

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico (TGA) es un método de análisis térmico en el que la masa de una muestra se mide a lo largo del tiempo a medida que cambia la temperatura o a una temperatura constante durante un tiempo determinado. Se utiliza para analizar las características y composición de los materiales, las tasas de descomposición y evaporación, la oxidación, la pureza del material y muchas otras propiedades.

El TGA es una técnica de caracterización de materiales utilizados en diversas industrias como la farmacéutica, alimentaria, medioambiental o petroquímica, puesto que mide la composición, la pureza, las reacciones de descomposición, la temperatura de descomposición y el contenido de humedad absorbida de los productos.

Método de análisis con TGA

El análisis termogravimétrico consiste en aumentar gradualmente la temperatura de una muestra en un horno mientras se mide el peso en una balanza analítica.

En este método, la muestra se calienta en un entorno determinado (aire, N₂, CO₂, He, Ar, etc.) a una velocidad controlada, y luego se calcula la pérdida de peso resultante que se produce debido a los compuestos semi volátiles, la degradación de polímeros, etc. También se analizan humedad y cenizas.

El TGA se ejecuta por etapas. En cada una, la temperatura interna del horno se incrementa de forma lineal o se mantiene a una temperatura constante para producir una reacción térmica de la sustancia analizada (proceso isotérmico)

Durante el proceso, la masa de la muestra se controla ininterrumpidamente para detectar los cambios que se producen en la misma. Por consiguiente, en función de la temperatura o del tiempo, podremos obtener y registrar el cambio en el peso de la sustancia.

El análisis termogravimétrico se lleva a cabo con un instrumento llamado analizador termogravimétrico. Se trata de un horno que contiene un plato apoyado en una balanza de precisión en donde se deposita la muestra.

A medida que se calienta el horno, esta balanza extremadamente sensible y situada fuera del horno, registra los cambios más sutiles en la masa de la sustancia colocada en el platillo de la muestra.

Existen tres tipos de análisis termogravimétrico que representan diferentes formas de aplicar el calor a la muestra, ya que el cambio de peso se mide con respecto al tiempo.

Los tres tipos de análisis a los que nos referimos son los siguientes:

- Termogravimetría isotérmica o estática: La temperatura permanece constante.
- Termogravimetría dinámica: La temperatura se modifica de forma lineal.
- Termogravimetría casi estática: Utiliza una serie de temperaturas crecientes.

El grupo de Fluidos Complejos e interfaces del IFUNAM posee un analizador termogravimétrico marca TA instruments modelo Q500 que se encuentra en el laboratorio de Fluidos complejos III, laboratorio 51 del edificio Principal.



El equipo Q500 consta de seis componentes principales:

1. Balanza de precisión.
2. Plataforma de la muestra (**auto sampler**)
3. Horno
4. Gabinete de la electrónica
5. Intercambiador de calor
6. Controladores de flujo de masa

MANUAL DE OPERACIÓN DEL TGAQ500

1) Primeros pasos relativos al flujo de gases

1. Encender la computadora de control (se indica por las flechas) y acceder al programa Q500.



2. En la página que abre, seleccionar la ficha **Notes** y seleccionar el gas y la velocidad de flujo. El equipo trabaja con **nitrógeno y aire a presión al mismo tiempo**. El nitrógeno lo provee un tanque con dos manómetros para controlar el flujo de éste (1) y el aire lo proveen instalaciones de aire a presión del instituto. Junto al tanque de nitrógeno se encuentran dos manómetros más: el manómetro colocado en la pared en la parte de arriba (2) que indica la presión de entrada del nitrógeno al TGA y el de abajo indica la presión de entrada del aire (3) al TGA.



En general las presiones de salida y entrada de los gases ya se encuentran establecidas de antemano, entonces solo basta con abrir la llave del tanque de nitrógeno (4) y la llave del aire que se encuentra por detrás del tanque de nitrógeno (5) y luego solo se debe de comprobar la presión en los manómetros. En caso de que no se haya realizado la selección de los gases, ésta se realiza de la siguiente manera:

- a. Selección de gas. El gas que se emplea debe ser siempre un gas inerte; en general, se usa nitrógeno o argón, pero puede ser otro como oxígeno o aire. La selección del gas se lleva a cabo haciendo clic en la flecha junto a **Sample**.
- b. Si el gas que desea no está disponible en el menú, puede encontrar más opciones siguiendo los pasos descritos en el manual general.

Notas muy importantes

3. La velocidad de flujo del nitrógeno debe ser de 40 ml/min para la balanza y de 60 ml/min para el horno. En nuestro caso ocupamos nitrógeno como gas inerte y aire como gas complementario. Los pasos para seguir son los siguientes:
 - a. Abrir el tanque de Nitrógeno a una presión de 20 psi. Observar el manómetro de salida del gas en el tanque.
 - b. El aire ya está calibrado para que abra a una presión de 95 psi (debe ser menor a 120 psi). El aire a presión se encuentra conectado con una manguera gruesa a la red del instituto y la presión puede corroborarse en el medidor de presión de la parte baja.

Secuencia de procedimientos para realizar un experimento

Encendido del TGA

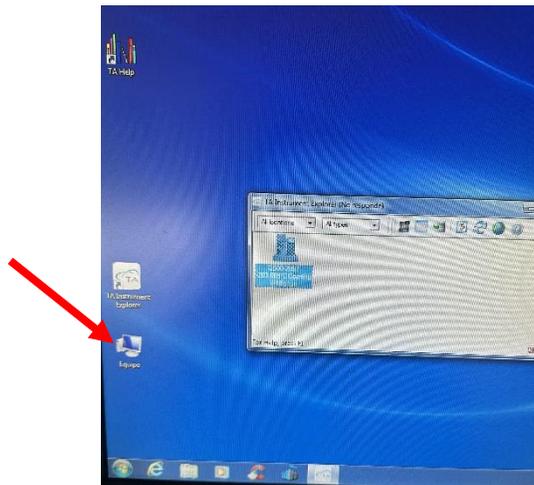
4. Abrir el tanque de nitrógeno y el aire. Corroborar las presiones.
5. Encender el TGA con el interruptor que se encuentra en la parte derecha trasera del equipo.



6. Verificar que la pantalla táctil (1) del equipo no marque ningún error.



7. Encender la computadora.
8. Seleccionar el ícono **TA instrument explorer**.
9. En la ventana que abre, seleccionar **Q500-2057**.

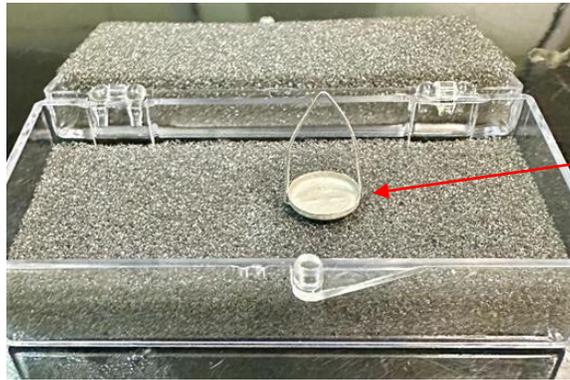


10. Entrar al programa.

Nota: Si no puede iniciar el programa y marca algún error, verificar que tenga una programación previa que no se cerró. El programa abre hasta que no haya errores marcados en la pantalla táctil.

11. Programar el experimento

12. Seleccionar el portamuestras más adecuado para la muestra problema. Nosotros usamos portamuestras de platino (se indica con la flecha roja en la siguiente imagen).



13. Limpiar el portamuestras (flecha) siguiendo el siguiente procedimiento:

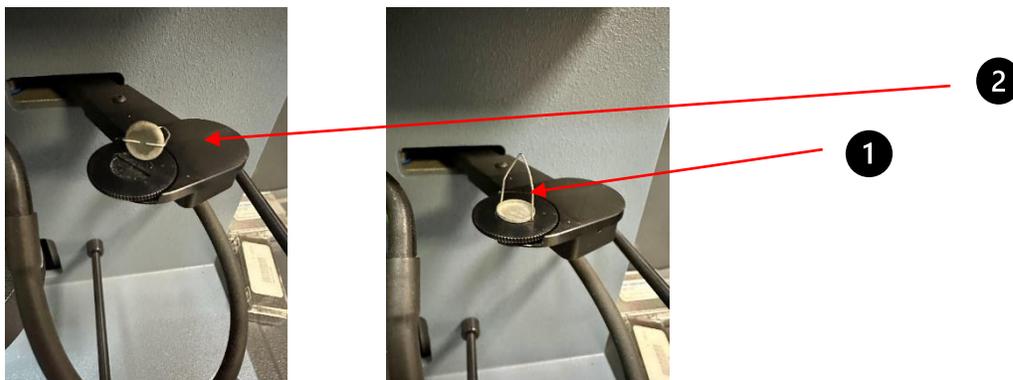
Protocolo de limpieza de los portamuestras de platino.

- a. Emplear un Q-tip mojado con acetona y limpiar el interior del portamuestras.
- b. Con un mechero Bunsen o una llama de soplete elevar la temperatura hasta que se quemen todos los residuos del portamuestras. Nosotros empleamos un soplete comercial de gas.
- c. Una alternativa al uso del portamuestras de platino es usar un portamuestras de aluminio que se coloca dentro del portamuestras de platino y eso evita que se ensucie el de platino, ya que los portamuestras de aluminio son más baratos y, en ocasiones, desechables. Este método solo puede emplearse cuando las temperaturas que se van a emplear son relativamente bajas ($\text{Al}_{\text{ punto de fusión}} = 660.32^{\circ}\text{C}$). En caso de usar los portamuestras de aluminio, en nuestro caso, éstos se desechan.
- d. Repetir a y b hasta que el recipiente este limpio. Usar la herramienta de remodelado si el portamuestras se ha deformado. Ver manual general.

14. Tarar el portamuestras siguiendo el procedimiento que se describe a continuación:

Tarado del portamuestras

- a. Seleccionar el portamuestras que necesita ser tarado
- b. El portamuestras vacío y limpio (1) se coloca en el **auto sampler** (2) teniendo cuidado de alinear las salientes soldadas con la ranura en la base del **auto sampler**.
- c. Seleccionar la opción **Tara** del menú en la pantalla táctil del TGA o seleccionar **control/tare** en el software de la computadora.
- d. Seleccionar la opción **load** para que el horno descienda y el **autosampler** se acerque a la posición de anclaje con el horno.
- e. El horno descenderá y el **autosampler** se acercará al horno tal que el portamuestras se colgará de un alambre muy delgado (**load**), esto es automático. La plataforma regresará a su posición original.
- f. El horno se elevará llevándose el portamuestras colgado para hacer la tara.
- g. Cuando el procedimiento de tara se ha completado, el horno automáticamente bajará y descargará el portamuestras (**unload**).



15. Cuando el proceso de tara haya terminado,
16. Depositar de 10 a 20 mg de muestra en el portamuestras de platino.
17. Verificar que el portamuestras que tiene un alambre soldado en la parte inferior, esté alineado con la ranura del **autosampler**, para que la muestra pueda ser recogida por el asa metálica y se pueda colgar en la balanza del equipo. El peso del portamuestras será restado automáticamente del peso de la muestra.
18. Seleccionar la pestaña **Summary** de la pantalla de la computadora para ingresar la información de la muestra.
19. Los datos se guardarán automáticamente en una carpeta que se debe crear como "nombre de datos. 001". La numeración aumentará automáticamente si no se cambia el nombre de la muestra con cada muestra nueva.
20. Seleccionar la pestaña **procedure** para describir el método a seguir

Para escribir un método nuevo.

- a) Seleccionar **gas selection** eligiendo 1 para gas inerte y 2 para aire u oxígeno.
- b) Ingresar el nombre del operador en **operator**.
- c) Seleccionar **apply** en la parte inferior de la pantalla.
- d) Doble click en **ramp** para elegir la velocidad de rampa (generalmente 5, 10 o 20° C/ min).
- e) Para comenzar la secuencia preestablecida, seleccionar la flecha verde en la parte superior de la pantalla. Todas las medidas en la secuencia se ejecutarán y se guardarán automáticamente. La secuencia puede detenerse con los botones rojos en la parte superior de la pantalla. Puede modificarse el procedimiento en cualquier momento seleccionando **experimental** y luego **modify procedure**. Se pueden cambiar las condiciones, así como añadir o eliminar pasos.
- f) Finalizar el método con **data storage off** seguido de **equilibrate at 60 C**. Esto enfriará el horno sin guardar datos.
- g) El instrumento debe dejarse enfriar de 10 a 15 minutos antes de descargar la muestra.

Notas importantes

1. La temperatura máxima permitida es de mil grados centígrados, (1000°C), pero se suele trabajar entre 600 y 800 grados que es una temperatura suficiente para degradar un polímero.
2. Se puede mantener el instrumento isotérmico a cualquier temperatura durante cualquier periodo de tiempo.
3. Los gases pueden ser cambiados durante una medida, así como también la temperatura.
4. No se recomienda tocar el termopar del horno ya que es fácil que se rompa.
5. Todos los componentes del equipo de TGA están diseñados para estar encendidos por periodos de tiempo largos
6. Especificaciones del sistema
 - Intervalo de temperatura: Ambiente 1000 °C
 - Sensibilidad de la balanza: 0.1µg
 - Exactitud: 0.1 % o 10 µg
 - Tamaño de la muestra: 10 mg -1 g
 - Rapides de calentamiento: 0.1 to 100 °C/min (normally 5, 10, or 20 °C/min is used)
 - portamuestras: Platino, Alta temperatura. Ceramic. Abajo de 600°
 - Atmósfera controlada: Nitrogen, (Ar, O₂)
 - Velocidad de flujo es de 40 ml/min la balanza y 60 ml/min para el horno.

Resumen

REALIZACIÓN DE UN EXPERIMENTO EN EL TGA

Pasos:

1. Abrir el tanque de nitrógeno y verificar la presión.
2. Abrir el aire a presión y verificar la presión.
3. Encender el TGA.
4. Encender la computadora.
5. Verificar que no hay errores en la pantalla táctil del TGA.
6. Seleccionar el tipo de portamuestras a emplear de acuerdo con el tipo de muestra.
7. Tarar el portamuestras vacío de acuerdo con los pasos ya antes descritos.
8. Introducir la muestra en el portamuestras y pesar.
9. Introducir la información del experimento.
10. Crear o seleccionar un procedimiento experimental (programar el procedimiento).
11. Iniciar el experimento.

NOTAS

Para cualquier duda, consultar el manual general.

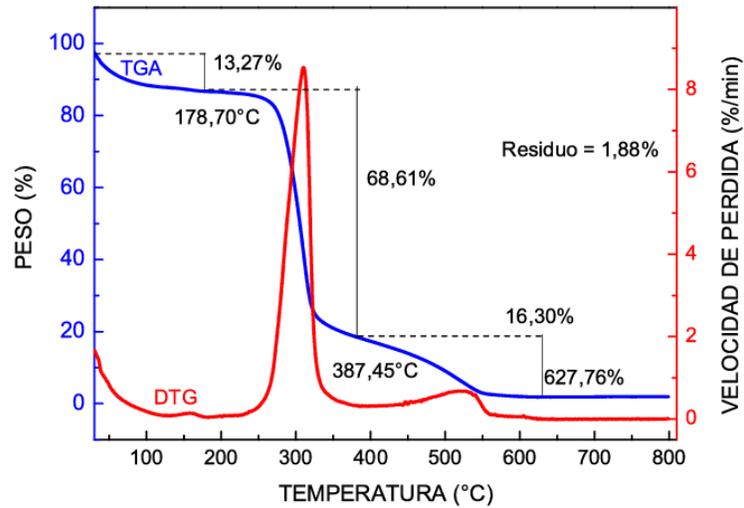
Estudios comunes realizados con un TGA

- Estudio para determinar la compatibilidad de excipientes activos.
- Análisis para determinar la pureza de los materiales.
- Determinaciones para ver la temperatura de fusión.
- Estudio para determinar el porcentaje de degradación de materiales por ejemplo humedad, materia volátil, y compuestos.
- Estudios para determinar la transición vítrea.
- Estudio para determinar temperatura de cristalización y de transiciones debido a la absorción del hidrogeno en polvos metálicos.
- Análisis para determinar la estabilidad térmica en diferentes atmosferas, por ejemplo: aire, nitrógeno y argón.
- Estudios de descomposición, y estabilidad térmica
- Comparación de estabilidad térmica en diferentes atmosferas (Aire, Nitrógeno, y Argón).
- Porcentajes de pérdida de peso y degradación del material.
- Porcentaje de componentes de la muestra.
- Estudios de reacciones químicas.
- Porcentajes de ganancia de masa.
- Determinación de impurezas.

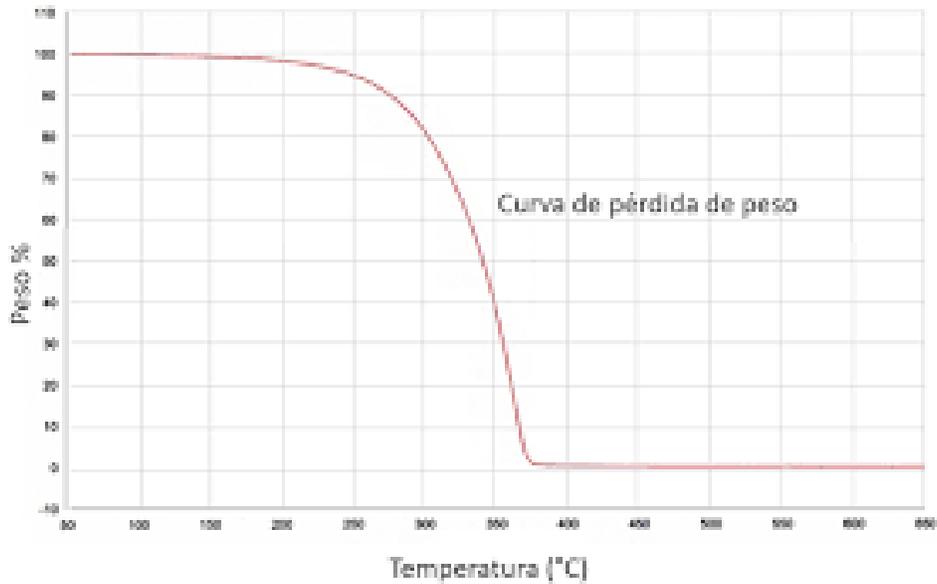
- Determinación de contenido en humedad, materia volátil y residuo del material.

Información que obtiene al realizar un análisis de TGA

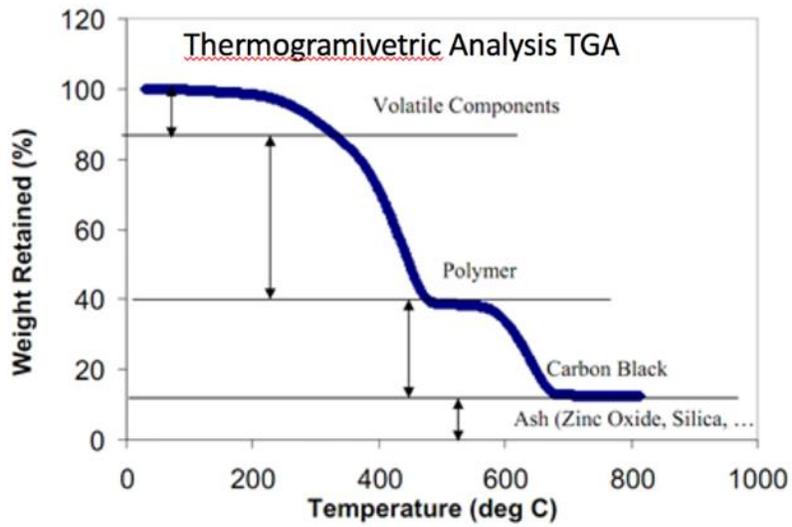
1. En un análisis de TGA se obtienen curvas de TGA y DTG (primera derivada de la curva azul)



Sin embargo, la curva modelo de la pérdida de peso es la siguiente



Que puede interpretarse para un polímero como se indica en la siguiente gráfica



Y pueden obtenerse valores de cómo va cambiando la masa de una muestra con respecto a la temperatura como lo indica la gráfica

