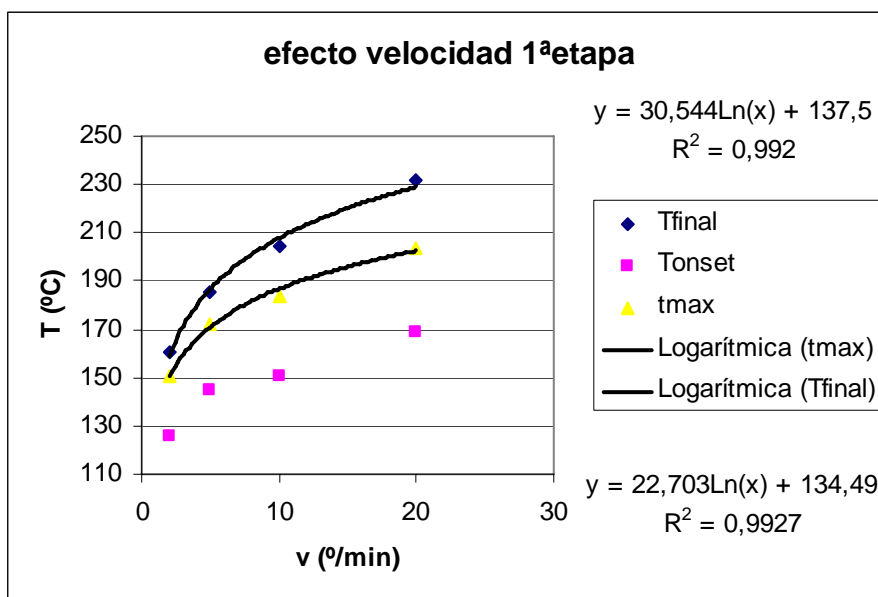


Figura II.13. Grafica de datos (1ª etapa) del efecto de la velocidad de calentamiento sobre  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Como podemos observar en la *figura II.12*. La velocidad de calentamiento no afecta de manera similar a todas las etapas para la descomposición del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . La diferencia entre las curvas TG es más acusada en la primera etapa cuya descomposición se da entre 100 – 200°C (correspondiente a la pérdida de la molécula de agua) y especialmente en la tercera etapa que se da sobre 595°C, siendo menor el efecto de la velocidad de calentamiento para la segunda etapa.

En el caso del sulfato de cobre pentahidratado, se utilizó el crisol de platino con la misma masa de muestra para todos los casos (15mg), mismo tamaño de partícula comprendido entre 125 – 200  $\mu$  y atmósfera dinámica de aire 50 ml/min. Los resultados obtenidos se muestran en la *figura II.14*. y en la *tabla II.10*.

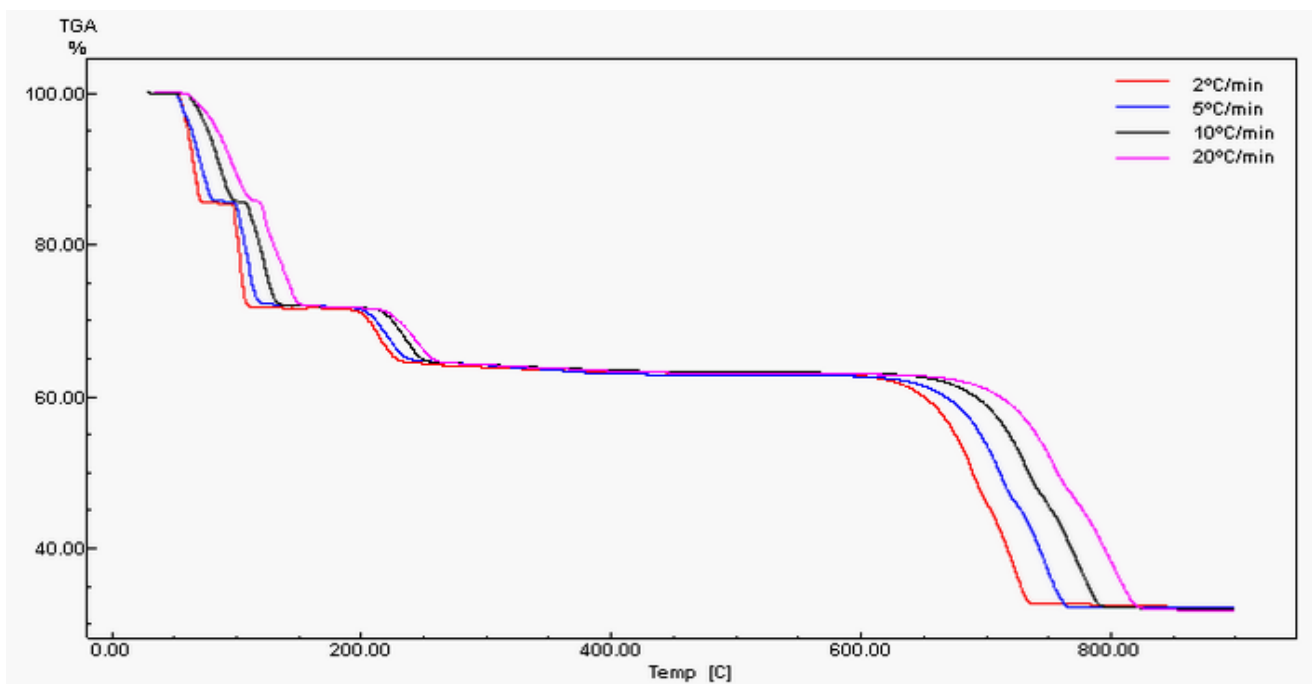


Figura II.14. Efecto de la velocidad de calentamiento en  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15mg, atmósfera aire 50 ml/min, crisol platino 140 $\mu\text{l}$ .

Tabla II.10. Datos TG y DTG para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con crisol de platino

2°C/min						
Etapa	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	$\Delta m$ (%)	Proceso
1	48.03	73.39	58.39	65.60	14.34	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	92.63	114.94	99.72	101.64	13.66	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	190.60	237.83	203.80	215.85	7.11	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	599.94	699.21	658.65	689.80	16.57	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	699.21	736.39	705.22	723.42	14.20	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5°C/min						
1	46.62	85.11	57.44	72.83	14.25	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	92.54	123.59	102.37	107.74	13.59	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	193.14	246.93	208.19	221.30	7.23	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	616.07	721.48	675.15	711.61	16.21	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	721.48	767.40	727.79	747.14	14.27	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
10°C/min						
1	54.62	103.57	72.54	87.82	14.27	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	103.57	142.04	112.20	121.35	13.70	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	204.10	264.86	224.40	234.29	7.21	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	616.28	743.92	696.41	733.46	15.94	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	743.92	797.24	751.54	774.58	15.16	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
20°C/min						
1	55.43	115.77	77.01	99.54	14.28	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	115.77	160.05	119.68	135.06	13.83	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	204.33	273.36	226.68	242.71	7.26	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	637.15	766.95	718.20	754.07	15.46	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	766.95	828.60	774.46	800.00	15.68	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$

Como podemos observar en la *tabla II.10*. al igual que en el caso del oxalato de calcio, la temperatura final, la temperatura de onset y la temperatura de máxima velocidad de descomposición aumentan a medida que aumenta la velocidad de calentamiento. Para la temperatura inicial se producen excepciones aunque en general se sigue esta tendencia.

Además de lo dicho en el párrafo anterior se muestran a continuación las gráficas en las que se representan la temperatura frente a la velocidad de calentamiento para la cuarta y quinta etapa de descomposición del sulfato de cobre. En estas gráficas podemos observar la tendencia logarítmica que presentan los datos, siguiendo una tendencia similar para el resto de etapas.

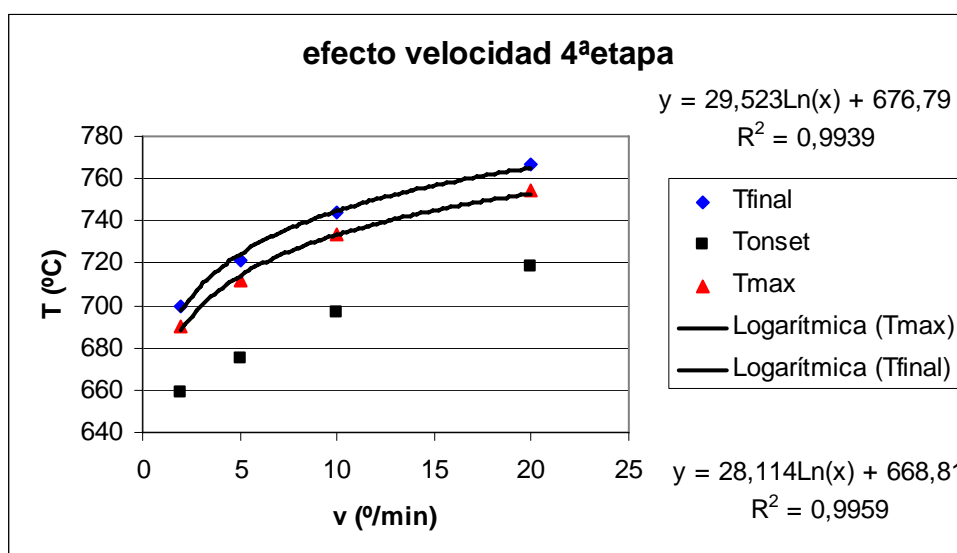
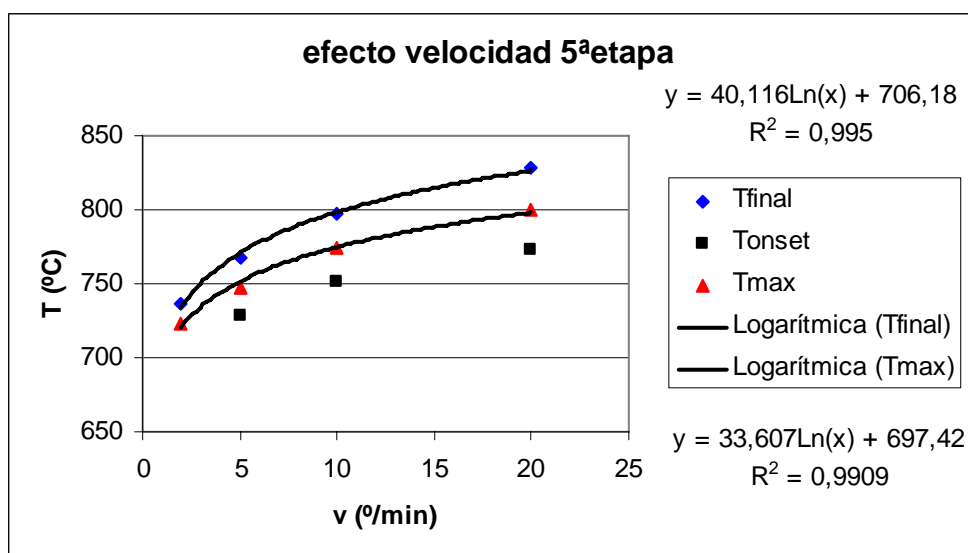


Figura II.15. Gráfica de datos (4ª etapa) del efecto de la velocidad de calentamiento sobre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura II.16.** Grafica de datos (5ª etapa) del efecto de la velocidad de calentamiento sobre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

La velocidad de calentamiento de nuevo no afecta de la misma forma a todas las etapas para la descomposición del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Como se puede observar en la *tabla II.10*, en todas las etapas la diferencia de temperaturas con la que comienza y termina cada etapa va siendo mayor a medida que aumenta la velocidad de calentamiento. Sin embargo este efecto es más acusado en las últimas etapas como podemos observar en la *figura II.14*, y su justificación, como ya se comentó en el Capítulo I, es debido al retraso térmico entre la temperatura existente en el interior de la muestra y la del horno, que aumenta a medida que aumenta la temperatura.

#### **II.4. EFECTO DE LA MASA EN LA CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA.**

Con objeto de estudiar el efecto de la masa de la muestra sobre los resultados obtenidos al realizar un análisis termogravimétrico se realizaron ensayos para la descomposición del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  utilizando diferentes masas. Los datos fueron obtenidos en atmósfera de aire 50 ml/min para ambos casos, además, para minimizar el efecto de otras variables experimentales se utilizó en todos los casos la misma velocidad de calentamiento, crisol de platino y tamaño de partícula.

Los resultados obtenidos para el oxalato de calcio monohidratado con un tamaño de partícula entre 80 – 125  $\mu\text{m}$ , crisol de platino y velocidad de calentamiento  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  se presentan en la *figura II.17.* y en la *tabla II.11.*

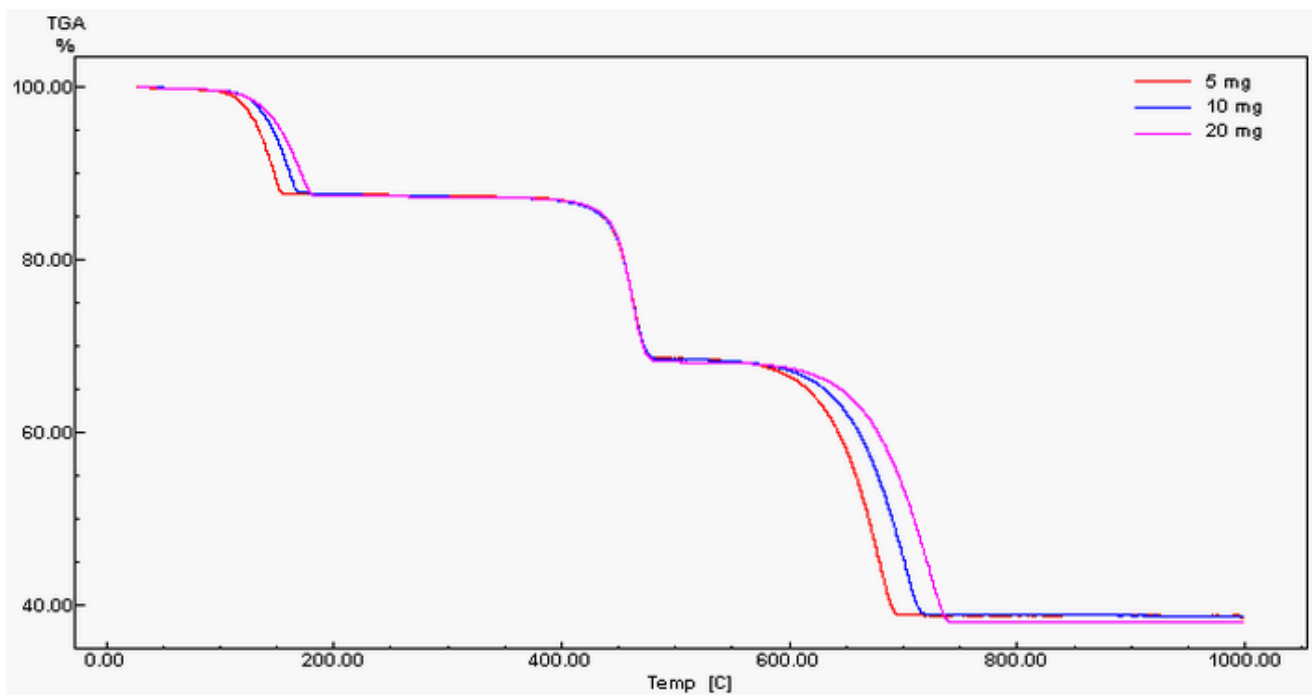


Figura II.17. Curvas TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de diferentes masas de muestra, crisol platino  $140\mu\text{l}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmósfera aire  $50 \text{ ml}/\text{min}$ .

Tabla II.11. Datos TG y DTG para $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con crisol de platino						
<b>5 mg</b>						
Etapa	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta m(\%)$	Proceso
1	90.09	157.98	124.57	147.39	11.99	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	398.27	484.23	446.00	461.38	18.55	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3	545.76	698.14	630.95	678.14	29.62	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
<b>10 mg</b>						
1	89.28	173.54	135.47	160.65	11.94	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	384.89	482.29	446.8	461.35	18.60	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3	545.11	723.84	652.67	700.48	29.44	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
<b>20 mg</b>						
1	90.09	188.04	141.33	172.14	12.24	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	379.56	483.84	446.68	461.51	18.88	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$
3	568.15	745.04	670.56	723.15	30.13	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

**En general la temperatura a la que se produce la descomposición aumenta al aumentar la masa.** Como podemos observar en la *tabla II.11*, la temperatura a la que ocurre la máxima velocidad de descomposición, la temperatura de onset y la temperatura final aumentan al aumentar la masa de muestra para cada etapa excepto para la segunda etapa en la que estas temperaturas permanecen constantes o varían muy poco, es decir, **la segunda etapa no se ve afectada por la variación de la masa. Esto es debido al carácter exotérmico de la segunda etapa de descomposición del oxalato de calcio cuando este se realiza en atmósfera oxidante**, ya que se desprende suficiente calor como para que no exista retraso térmico entre el horno y la muestra. También podemos destacar que para cada una de las etapas el rango de temperaturas entre la temperatura inicial y final va siendo cada vez más amplio a medida que se aumenta la masa de la muestra a excepción de la segunda etapa en la que como ya se ha dicho no varía.

Además de lo dicho en el párrafo anterior se muestran a continuación las gráficas en la que se representan la temperatura frente a la masa de la muestra para la primera y tercera etapa de descomposición del oxalato de calcio. En estas gráficas podemos observar la tendencia logarítmica que presentan los datos.

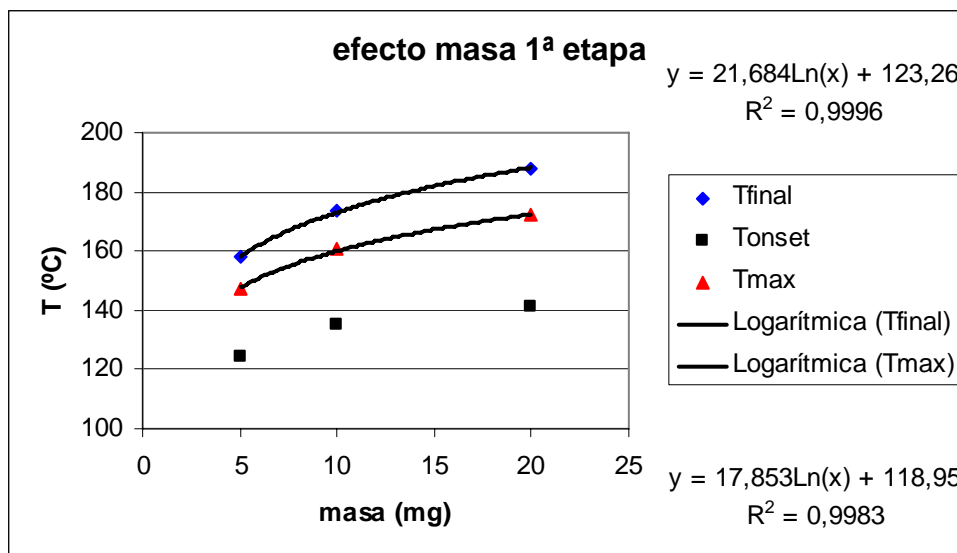


Figura II.18. Gráfica de datos (1ª etapa) del efecto de la masa sobre  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



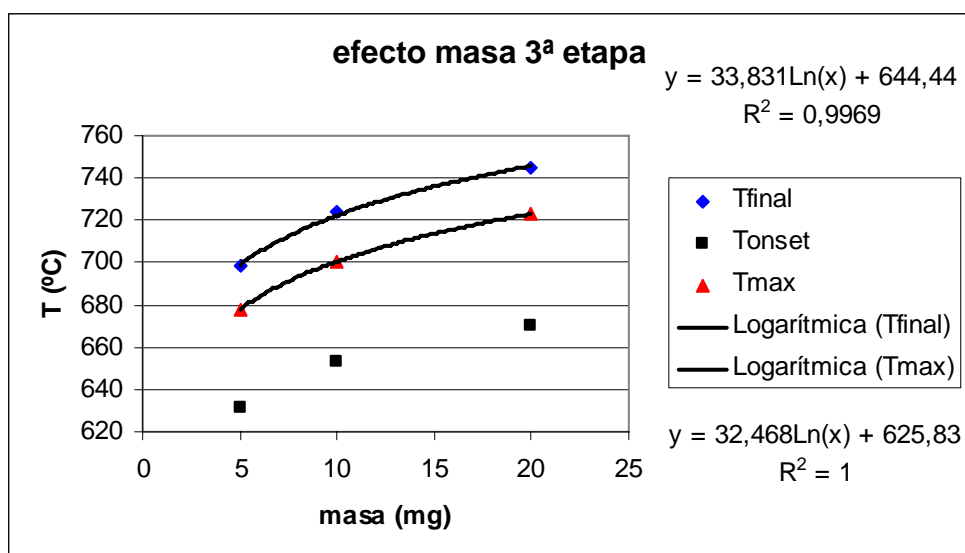


Figura II.19. Gráfica de datos (3ª etapa) del efecto de la masa sobre  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Para el caso del sulfato de cobre pentahidratado, al igual que para el caso del oxalato de calcio, se utilizó el mismo caudal de aire (50 ml/min), mismo crisol (platino) y velocidad de calentamiento ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) para todos los ensayos con el fin de minimizar el efecto de otras variables experimentales. Los resultados que se han obtenido con un tamaño de partícula de entre 125 – 200  $\mu\text{m}$  se presentan en la *figura II.20*. y en la *tabla II.12*.

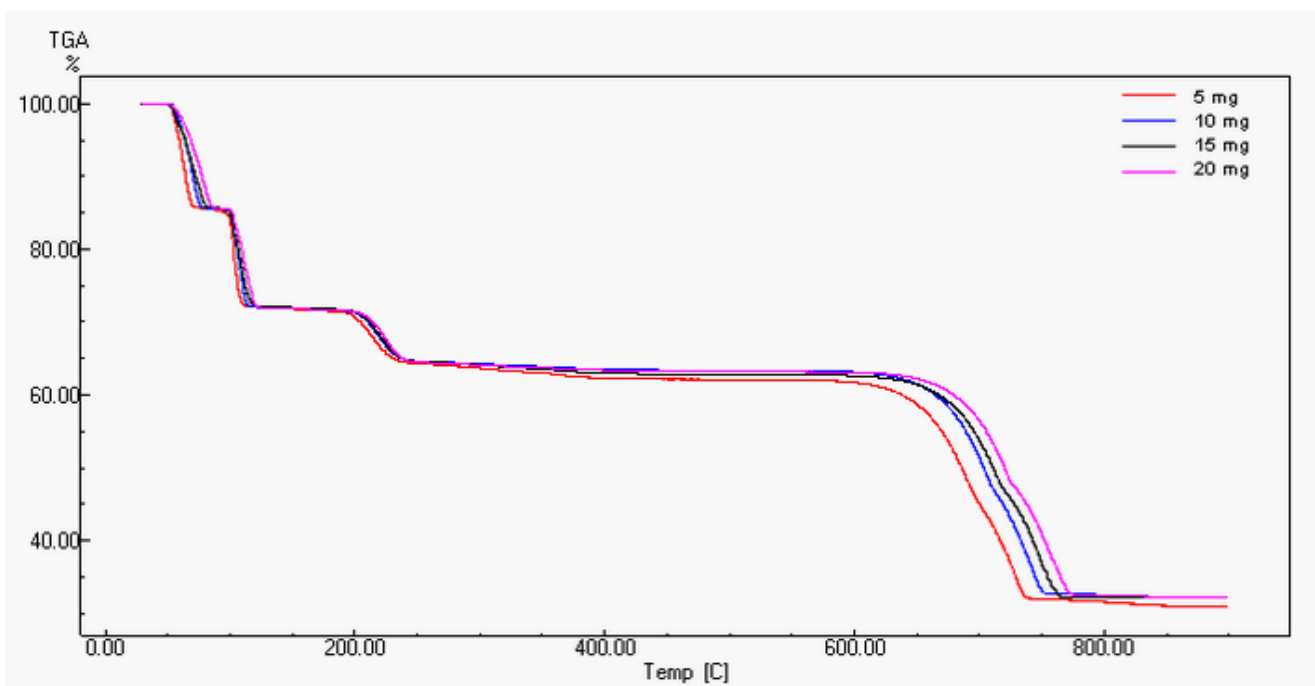
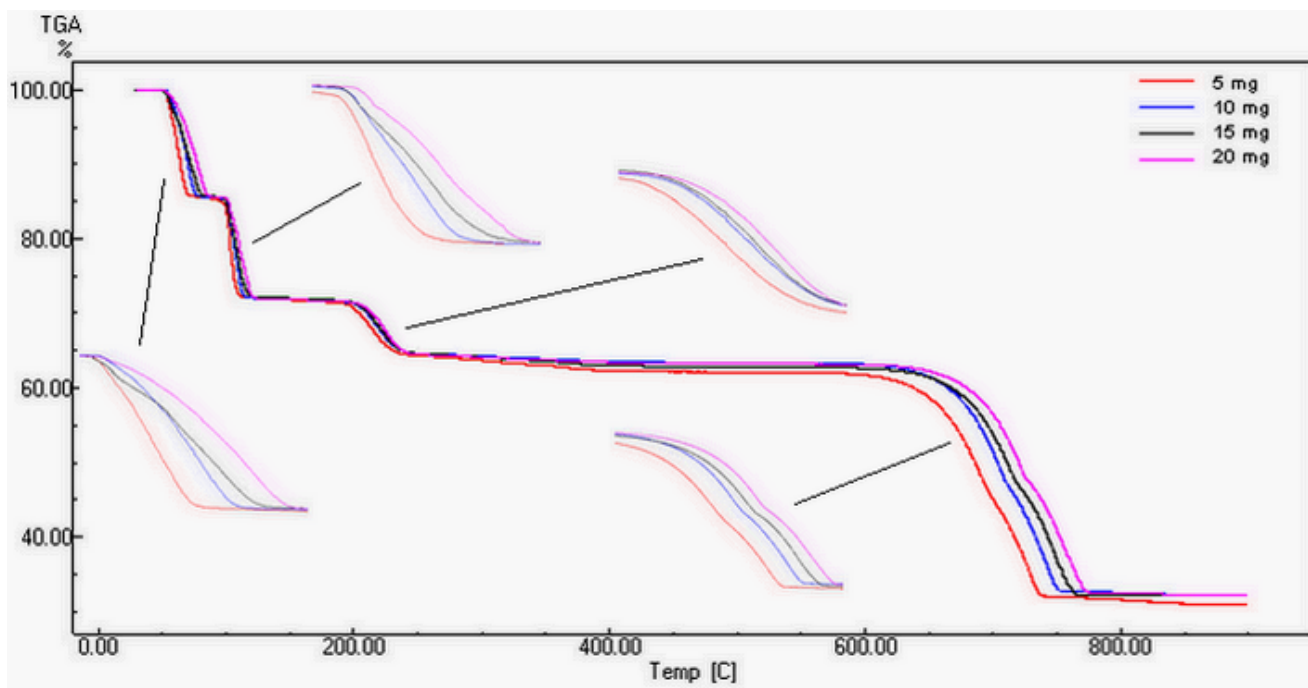


Figura II.20. Curvas TG con diferentes masas de muestra para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , crisol platino 140 $\mu\text{l}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmósfera aire 50 ml/min.

Tabla II.12. Datos TG y DTG para $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con crisol de platino						
5 mg						
Etapa	$T_i(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta m(\%)$	Proceso
1	44.02	74.64	56.00	64.34	14.34	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	81.97	115.60	101.06	103.57	13.52	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	188.90	245.81	202.46	215.57	7.07	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	589.41	701.99	656.68	690.94	17.36	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	701.99	739.93	707.73	728.27	12.52	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
10 mg						
1	45.67	82.68	61.20	70.95	14.35	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	84.42	121.00	103.14	107.05	13.64	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	188.92	245.09	206.76	217.07	7.06	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	599.50	713.57	669.34	703.83	16.78	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	713.57	756.24	721.57	741.71	13.81	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
15 mg						
1	46.62	85.11	57.44	72.83	14.25	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	92.54	123.59	102.37	107.74	13.59	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	193.14	246.93	208.19	221.30	7.23	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	616.07	721.48	675.15	711.61	16.21	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	721.48	767.40	727.79	747.14	14.27	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
20 mg						
1	46.79	91.30	62.45	79.20	14.27	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
2	92.61	131.45	105.28	112.30	13.72	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$
3	194.73	254.03	210.36	225.62	7.20	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$
4	621.11	728.03	679.09	721.34	15.70	$\text{CuSO}_4 \rightarrow 1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$
5	728.03	779.53	736.97	755.32	14.93	$1/2 \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4) \rightarrow \text{CuO} + 1/2 \text{SO}_3 \uparrow$

Como se observa en la *tabla II.12*, la temperatura a la que ocurre la máxima velocidad de descomposición, la temperatura inicial y la temperatura final aumentan a medida que aumenta la masa para la descomposición del sulfato de cobre. Para la temperatura de onset la tendencia general es la misma aunque se observan algunas excepciones.

Las etapas no se ven afectadas de la misma manera por la cantidad de masa de muestra llevada a ensayo como se puede observar en la *figura II.21*.



**Figura II.21.** Curvas TG ampliadas de cambio de masa para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , crisol platino  $140\mu\text{l}$ ,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmósfera aire  $50\text{ml}/\text{min}$ .

Como podemos apreciar en la figura la diferencia entre las curvas TG es mayor en la primera etapa (que ocurre sobre  $45^\circ\text{C}$ ) que en la segunda (sobre  $85^\circ\text{C}$ ) que también se pierden dos moléculas de agua y que en la tercera (sobre  $189^\circ\text{C}$ ) correspondiente a la pérdida de la última molécula de agua, esta diferencia es aún mayor y más apreciable para las dos últimas etapas que aparecen solapadas correspondiente a la descomposición del  $\text{CuSO}_4$ .

Además de lo dicho anteriormente se muestran a continuación las gráficas en la que se representan la temperatura frente a la masa de muestra para la cuarta y quinta etapa de descomposición del sulfato de cobre. En estas gráficas podemos observar la tendencia logarítmica que presentan los datos, siguiendo una tendencia similar para el resto de etapas.

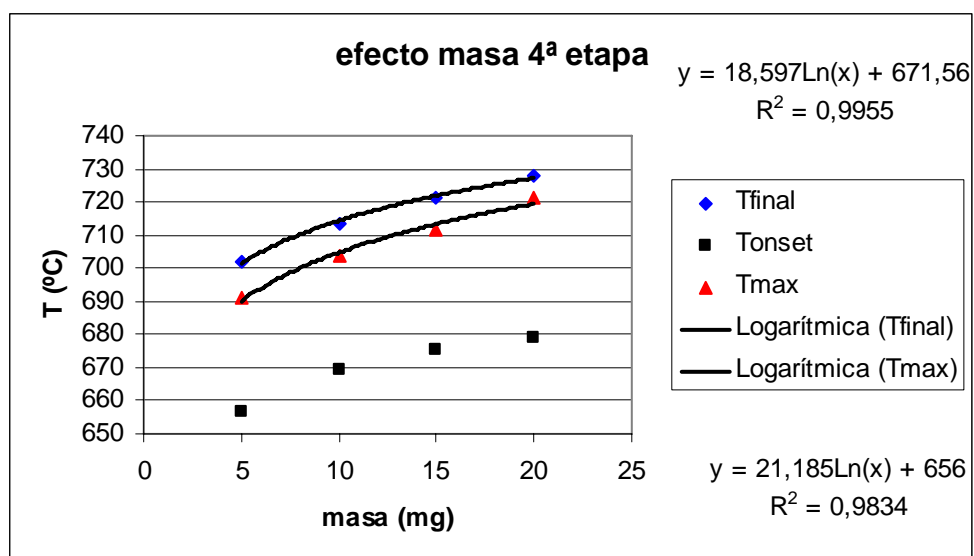


Figura II.22. Gráfica de datos (4ª etapa) del efecto de la masa sobre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

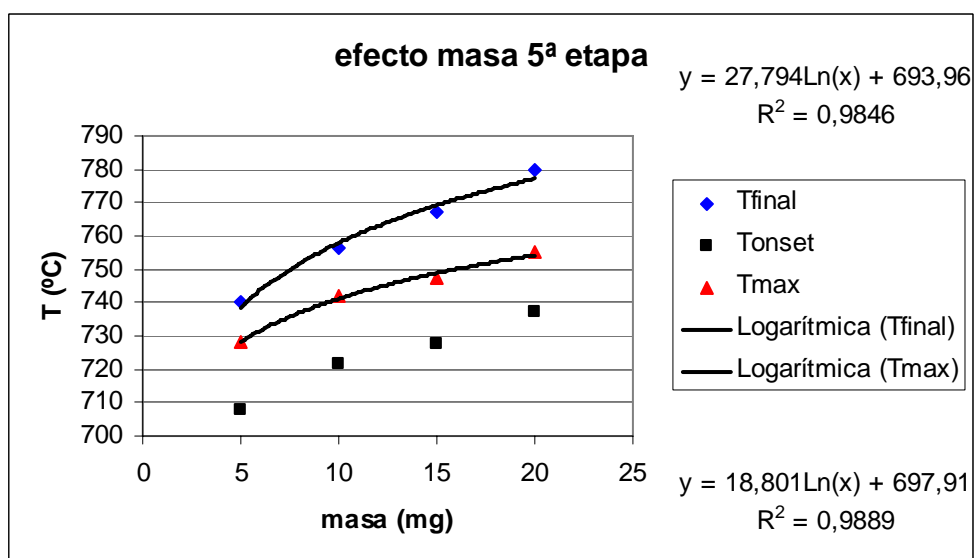


Figura II.23. Gráfica de datos (5ª etapa) del efecto de la masa sobre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

***BIBLIOGRAFÍA.***

<sup>1</sup> Peter J. Haines, Thermal Methods of Analysis, Blakie Academic and Professional.

<sup>2</sup> D.J. Morgan, J.Therm.Anal.Cal. (1977) Vol.12, 245 – 263.

## *CAPÍTULO III*

### *EXPERIMENTAL*

## CAPÍTULO III

### EXPERIMENTAL

#### ***III.1. MOLIENDA***

En este apartado vamos a describir la utilización del equipo molino mortero RM 100 y cómo se ha realizado la molienda del producto.



**Figura III.1. Molino mortero RM100.**

##### ***III.1.1. Características del equipo.***

La RM 100 es apropiada para el molido en seco y húmedo de materiales blandos, medio-duros, duros, pastosos y quebradizos de una dureza hasta 9 n. Mohs. Además, con la RM 100 pueden triturarse y homogeneizarse sin esfuerzo cantidades de 10 hasta 150 ml aproximadamente y un tamaño máximo granular de carga de 8 mm. Con la RM 100 puede alcanzarse una finura final de hasta 0,01 mm (10 $\mu$ m), en algunos casos incluso por debajo.

La RM 100 tritura por medio de presión y rozamiento. Esta combinación de dos esfuerzos mecánicos permite que tanto materiales blandos como duros quebradizos se trituren, machaquen y se mezclen bien este aparato. Pueden realizarse molidos secos o húmedos. Los materiales difíciles de moler pueden ser enfriados o tratados con auxiliares de molido alternos.

### ***III.1.2. Elementos del equipo y su función.***

- 1.- Pulsador conectar / desconectar. Pone en marcha y detiene el molino mortero.
- 2.- Botón giratorio de tiempo de funcionamiento y servicio continuo. Reduce o aumenta la duración del molido a funcionamiento permanente.
- 3.- Mando estrellado. Abre y cierra la cámara de molido.
- 4.- Manguito para la regulación de la presión del pistilo.
- 5.- Escala. Sirve para la orientación de ajuste para la presión del pistilo.
- 6.- Mirilla, boca de carga. Sirve para observar durante el proceso de molido y para cargar el material de prueba.
- 7.- Palanca del rascador. Permite levantar el rascador de la pared del mortero.
- 8.- Regulación de la presión del rascador.
- 9.- Tapa para la protección de la cámara de molido.

### ***III.1.3. Utilización del molino con mortero RM 100.***

A continuación se describe la forma correcta de la utilización del molino con mortero RM 100:

- Para colocar o cambiar el mortero tendremos que:

- 1.- Desatornillar el manguito girándolo a la izquierda.
- 2.- Soltar el mando estrellado girándolo a la izquierda y plegarlo hacia delante, tirar de la palanca hacia delante y abrir la tapa.
- 3.- Extraer el mortero, montar un mortero nuevo y engatillarlo en la ranura del plato.



- Para la correcta regulación del pistilo tendremos que determinar esta empíricamente en función del material a moler y del grano de finura que se desee alcanzar. Se puede:

- A.-** Aumentar la presión del pistilo girando el manguito en el sentido horario, aumentando los valores de la escala.
- B.-** Disminuir la presión del pistilo girando el manguito en sentido antihorario, disminuyendo los valores de escala.

Los valores indicados en la escala sólo sirven como orientación de ajuste. No existe ninguna relación con la presión del pistilo a alcanzar, pero puede utilizarse como ayuda de reproducción.

- Regulación de la presión del rascador:

La presión del rascador será determinada empíricamente en función del material a moler y del grado de finura que se desee alcanzar. Se puede:

- A.-** Aumentar la presión girando el manguito en sentido antihorario.
- B.-** Disminuir la presión girando el manguito en sentido horario.

El rascador cumple con su función cuando su presión y contacto con el fondo hayan sido regulados de forma óptima. Una presión del rascador demasiado elevada puede producir un desgaste acelerado del rascador e impurezas de la muestra de molido a través del material del rascador. También aumenta la carga del motor y puede hacer que salte el interruptor automático de sobrecarga situado en la parte posterior del aparato.

- Regulación de la duración de molido:

Mediante el interruptor horario puede ajustarse la duración del molido de 0 a 60 min. regulando el botón giratorio en el tiempo de funcionamiento deseado girándolo a la derecha, o en servicio continuo regulando el botón giratorio en  $\infty$  girándolo a la izquierda.

El proceso de molido sólo puede ser iniciado si se determinó previamente la duración de molido y de cerró la tapa.

- Trituración, mezclado y machacado del producto:

El material de prueba es cargado lentamente en la cubeta del mortero que rota de forma continua. Para ello se abre la cubierta del plexiglas. El pistilo, que se ha desplazado a la mitad del mortero, actúa por medio de una pretensión del muelle y por su propio peso sobre el fondo del mortero y el material a moler.

El pistilo en rotación es guiado sin arrastre de fuerza gracias al contacto intensivo y tritura por presión, ajustable mediante el manguito, y rozamiento.

El rascador procura que el material de prueba sea raspado, acarreado y conducido a la columna de molido. Esta condición forzosa garantiza que toda la cantidad de carga se mezcle bien y que cada partícula vuelva a ser conducida al proceso de molido y trituración.

#### ***III.1.4. Limpieza del molino RM 100.***

Debido al peligro de limpiar el mortero con agua por el salto de corriente y peligro de electrocutarse, se utilizará un trapo humedecido con agua. Los disolventes son inadecuados incluso para la limpieza de las herramientas de molido.

### ***III.2. TAMIZADO***

En este apartado vamos a describir la utilización del equipo tamizadora FT-200 M y como se ha realizado el tamizado del producto previamente molido.



Figura III.2. Tamizadora FT-200M.

### ***III.2.1. Características del equipo.***

La tamizadora FT-200 M es una máquina que se utiliza para la determinación, separación y fraccionamiento de partículas en vía seca y húmeda para toda clase de productos, polvos y suspensiones. El rango de medida óptima empieza a partir de 40 micras para tamizado en vía seca y de 20 micras para vía húmeda.

La tamizadora permite un movimiento circular rápido y un movimiento vertical que evita la obstrucción de las mallas de los tamices. La tamizadora posee un sistema de fijación rápida que permite fijar y liberar rápidamente los tamices sin tener que desmontar la columna.

La potencia de vibración, la intermitencia y el tiempo de operación se controlan fácilmente a través de la unidad de control digital.

### III.2.2. Elementos del equipo y su función.

- Descripción de la unidad de control digital:

El teclado esta formado por cinco teclas de sensación táctil y aviso sonoro como se muestra en la *figura III.3*. Cada una de ellas realiza una función determinada como se describe a continuación:



**Figura III.3. Teclado táctil de la Tamizadora FT-200M.**

- 1.- (↑↓) Entrada en modo de programación. Pulsando esta tecla podremos iniciar la programación pasando a modo intermitente el indicador de potencia de un solo dígito (power), pulsándolo de nuevo pasaremos al indicador de tiempo de ciclo en segundos, de un solo dígito (cycle), si lo volvemos a pulsar pasaremos al indicador de tiempo de vibrado en minutos, de dos dígitos (timer) y pulsándolo por última vez finalizaremos la secuencia de programación.
- 2.- (+) Incremento de la consigna activa. Se utiliza para aumentar la unidad en el indicador del modo de programación.
- 3.- (-) Decremento de la consigna activa. Se utiliza para disminuir la unidad en el indicador del modo de programación.
- 4.- (Run) Inicio del funcionamiento. Pone en marcha el vibrado según los valores programados. Si se volviera a pulsar esta tecla una vez que esta vibrando se detendría.
- 5.- (I/O) On / Stanby del equipo. Pone en marcha o en espera el equipo mostrando los últimos valores programados.

### **III.2.3. Utilización de la tamizadora.**

Para una correcta utilización de la tamizadora deberemos seguir el siguiente orden de montaje:

- A. Colocación de la base de la tamizadora.
- B. Colocación de los tamices de menor a mayor luz de malla.
- C. Colocación de la cubierta superior.
- D. Fijación de las arandelas de las columnas.

Una vez que se ha realizado el tamizado debemos recoger el producto llevándolo a frasco de muestras mediante la utilización de un pincel que nos ayudara a arrastrar la muestra que queda en el tamiz.

### **III.2.4. Limpieza de los tamices.**

Para realizar su limpieza los tamices deben colocarse en un baño de ultrasonidos con agua durante unos minutos. El posterior secado de los tamices se ha realizado con una pistola de aire comprimido.

## **III.3. SELECCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTICULA.**

Para conseguir un tamaño de partícula adecuado de los productos utilizados antes de su análisis termogravimétrico, debemos someterlos a molienda y posterior tamizado.

### **III.3.1. Preparación del $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

Debido a las características físicas con las que el producto es envasado no fue necesario realizar una molienda previa al tamizado, ya que de ser realizada se hubiera obtenido como resultado un tamaño de partícula inferior al deseado.

Para la realización del tamizado se escogieron 5 gramos de oxalato de calcio monohidratado en un vidrio reloj y se colocaron con la ayuda de una brocha en el tamiz de mayor luz situado en la parte superior. Una vez se colocó el compuesto y se ajustó la cubierta superior con las arandelas como se indicaba en el apartado *de utilización de la tamizadora* se programó la tamizadora para potencia 6, tiempo de ciclo 5 segundos y tiempo de vibrado 18 minutos.

El tamaño de partícula seleccionado para la realización del análisis termogravimétrico fue de 80 – 125  $\mu\text{m}$ . El producto obtenido en este tamiz fue pasado al frasco de muestras con ayuda de una brocha.

### ***III.3.2. Preparación del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .***

La molienda del sulfato de cobre pentahidratado se realizó durante 10 minutos con una presión del pistilo de 4. Una vez realizada la molienda se paso el producto a un vidrio reloj con ayuda de una brocha. El producto obtenido de la molienda se llevó a la tamizadora operando como con el compuesto anterior. Se seleccionó potencia 5, tiempo de ciclo 5 segundos y tiempo de vibrado 7 minutos.

El tamaño de partícula seleccionado para la realización del análisis termogravimétrico fue de 125 – 200  $\mu\text{m}$ . El producto obtenido en este tamiz fue pasado al frasco de muestras con ayuda de una brocha.

## ***III.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.***

### ***III.4.1. Equipo SHIMADZU TGA-50.***

Para la realización de la descomposición termogravimétrica del oxalato de calcio monohidratado y sulfato de cobre pentahidratado se ha utilizado el analizador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50 como el de la *figura III.4.:*



**Figura III.4. Analizador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50.**

El equipo SHIMADZU TGA-50 utiliza una varilla de cuarzo para sostener la cestilla que contiene el crisol con la muestra, por este motivo no se pueden emplear muestras que contengan flúor o cualquier otro compuesto que al someterlo al análisis térmico desprenda vapores que ataquen a la varilla, ya que de ser así, ésta se volvería más frágil pudiendo incluso romperse durante la realización de cualquier ensayo. La utilización de otro tipo de material para la varilla como es el nycrom se descartó por el ruido que este crea durante la toma de datos. La cestilla utilizada en este equipo es de platino. La configuración de la varilla junto con la cesta se muestra en la siguiente figura:



**Figura III.5. Varilla y cesta en el equipo SHIMADZU TGA-50.**

### III.4.2. Pesado de la muestra en el equipo SHIMADZU TGA-50.

Para proceder a pesar la muestra en la termobalanza previamente se coloca el crisol sin muestra en la cestilla; según la masa del crisol utilizado deberemos ajustar la escala del indicador luminoso (*level*) mediante el regulador (*balance*) situado en la parte superior derecha del panel de control del equipo que a continuación se muestra en la *figura III.6*:



**Figura III.6. Panel de control del equipo SHIMADZU TGA-50.**

Es conveniente situar al mínimo la escala girando el regulador en sentido antihorario y observando como disminuye de la posición + a - el indicador luminoso. Debemos tener en cuenta que la utilización de crisoles pesados como el de acero pueden hacer que el indicador luminoso se salga de escala y sea necesario aumentar el contrapeso de la balanza, este proceso es inverso para la utilización de crisoles más ligeros como el de aluminio.

Por otra parte tendremos que tener en cuenta que la masa de la muestra que vamos a someter a análisis no sobrepase el rango de peso máximo (20 mg) que admite el instrumento y que se muestra en la parte inferior derecha de la pantalla de datos de la *figura II.6.*, ya que de ser así, los datos tomados no resultarán fiables.



Antes de proceder a pesar la muestra debemos abrir el caudal atmosférico, ya que de no ser así, éste incidirá sobre la muestra variando su peso. Para seleccionar el caudal deseado utilizaremos el tornillo regulador situado en la parte lateral izquierda del equipo observando la cantidad (en ml/min) que se muestra en la ventanilla situada justamente encima del tornillo. A continuación debemos equilibrar a cero la balanza pulsando auto-zero y seguidamente el botón enter situados en el panel de control del equipo. Una vez pesada la muestra ya podremos subir el horno; la subida o bajada del horno se realiza pulsando los botones ▲ y ▼ respectivamente, situados en el panel de control del equipo.

### III.4.3. Introducción de variables mediante el programa TA-60WS.

Mediante el programa TA-60WS podemos introducir los valores de las variables experimentales deseadas para realizar el análisis termogravimétrico. Este programa también permite visualizar, tratar y analizar las curvas TG y DTG obtenidas en el análisis.

Una vez abierto el programa pulsaremos el menú *Measure* → *File information* en la pantalla principal del programa y nos aparecerá una nueva ventana donde podremos observar distintas pestañas para definir los distintos parámetros.

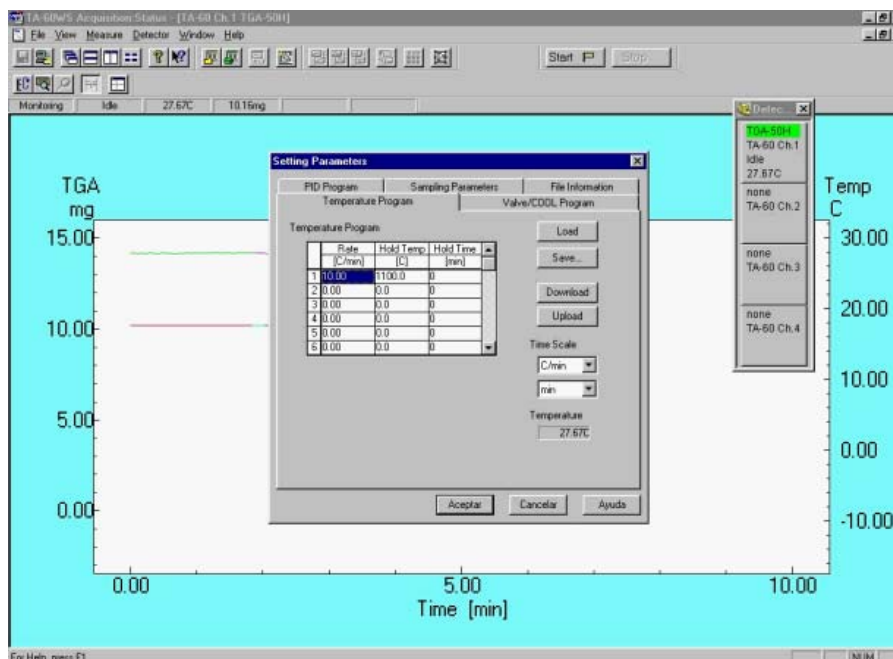


Figura III.7. Ventana para la programación de temperaturas del programa TA-60WS.

En la pestaña *Temperature Program* podemos definir la velocidad de calentamiento en la columna *Rate* e indicar hasta que temperatura se desea realizar el ensayo en la columna *Hold Temp.*, mediante la pestaña *File Información* podemos introducir información sobre los datos con los que se va a realizar el ensayo. El resto de pestañas no será necesario utilizarlas dejando los demás valores por defecto.

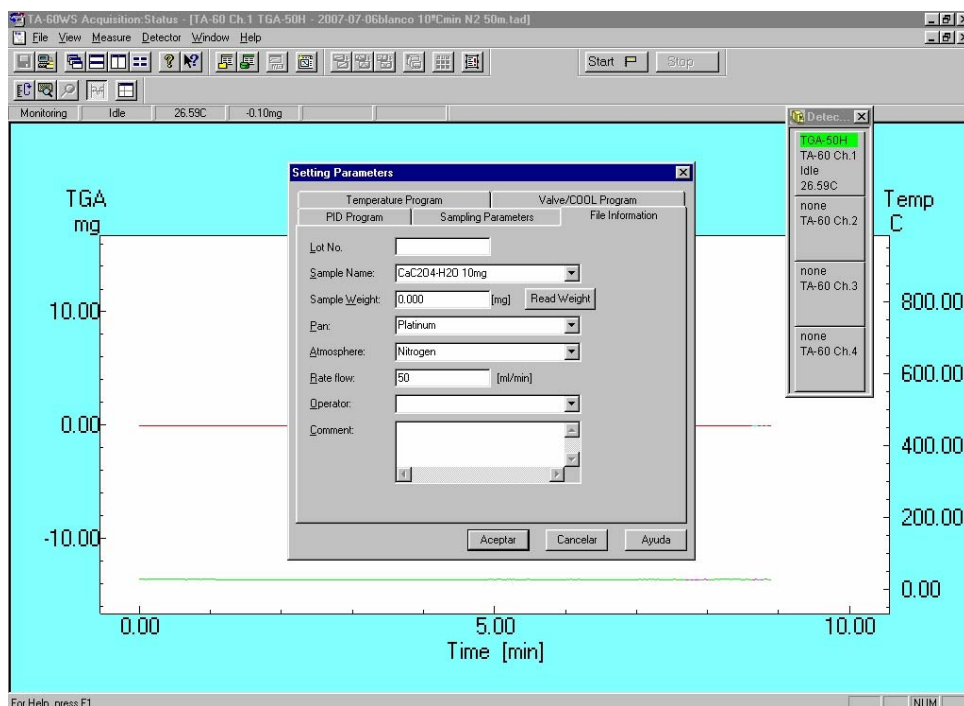


Figura III.8. Ventana para la introducción de datos del programa TA-60WS.

Una vez introducidos los parámetros con los que se va a realizar el ensayo pulsamos *Start* situado en la parte superior de la pantalla principal y nos aparecerá una nueva ventana en la que indicaremos donde y con que nombre deseamos guardar la curva TG que se obtendrá.

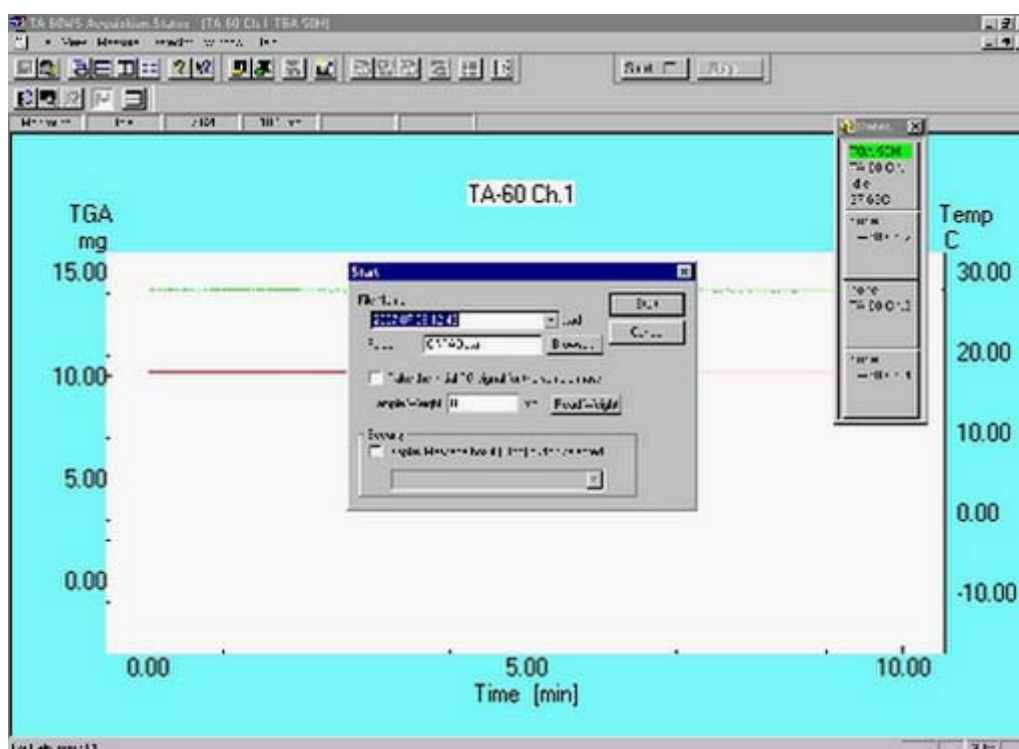


Figura III.9. Ventana Start del programa TA-60WS.

#### III.4.4. Tratamiento de las curvas TG mediante el programa TA-60WS.

Este programa también permite el tratamiento de las curvas TG obtenidas en el análisis. Si una vez abierto el programa seleccionamos la curva TG y pulsando el menú *Manipulate* → *Baseline correction* tendremos la opción de corregir esta curva con otra curva (blanco) seleccionada, la opción *Derivative* también dentro del menú *Manipulate* permite obtener la primera o segunda derivada de la curva TG.

Pulsando el menú *Análisis* aparecerán diferentes opciones con las que podremos hallar la temperatura onset y la pérdida de peso en la curva TG y la temperatura de máxima velocidad de descomposición en la curva DTG. También es necesario señalar que este programa permite insertar varias curvas TG en la misma pantalla pulsando el menú *Insert* → *Data File* y que mediante el menú *View* → *Zoom* o *View* → *Scale Change* podemos aumentar las etapas de descomposición de las curvas TG.

## ***CAPÍTULO IV***

## ***CONCLUSIONES***

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES

El estudio termogravimétrico realizado utilizando  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con diferentes condiciones experimentales ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

1.- Al estudiar el efecto del crisol para la descomposición termogravimétrica del oxalato de calcio monohidratado y del sulfato de cobre pentahidratado se obtiene que, independientemente de la atmósfera utilizada, las etapas se completan antes utilizando el crisol de platino debido a su mayor conductividad térmica, por el contrario, el crisol de alúmina retrasa la descomposición del oxalato y del sulfato en todas las etapas. Por otra parte todas las etapas no se ven igualmente afectadas debido a que al aumentar la temperatura aumenta el retraso térmico haciendo que la diferencia entre las curvas TG para los diferentes crisoles sea mayor.

2.- Todas las etapas de descomposición del oxalato de calcio monohidratado se completan a menor temperatura en atmósfera dinámica de aire que de  $\text{N}_2$ . Este resultado se obtiene para todos los tipos de crisol estudiados (alúmina, aluminio, acero y platino). La temperatura final de cada etapa de descomposición es siempre menor en atmósfera dinámica de aire; la temperatura de onset y la de máxima velocidad de descomposición siguen esta tendencia aunque con excepciones.

3.- La utilización de una atmósfera de aire para la descomposición del oxalato de calcio monohidratado hace que la segunda etapa se vuelva exotérmica y esto provoca una menor influencia de cualquier variable experimental (especialmente de la masa de muestra) en la temperatura a la que se produce esa etapa.

4.- La descomposición del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se produce a mayor temperatura al aumentar la velocidad de calentamiento, esto se puede apreciar para la temperatura onset, temperatura final y de máxima velocidad de descomposición.

5.- En general la temperatura a la que se produce la descomposición del  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  aumenta al aumentar la masa excepto en la segunda etapa de descomposición del oxalato de calcio que no se ve afectada por la variación de la masa debido al carácter exotérmico de esta etapa cuando se realiza en atmósfera oxidante.

6.- El intervalo de temperatura para cada etapa (diferencia entre la temperatura final y la inicial) va aumentando a medida que aumenta la velocidad de calentamiento o la masa tanto para el  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como para el  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

# *APÉNDICE*

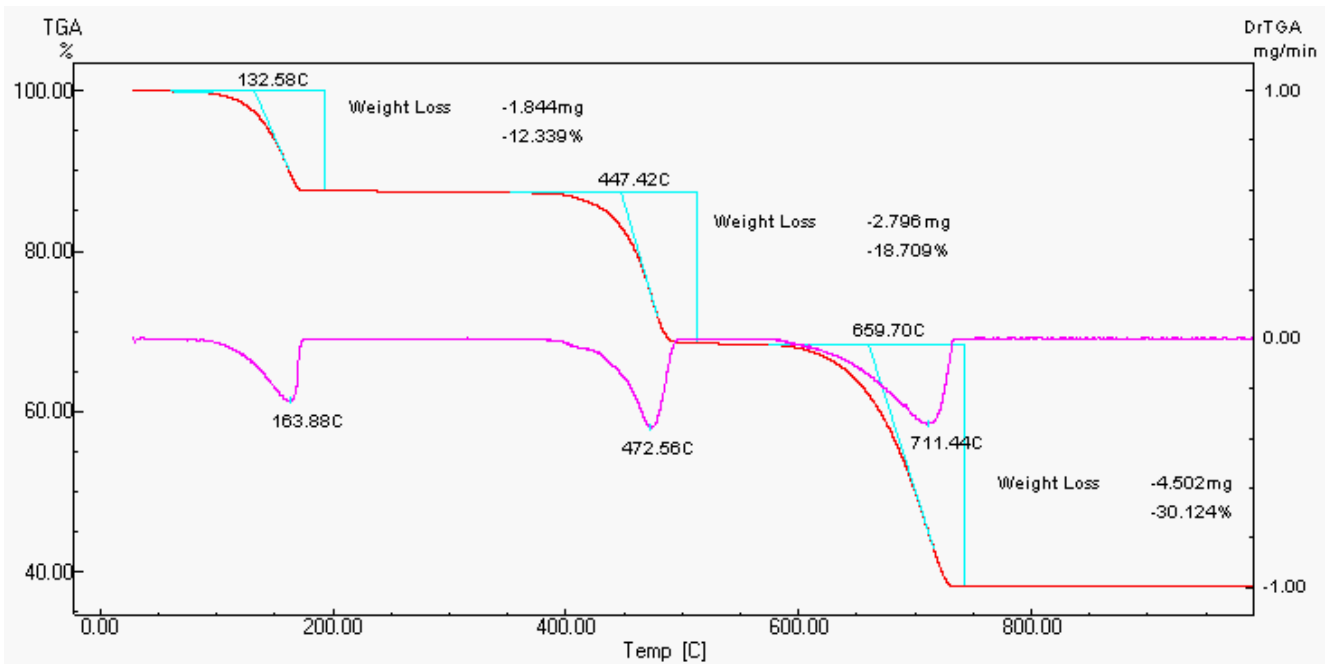


Figura II.1. Curva TG y DTG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 15 mg, crisol platino 140 $\mu\text{l}$ , 5°C/min, atmósfera nitrógeno 50 ml/min.

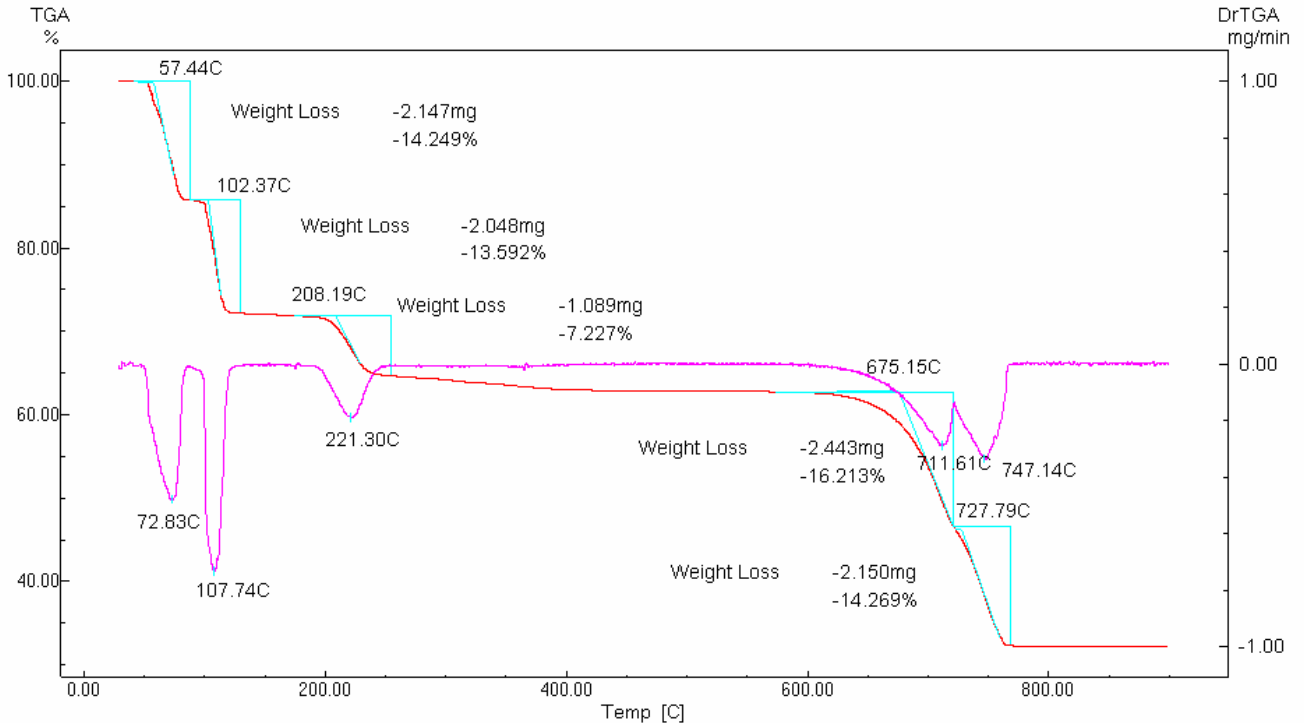


Figura II.3. TG y DTG para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15mg, crisol platino 140 $\mu\text{l}$ , 5°C/min, atmósfera aire 50 ml/min.



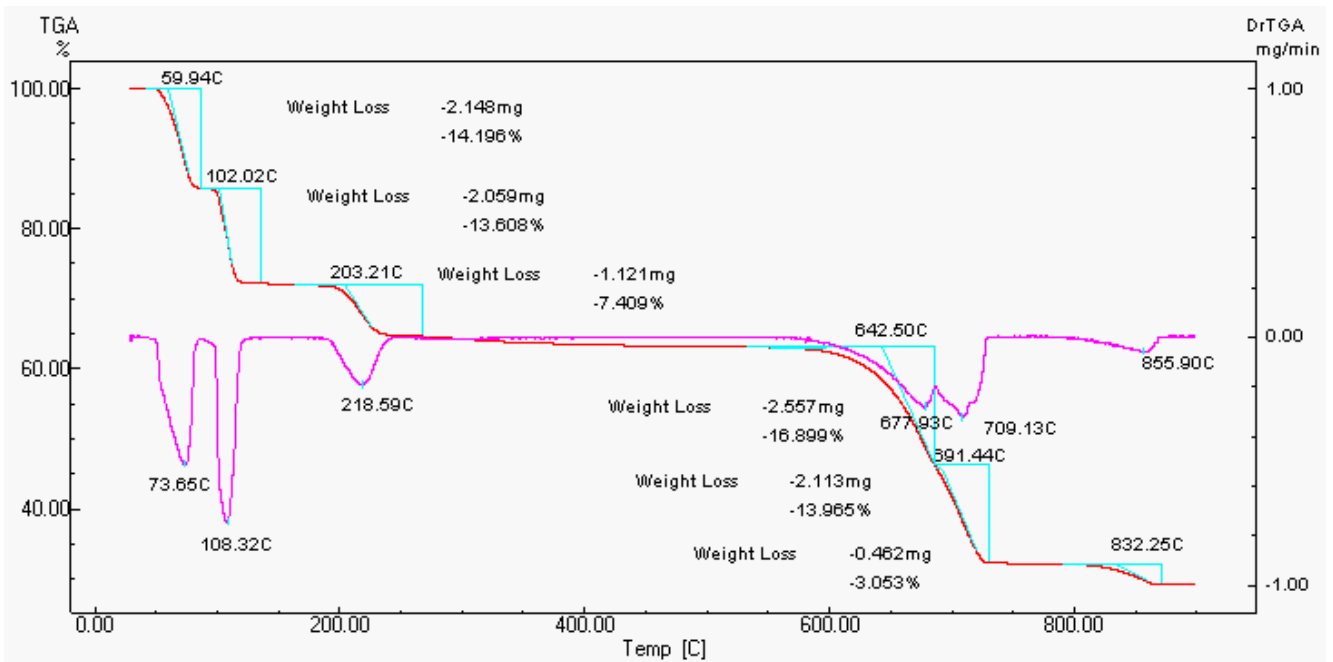


Figura II.4. TG y DTG para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15mg, crisol platino 140 $\mu\text{l}$ , 5°C/min, atmósfera  $\text{N}_2$  50 ml/min.

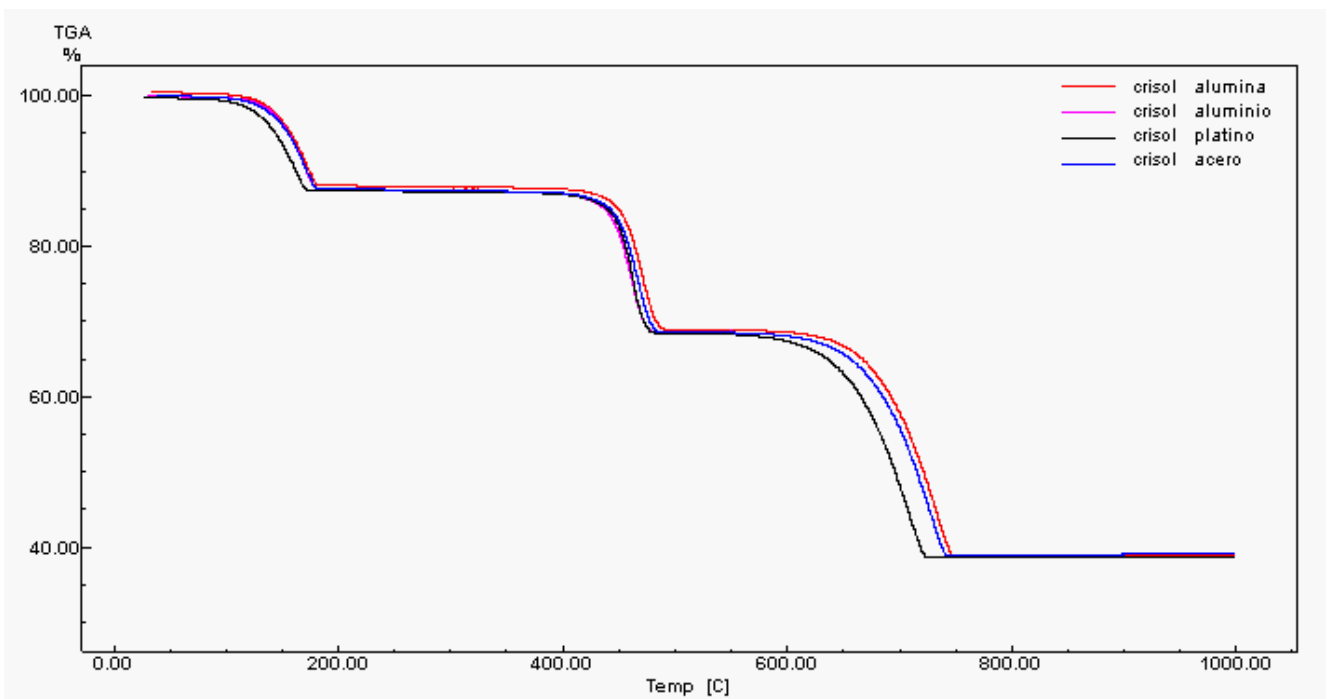


Figura II.6. TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , atmósfera aire 50 ml/min, 15mg, 5°C/min.

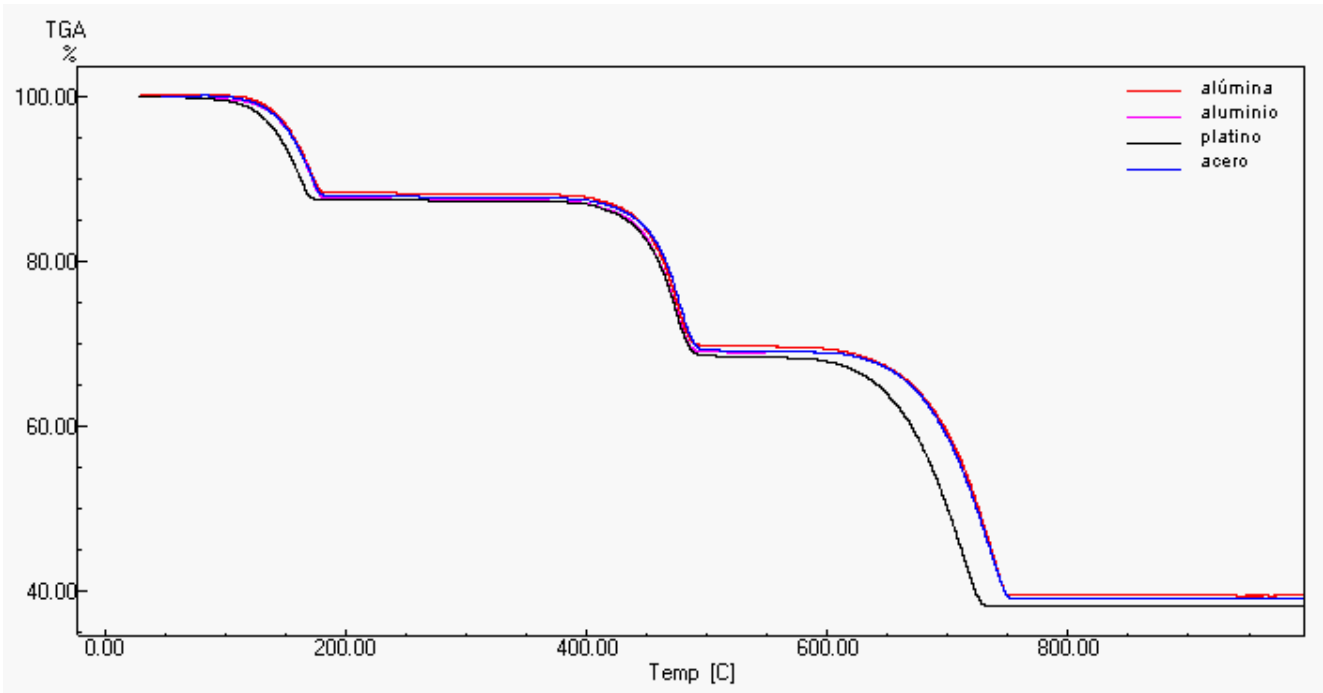


Figura II.7. TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , atmósfera  $\text{N}_2$ , 50 ml/min, 15mg, 5°C/min.

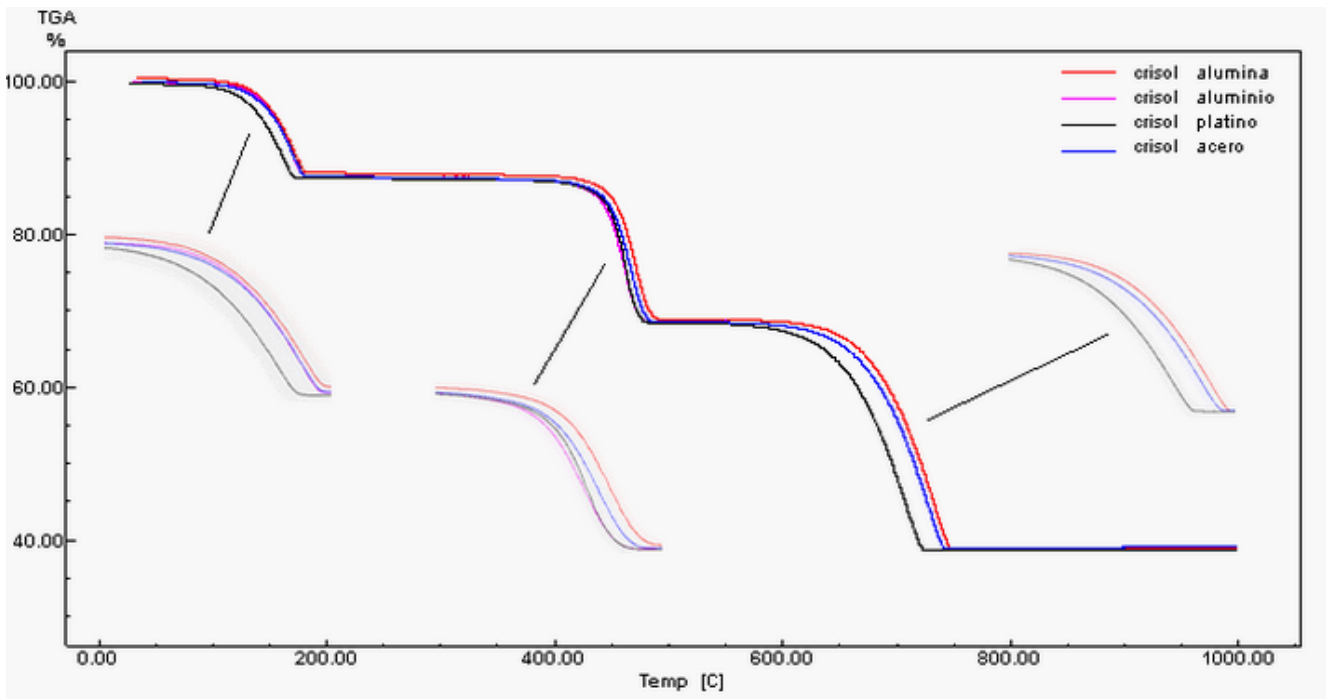


Figura II.8. TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de aire 50 ml/min, 15mg, 5°C/min, con etapas ampliadas.

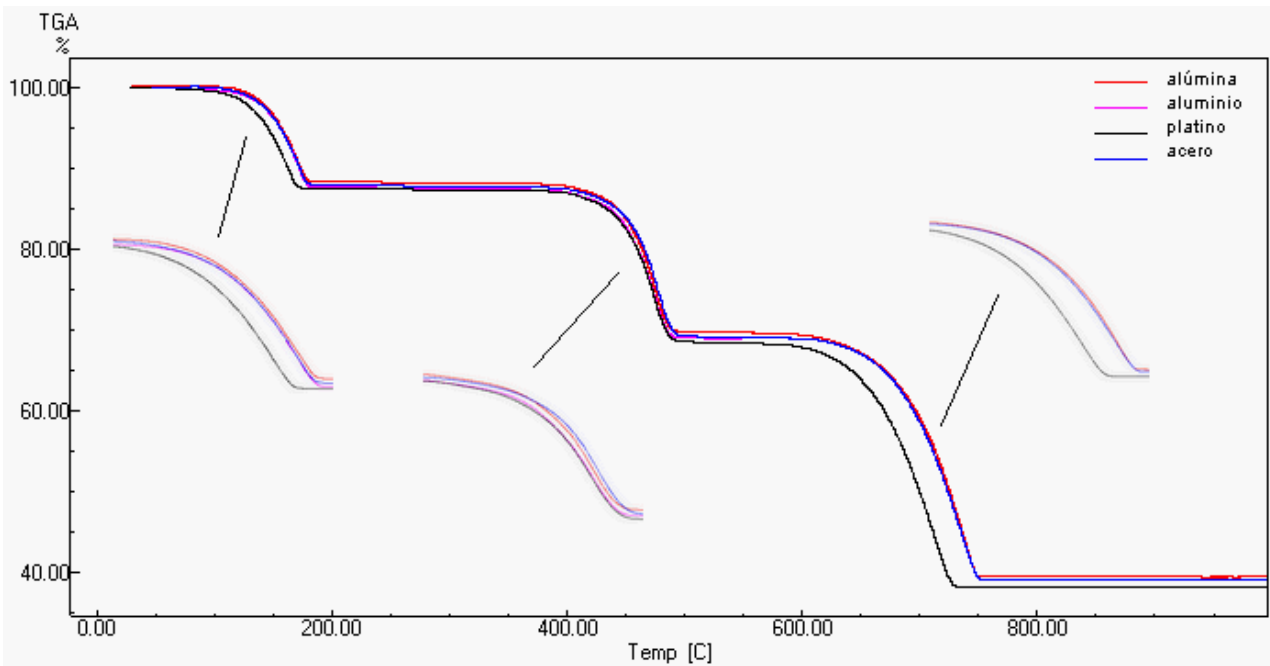


Figura II.9. TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  50 ml/min, 15mg,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , con etapas ampliadas.

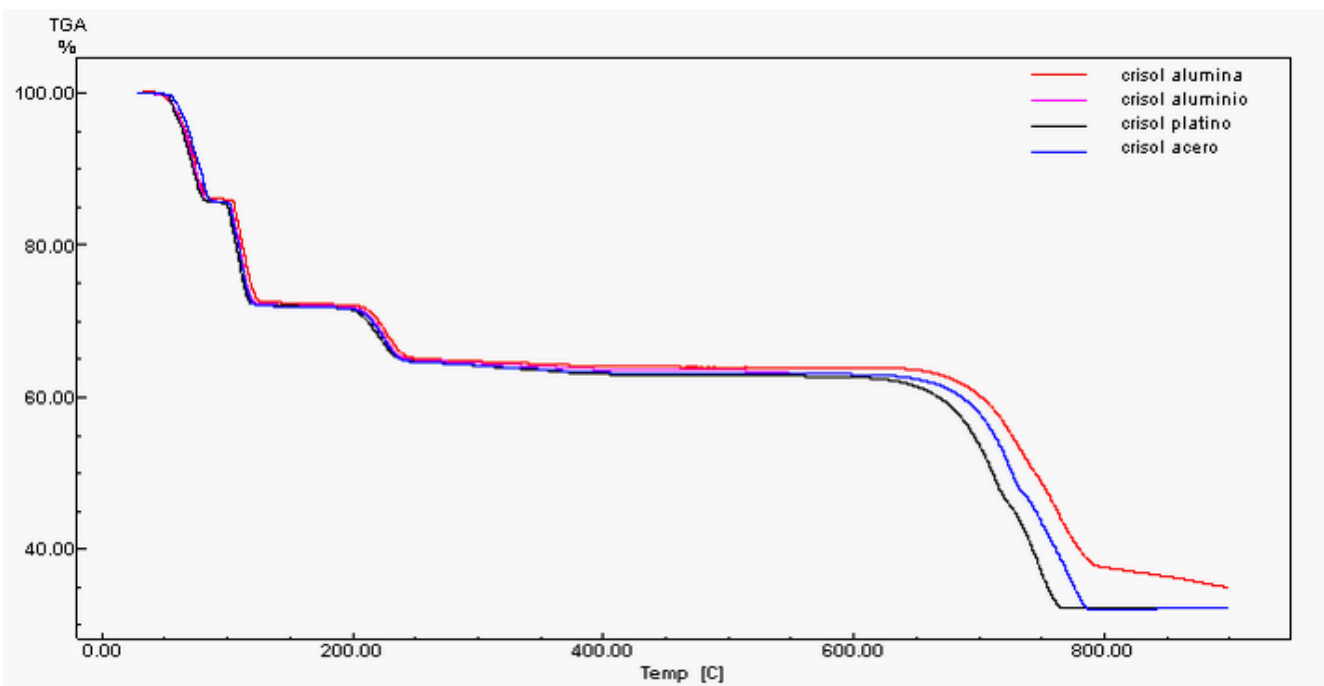


Figura II.10. TG para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de aire 50 ml/min, 15mg,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

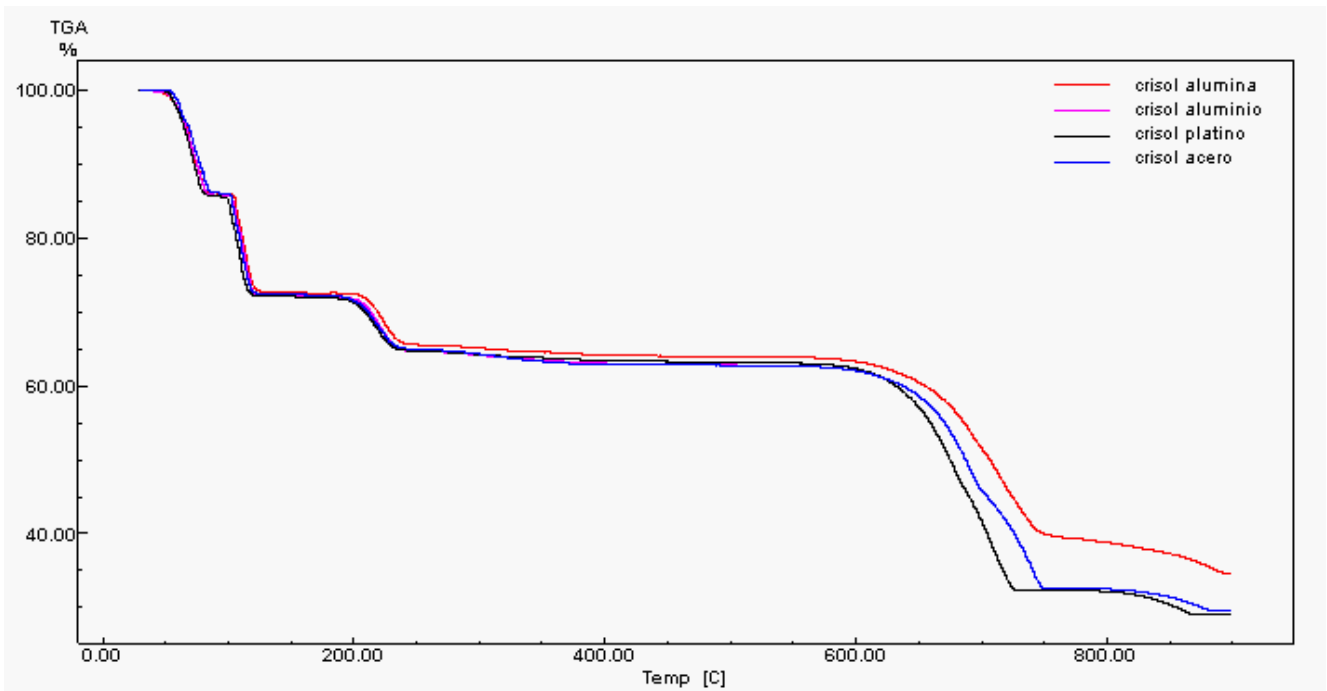


Figura II.11. TG para  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  50 ml/min, 15mg,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

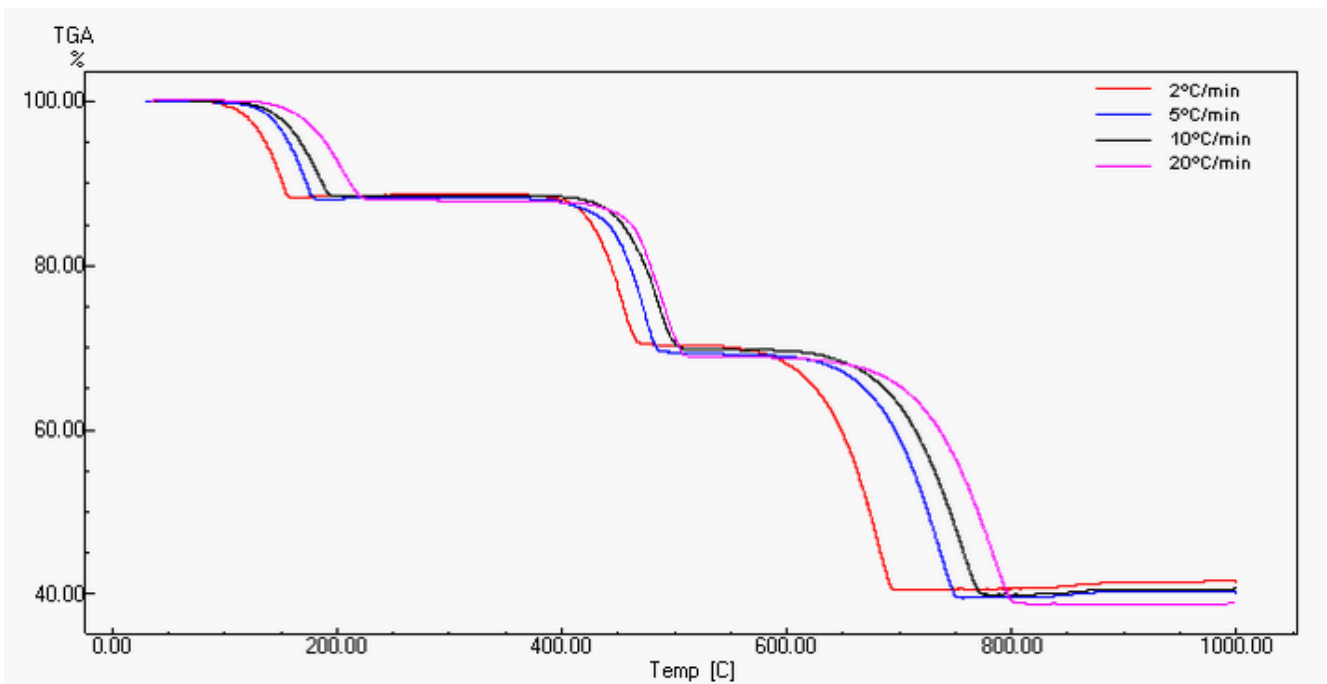


Figura II.12. Efecto de la velocidad de calentamiento para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , crisol alúmina 70 $\mu\text{l}$ , atmósfera  $\text{N}_2$  50 ml/min, 15mg.

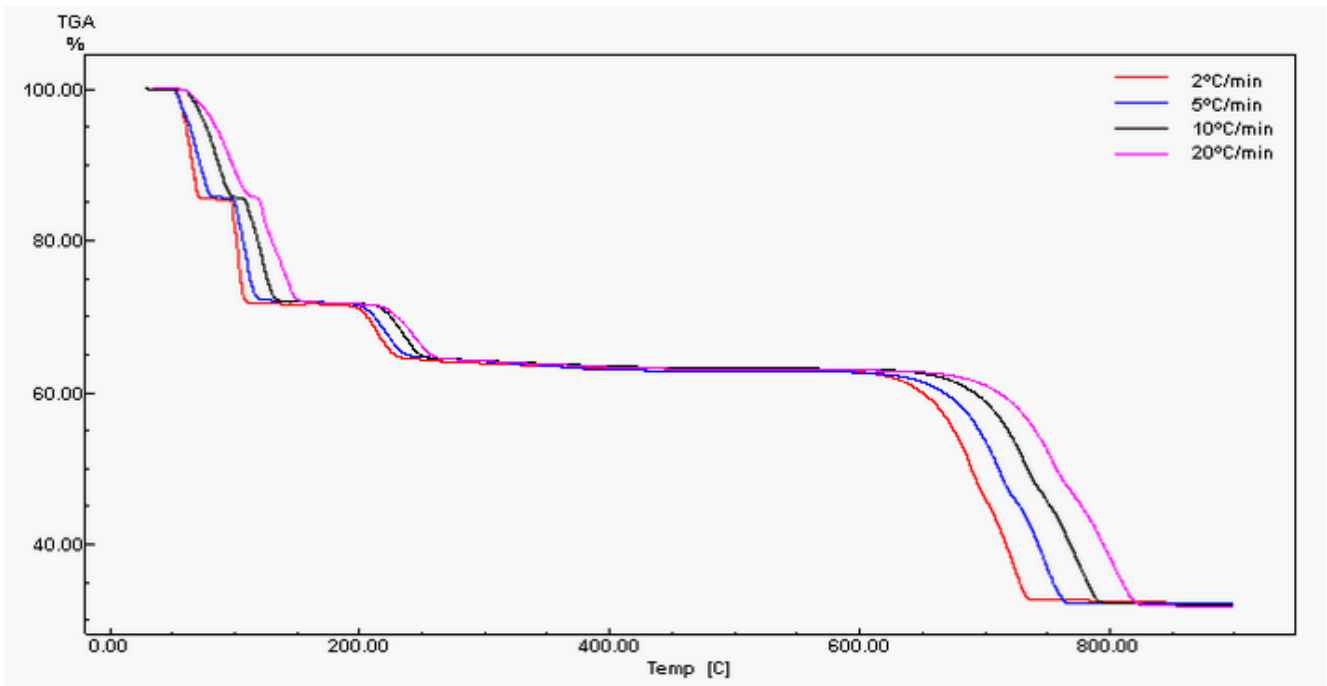


Figura II.14. Efecto de la velocidad de calentamiento en  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15mg, atmósfera aire 50 ml/min, crisol platino 140 $\mu\text{l}$ .

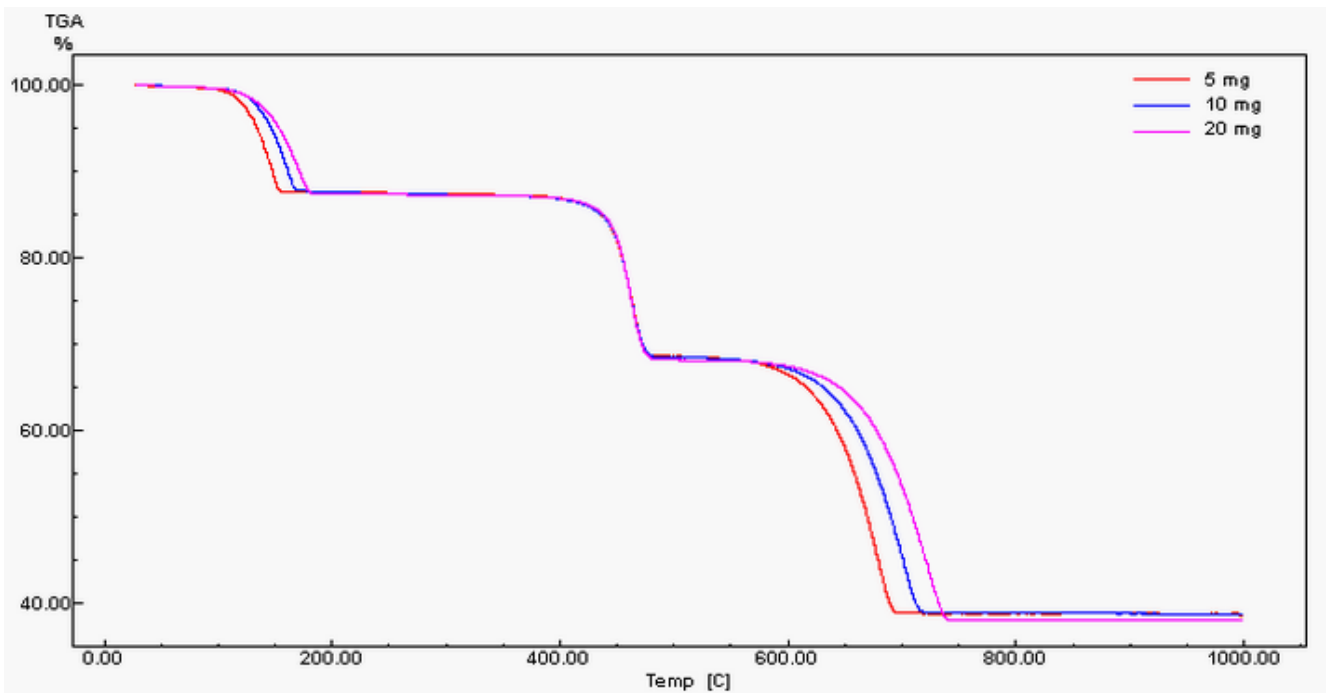


Figura II.17. Curvas TG para  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de diferentes masas de muestra, crisol platino 140 $\mu\text{l}$ , 5°C/min, atmósfera aire 50 ml/min.

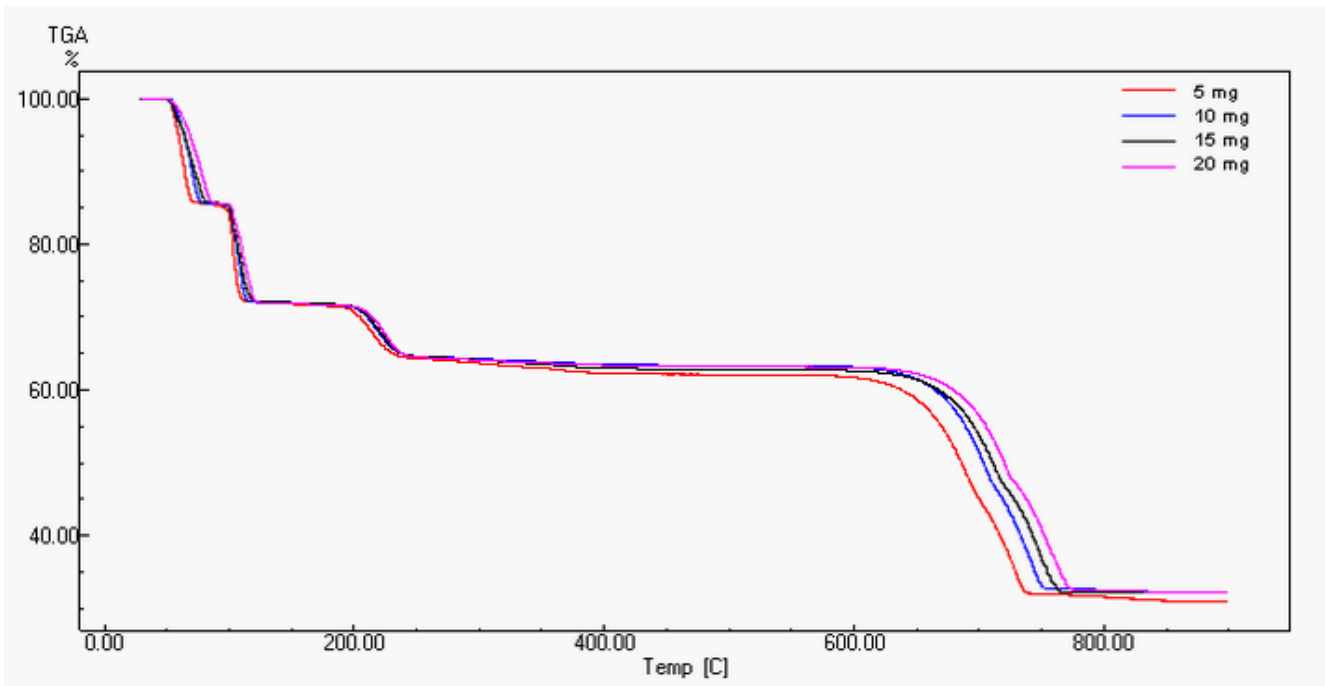


Figura II.20. Curvas TG con diferentes masas de muestra para CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, crisol platino 140μl, 5°C/min, atmósfera aire 50 ml/min.

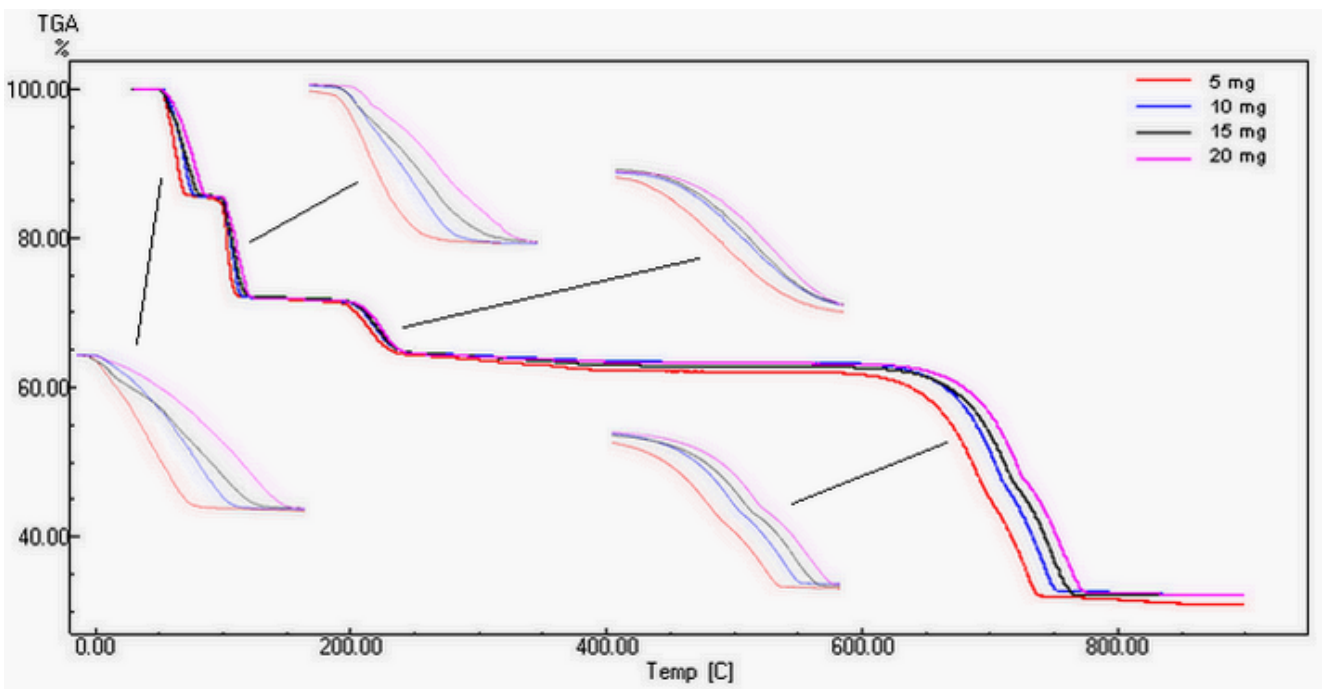


Figura II.21. Curvas TG ampliadas de cambio de masa para CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, crisol platino 140μl, 5°C/min, atmósfera aire 50ml/min.

