

UN NUEVO METODO DE ANALISIS TERMICO: EL ANALISIS TERMICO A VELOCIDAD DE TRANSFORMACION CONTROLADA (ATVC). I⁽¹⁾

J. M. CRIADO *
A. ORTEGA *
J. ROUQUEROL **
F. ROUQUEROL **

* Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Química. Universidad de Sevilla y Centro Coordinado de Física y Química del C.S.I.C. (España)

** Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermodynamique du C.N.R.S. de Marseille (Francia)

RESUMEN

Se describen los principios fundamentales así como el desarrollo histórico de la nueva técnica de «Análisis Térmico de Velocidad de Constante» (ATCV). Se pone de manifiesto que ésta permite una mayor eficacia en el control de los fenómenos de transporte de masa y energía que la Termogravimetría o el Análisis Térmico Diferencial. En consecuencia los datos obtenidos por el método de ATVC son más representativos de la reacción química estudiada que los obtenidos por procedimientos convencionales.

Finalmente se señala que equipos convencionales tales como, termobalanzas, espectrógrafos de masa, etcétera, pueden adaptarse fácilmente para llevar a cabo experimentos mediante el método de ATVC.

A new method of thermal analysis: the thermal analysis by controlled velocity of transformation (ATVC). I

Both the general principle and the historical development of the Constant Rate Thermal Analysis (CRTA) are described. It is shown that CRTA has a much more effective control on heat and mass transfer phenomena than conventional TG or DTA. Therefore, the data obtained from CRTA are more representative of the trend followed by the chemical reaction being studied, than those obtained from conventional methods.

Finally, it is pointed out that equipments as, thermobalances, mas-spectrometers, etc., available in the market, can be easily adapted to perform CRTA experiments.

Une nouvelle méthode d'analyse thermique: l'analyse thermique à vitesse de transformation contrôlée (ATVC). I

On décrit les principes fondamentaux et l'évolution de la nouvelle technique d'«Analyse Thermique à Vitesse de décomposition Constante» (ATVC). Dans le contrôle des phénomènes de transport de masse et d'énergie, elle s'avère permettre une plus grande efficacité que la termogravimétrie ou que l'analyse thermique différentielle. Aussi les données obtenues à l'aide de la méthode d'ATVC sont-elles plus représentatives de la réaction chimique étudiée que celles obtenues au moyen des procédés traditionnels.

Il est signalé que pour faire des expériences en appliquant la méthode d'ATVC, on peut facilement adapter le matériel classique (thermobalances, spectrographes de masse, etc.).

Ein neuartiges thermisches Analysenverfahren: die Thermoanalyse bei kontrollierter Umsetzungsgeschwindigkeit. I

Es werden die grundlegenden Prinzipien und die historische Entwicklung des neuen Verfahrens der «Thermischen Analyse bei konstanter Umsetzungsgeschwindigkeit» (ATVC) beschrieben, wobei besonders hervorgehoben wird, daß diese Methode eine wirksamere Kontrolle der Masse und Energietransportphänomene als die thermogravimetrische bzw. die thermische Differentialanalyse ermöglicht. Die nach dem ATVC-Verfahren erhaltenen Werte sind demzufolge für die jeweils untersuchte chemische Reaktion repräsentativer als die von konventionellen Methoden gelieferten.

Abschließend wird festgestellt, daß konventionelle Apparaturen wie Thermowaagen, Massenspektrographen usw., ohne großen Aufwand für die Durchführung von Versuchen nach der ATVC-Methode modifiziert werden können.

1. INTRODUCCION

Durante los últimos veinte años se ha asistido a un enorme desarrollo de los métodos de investigación termoanalíticos. A ello ha contribuido, por un lado, el rápido avance de la tecnología de los equipos de análisis térmico, lo que ha supuesto una mayor facilidad, seguridad y rapidez de estos métodos para proporcionar

información de interés de los materiales objeto de estudio y, por otro, el establecimiento de unas bases teóricas que aunque sujetas a controversia (1-3) permiten aumentar las posibilidades de aplicación de estos métodos a numerosos campos de la investigación científica y técnica.

El análisis térmico engloba, según la nomenclatura

(1) Original recibido el 20 de septiembre de 1985.

del Comité de la ICTA (*International Confederation of Thermal Analysis*), un grupo de técnicas con las que una propiedad física de una sustancia se mide en función de la temperatura, cuando dicha sustancia se encuentra sometida a un programa de temperatura. Estas técnicas han sido utilizadas para la caracterización de materias primas y de materiales en general, en la inmensa mayoría de los casos. Sin embargo, el desarrollo de los microprocesadores y otros sistemas de control y de regulación ha potenciado la utilización de procedimientos que implican el uso de programas de temperatura lineales o no, al estudio de mecanismos de reacciones en estado sólido, lo que ha supuesto un reto importante al método tradicional isoterma. Dicho método implica la obtención de una serie de curvas isotermas a distintas temperaturas, el cálculo de las constantes de velocidad respectivas, una vez seleccionado el modelo cinético que gobierna la velocidad del proceso y, por último, el cálculo de los parámetros cinéticos a partir de la ecuación de Arrhenius. Aunque dicho método isoterma es desde un punto de vista formal el más adecuado para el cálculo de los parámetros cinéticos de una reacción, su uso, extraordinariamente lento y tedioso, ha sido relegado a un segundo plano ante las ventajas que ofrecen los métodos dinámicos.

Sin embargo, la aplicación de estos métodos plantea problemas experimentales nuevos, centrados en la generalidad de los casos, en el control efectivo de los gradientes de presión y de temperatura que se originan en las diferentes partes de la muestra. Estos gradientes son un serio inconveniente a la hora de efectuar el análisis térmico de una muestra y conducen frecuentemente a una interpretación falsa de los resultados obtenidos, así como a parámetros cinéticos erróneos, cuando se efectúa el análisis cinético de los datos de una reacción.

A pesar de los esfuerzos continuados que se realizan mediante la utilización de técnicas avanzadas, la dificultad que supone paliar estos inconvenientes mediante el control efectivo de las condiciones experimentales la ilustra la enorme dispersión de datos que sobre una misma muestra, tratada en condiciones similares, se encuentra en la literatura especializada.

Es un ejemplo bien significativo los datos publicados para la reacción de descomposición térmica del CaCO_3 . En la literatura se encuentran valores de su energía de activación en un intervalo comprendido entre 130 y 950 kJ mol^{-1} (7-9). Otro ejemplo ilustrativo lo ofrece la reacción de deshidroxilación de la gibsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, con valores comprendidos entre 60 y 103 kJ mol^{-1} (10).

Las precauciones que se toman al efectuar el análisis térmico de una muestra atenúan los problemas derivados de la aparición de gradientes y la influencia de la atmósfera en el entorno de la reacción pero no pueden impedir las limitaciones que son inherentes al método mismo.

En definitiva todos estos hechos indican que los gradientes de presión y de temperatura originados en el interior de la muestra son función directa de la velocidad de reacción y permanecerán incontrolados en tanto ésta lo esté.

Por consiguiente los cambios de temperatura que resultan de la naturaleza endotérmica o exotérmica de una reacción más bien que de la capacidad y conductividad térmica de la muestra, así como las diferencias de presión entre el interior y el exterior de la misma, se verán reducidos a un valor compatible con las exigencias

de experiencia y mantenidos constantes al reducir y mantener constante la velocidad de reacción.

En consecuencia puede esperarse que sólo efectuando el análisis térmico manteniendo la velocidad de reacción controlada en un valor constante y tan pequeño como se desee existe garantía de conseguir resultados termoanalíticos satisfactorios.

Antes de proponer la solución basada en la utilización de los métodos que controlan la velocidad de reacción, se ha considerado de interés examinar las limitaciones inherentes a los métodos dinámicos.

2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

Una parte muy considerable de las publicaciones sobre análisis térmico discuten o hacen referencia a la influencia negativa que en el curso de una reacción tiene la atmósfera en el entorno de la muestra (11-13). Dollimore (14) y Gregg (15) destacan el efecto de dicha atmósfera en el cambio del curso de una reacción de descomposición térmica de sólidos o en la alteración de la naturaleza física del producto sólido, el tamaño de las partículas, la superficie específica, las dislocaciones, la distribución de poros, etc.

Gallagher y Johnson (11) sugieren que el transporte térmico determina la velocidad de descomposición y Mauras (16), por su parte, ha insistido en la necesidad imperiosa del control de los gradientes de temperatura que se originan en el interior de la muestra en el curso de una reacción de descomposición térmica en programa de calentamiento. Dicho autor ha realizado diversas medidas de gradientes en una muestra de CaCO_3 sometida a un programa lineal de calentamiento. En el caso de muestras comprimidas (el caso más favorable) ha encontrado valores de gradiente térmico del orden de $11,2^\circ \text{C}$ por mm, incluso utilizando velocidades de calentamiento lentas ($1,44^\circ \text{C}/\text{min}$). Valores aún mayores se encuentran cuando se trabaja con muestras en polvo y se utilizan velocidades de calentamiento más elevadas que son los casos más frecuentes en el trabajo experimental.

En lo que respecta al control de la atmósfera en la vecindad inmediata de la muestra, se utilizan dos procedimientos:

- a) Experiencia en vacío dinámico en la que los productos gaseosos de la reacción son retirados de forma continua. En este caso la atmósfera que rodea la muestra consiste sólo y exclusivamente en dichos productos.
- b) Experiencia en atmósfera dinámica. Se utiliza un flujo continuo y constante de gases que provienen del exterior y arrastran los productos de reacción.

En la mayoría de las experiencias en las que se utilizan métodos convencionales se supone erróneamente que la utilización de uno cualquiera de los procedimientos mencionados, vacío o flujo, es condición suficiente para hacer despreciable la influencia adversa de las condiciones experimentales de trabajo, y los investigadores se deciden según sus preferencias por uno u otro procedimiento experimental.

En realidad, actualmente, no puede asegurarse con certeza qué condiciones experimentales, de las dos men-

cionadas, producen los resultados más satisfactorios, pero sí se puede asegurar que ambos procedimientos están limitados en sus posibilidades y los resultados obtenidos pueden no ser independientes de las citadas condiciones.

Un ejemplo que ilustra la influencia de la atmósfera en el curso de la reacción lo constituyen los resultados obtenidos en una publicación anterior (17), que se resumen en la Fig. 1. En ella se muestra la influencia de las condiciones experimentales en diagramas de ATD y puede observarse cómo la dilución del CaCO_3 conduce a una disminución apreciable de la temperatura de descomposición térmica de dicho carbonato. Por otra parte, los resultados incluidos en la figura 1 ponen igualmente de manifiesto la dependencia existente entre la estabilidad térmica de dicha sal y la naturaleza de la atmósfera que rodea la muestra.

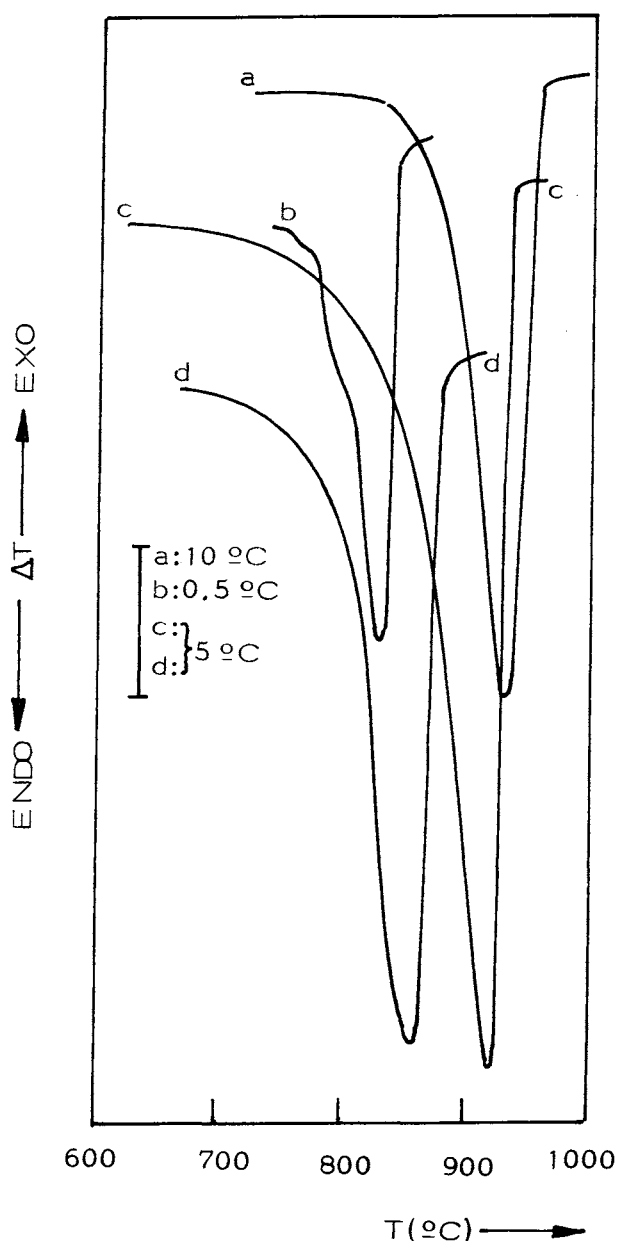


Fig. 1.—Curvas de DTA a 16 kmin^{-1} del CaCO_3 no diluido (a, c, d) y diluido al 95% en alúmina (b). Atmósfera: curvas a y b en aire estático; curva c en flujo de N_2 a $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; curva d en flujo de helio a $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Estos hechos se han interpretado en función de las condiciones citadas sobre la presión parcial, en el inmediato entorno de la muestra, del CO_2 autogenerado en la reacción. Es razonable pensar que la presión parcial de dicho gas, durante la reacción de descomposición, disminuya al aumentar la dilución con Al_2O_3 . De igual modo puede interpretarse el hecho de que dicha reacción resulte más favorecida cuando se lleva a cabo en atmósfera de helio que de nitrógeno ya que, como es bien conocido, la difusividad de un gas en el seno de otro aumenta al disminuir el peso molecular de este último. En consecuencia la presión parcial de CO_2 en la vecindad de la muestra será inferior si el diagrama de ATD se registra en atmósfera de helio que de nitrógeno.

Blazek y col. (18), por un lado, y Kissinger (19), por otro, han estudiado el efecto de la velocidad de calentamiento en las curvas de ATD del MnCO_3 y del FeCO_3 , respectivamente. Dichos autores observan que después del pico endotérmico, correspondiente a la reacción de descomposición de los respectivos carbonatos, aparece un fuerte pico exotérmico cuando los diagramas se registran a una velocidad de calentamiento de $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$, y desaparece si la velocidad de calentamiento aumenta a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, según ilustra la Fig. 2, en el caso de la reacción del MnCO_3 .

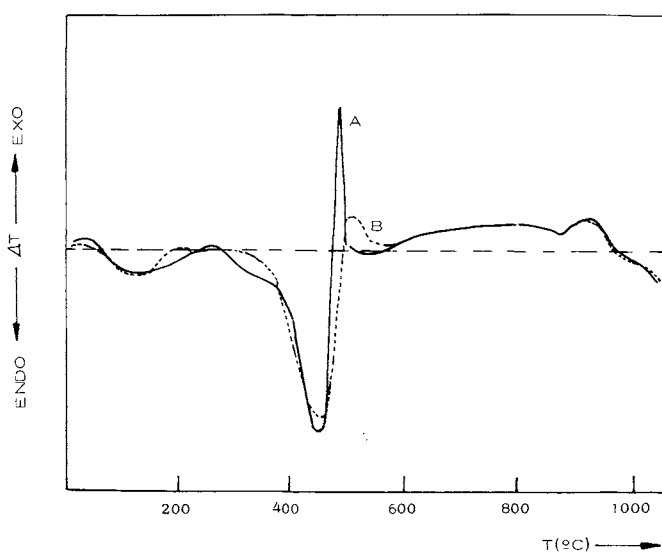


Fig. 2.—Curvas de ATD para el MnCO_3 registradas en aire a varias velocidades de calentamiento: curva A a 3 k min^{-1} y curva B a 10 k min^{-1} .

El pico exotérmico se debe a la oxidación de los óxidos producidos en el curso de la reacción, MnO y FeO , respectivamente. El efecto observado sobre este pico se ha interpretado, una vez más, desde el punto de vista de la influencia de las condiciones experimentales sobre la atmósfera en el entorno de la reacción. En efecto, al aumentar la velocidad de calentamiento, la rápida evolución del gas generado en la reacción, el CO_2 , impide el acceso del oxígeno a la muestra, alterando así el efecto exotérmico de la oxidación.

Estos hechos y otros muchos no citados ponen de manifiesto la importancia que tiene el control efectivo de la presión parcial de la fase gaseosa en la vecindad de la muestra. Sin embargo, este control no es suficiente y del

mismo modo que anteriormente se señalaba la importancia del control de los gradientes térmicos es necesario insistir ahora sobre el control de los gradientes de presión que se originan a lo largo de la muestra.

Barret (20) ha estudiado la influencia de estos gradientes en la velocidad de propagación de la interfase de reacción de una muestra en polvo. Para dicho autor el orden aparente de reacción es sólo representativo de la geometría del crisol, donde tiene lugar la descomposición, y en modo alguno de la geometría de las partículas Fig. 3.

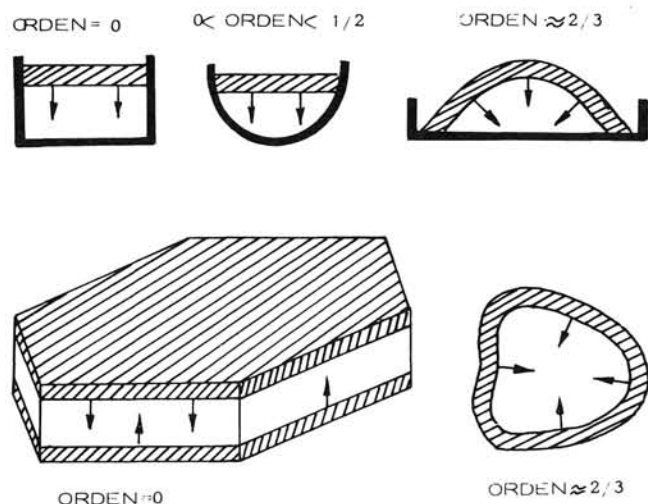


Fig. 3.—Ordenes aparentes de reacción correspondientes a diferentes formas del avance de la interfase de reacción (27).

Rouquerol (21) ha examinado la distribución de presiones en una ampolla de vidrio en la que se encontraba alojada una muestra de 0.2 g de $\text{Be}(\text{OH})_2$ y ha concluido que a pesar de las condiciones favorables utilizadas en la experiencia: poca cantidad de muestra, espesores muy pequeños (del orden de 1 mm), etc., se puede llegar a cometer errores de más de 55 militorrs en la proximidad de la muestra. Dicho autor recomienda el control de la velocidad de reacción como un medio eficaz para reducir al mínimo tales gradientes.

Otros autores recomiendan modificaciones en el equipo experimental, tales como el uso de crisoles planos, mallas de platino, etc., con el objetivo de paliar todos estos inconvenientes. El comité de la ICTA recomienda la utilización de pequeñas cantidades de muestra, así como velocidades de calentamiento muy bajas, pues parece obvio que es más difícil establecer una zona de temperatura constante en el interior de un gran volumen que de uno pequeño, e igualmente para los productos gaseosos generados en la descomposición que tendrían que atravesar una distancia menor desde el centro hacia el exterior de la muestra. Sin embargo, el uso de cantidades muy pequeñas de muestra para obtener resultados reproducibles e independientes de las condiciones experimentales se encuentra limitado por la sensibilidad de los aparatos de medición.

3. METODOS BASADOS EN EL CONTROL DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

El desarrollo de métodos de análisis térmico que ejercen un control de la velocidad de reacción comienza en la década de los sesenta.

Rouquerol (22), en Marsella, por un lado, y J. y F. Paulik (23), en Budapest, por otro, diseñaron sendos dispositivos experimentales que actuaban sobre el sistema de calentamiento del horno al objeto de asegurar, en la medida de lo posible, unas condiciones de trabajo de quasi-equilibrio.

En junio de 1964 apareció el primer trabajo basado en dicho principio (22). En él Rouquerol explicaba el principio del método que estaba basado en el control del flujo gaseoso generado por la propia reacción. Año y medio más tarde, en diciembre de 1965, apareció la patente húngara de los Paulik.

El procedimiento desarrollado por J y F. Paulik denominado análisis térmico quasi-isotermo y quasi-isobárico (ATQIQI), está basado en el control de la velocidad de pérdida de peso obtenida electrónicamente diferenciando la señal de masa. De esta forma dicha velocidad permanece constante independientemente de la naturaleza de las especies gaseosas generadas por la reacción. El esquema de un dispositivo de estas características se muestran en la Fig. 4.

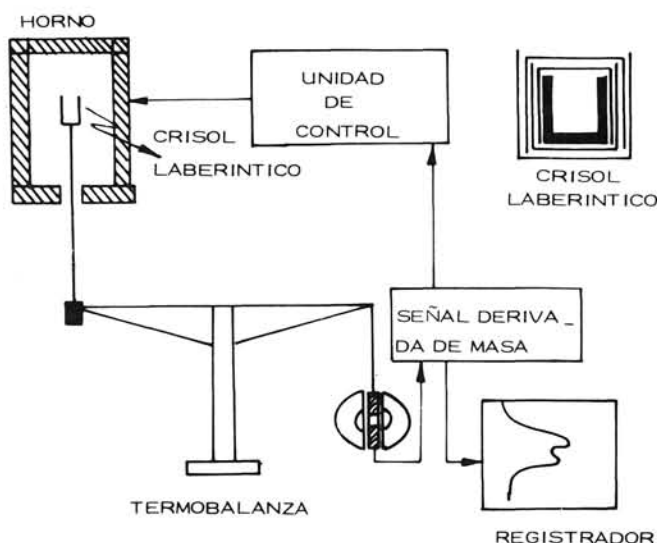


Fig. 4.—Esquema simplificado del equipo experimental desarrollado por Paulik para efectuar el análisis quasi-isotermo y quasi-isobárico (ATQIQI).

Por su parte el sistema desarrollado por Rouquerol y denominado por este autor análisis térmico a velocidad constante (ATVC) se basa en el control del flujo de gases generados por la descomposición. Este método ofrece considerables ventajas, entre ellas la de permitir presiones muy bajas (del orden del 2×10^{-5} torr) y velocidades de reacción lentas (del orden de $1 \mu\text{g min}^{-5}$), por lo que será especial objeto de estudio a lo largo de este trabajo. En 1970, Rouquerol ha generalizado el método.

Posteriormente otros autores, entre ellos Sorensen (24), con una versión dilatométrica, y Stacey (25),

con un dispositivo basado en la medida de la presión parcial de vapor de agua mediante un higrómetro, desarrollaron equipos experimentales basados igualmente en el control de la velocidad de reacción.

4. PRINCIPIO DEL METODO DE ANALISIS TERMICO A VELOCIDAD CONSTANTE (ATVC)

El problema experimental más importante que se plantea en el curso de un análisis térmico es el del control de los gradientes de presión y de temperatura a lo largo de la muestra que se investiga, así como el control de la atmósfera en la vecindad inmediata de la reacción.

El método propuesto por Rouquerol plantea una solución a estos problemas mediante el control de un parámetro que está directamente ligado a la velocidad de reacción, al contrario de lo que ocurre con la termogravimetría convencional donde el parámetro que se controla es la temperatura. De esta forma al mantener dicho parámetro controlado a un valor fijo se mantiene la velocidad de reacción constante a lo largo del proceso.

Entre los parámetros que pueden ser controlados están el flujo gaseoso de los productos de la reacción, el flujo calorífico detectado mediante un calorímetro o, como en el dispositivo experimental de Paulik, la señal derivada termogravimétrica. En realidad otros muchos más podrían ser utilizados sin otra limitación que la de permitir un control efectivo de la velocidad de reacción.

Una vez elegido el parámetro adecuado es preciso diseñar el equipo experimental, de forma que el calentamiento del horno esté regulado por dicho parámetro mediante una señal de consigna que se mantiene constante por medio de un sistema de efecto PID (proporcional, integral y derivado) o incluso mediante un sistema de tipo «on, off», aunque este último tiene el inconveniente de su escasa sensibilidad.

El procedimiento experimental exige el control de la presión parcial encima de la muestra y del flujo gaseoso producido por la reacción. Ahora bien, ambos controles pueden ser efectuados de forma simultánea si se regula una presión que sea a la vez la presión en el entorno de la muestra y la presión en un diafragma colocado expresamente en la canalización a modo de flúimetro y a partir del cual se mantiene un vacío dinámico.

De esta forma la muestra se encuentra conectada en todo momento al grupo de vacío a través del diafragma, con lo que el flujo gaseoso producido por la descomposición crea una diferencia de presión entre ambos extremos del diafragma. Esta diferencia de presión, que puede ser regulada entre 10^{-5} y 20 torrs, según las características del equipo experimental, se mantiene constante gracias al dispositivo de regulación PID que recibe la señal de un captador de presión (Pirani, Penning, etc.), colocado inmediatamente antes del diafragma. El dispositivo de regulación se encarga de que el horno caliente la muestra justo para que el gas generado se mantenga a la presión de consigna.

De esta forma el flujo a través del diafragma se mantiene constante, y puesto que este flujo proviene únicamente de la descomposición, ésta tendrá lugar a velocidad constante.

Un sistema de estas características puede ser acoplado fácilmente a la termogravimetría de forma que la velocidad de pérdida de masa está simultáneamente controlada.

Es necesario señalar que este procedimiento es sólo válido en aquellos casos en los que la reacción produce un solo gas o incluso varios con la condición de que la relación de sus velocidades de evolución se mantenga constante, pues sólo en tales casos la velocidad de pérdida de peso se mantiene constante.

El resultado obtenido por el ATVC que se ha descrito, y que fue desarrollado en primer lugar por Rouquerol en Marsella, es en esencia el mismo que el que se consigue con el procedimiento desarrollado posteriormente por Paulik en Budapest (ATQIQI), con la única excepción de que en ATVC la experiencia se realiza a presiones muy bajas y en atmósfera autogenerada, lo que supone una gran ventaja para la mayoría de los investigadores que utilizan el análisis térmico.

5. CARACTERISTICAS TECNICAS DE UN EQUIPO DE ATVC A CONTROL DE FLUJO GASEOSO

En la gran mayoría de los casos el interés se centra en el acoplamiento de este método con la termogravimetría convencional. Esto puede hacerse fácilmente, pues sólo se necesita una termobalanza comercial conectada a un grupo de vacío, un controlador de temperatura, preferentemente de efecto PID, y, por último, un captador sensible de presión. La Fig. 5 muestra un esquema simplificado.

Para un funcionamiento correcto del equipo experimental su autor, Rouquerol, hace algunas recomendaciones básicas:

Horno: Debe ser de respuesta rápida, preferentemente con resistencia visible.

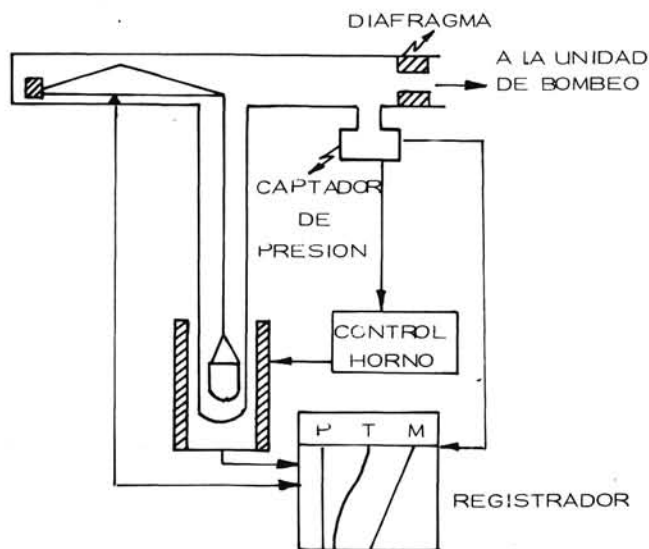


Fig. 5.—Esquema simplificado del equipo experimental diseñado por Rouquerol para efectuar el análisis térmico a velocidad de descomposición constante (ATVC).

Crisol: En principio no existen limitaciones en cuanto a forma o tamaño. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que permite trabajar con grandes cantidades de muestra. Como material puede utilizarse el cuarzo, la sílice, platino, etc.

Canalizaciones y diafragma: El diafragma puede ser una válvula de aguja o un estrangulamiento de la propia canalización.

La canalización debe presentar una débil resistencia al flujo de gases con relación a la que ofrece el diafragma. Así, si se quiere descender a algunos militorrs de presión, el diámetro de la canalización debe ser del orden de unos 20 mm.

El «volumen muerto» de la cámara que aloja la muestra (hasta la posición del diafragma) debe ser tal que el tiempo de respuesta del captador de presión a una variación de la velocidad de descomposición sea aceptable para la regulación.

Captador de presión: Cualquiera que pueda responder a variaciones de presión de algunas centésimas del valor de consigna será válido.

Regulación: Es preferible utilizar una regulación de efecto proporcional, integral y derivado para hacer frente de la manera más eficaz posible a las constantes de tiempo del montaje experimental (tiempo de propagación del flujo térmico, tiempo de respuesta del captador de presión a un cambio del flujo gaseoso, etc.).

En definitiva los cuidados puestos en el montaje experimental deben permitir imponer una velocidad de descomposición constante y tan pequeña como sea necesaria para los fines de la experiencia.

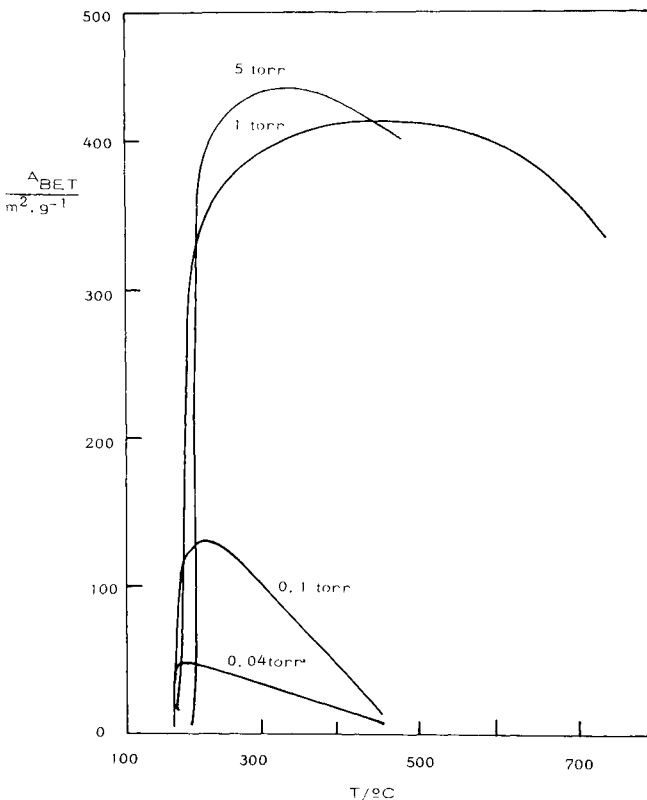


Fig. 6.— Variación de la superficie específica de una alúmina obtenida por termolisis de la gibsita, $Al(OH)_3$, con la presión residual de vapor de agua.

6. APLICACIONES

Las aplicaciones de un método de estas características pueden ser numerosas en todos los campos de la investigación científica y técnica. Su extensión depende de las posibilidades de elección del parámetro que debe ser controlado y que está ligado a la velocidad de reacción. Según Rouquerol son numerosas las propiedades físicas que pueden ser explotadas. A título de ejemplo pueden citarse las siguientes:

- Propiedades eléctricas (conductividad eléctrica, efecto piezoeléctrico, etc.).
- Propiedades magnéticas (permeabilidad magnética, momento magnético, señal de RMN, etc.).
- Propiedades ópticas y electromagnéticas (frecuencia e intensidad de una radiación: IR, UV, etc.).
- Propiedades acústicas (velocidad del sonido, frecuencia de resonancia, etc.).

Aparte de éstas, las posibilidades que ofrece la aplicación del método cuando se acopla a la termogravimetría convencional son innumerables y en todos los casos las ventajas sobre los métodos convencionales son enormes. Si dejamos a un lado el interés que ofrece desde el punto de vista del análisis cinético, que será tratado en la segunda parte de este trabajo, hay un amplio abanico de aplicaciones que van desde la caracterización de materiales sólidos con el fin de conseguir resultados reproducibles en muestras sometidas a tratamiento térmico, hasta el análisis y la explotación de resultados en termolisis complejas donde se pueden generar varios gases en el curso de la reacción.

Es bien conocida la importancia que en la preparación de catalizadores tiene el control de la textura y estructura en la superficie del mismo y la dificultad que supone la obtención de resultados reproducibles, no sólo entre equipos diferentes sino frecuentemente dentro de un mismo equipo. El análisis térmico a velocidad constante puede permitirnos obtener, de un precursor, la formación de una porosidad homogénea a la vez que un estado de superficie también homogéneo (en su composición química y en su distribución de defectos). Para ello es conveniente proceder por etapas sucesivas. Al final de cada etapa se efectúa una caracterización no destructiva de la porosidad por adsorción de nitrógeno. Así se continúa el tratamiento hasta que las condiciones de presión parcial, velocidad de descomposición y temperatura final para un tratamiento óptimo han quedado fijadas. Una vez seleccionadas estas condiciones experimentales, se está en condiciones de conseguir resultados homogéneos y reproducibles. Así, por ejemplo, Fierro y col. (28) han utilizado el método para la caracterización fisicoquímica de catalizadores de óxido de escandio de alta superficie específica.

Un ejemplo que ilustra la importancia del control de los factores experimentales y que muestra el interés del tratamiento térmico a velocidad constante lo constituyen los resultados obtenidos por Rouquerol (26) para muestras de alúminas obtenidas por descomposición térmica de la gibsita, $Al(OH)_3$, que se muestran en la figura 6. En ella puede verse la enorme influencia de la presión residual de vapor de agua en la vecindad de la muestra sobre la formación de la porosidad. En efecto, al variar la presión entre 0,04 y 5 torrs, la superficie específica pasa de

40 a 430 m²/g⁻¹. Es inútil, por consiguiente, esperar una textura porosa homogénea de la alúmina sin un control efectivo de la presión parcial en todo punto de la interfase de reacción.

Igualmente útil se muestra el método de ATVC para el caso de termolisis complejas que suelen transcurrir, a veces, a través de reacciones paralelas o consecutivas superpuestas y que frecuentemente producen varias especies gaseosas. Con las técnicas convencionales la interpretación de resultados de este tipo es enormemente difícil y en la mayor parte de los casos imposible.

Mediante la aplicación del análisis térmico a velocidad constante se consigue simplificar y facilitar el análisis de estas reacciones complejas. Para ello basta acoplar este método (que en estos casos su autor prefiere denominarle análisis térmico a cinética controlada, ATCC) con un analizador de gases (espectrómetro de masas). El flujo de gases no puede ser controlado en este tipo de termolisis, pues no existen captadores de presión cuya respuesta sea independiente de la composición de la mezcla gaseosa. Pero sí es posible efectuar el control de la velocidad de formación de una sola especie gaseosa con sólo llevar la señal de presión parcial de la especie elegida, tal como es captada por el espectrómetro de masas, al sistema de regulación PID que controla el calentamiento del horno. De esta forma se puede mantener constante, a lo largo de la experiencia, la velocidad de producción de la citada especie gaseosa a la vez que se registra la evolución de las demás. Esto ofrece la posibilidad de estudiar individualmente la cinética de formación de diversas especies gaseosas, así como obtener una información muy útil sobre las diferentes reacciones que se superponen, lo que es indicativo del mayor poder de resolución de esta técnica sobre las convencionales.

7. CONCLUSIONES

Se ha pretendido con este trabajo divulgar un nuevo método de análisis térmico que ofrecer importantes ventajas experimentales respecto a las técnicas convencionales (ATG, ATD, DSC, etc.), y que ofrece la posibilidad de ser acoplado a todas ellas aumentando su poder de resolución.

Se ha visto cómo los problemas experimentales que entorpecen la realización satisfactoria del análisis térmico se deben a la aparición de gradientes de presión y de temperatura a lo largo de la muestra, así como a la influencia de la atmósfera en el entorno de la reacción. Como todos ellos son función directa de la velocidad de reacción, el control de ésta permitirá el control eficaz de aquéllos, tal como ha quedado puesto de manifiesto a lo largo de estas líneas. Por consiguiente, sólo los métodos que ejercen un control de la velocidad de reacción permiten un análisis térmico en las condiciones más satisfactorias posibles (27).

BIBLIOGRAFIA

1. DOLLIMORE, D.; BROWN, W. E.; GALWAY, A. K.: Comprehensive chemical kinetic. Bamford and Tiper. Edit. Elsevier (1980).

2. ARNOLD, M.; VERESS, G. E. y PAULIK, J. F.: The applicability of the Arrhenius model in thermal analysis. *Anal. Chimica Acta*, 124 (1981) 841.

3. CORDES, H. F.: Preexponential factors for solid state thermal decomposition. *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 6.

4. ACHAR, B. N. N.; BRINDLEY, G. W.; SHARP, J. H.: *Proceeding of International Clay Conference, Jerusalem*, 1, (1966) 67.

5. WENDLANT, W. W.: Thermal methods of analysis. Edit. Wiley and Sons, London (1974). 2nd. Edit. pág. 45.

6. SATAVA, V.: Non-isothermal kinetic. *J. Therm. Anal.*, 5 (1973) 217.

7. GULER, G.; DOLLIMORE, D.; HEAL, C. R.: The investigation of the decomposition kinetics of CaCO₃ alone and in the presence of some clays using the rising temperature technique. *Therm. Acta*, 54 (1982) 187.

8. GALLAGHER, P. K.; JOHNSON, D. W.: Kinetics of the thermal decomposition of CaCO₃ in CO₂ and some observation on the kinetic compensation effect. *Therm. Acta*, 14 (1976), 255.

9. READING, M.; DOLLIMORE, D.; ROUQUEROL, F. J.: The measurement of meaningful activation energies using thermoanalytical methods: a tentative proposal. *J. Therm. Anal.*, 29 (1984), 775.

10. THE, T. H.: *These doct.* Lyon 1955. pág. 57.

11. CALDWELL, K. M.; GALLAGHER, P. K.; JOHNSON, D. W.: Effect of thermal transport mechanism on the thermal decomposition of CaCO₃. *Therm. Acta*, 18 (1977) 15.

12. STERN, K. H.; WEISE, E. L.: High temperature properties and decomposition of inorganic salt. Part 2. Carbonates. *NSRDS-NBS*, n.º 1.969, Washington.

13. CRIADO, J. M.; GONZALEZ, F.; GONZALEZ, M.: Influence of the CO₂ pressure on the kinetics of thermal decomposition of manganese carbonate. *J. Therm. Anal.*, 24 (1982) 59.

14. DOLLIMORE, D.: The influence of the environment on the thermal decomposition of oxysalt. *J. Therm. Anal.*, 11 (1977) 1985.

15. GREGG, S. J.; SING, K. S.: Adsorption, surface area and porosity. Edit. Acad. Press, New York (1967), pág. 371.

16. MAURAS, H.: *Bull. Soc. Chim. France* (1954), 762.

17. CRIADO, J. M.; TRILLO, J. M.: Effect of diluent and atmosphere on DTA peaks of decomposition reactions. *J. Therm. Anal.*, 9 (1976), 37.

18. BLAZEK, A.: Thermal analysis. Edit. Van Nostrand Reinhold, London (1973), pág. 95.

19. KISSINGER, H. E.: *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 57 (1956), 217.

20. BARREI, P.: Etude du mecanisme de la propagation du processus réactionnel dans une poudre cristalline en réaction solide-gaz. *Proc. 4th. Symp. React. Solid. Amsterdam* (1960).

21. ROUQUEROL, J.: L'analyse thermique a vitesse de décomposition constante. *J. Therm. Anal.*, 2 (1970), 123.

22. ROUQUEROL, J.: A method of thermal analysis under low pressure and at constant decomposition rate. *Bull. Soc. Chim. France* 31 (1964).

23. ERDEY, L.; PAULIK, F.; PAULIK, J.: *Hungarian*

- Patent. n.º 152.197, registered 31.10.62, published 1.12.65.*
24. SØRENSEN. O.T.: Thermogravimetric studies of non-stoichiometric cerium oxides under isothermal and quasi-isothermal conditions. *J. Therm. Anal.*, 13 (1978), 429.
 25. STACEY. M. H.: *Proc. 2nd. European Sympos, on Thermal Analysis. D. Dollimore. Heyden, London (1981), pág. 408.*
 26. ROUQUEROL. J.; GANTEAUME. M.: Thermolysis under vacuum essential influence of the residual pressure on thermoanalytical curves and the reaction products. *J. Therm. Anal.*, 11 (1977), 201.
 27. ROUQUEROL. J.: Critical examination of several problems typically found in the kinetic study of thermal decomposition under vacuum. *J. Therm. Anal.*, 5 (1973), 203.
 28. FIERRO. J. L. G.; MENDIORIZ. S.; SANZ. J.: Physicochemical characterization of scandium oxide gels. *J. Colloid and Interface Sci.*, 93 (1983), 487.