



Termogravimetría Modulada (MTG) de Sistemas Laminares (Tetraciano-Niquelatos + M)

O. Reyes Martínez, G. Rodríguez Gattorno y E. Reguera Ruíz.

Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, del Instituto Politécnico Nacional Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F.

Resumen

Utilizando la termogravimetría modulada se analizaron los sistemas laminares conocidos como tetracianoniquelatos de cobalto y manganeso. Se estudiaron los parámetros cinéticos asociados a las diferentes moléculas de agua presentes en cada una de las estructuras. La aplicación de ésta técnica permitió determinar la energía de activación independiente del mecanismo. Adicionalmente, se observó que efectivamente el agua presente en la estructura analizada corresponde a la cantidad de agua esperada de forma teórica para cada una de las fases; las energías de activación medidas oscilan entre 75 y 140 KJ/mol.

Introducción

La Termogravimetría (TG) es una técnica analítica en la que se mide el cambio de masa $m(t)$ de una muestra en función de la temperatura, usualmente se utiliza una velocidad de calentamiento lineal según:

$$T_m(t) = T_0 + at$$

A diferencia de los sistemas clásicos, la Termogravimetría modulada utiliza una relación lineal de temperatura-tiempo en que se introduce una perturbación sinusoidal de la temperatura de pequeña amplitud de acuerdo con:

$$T_m(t) = T_0 + at + A \sin(2 \omega t)$$

A pesar de la pequeñez de la amplitud ($A = 2-5$ °C), la modulación de temperatura provoca oscilaciones medibles (perturbaciones) en las derivadas de la pérdida de masa en el sistema bajo estudio. De la proporción entre las derivadas de las pérdidas de masas es posible obtener la energía de activación independientemente del mecanismo por el que ocurre la transformación en estudio. En el caso específico de los sistemas laminares en estudio, la cinética de descomposición de los pilares (agua y moléculas orgánicas) permite estimar la naturaleza de las interacciones físico-químicas entre las láminas y dichos pilares.

Procedimiento Experimental

Se utilizó un equipo de termogravimetría de alta resolución TGA Q 5000, las condiciones bajo las que se llevaron a cabo las mediciones fueron: sensibilidad 1.0, temperatura modulada de ± 3 °C cada 60 s, una rampa de calentamiento de 2 °C/min, resolución -2 hasta 300 °C, el peso inicial de las muestra oscilaba entre 3 y 6 mg. Las muestras utilizadas habían sido caracterizadas previamente por difracción de rayos X.

Resultados y Análisis

La tabla 1 muestra un resumen de los resultados experimentales obtenidos (moléculas de agua presentes en la estructura así como la energía de activación) para las 3 fases de las diferentes estructuras analizadas.

Tabla 1. Valores Teóricos y experimentales de los contenidos de agua en las diferentes fases.

| FASE | Cantidad de Agua | Formula Química | % Peso Experimental | % Peso Teórico | Energía de Activación KJ / mol | Temperatura ° C |
|------|--------------------|---|---------------------|----------------|--------------------------------|------------------------|
| K | 4 H ₂ O | Co(H ₂ O) ₄ [Ni(CN) ₄] ₂ ·H ₂ O | 22.7 | 24.5 | 94.48 | 78.65 |
| L1 | 3 H ₂ O | Co(H ₂ O) ₃ [Ni(CN) ₄] ₂ ·H ₂ O | 19.86 | 19.59 | 84.04 | 67.43 |
| L0 | 5 H ₂ O | Co(H ₂ O) ₅ [Ni(CN) ₄] ₂ ·H ₂ O | 29.88 | 28.88 | (1) 92.21 (2) 77.44 | (1) 54.84 (2) 65.04 |

En el Figura 1 se muestra un termograma típico (fase k de tetracianoniquelato de cobalto) así como la estructura simulada correspondiente, en la que se puede observar que las moléculas de agua presentes en el material salen en un solo paso.

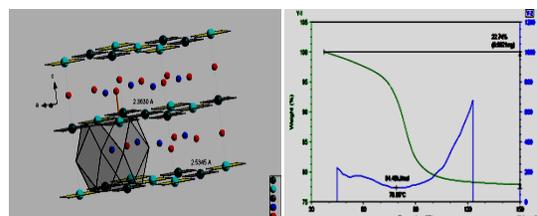


Figura 1. Termograma y estructura de la fase k de tetracianoniquelato de cobalto

Conclusiones

Utilizando la Termogravimetría modulada fue posible obtener los parámetros cinéticos asociados a los procesos de deshidratación de diferentes fases de sistemas laminares.

Agradecimientos

Agradecemos a Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y a CICATA-Leg. ambos del IPN por su apoyo a este trabajo.

Referencias [Times 9 pt]

- [1] Vadim Mamleev, Serge Bourbigot. J. Chem. Eng. Sci. (2005).
- [2] Vadim Mamleev et. All. J. Chem. Eng. Sci. (2006).
- [3] R.L. Blaine, B.K. Hahn, J. Thermal Analysis (1998).
- [4] V. Mamleev, S. Bourbigot, J. Thermal Analysis and Calorimetry (2002).