



**EPS**

Escola Politècnica

**UdG**

Superior

## **Projecte/Treball Fi de Carrera**

**Estudi:** Enginyeria Industrial. Pla 2002

**Títol:** Anàlisi tèrmica de la descomposició del carbonat càlcic

**Document:** Memòria i annexos

**Alumne:** Núria Butchosa Robles

**Director/Tutor:** Jordi Farjas Filva

**Departament:** Física

**Àrea:** Física Aplicada

**Convocatòria** (mes/any): setembre/2009

## Índex:

MEMÒRIA .....	4
1. Introducció .....	4
1.1. Antecedents .....	4
1.2. Objecte.....	4
1.3. Especificacions i abast .....	5
2. Conceptes Preliminars.....	6
2.1. Anàlisi tèrmica.....	6
2.1.1. Introducció a l'anàlisi tèrmica .....	6
2.2. Anàlisi cinètic .....	7
2.2.1. Fonaments de l'anàlisi cinètic .....	7
2.2.2. Aproximació de Kissinger.....	8
2.2.4. Mètode isoconversional de Vyazovkin .....	12
2.2.5. Nova tècnica d'anàlisi cinètic .....	13
2.3. Carbonat càlcic.....	19
2.3.1. Descomposició del carbonat càlcic .....	19
2.4. Tècniques instrumentals utilitzades .....	20
2.4.1. Termogravimetria.....	20
2.4.2. Calorimetria diferencial de rastreig.....	24
2.4.3. Espectroscòpia de masses .....	26
3. Materials i equips.....	28
3.1. Carbonat càlcic.....	28
3.1.1. Caracterització de la mida de partícula del CaCO <sub>3</sub> .....	28
3.2. Equips .....	29
3.2.1 Termobalança.....	29
3.2.2. Calorímetre diferencial de rastreig .....	32
3.2.3. Espectròmetre de masses .....	34
4. Resultats i discussions.....	35
4.1. Estudi de l'influència de la massa amb DSC .....	35
4.1.1. Temperatura de pic.....	36
4.1.2. Conclusions parcials .....	38
4.2. Resultats experimentals de la cinètica de la descomposició del CaCO <sub>3</sub> .....	39
4.2.1. Filtratge de les dades experimentals.....	39
4.2.2. Experiments amb 5mg de mostra .....	42
4.2.3. Experiments amb 10mg de mostra.....	43

4.2.4. Experiments amb 20 mg de mostra.....	45
4.2.5. Experiments amb 40mg de mostra.....	46
4.2.6. Comparació entre les diferents sèries .....	48
4.2.7. Conclusions parcials .....	50
4.3. Ajust als models cinètics dels resultats experimentals.....	51
4.3.1. Ajust dels experiments amb 5 mg de mostra.....	51
4.3.2. Ajust dels experiments amb 10 mg de mostra.....	54
4.3.3. Ajust dels experiments amb 20 mg de mostra.....	57
4.3.4. Ajust dels experiments amb 40 mg de mostra.....	60
4.3.5. Comparació de l'ajust de les diferent sèries .....	63
4.3.6. Conclusions parcials .....	67
4.4. Influència del cabal d' $N_2$ .....	68
4.4.1. Ajust dels experiments amb 300 ml/min de $CO_2$ .....	70
4.4.2. Comparació entre els diferents cabals d' $N_2$ .....	73
4.4.3. Conclusions parcials .....	75
4.5. Ajust dels resultats al model d'ordre n .....	76
4.5.1. Ajust a ordre n de la sèrie de 5mg de $CaCO_3$ i 40ml/min d' $N_2$ .....	76
4.5.2. Ajust a ordre n de la sèrie de 10mg de $CaCO_3$ i 40ml/min d' $N_2$ .....	77
4.5.3. Ajust a ordre n de la sèrie de 20mg de $CaCO_3$ i 40ml/min d' $N_2$ .....	79
4.5.4. Ajust a ordre n de la sèrie de 40mg de $CaCO_3$ i 40ml/min d' $N_2$ .....	80
4.5.5. Ajust a ordre n de la sèrie de 10mg de $CaCO_3$ i 300ml/min d' $N_2$ .....	82
4.5.6. Conclusions parcials .....	83
4.6. Evolució de la descomposició del $CaCO_3$ en el buit.....	84
4. 6. 1. Conclusions parcials .....	85
5. Resum del pressupost .....	86
6. Conclusions generals i perspectives de futur .....	87
6.1. Conclusions generals .....	87
6.2. Perspectives de futur.....	88
7. Bibliografia .....	89
ANNEX A: TERMOGRAMES .....	92
A.1. Termogrames DSC .....	92
A.2. Termogrames TG.....	96
A.2.1. Termogrames 5 mg mostra i 40 ml/min d' $N_2$ .....	96
A.2.2. Termogrames 10 mg mostra i 40 ml/min d' $N_2$ .....	100
A.2.3. Termogrames 20 mg mostra i 40 ml/min d' $N_2$ .....	103
A.2.4. Termogrames 40 mg mostra i 40 ml/min d' $N_2$ .....	107

A.2.4. Termogrames 10 mg mostra i 300 ml/min d'N <sub>2</sub> .....	110
A.3. Termogrames obtinguts per espectroscòpia de masses .....	114
ANNEX B: PRESSUPOST.....	116
B.1 Quadre de costos unitaris.....	116
B.2 Càlcul dels diferents costos .....	116
B.2.1 Cost d'ús del TG .....	116
B.2.2 Cost d'ús del DSC .....	117
B.2.3 Cost d'ús de l'espectròmetre de masses .....	117
B.2.4 Cost d'ús TEM.....	117
B.2.5 Cost d'ús de CaCO <sub>3</sub> .....	117
B.2.6 Cost d'ús d'N <sub>2</sub> .....	118
B.3 Cost Total.....	119

# MEMÒRIA

## 1. Introducció

### 1.1. Antecedents

Sota la denominació d'anàlisi tèrmica s'engloba un conjunt de tècniques analítiques que permeten monitoritzar l'evolució de les transformacions que tenen lloc en una mostra sòlida o líquida quan es sotmet a un programa de temperatura constant, d'escalfament o de refredament controlat. Per aquesta raó, l'anàlisi tèrmica s'ha emprat abastament en l'estudi de la cinètica de les reaccions químiques en fase sòlida i líquida.

En el context de l'anàlisi tèrmica, existeixen les tècniques d'anàlisi cinètica que tenen com objectiu determinar els paràmetres cinètics de la transformació objecte d'estudi a partir de les mesures experimentals. Els paràmetres cinètics controlen la velocitat de transformació i a partir de la seva determinació es pot fer la predicció de l'evolució de la transformació en funció del tractament tèrmic al que es sotmet la mostra. A més, l'estudi cinètic i els paràmetres cinètics que se'n deriven aporta informació sobre la naturalesa de la transformació o reacció que té lloc.

### 1.2. Objecte

En aquest projecte s'aplicarà per primera vegada una nova tècnica d'anàlisi tèrmica desenvolupada pel Grup de Recerca en Materials (GRM) de la UdG. Per a dur a terme aquesta tasca s'analitzarà una reacció ben coneguda, la descomposició del carbonat càlcic en atmosfera inert.

En particular es farà un conjunt de mesures en condicions isoterms a diferents temperatures i en condicions d'escalfament continu a diferents velocitats. Per a la realització d'aquestes mesures s'empraran tres tècniques diferents: calorimetria diferencial de rastreig (DSC), termogravimetria (TGA) i anàlisi de la composició dels gasos generats en un forn per espectroscòpia de masses (EGA).

### **1.3. Especificacions i abast**

Es caracteritzarà la descomposició del carbonat càlcic mitjançant un estudi tèrmic exhaustiu, per realitzar-lo es duran a terme els següents experiments:

1. Experiments amb TG amb escalfament constant
2. Experiments en buit amb espectròmetre de masses
3. Experiments amb DSC

Finalment s'ajustaran els resultats experimentals obtinguts a un model cinètic mitjançant un nou mètode.

## 2. Conceptes Preliminars

### 2.1. Anàlisi tèrmica

#### 2.1.1. Introducció a l'anàlisi tèrmica

Sota la denominació d'anàlisi tèrmica s'engloben un conjunt de tècniques analítiques que estudien el comportament tèrmic dels materials.

Quan un material s'escalfa o es refreda, la seva estructura i la seva composició química poden patir canvis: canvis de fase, reaccions químiques, cristallitzacions... L'anàlisi tèrmica consisteix en estudiar les propietats termomètriques dels materials a partir de l'observació continuada d'una propietat a temperatura constant o amb un increment de temperatura controlat. Aquesta propietat pot ser òptica, elèctrica, magnètica, massa, energia despesa, etc.

Les principals tècniques d'anàlisi tèrmic estan resumides a la taula següent:

**Taula 1.** Principals tècniques instrumentals de l'anàlisi tèrmica.

PROPIETAT	TÈCNICA	ABREVIACIÓ
Massa	Termogravimetria	TG
Temperatura	Anàlisi tèrmic diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria diferencial de rastreig	DSC
Dimensions	Termodilatometria	-
Propietats mecàniques	Anàlisi termomecànic	TMA
Propietats òptiques	Termomicroscòpia	-
Propietats magnètiques	Termomagnetometria	TM
Propietats elèctriques	Termoelectrometria	-
Propietats acústiques	Termosonometria	TS
Evolució dels components volàtils	Anàlisi dels gasos formats	EGA
Evolució de gas radioactiu	Anàlisi tèrmic de emanació	ETA
Evolució de partícules	Anàlisi de termopartícules	TPA

En el capítol 2.4. s'explicaran amb detall les diferents tècniques d'anàlisi tèrmica emprades en aquest projecte.

## 2.2. Anàlisi cinètic

### 2.2.1. Fonaments de l'anàlisi cinètic

L'anàlisi cinètica vol caracteritzar l'evolució d'una reacció a partir de l'anàlisi de dades experimentals. La cinètica de les transformacions homogènies es pot descriure amb la següent equació [1]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad \text{Eq. 1}$$

Essent:

$\alpha$ : Fracció transformada en tant per 1.

$k(T)$ : constant de velocitat de transformació o constant cinètica.

$f(\alpha)$ : funció de transferència.

Generalment  $k(T)$  depèn de la temperatura, en processos activats tèrmicament, quan cal superar una barrera energètica per tal que s'iniciï la transformació, es pot descriure amb una dependència de tipus Arrhenius [2].

$$k(T) = A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] \quad \text{Eq. 2}$$

On  $A$  és el terme preexponencial,  $E_A$  és l'energia d'activació,  $R$  la constant dels gasos ideals i  $T$  la temperatura absoluta.

L'objectiu de l'anàlisi cinètic és determinar el triplet cinètic  $E_A$ ,  $A$  i  $f(\alpha)$  [3] per tal de poder predir el comportament de la reacció en funció del programa de temperatura a que es sotmeti el sistema.

L'Eq. 1 descriu la cinètica d'una transformació quan aquesta esta governada per una única etapa, que correspon al procés més lent que té lloc durant la transformació i per



tant el que limita la velocitat de la mateixa. Val a dir que en general no es pot assumir que una reacció estigui controlada per una cinètica simple.

Malgrat que moltes transformacions en fase sòlida poden descriure's mitjançant l'Eq. 1, també són freqüents els casos on cal recórrer a descripcions més complexes en els que dues o més etapes controlen la cinètica [4]. Existeixen poques tècniques d'anàlisi tèrmica que permeten l'anàlisi de transformacions governades per més d'una etapa, a més són molt complexes i requereixen del coneixement a priori de certs aspectes sobre la naturalesa de la reacció [2].

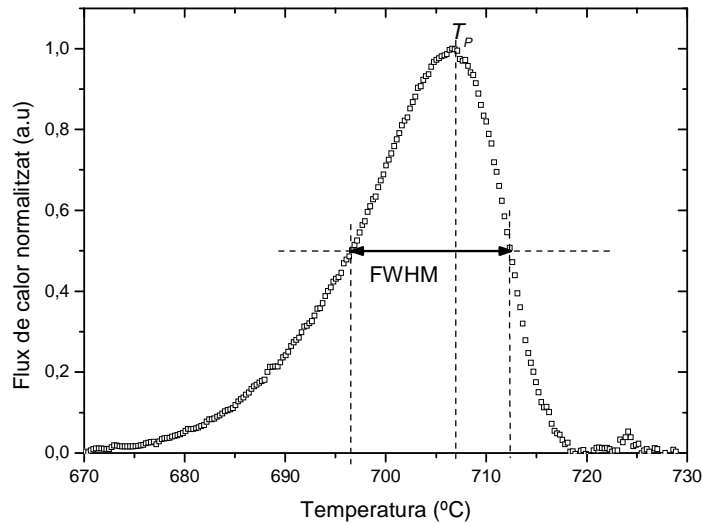
Per aquesta raó les anàlisis cinètiques de models multietapa són molt escassos. En general es pren com a punt de partida l'Eq. 1 tot i que pot no ser vàlida, atès que la informació que pot aportar l'anàlisi cinètica en general és útil i permet una primera aproximació a l'anàlisi complet de processos complexes.

### 2.2.2. Aproximació de Kissinger

La tècnica d'anàlisi cinètic més utilitzada en la determinació de l'energia d'activació és el diagrama de Kissinger [5], que consisteix en estudiar la velocitat de la transformació quan escalfem el sistema a velocitat constant. Aquesta velocitat d'escalfament constant es coneix com a  $\beta$ :

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{constant} \quad \text{Eq. 3}$$

Posant per exemple l'estudi de la cristal·lització de la silici amorf mitjançant DSC podem veure que el termograma obtingut si la mostra s'escalfa a  $\beta = 8^\circ \text{K}/\text{min}$  és el següent:



**Figura 1.** Termograma obtingut amb DSC de la cristal·lització de la silicona amorfa a  $\beta=8$  K/min.

En aquest termograma podem veure el flux de calor després a mesura que és produïx la cristal·lització de la silicona. Aquesta transformació és un procés exotèrmic i quan s'inicia comença a generar-se calor. La velocitat de la transformació augmenta al augmentar la temperatura perquè com ja s'ha dit la constant de velocitat  $k(T)$  és funció de la temperatura.

El flux de calor és proporcional a la velocitat de transformació, com més ràpida és la transformació major és el flux de calor, per això a mesura que augmenta la temperatura i la velocitat també augmenta el flux de calor, al termograma podem veure com el flux va augmentant fins que arriba a la temperatura màxima o temperatura de pic ( $T_P$ ), moment en que la fracció no transformada, la fase amorfa, comença a esgotar-se i la velocitat de la transformació comença a decaure, disminuint així el flux de calor.

És per aquesta cinètica de la transformació que el termograma obtingut amb DSC té aquesta forma de pic.

Kissinger va trobar la següent relació per la temperatura de pic en el cas de que la transformació fos una reacció de primer ordre,  $f(\alpha)=1-\alpha$  [5]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_P^2}\right) = -\frac{E_A}{RT_P} + B_P \quad \text{Eq. 4}$$

$B_p$  és una constant que es calcula de la següent manera:

$$B_p \equiv \ln\left(\frac{AR}{E_A}\right) \quad \text{Eq. 5}$$

On  $A$  és el terme preexponencial de l'Eq. 2.

Per altre banda, en el cas general la relació de Kissinger, equació 4, segueix essent vàlida, ara bé, el terme  $B_p$  no és una constant sinó que depèn de la fracció transformada quan la transformació arriba a la seva velocitat màxima,  $\alpha_p$ .

$$B_p \equiv \ln\left(-\frac{AR}{E_A} f'(\alpha_p)\right) \quad \text{Eq. 6}$$

On  $f'(\alpha_p)$  és la derivada d'  $f(\alpha)$  avaluada a la temperatura de pic  $T_p$ .

No obstant, quan el terme  $E_A/RT_p > 10$  el terme  $B_p$  és pràcticament constant, de fet l'error que es comet en suposar que  $B_p$  és inferior a 0.2% [6].

En general el terme  $E_A/RT_p$  varia entre 20 i 60 per les reaccions que es poden analitzar mitjançant anàlisi tèrmica [7]. Per exemple  $E_A/RT_p > 25$  per a la majoria de cristallitzacions de ceràmiques amorfes [8], en les transformacions que tenen lloc en els polímers  $E_A/RT_p$  varia entre 8 i 35 [9] i en el cas de descomposició de molècules generalment  $E_A/RT_p > 10$  [10, 11].

L'anterior aproximació equival a considerar que la fracció transformada quan la transformació arriba a la seva velocitat màxima,  $\alpha_p$  és independent de la velocitat de l'escalfament, és a dir que  $f'(\alpha_p)$  és independent de  $\beta$  i per tant  $B_p$  és constant. A més en la majoria de reaccions  $f'(\alpha_p) = -1$  [12], de manera que en general la l'equació 6 i 5 coincideixen, és a dir, que la relació exacta obtinguda per Kissinger en el cas de reaccions de primer ordre és una bona aproximació per a la major part de transformacions governades per una sola etapa que tenen lloc en fase sòlida.

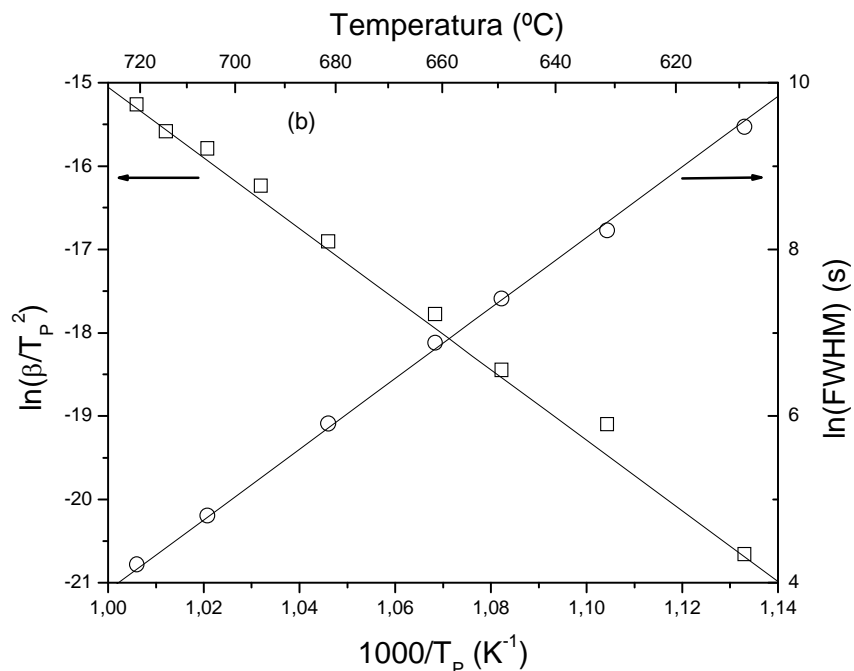
El diagrama de Kissinger consisteix en estudiar una transformació realitzant assaigs a diferents velocitats d'esclafament. Per a cadascuna d'aquestes velocitats s'obté la seva temperatura de pic corresponent.

En conèixer  $\beta$  i  $T_p$  podem calcular el terme de l'esquerra de l'Eq. 4,  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ . A partir

de la relació 4, si representem  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$  en funció de l'invers de  $T_p$  per a les diferents

velocitats d'escalfament obtenim una recta de pendent  $-\frac{E_A}{R}$  i que té per ordenada a

l'origen la constant  $B_p$ , tal com podem veure al gràfic següent:



**Figura 2.** Representació de Kissinger i de  $\ln(\text{FWHM})$  de la cristallització de la silicó amorfa per a diferents velocitats d'escalfament.

Al determinar  $E_A$  a partir del pendent, podem aïllar el terme preexponencial  $A$  de l'ordenada a l'origen  $B_p$ , això ens permet determinar la constant cinètica de la reacció,  $k(T)$  mitjançant l'Eq. 2.

Ja s'ha dit que la relació que utilitza la tècnica de Kissinger, l'Eq. 4, és una relació aproximada, al determinar  $E_A$  és produeix un error inferior al 2% quan  $E_A/RT_p \geq 10$ . Generalment tindrem aquest error ja que les transformacions solen complir aquesta condició.

Pel que fa la funció  $f(\alpha)$ , la taula 2 és un resum dels principals models cinètics que s'han desenvolupat en la història de l'anàlisi cinètic.

**Taula 2.** Resum de models cinètics.

Model	$f(\alpha)$	$\alpha_p$	$f(\alpha_p)$
Reacció n-dimensional [1, 13], R(n)	$(1-\alpha)^{n-1/n}$ , $n=1,2$ or $3$	$1-\left(\frac{n-1}{n}\right)^n$	-1
Llei de Power, [14] P(n)	$n\alpha^{n-1/n}$ , $n=1, 2, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ or $\frac{1}{4}$	1	-1
Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, [15-20] KJMA(n)r	$n \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{n-1/n}$ per valors d'n ref. [21,22]	$1-e^{-1}$	-1
Mampel, 1er ordre, [23] F1	$(1-\alpha)$	$1-e^{-1}$	-1
2on ordre, F2	$(1-\alpha)^2$	0.5	-1
Reacció d'ordre n, F(n)	$(1-\alpha)^n$	$1-n^{1/n-1}$	-1
Prout-Tompkins, [24] B1	$\alpha(1-\alpha)$	0.8240	-0.64779
1D difusió, [25] D1	$(2\alpha)^{-1}$	1	-1
2D difusió, [26] D2	$1/[-\ln(1-\alpha)]$	0.8336	-1.868
3D difusió, eq. de Jander,[27] D3	$\frac{3(1-\alpha)^{2/3}}{2\left[1-(1-\alpha)^{1/3}\right]}$	$\frac{19}{27}$	-9
3D difusió, eq. de Ginstling i Brounshtein,[28] D4	$\frac{3}{2}\left[(1-\alpha)^{-1/3}-1\right]^{-1}$	0.7757	8.795
Šesták-Berggren, [13] SB(n,m,p)	$(1-\alpha)^n \alpha^m [-\ln(1-\alpha)]^p$		

#### 2.2.4. Mètode isoconversional de Vyazovkin

El mètode isoconversional avançat de Vyazovkin [29] és considerat actualment el mètode més acurat per determinar l'energia d'activació.

Aquest mètode assumeix que el model de la reacció  $g(\alpha)$  és independent del programa d'escalfament,  $T(t)$ , i permet reduir l'error que es produeix en altres mètodes

d'integració isoconversional ja que en el càlcul de l'integral té en compte la dependència de l'energia d'activació respecte el grau de conversió.

El mètode de Vyazovkin ens determina l'energia d'activació en funció de la fracció transformada,  $\alpha$ , en tant per 1 ( $\alpha$  de l'equació 1). Si la reacció obeeix una cinètica simple,  $\alpha$  és constant.

### 2.2.5. Nova tècnica d'anàlisi cinètic

Recentment el Grup de Recerca en Materials del departament de física de la Universitat de Girona ha desenvolupat una solució general aproximada [12] a l'Eq. 1. L'aproximació emprada en el desenvolupament d'aquesta solució és equivalent a l'aproximació de Kissinger, és a dir, es pot aplicar sempre i quan la relació de Kissinger sigui vàlida i el seu grau de precisió és equivalent al de la relació de Kissinger.

Per a condicions d'escalfament constant l'Eq. 1 pot expressar-se sense una dependència explícita al temps de la següent manera:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} k(T) \cdot f(\alpha) \quad \text{Eq. 7}$$

on  $\beta = dT/dt$  és la velocitat d'escalfament, que és una constant. Si integrem l'Eq. 7 obtenim:

$$g(\alpha) = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T k(T) dT \quad \text{Eq. 8}$$

A la dreta de l'Eq. 8 apareix l'integral de la temperatura, que no té una solució analítica senzilla. Suposant que el grau de transformació és negligible per a  $T_0$  i emprant la dependència de tipus Arrhenius que es pot veure en l'Eq. 2, l'Eq. 8 es pot rescriure de la següent manera:

$$g(\alpha) = \frac{E_A A}{\beta R} \rho \left( \frac{E_A}{RT} \right) \quad \text{Eq. 9}$$

essent  $p(x) \equiv \int_{\infty}^x \frac{\exp(-u)}{u^2} du$  [30, 31]. Tot i que aquesta és una solució analítica exacta de l'integral de la temperatura, fa necessària integració numèrica, essent necessari un gran esforç per tal de calcular  $\alpha(T)$ .

Per a transformacions que tenen lloc en un rang de temperatures estret, la funció  $\ln[g(\alpha)]$  pot ser substituïda per la seva sèrie d'expansió de primer ordre en la temperatura:

$$\ln[g(\alpha(T))] \approx \ln[g(\alpha_S)] + \frac{k(T_S)}{\beta g(\alpha_S)} (T - T_S) \quad \text{Eq. 10}$$

On  $\alpha_S$  és una referència que es pot escollir entre 0 i 1. A més, si prenem com a temps d'origen quan  $\alpha(t=0) = \alpha_S$ , llavors  $T = T_S + \beta t$  i l'equació 10 queda de la següent manera:

$$\ln[g(\alpha(t))] \approx \ln[g(\alpha_S)] + \frac{1}{g(\alpha_S)} \frac{t}{\tau_S} \quad \text{Eq. 11}$$

On  $\tau_S \equiv 1/k(T_S)$ . L'equació anterior es pot rescriure per tal d'eliminar els logaritmes:

$$g(\alpha) = g(\alpha_S) \cdot \exp\left(\frac{1}{g(\alpha_S)} \frac{t}{\tau_S}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

La solució analítica per a un model cinètic determinat s'obté invertint la funció  $g(\alpha)$ :

$$\alpha(t) = G(z), \text{ amb } z \equiv g(\alpha_S) \exp\left(\frac{1}{g(\alpha_S)} \frac{t}{\tau_S}\right) \quad \text{Eq. 13}$$

Les funcions  $g(\alpha)$  i  $G(z)$  per diferents models cinètics estan resumits a la taula 3.

**Taula 3.** Funcions  $g(\alpha)$  i  $G(z)$  pels diferents models cinètics.

Model	$g(\alpha)$	$G(z)$
Reacció n-dimensional [1, 13], R(n)	$n \left[ 1 - (1 - \alpha)^{1/n} \right]$	$1 - \left( 1 - \frac{z}{n} \right)^n$
Llei de Power, [14] P(n)	$\alpha^{1/n}$	$z^n$
Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami, [15-20] KJMA(n)r	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$	$1 - \exp[-z^n]$
Mampel, 1er ordre, [23] F1	$[-\ln(1 - \alpha)]$	$1 - \exp[-z]$
2on ordre, F2	$\frac{1}{1 - \alpha} - 1$	$\frac{z}{1 + z}$
Reacció d'ordre n, F(n)	$\frac{(1 - \alpha)^{1-n} - 1}{n - 1}$	$1 - [1 + (n - 1)z]^{1/n}$
Prout-Tompkins, [24] B1	$\ln\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha}\right)$	$\frac{1}{1 + \exp[-z]}$
1D difusió, [25] D1	$\alpha^2$	$\sqrt{z}$
2D difusió, [26] D2	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	-
3D difusió, eq. de Jander,[27] D3	$\left[ 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \right]^2$	$- 3z + (3 + z)\sqrt{z}$
3D difusió, eq. de Ginstling i Brounshtein,[28] D4	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$	$\frac{3}{8} \left[ 1 - 4z + 2\sqrt{1 - 24z} \sin\left(\frac{\theta + \pi/2}{3}\right) \right]$ $\theta = \arctan\left[ \frac{8\sqrt{3z(1 - 3z)^3}}{1 - 60z - 72z^2} \right], \theta > 0$

Finalment, la velocitat de transformació es pot obtenir de la derivada en funció del temps de l'equació 12:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \frac{1}{\tau_s} \exp\left(\frac{1}{g(\alpha_s)} \frac{t}{\tau_s}\right) = f(\alpha) \frac{1}{g(\alpha_s)\tau_s} \exp(z) \tag{Eq. 14}$$

Aquesta solució és escalable en el temps, amb un factor d'escala de  $\tau_s$ , i la solució escalada no depèn de la velocitat d'escalfament  $\beta$  o de la constant d'escalfament.



Des d'un punt de vista experimental, és especialment interessant escollir  $\alpha_S$  com el valor en que la velocitat de transformació és màxima, essent aquest  $\alpha_P$  el grau de transformació a  $T_P$ . El valor d'  $\alpha_P$  és pot deduir de la primera derivada de l'equació 14.

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = f'(\alpha) \frac{d\alpha}{dt} \frac{1}{\tau_S} \exp\left(\frac{1}{g(\alpha_S)} \frac{t}{\tau_S}\right) + f(\alpha) \frac{1}{\tau_S^2 g(\alpha_S)} \exp\left(\frac{1}{g(\alpha_S)} \frac{t}{\tau_S}\right) \quad \text{Eq. 15}$$

si s'imposa que  $\left. \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right|_{T_P} = 0$ :

$$f'(\alpha_P) \exp\left(\frac{1}{g(\alpha_S)} \frac{t_P}{\tau_S}\right) = -\frac{1}{g(\alpha_S)} \quad \text{Eq. 16}$$

escollint  $\alpha_S = \alpha_P$ ,  $t_P = 0$ , l'Eq. 16 esdevé:

$$-f'(\alpha_P) g(\alpha_P) = 1 \quad \text{Eq. 17}$$

De l'equació anterior se n'extreu que si apliquem la nova aproximació  $\alpha_P$  no depèn de  $\beta$  o de la constant d'escalfament. Així doncs, la temperatura de pic està relacionada a una fracció transformada determinada.

### **Anàlisi de l'amplada de pic:**

A partir d'aquesta nova solució és possible desenvolupar nous mètodes d'anàlisi cinètica. Un d'aquests nous mètodes és l'anàlisi de l'amplada de pic, que permet validar els resultats obtinguts per Kissinger i a més també dona informació sobre la funció  $f(\alpha)$ .

L'amplada a mitja alçada del pic o Full Width at Half Maximum (FWHM) la podem veure representada a la Figura 1. Per a diferents velocitats d'escalfament FWHM de cadascun dels termogrames obtinguts compleix la següent relació:

$$\ln(FWHM) = \frac{E_A}{R T_P} + \ln\left(\frac{FWHM'}{A}\right) \quad \text{Eq. 18}$$

Tal com s'extreu d'aquesta equació, si representem  $\ln(FWHM)$  en front de l'invers de la temperatura obtenim una recta de pendent  $E_A/R$ , com es pot veure a la Figura 2.

Aquest pendent és, en valor absolut, igual al que obtenim al representar l'aproximació de Kissinger.

Qualsevol diferència entre els dos pendents indica una desviació respecte el model cinètic emprat, aquesta desviació sol estar provocada per l'existència de més d'un procés governant la cinètica de la transformació i fa que l'Eq. 1 no sigui aplicable.

L'amplada de pic és un paràmetre molt sensible a l'aparició de més d'un procés i resulta un indicador molt útil de cinètiques complexes.

Transformacions governades per més d'un procés poden donar un bon ajust per Kissinger obtenint-se conclusions errònies ja que realment no és compleix l'Eq. 1. És per aquest motiu que l'anàlisi combinat de Kissinger i de l'amplada de pic resulta molt útil ja que permet verificar si la cinètica està governada per un únic procés i que es compleix realment l'Eq. 1.

Una altra característica molt útil de l'anàlisi de l'amplada de pic, que s'extreu de la representació gràfica de  $\ln(FWHM)$  en front de l'invers de la temperatura, és que l'ordenada en l'origen d'aquesta representació es dona informació sobre la funció  $f(\alpha)$ , ja que el paràmetre  $FWHM$  només depèn de  $f(\alpha)$  i permet deduir paràmetres d'aquesta funció.

A més, al igual que la tècnica de Kissinger, l'anàlisi de les amplades de pic és molt senzilla, i per tant, molt fàcil d'aplicar en l'anàlisi de dades experimentals.

### **La corba universal**

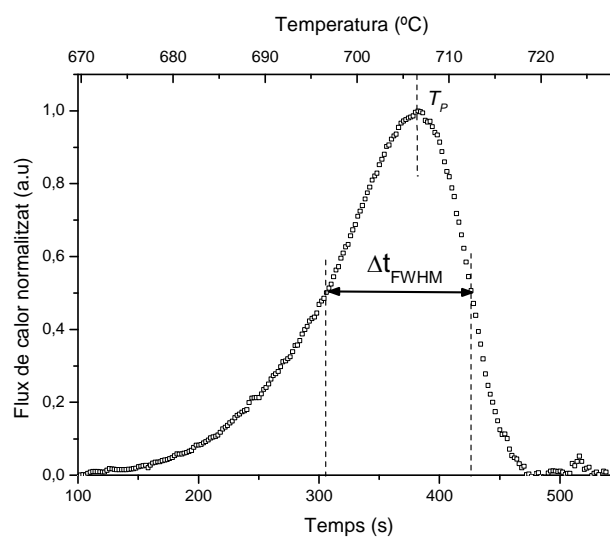
D'acord a la nova solució analítica aproximada, per a un model de reacció, totes les corbes del grau de transformació obtingudes a diferents velocitats d'escalfament coincideixen en una sola corba. Aquesta única corba depèn exclusivament del model de la reacció, essent independent de la velocitat d'escalfament. Ens referirem a ella com a la corba universal.

L'avantatge de la corba universal és que permet una determinació directa del model de la reacció, que és independent de la constant cinètica  $K(T)$ . Aquest mètode

complementa el de Kissinger, que permet calcular independentment del model de la reacció els valors dels paràmetres característics de la velocitat de la reacció.

La corba universal s'obté quan es normalitza el pic característic de la reacció, per fer-ho el temps d'origen es desplaça a la temperatura de pic i el temps s'escala amb un factor d'escala adequat, d'acord amb el nou model aproximat.

Pot utilitzar-se coma factor d'escala l'increment de temps corresponent a l'amplada a mitja alçada,  $\Delta t_{FWHM}$  de la figura 3, que pot determinar-se fàcilment a partir de les corbes experimentals.



**Figura 3.** Determinació de  $T_P$  i  $\Delta t_{FWHM}$  en un termograma obtingut amb DSC de la cristallització de la silicó amorfa.

D'acord amb l'Eq. 13:

$$\Delta t_{FWHM} = \tau_P \Delta t'_{FWHM} \quad \text{Eq. 19}$$

En l'equació anterior podem veure que  $\Delta t_{FWHM}$  és proporcional a  $\tau_P$ . Així doncs, quan escalem el temps amb un factor  $\Delta t_{FWHM}$ , desapareix la dependència a  $\tau_P$  de l'Eq. 13, obtenint-se una corba que depèn únicament del model de la reacció.

La corba universal ens permet saber si els resultats experimentals s'ajusten a una cinètica simple. També permet confirmar l'ajust d'una transformació a un model cinètic determinat.

## 2.3. Carbonat càlcic

El carbonat càlcic és un compost químic de fórmula  $\text{CaCO}_3$ . És una substància molt abundant a la natura, essent el component principal de roques arreu del món, així com de closques i esquelets d'éssers vius.

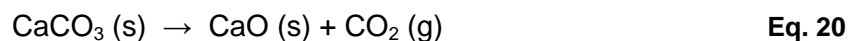
S'utilitza en medicina com a suplement de càlcic i antiàcid. És fonamental en la producció de vidre i de ciment entre d'altres productes.



**Figura 4.** Carbonat càlcic en pols.

### 2.3.1. Descomposició del carbonat càlcic

La descomposició del carbonat càlcic és una reacció molt coneguda, ja que industrialment porta segles utilitzant-se per a la fabricació de la calç viva. Al escalfar la pedra calcària (carbonat càlcic) a temperatures d'entre 800 i 1000°C en un forn, el carbonat es descomposa formant-se d'aquesta manera diòxid de carboni i òxid de calç:



Aquest òxid de calç es coneix com a calç viva, és de color blanc, tou i lleuger i si es posa en contacte amb la pell és perjudicial. La calç viva és un aglomerant molt utilitzat des de l'antiguitat com a base de mescles, per a emblanquinar i com a aglutinant de pigments i pintures. La important aplicació industrial del la calç viva fa que la seva descomposició sigui molt estudiada, per això el carbonat càlcic ha estat el material escollit per aplicar un nou mètode d'anàlisi cinètica de reaccions.

Malgrat que la descomposició ha està àmpliament estudiada [32, 33], encara suposa un repte per l'anàlisi cinètic. Els paràmetres cinètics de la reacció han estat molt controvertits per les diferències obtingudes entre diferents autors [34]. Aquests paràmetres són especialment complicats d'establir degut a la importància de la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  que es genera al transcórrer la descomposició [35] i que controla la cinètica de la reacció inversa.

La mida de partícula, el cabal de gas de purga, la massa de mostra i la velocitat d'escalfament són paràmetres que afecten la cinètica de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  [36, 37]. Diferents valors d'aquests paràmetres poden variar els paràmetres cinètics: energia d'activació i terme preexponencial. Per aquest motiu, cal una bona caracterització del la mida de partícula i el control dels paràmetres experimentals.

## **2.4. Tècniques instrumentals utilitzades**

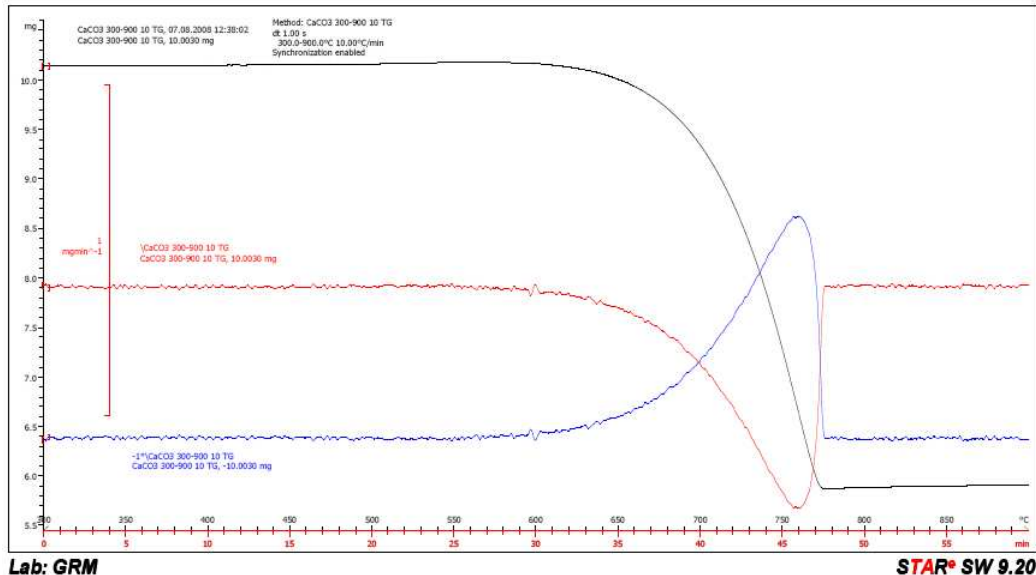
En aquest projecte s'han emprat tres tècniques molt comunes en l'anàlisi tèrmica: termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de rastreig (DSC) i espectroscòpia de masses. També s'ha utilitza la microscopia electrònica de transmissió (TEM) per determinar la mida i geometria de les partícules del  $\text{CaCO}_3$  utilitzat en els experiments. En aquest capítol es descriuran les diferents tècniques emprades.

### **2.4.1. Termogravimetria**

La termogravimetria és una tècnica d'anàlisi tèrmica que es basa en l'estudi de la variació de la massa d'una mostra quan es sotmet a aquesta a un programa de temperatura controlat en una atmosfera de gas definida. És una tècnica quantitativa que s'aplica quan la mostra a estudiar pateix transformacions que impliquen un canvi físic i/o químic que dona com a resultat la formació o absorció de volàtils durant el procés de variació de temperatura.

Les dades obtingudes en l'estudi es reflecteixen en termogrames, aquests representen gràficament la variació de la massa en funció de la temperatura o en funció del temps ja que en tractar-se d'un programa d'escalfament controlat la temperatura i el temps són proporcionals.

Per tal d'apreciar millor les transformacions produïdes la senyal es deriva obtenint-se així pics que representen la velocitat de transformació tal com podem veure a la següent figura.



**Figura 5.** Termograma de la descomposició del carbonat càlcic obtingut per TG.

En negre podem veure la pèrdua de massa que es produeix en la descomposició del carbonat càlcic i en vermell la derivada d'aquesta senyal,  $dm/dt$ . La senyal blava és el valor absolut de la derivada que és proporcional a la velocitat de transformació, essent la constant de proporcionalitat el valor absolut del canvi de massa.

L'aparell que realitza l'estudi és una termobalança, i les seves parts principals són:

- **Unitat de mesura:** engloba els elements físics necessaris per a realitzar l'experiment, són els següents:

**Balança:** És la part més important de la unitat de mesura. La mostra es col·loca sobre el suport d'un sistema mecànic, al canviar la massa de la mostra també canvia l'equilibri del sistema mecànic i el sistema reacciona per tal de restaurar l'equilibri. Hi ha quatre mecanismes diferents de balança: balancí, molla, torsió i barra en volada. Aquesta desviació de la posició d'equilibri es pot mesurar amb diferents sistemes: òptic, electroòptic i electromagnètic.

**Sensor de temperatura:** S'utilitzen dos tipus de sensors, termoparells o termistors.

Els termoparells són dos fils de diferents metalls soldats pels extrems. Quan es dona una diferència de temperatura entre els extrems es produeix una diferència de potencial que utilitzem per mesurar el canvi de temperatura.

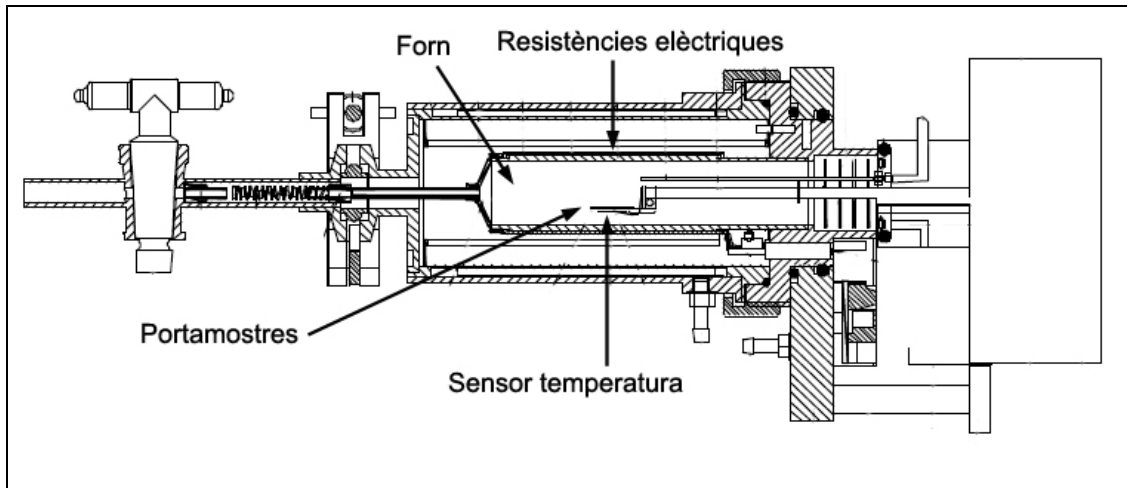
Els termistors són resistències elèctriques que s'utilitzen per mesurar la temperatura. Poden ser de diferents materials, al variar la temperatura variarà també la resistència del material.

Els sensors de temperatura es col·loquen al portamostres, en contacte directe amb la mostra o a prop però sense estar en contacte amb la balança, la seva ubicació depenen del tipus de mecanisme de la balança.

**Portamostres i gresols:** Per realitzar l'experiment es col·loca la mostra dins un gresol i aquest és col·loca sobre el portamostres de la balança a l'interior del forn. El portamostres i el gresol ha de tenir un bon contacte tèrmic i permetre un bon intercanvi de gasos entre la mostra i el sistema.

Els gresols solen tenir forma cilíndrica per tal que la secció eficaç de la mostra no variï, poden ser de diferents materials: alumini, coure, platí, alumina, vidre, acer inoxidable, etc. Se n'escollirà un o altre en funció del tipus de reacció a estudiar ja que és molt important que el gresol no reaccioni amb la mostra, formi una mescla eutèctica o catalitzi la reacció. També s'ha de tenir en compte a l'hora d'escollir el gresol la temperatura màxima que s'assolirà durant l'estudi.

**Forn:** El seu objectiu és escalfar uniformement la mostra, ha de tenir poca inèrcia tèrmica per tal de tenir una resposta ràpida i el control de la temperatura ha de ser fàcil i acurat per tenir una resposta lineal. S'escalfen amb resistències elèctriques, el material amb que estiguin construïdes aquestes limitarà la temperatura màxima d'escalfament del forn, que pot anar de 1100°C en el cas de resistències de Nicrom fins a 2900°C si les resistències són de Tungstè. Per tal d'evitar camps magnètics que podrien interferir en el sensor electromagnètic de la pesada, les resistències és col·loquen en forma de doble bobinat per tal de compensar-se l'una a l'altra.



**Figura 6.** Esquema d'un termogravímetre de la casa Mettler-Toledo.

- **Unitat de control:** Per tal d'obtenir un bon anàlisi tèrmic cal que l'aparell controli de manera molt precisa la temperatura i l'atmosfera a l'interior del forn.

**Control de la temperatura** s'aconsegueix amb un controlador de tipus PID. Controla un dels paràmetres més importants de l'experiment, la velocitat d'escalfament.

**Velocitat d'escalfament:** Paràmetre que afecta la temperatura a la que té lloc la transformació en processos activats tèrmicament. En general no és aconsellable utilitzar velocitats d'escalfament superiors a 100 K/min, ja que a velocitats massa altes es poden produir gradients de temperatura dins de la mostra.

**Control de l'atmosfera:** és molt important ja que la senyal de la termobalança depèn de l'intercanvi de gasos entre la mostra i l'entorn. En alguns equips el forn està totalment aïllat per tal de poder treballar a pressions inferiors a l'atmosfèrica i evitar l'entrada de gasos de l'exterior. Depenent del tipus d'experiment el forn haurà de treballar a una determinada atmosfera. Per tal d'evitar la condensació de els productes i assegurar la eliminació dels volàtils formats, dins del forn es fa passar un cabal de gas. D'aquesta manera, s'eliminen o com a mínim es limiten els reaccions secundàries i inverses. Com més gran és el cabal, millor és la renovació de l'atmosfera present. Els gasos més habituals són nitrogen i argó si es requereix una atmosfera inert, oxigen o aire si cal una atmosfera oxidant o varigó (95% O<sub>2</sub> i 5%H<sub>2</sub>) o CO quan es vol



una atmosfera reductora. En alguns tipus de reaccions també és pot fer passar vapor d'aigua per tal de controlar la humitat relativa.

- **Unitat d'enregistrament:** Les termobalances comercials estan connectades a un ordinador i venen acompanyades d'un software propi, que s'encarrega de desar les dades obtingudes durant els experiments. Aquest software també permet analitzar les dades obtingudes i fer alguns càlculs senzills com la derivada de la massa en funció del temps.

#### 2.4.2. Calorimetria diferencial de rastreig

La calorimetria diferencial de rastreig (DSC) és una tècnica de calorimetria diferencial en que es mesura l'intercanvi de calor entre la mostra i una referència inert. D'aquesta manera es mesurarà el flux de calor  $\dot{Q}$  generat per les transformacions que tenen lloc a la mostra. Existeixen dues maneres de determinar aquest flux de calor:

- **DSC per compensació de potència o DSC convencional.** La mostra i la referència es col·loquen en dos forns idèntics. Amb l'ajut d'un termoparell es mesura la diferència de temperatura entre la mostra i la referència. Mitjançant un sistema de control, els dos forns s'escalfen de manera que la diferència de temperatura entre la mostra i la referència és nul·la. El flux de calor es determina directament a partir de la diferència entre la potència subministrada al forn de la mostra i el forn de la referència.
- **DTA quantitatiu o DSC** (figura 6). La mostra i la referència s'ubiquen de forma simètrica en un forn. La mostra i la referència estan en contacte tèrmic mitjançant una resistència tèrmica ben definida. Mitjançant un termoparell es mesura la diferència de temperatura ( $\Delta T$ ) entre la mostra ( $T_M$ ) i la referència ( $T_{Ref}$ ),  $\Delta T = T_M - T_{Ref}$ . En aquestes condicions el flux de calor entre mostra i referència es proporcional a la diferència de temperatura. Aquesta constant de proporcionalitat és la resistència tèrmica entre mostra i referència i es determina experimentalment mitjançant el calibratge del flux de calor:

$$\dot{Q} \approx \dot{Q}_M - \dot{Q}_{Ref} = \frac{T_M - T_{Ref}}{R} \quad \text{Eq. 21}$$

Essent:

$\dot{Q}$  el flux de calor generat per la mostra, el senyal que ens dona l'aparell.

$\dot{Q}_M$  el flux de calor intercanviat pel gresol i la mostra.

$\dot{Q}_{Ref}$  el calor per unitat de temps intercanviat el gresol de referència.

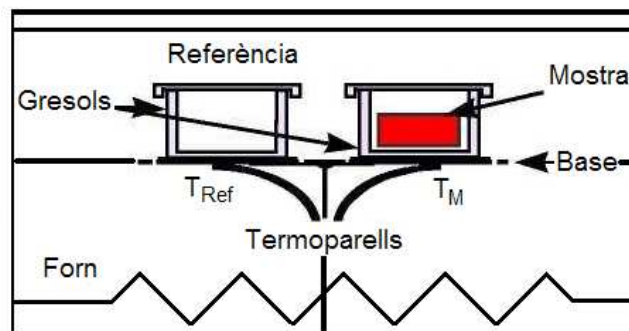
$T_M$  la temperatura de la mostra.

$T_{Ref}$  la temperatura de la referència.

$R$  la resistència tèrmica de la base entre el forn i els receptacles.

La mesura de  $\dot{Q}$  permet calcular els intercanvis de calor, per això aquesta tècnica permet estudiar moltes propietats dels materials, algunes de les més importants són:

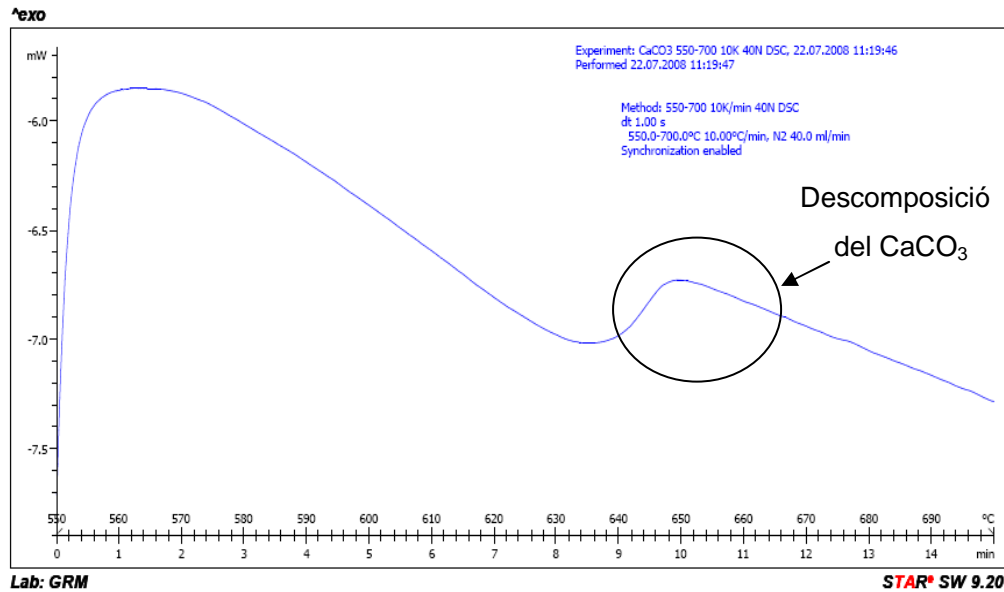
- Capacitat calorífica.
- Canvis de fase.
- Reaccions químiques homogènies.
- Cristal·litzacions.
- Descomposicions de sòlids.



**Figura 7:** Esquema d'un DSC.

El DSC no pot funcionar a temperatures superiors a 800°C ja que a temperatures més elevades el flux de calor per radiació és massa elevat i la resistència tèrmica no està ben definida.

Les dades obtingudes amb el DSC és reflecteixen en termogrames, la representació gràfica de  $\dot{Q}$ , el flux de calor absorbit o generat, en funció del temps o en funció de la temperatura.



**Figura 8:** Termograma de la descomposició del carbonat càlcic obtingut mitjançant DSC.

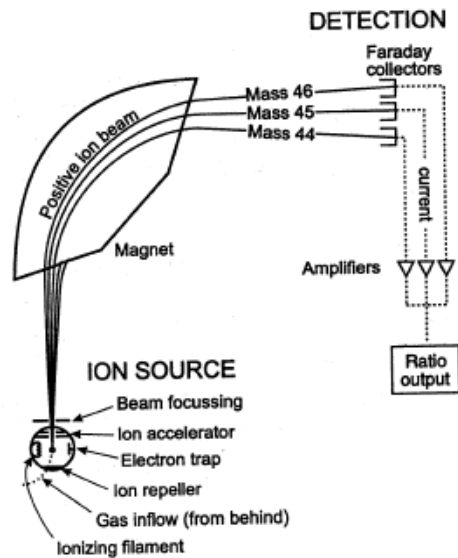
La descomposició del carbonat càlcic és una reacció exotèrmica, en aquest termograma aconseguim mitjançant DSC veure com la reacció es produeix al voltant de 650°C.

### 2.4.3. Espectroscòpia de masses

L'espectroscòpia de masses és un mètode analític qualitatiu i quantitatiu que ens permet mesurar les espècies presents en una mostra. Permet detectar ions derivats de molècules separant-los en funció de la seva relació entre càrrega i massa.

En els espectròmetres de masses la mostra en estat gasos s'ionitza mitjançant l'impacte d'electrons. Seguidament els ions es fan passar per un camp elèctric que accelerà els ions fins a una velocitat determinada. Posteriorment els ions travessen un selector de velocitats on un camp magnètic i un camp elèctric desvien els ions de la seva trajectòria més o menys en funció de la seva càrrega, massa i velocitat. Selecció adientment la relació entre els camps elèctric i magnètic els ions d'una

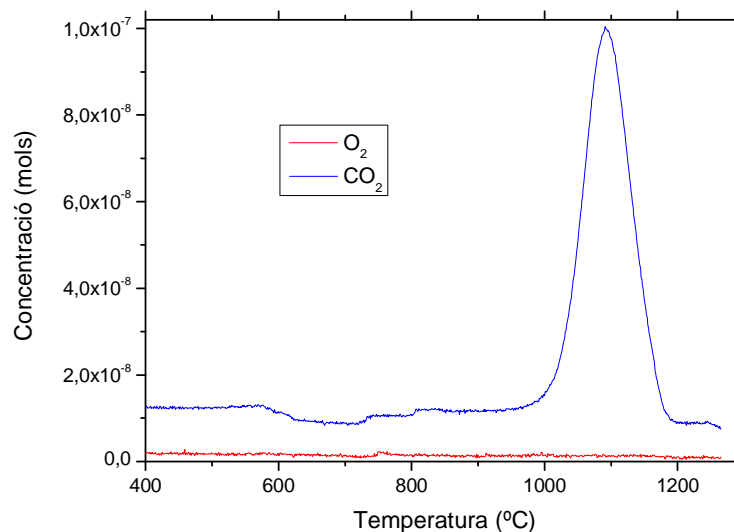
relació massa/càrrega determinada travessen el selector de masses sense ser desviats. Finalment un detector mesura els ions que arriben.



**Figura 9.** Esquema d'un espectròmetre de masses.

Si acoblem aquest mètode a la sortida de gasos d'un forn amb control de temperatura obtenim una tècnica d'anàlisi tèrmic molt potent.

Aquesta tècnica ens permet conèixer les espècies gasoses es van generant a mesura que sotmetem una mostra a un programa de temperatura determinat. Si representem l'evolució en funció de la temperatura obtenim gràfics com el següent:



**Figura 10.** Evolució de la concentració de CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> en la descomposició del CaCO<sub>3</sub> obtinguda per espectroscòpia de masses.

### 3. Materials i equips

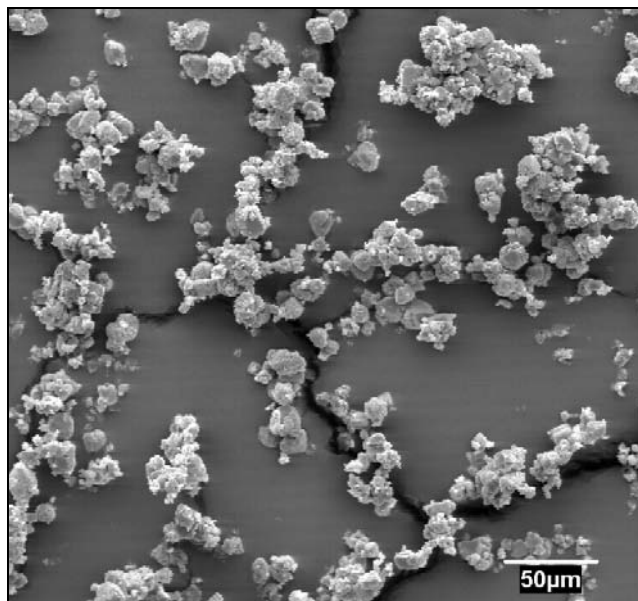
#### 3.1. Carbonat càlcic

El carbonat càlcic emprat per dur a terme els experiments és  $\text{CaCO}_3$  en pols per anàlisi de la casa Panreac Química S.A.U., amb una puresa del 99,0%.

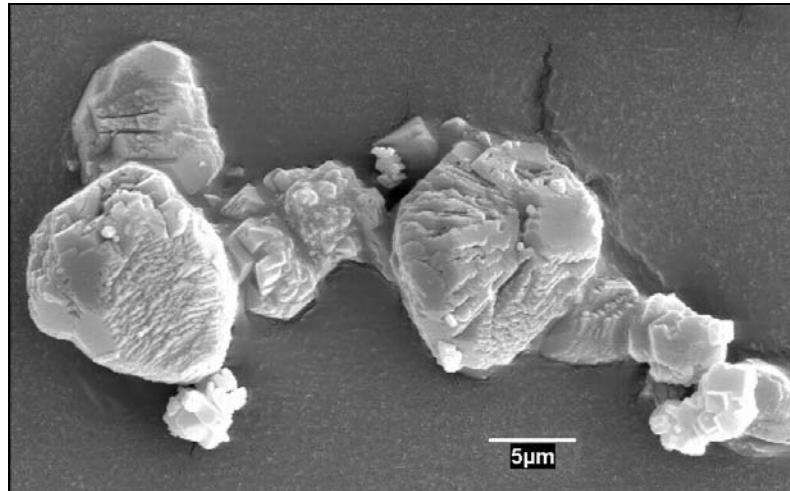
##### 3.1.1. Caracterització de la mida de partícula del $\text{CaCO}_3$

Com s'ha dit anteriorment la mida de la partícula del  $\text{CaCO}_3$  és un factor molt important en la seva cinètica de descomposició, ja que afecta els mecanismes de transport de calor.

Per tal de determinar la mida de partícula del  $\text{CaCO}_3$  en pols utilitzat en els experiments, s'ha fet analitzar una mostra del material amb microscopia electrònica de transmissió (TEM) pels Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona. S'ha utilitzat un microscopi electrònic de transmissió Zeiss EM 910 i a continuació podem veure algunes de les imatges obtingudes:



**Figura 11.** Imatge obtinguda per TEM del  $\text{CaCO}_3$  en pols.



**Figura 12.** Imatge d'una partícula de  $\text{CaCO}_3$  obtinguda amb TEM.

De les imatges obtingudes se n'extreu que la mida de partícula de partícula del  $\text{CaCO}_3$  emparat varia entre 2 i 10  $\mu\text{m}$ .

## 3.2. Equips

### 3.2.1 Termobalança

La termobalança utilitzada per dur a terme els experiments és un TGA/SDTA 851 de la casa Mettler-Toledo. Aquest aparell pertany al GRM i està gestionat pels Serveis Tècnics de Recerca de la UdG i està situat al soterrani de l'edifici P-II de l'Escola Politècnica Superior.

A la figura següent es pot veure una imatge de l'aparell.



**Figura 13.** TGA/SDTA851eLF1600 de la casa Mettler-Toledo.

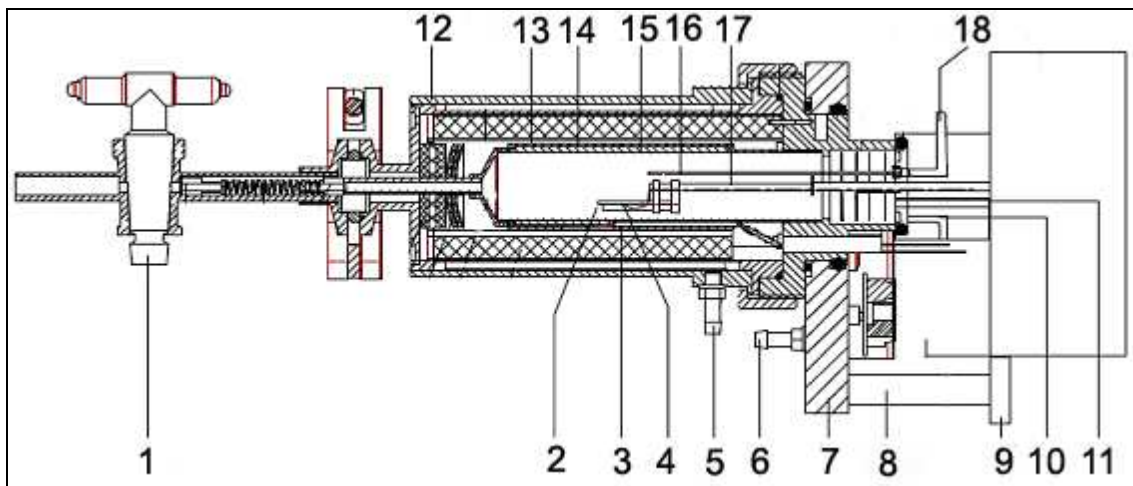
Les característiques més importants de l'aparell es resumeixen en aquesta taula:

**Taula 4.** Característiques principals del TGA/SDTA851eLF1600.

Temperatura màxima del forn	1600 °C
Mida màxima de la mostra	900 µL
Capacitat màxima	1 g
Resolució	1 µg

Aquest aparell està controlat pel software STAR® de la casa Mettler-Toledo.

A continuació podem veure un esquema de l'aparell amb les seves parts més importants detallades.



**Figura 14.** Esquema del TGA/SDTA851eLF1600.

Les parts de la Figura 14 són les següents:

**Taula 5.** Llegenda de la figura 14.

<b>1.</b> Clau de la sortida de gasos	<b>10.</b> Connector de buit i entrada de gas de purga
<b>2.</b> Portamostres	<b>11.</b> Entrada de gas protector
<b>3.</b> Sensor de temperatura del forn	<b>12.</b> Camisa de refrigeració
<b>4.</b> Sensor de temperatura de la mostra	<b>13.</b> Camisa aïllant
<b>5.</b> Connexió del circuit de la camisa de refrigeració	<b>14.</b> Calefacció del forn

6. Connexió del circuit de refrigeració del termodifusor	15. Tub del forn
7. Termodifusor	16. Capil·lar de gas reactiu
8. Guia dentada	17. Braç portamostres
9. Motor del forn per obrir la cambra de mostres	18. Entrada de gas reactiu

La cambra del forn sobre quan el motor fa lliscar el forn per la guia dentada deixant al descobert el portamostres. Sobre el portamostres és on es col·loca el gresol que conté la mostra a analitzar.



**Figura 15.** Portamostres del TGA/SDTA 851.

El sensor de temperatura de la mostra està situat directament a sota el suport, això garanteix una correcta mesura de la temperatura de la mostra.

Per dur a terme un experiment amb aquest aparell cal seguir el següent procediment.

- Escollir un gresol adequat per a la mostra i la temperatura màxima de l'assaig.
- Editar amb el software de l'aparell un mètode de treball del TG per tal que segueixi el programa de temperatura desitjat.
- Calibrar el cabal de gas emprat mitjançant cabalímetres associats a l'aparell.
- Realitzar un blanc, un assaig amb el programa de temperatura desitjat però amb el gresol buit, per tal de mesurar la deriva que pugui tenir l'aparell durant l'experiment. Aquest blanc es restarà de l'assaig eliminant-se així possibles errors en l'estudi. A més, la corba de blanc elimina el canvi de massa aparent degut a la disminució de l'empenyiment associat a la dilatació del gas present en el forn.
- Pesat el gresol i la mostra, introduir el gresol al forn i posar en marxa l'experiment amb el mètode de treball desitjat.



### 3.2.2. Calorímetre diferencial de rastreig

Per realitzar els anàlisis per calorimetria diferencial de rastreig s'ha utilitzat un DSC822<sup>e</sup> de la casa Mettler-Toledo. Aquest aparell pertany al GRM i està gestionat pels Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona i està emplaçat al soterrani de l'edifici PII.



**Figura 16.** DSC 822<sup>e</sup> Mettler-Toledo.

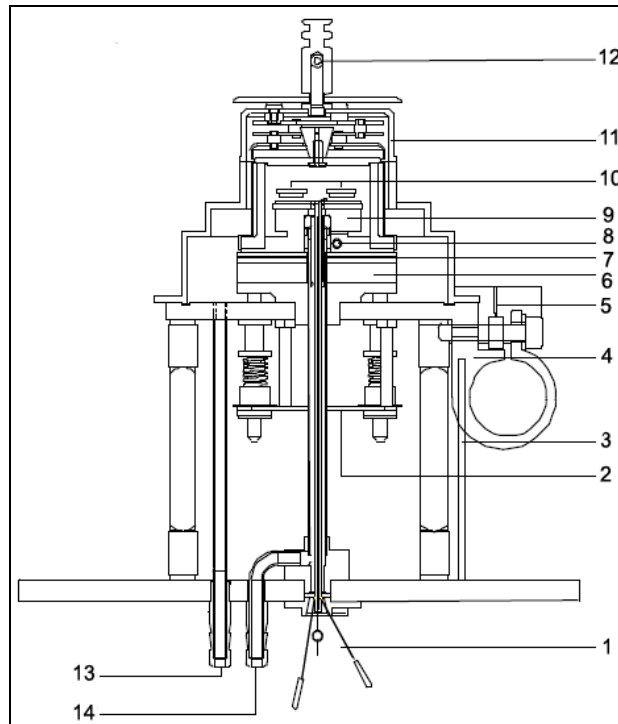
L'aparell, que es pot veure a la Figura 16, té les següents característiques principals:

**Taula 6.** Característiques principals del DSC822<sup>e</sup>.

Temperatura màxima (°C)	700
Velocitat d'escalfament màx. (K/min)	100
Resolució senyal ( $\mu$ W)	0,04
Font d'alimentació (W)	400

Aquest aparell està controlat pel software STAR<sup>e</sup> de la casa Mettler-Toledo.

A la figura següent es pot veure l'esquema de la secció transversal de la cèl·lula de mesura del DSC822<sup>e</sup>:



**Figura 17.** Secció transversal de la cèl·lula de mesura del DC822°.

Les parts de la Figura 17 són les següents:

**Taula 7.** Llegenda de la figura 17.

<b>1.</b> Senyal DSC sense processar cap a l'amplificador	<b>8.</b> Senyal del Pt100 al controlador de temperatura
<b>2.</b> Estructura del forn amb molles	<b>9.</b> Cos del forn (plata)
<b>3.</b> Pt100 del dissipador tèrmic per control de seguretat	<b>10.</b> Gresols col·locats sobre el sensor del DSC
<b>4.</b> Refrigeració opcional	<b>11.</b> Tapa manual del forn
<b>5.</b> Control de temperatura	<b>12.</b> Sortida gas de purga
<b>6.</b> Resistor tèrmic connectat al dissipador tèrmic	<b>13.</b> Entrada gas sec
<b>7.</b> Element calefactor pla	<b>14.</b> Entrada gas de purga

El procediment per dur a terme un experiment amb aquest aparell és el següent:

- Escollir el gresol adequat a la mostra i a la temperatura màxima de l'assaig.
- Pesar els gresols i la mostra.

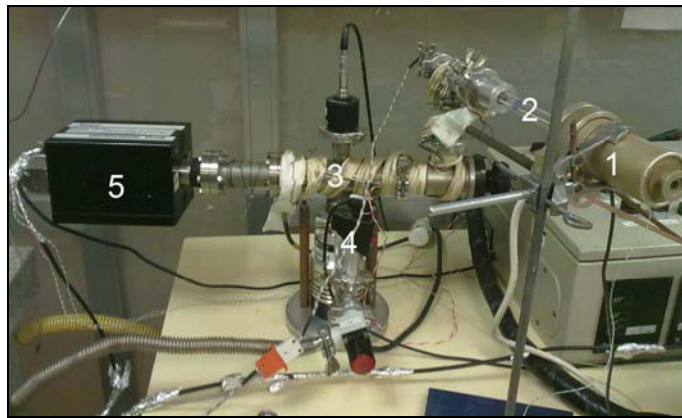
- Editar amb el software de l'aparell el mètode de treball per l'assaig, el programa de temperatura.
- Regular el cabal de gas amb el cabalímetre associat a l'aparell.
- Col·locar el gresol amb mostra i el gresol buit que fa de referència dins el forn.
- Posar en marxa l'assaig.

### 3.2.3. Espectròmetre de masses

L'espectròmetre de masses que s'ha utilitzat en aquest projecte pertany al GRM i està gestionat pels Serveis Tècnics de Recerca de la Universitat de Girona i està situat al soterrani de l'edifici P-II de l'Escola Politècnica Superior.

És un aparell dissenyat i construït pels membres del GRM .

Es pot veure una fotografia de l'aparell a la figura següent:



**Figura 18.** Espectròmetre de masses.

Essent:

- 1) Forn
- 2) Tub de sílice fosa a l'interior del la qual s'ubica el termoparell en contacte amb la mostra
- 3) Cambra de buit on s'ubica el selector de masses
- 4) Sistema de buit
- 5) Detector

La mostra a estudiar es col·loca dins el forn, a l'interior d'un paper de platí en contacte amb un termoparell. El termoparell indica la temperatura de la mostra en cada moment. El forn està controlat per un PID que s'encarrega de que segueixi el programa de temperatura desitjat.

El sistema de buit està format per una bomba turbomolecular connectada amb sèrie amb una bomba rotativa. El sistema pot assolir fàcilment un buit de l'ordre de  $10^{-6}$  mbars.

El filtre, de tipus quadripol, crea un camp elèctric que desvia els ions més o menys segons la seva relació massa/càrrega.

## **4. Resultats i discussions**

En aquest capítol es detallen tots els experiments que s'han dut a terme en la realització d'aquest projecte i s'analitzaran els resultats obtinguts.

### **4.1. Estudi de l'influència de la massa amb DSC**

S'han dut a terme una sèrie d'experiments amb DSC per tal de veure com afecta la massa de la mostra utilitzada en els assaigs a la descomposició del  $\text{CaCO}_3$ .

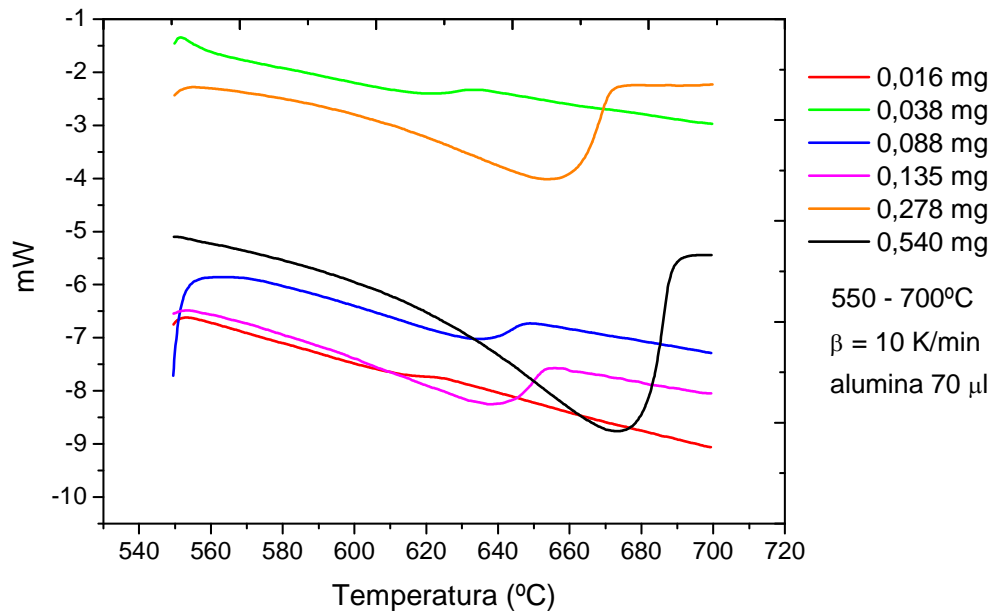
Després de diferents experiments preliminars es van determinar els paràmetres de treball més adequats per dur a terme aquesta sèrie d'assaigs.

#### Paràmetres dels assaigs:

- Massa de  $\text{CaCO}_3$ : 0,009, 0,016, 0,038, 0,088, 0,135, 0,278, 0,540, 1,029mg.
- Programa de temperatura: 550 – 700°C.
- Velocitat d'escalfament: 10K/min.
- Gas: 40 ml/min  $\text{N}_2$ .
- Gresol: Alumina, 70  $\mu\text{l}$ , sense tap.

Masses inferiors a 0,016 mg no donen senyal suficient per poder apreciar la descomposició. Masses superiors a 0,540 mg es descomponen a temperatures superiors a 700°C i no ens és possible estudiar-los amb el DSC utilitzat.

Els termogrames obtinguts amb una massa entre 0,016 i 0,540 mg poden veure resumits al gràfic següent:



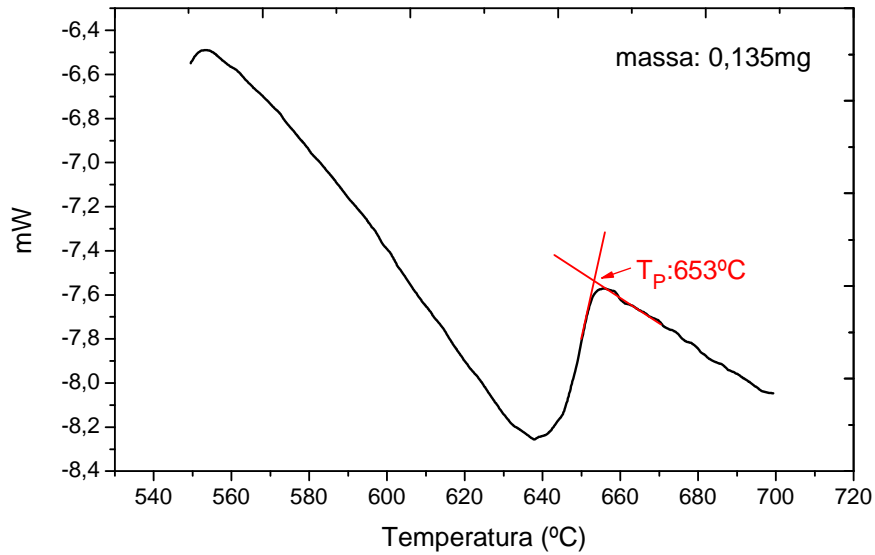
**Gràfic 1.** Sumari dels termogrames obtinguts en l'estudi de l'efecte de la massa.

#### 4.1.1. Temperatura de pic.

Per tal de poder analitzar com influeix la massa a la temperatura de descomposició s'ha calculat per cadascun dels termogrames la temperatura de pic.

La Temperatura de pic ( $T_p$ ) és un paràmetre representatiu del termograma que caracteritza la temperatura en que la descomposició és màxima.

La  $T_p$  s'ha agafat com a la temperatura corresponent a la intersecció de dues rectes tangents a cadascun dels costats del pic. El Gràfic 2 és un exemple de com es calcula la  $T_p$ .



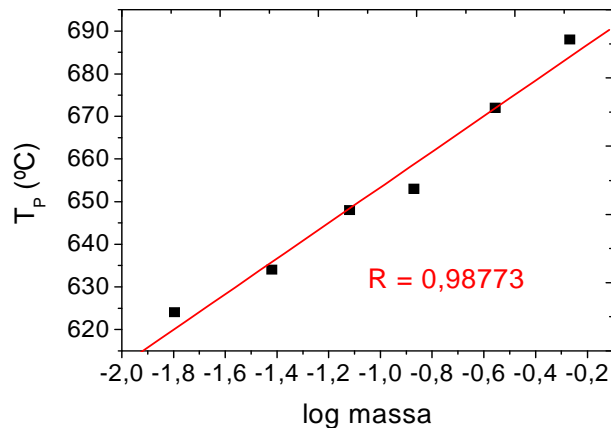
**Gràfic 2.** Exemple de càlcul de la  $T_P$  per a la massa de 0,135 mg.

S'ha calculat la  $T_P$  per a cadascun dels termogrames obtinguts. Les  $T_P$  resultants, així com el logaritme de la massa, estan representades a la taula següent:

**Taula 8.**  $T_P$  dels termogrames obtinguts en l'estudi de la influència de la massa.

Massa (mg)	Log massa	$T_P$ (°C)
0,016	-1,79588	624
0,038	-1,42022	634
0,076	-1,11919	648
0,135	-0,86967	653
0,278	-0,55596	672
0,54	-0,26761	688

La representació de la  $T_P$  enfront del logaritme de la massa es pot veure en el gràfic següent:



**Gràfic 3.** Representació de la  $T_p$  enfront el logaritme de la massa.

Com es pot veure en aquest gràfic, els experiments tenen certa tendència a un ajust lineal, ja que al ajustar-hi una recta de regressió obtenim un coeficient de correlació lineal del 0,98773.

#### 4.1.2. Conclusions parcials

De l'estudi de l'influència de la massa de  $\text{CaCO}_3$  emprada com a mostra se n'obtenen les següents conclusions:

- Un augment de la massa de  $\text{CaCO}_3$  emprada en els experiments provoca un retard en la descomposició que s'evidencia en l'augment de la temperatura de pic observat. Aquest retard de la reacció es deu a que un augment de la massa de  $\text{CaCO}_3$  provoca un gruix superior de mostra dins el gresol, generant-se pressions parcials de  $\text{CO}_2$  superiors durant la descomposició. Al haver-hi més pressió parcial de  $\text{CO}_2$  la velocitat de la reacció inversa a la descomposició augmenta, fent disminuir així la velocitat total de la descomposició.
- L'augment de la velocitat de la reacció inversa depèn del logaritme de la pressió parcial de  $\text{CO}_2$ , que és proporcional a la massa de  $\text{CaCO}_3$ , per això la  $T_p$  varia linealment amb el logaritme de la massa tal com es pot veure en el gràfic 3 de l'apartat anterior. Així, canvis molt petits de la massa provoquen variacions importants a la temperatura en que es produeix la descomposició.

## 4.2. Resultats experimentals de la cinètica de la descomposició del $\text{CaCO}_3$

Havent comprovat que la massa de la mostra és un factor molt important en els experiments, s'han dut a terme sèries d'experiments amb diferents velocitats d'escalfament per a mostres de diferent massa de  $\text{CaCO}_3$ . En aquest capítol s'exposen els resultats d'aquests experiments.

Tots aquests experiments s'han realitzat amb TG amb les següents condicions:

### Paràmetres dels assaigs:

- Velocitats d'escalfament: 0,5, 1, 5, 10, 20, 40, 80 K/min.
- Gas: 40 ml/min  $\text{N}_2$ .
- Gresol: Platí, 70  $\mu\text{l}$ , sense tap.

El rang de temperatures de l'experiment dependrà de la velocitat d'escalfament, atès que el procés de descomposició està activat tèrmicament, quan major sigui la velocitat major haurà de ser la temperatura màxima de l'assaig per tal de poder observar la descomposició.

### 4.2.1. Filtratge de les dades experimentals

Els termogrames obtinguts, sobretot els dels experiments amb velocitats d'escalfament baixes, tenen unes derivades força sorolloses.

S'ha anat amb molt de compte per tal de no modificar el senyal, ja que sinó es poden produir errors molt importants, sobretot per velocitats d'escalfament grans, ja que en aquests casos el nombre de punts adquirits és més petit.

Per aquesta raó les dades s'han filtrat emprant l'algorisme de Savitzky-Golay, s'ha emprat aquest mètode atès que s'ha observat en anàlisi tèrmica que és el que menys altera el senyal.

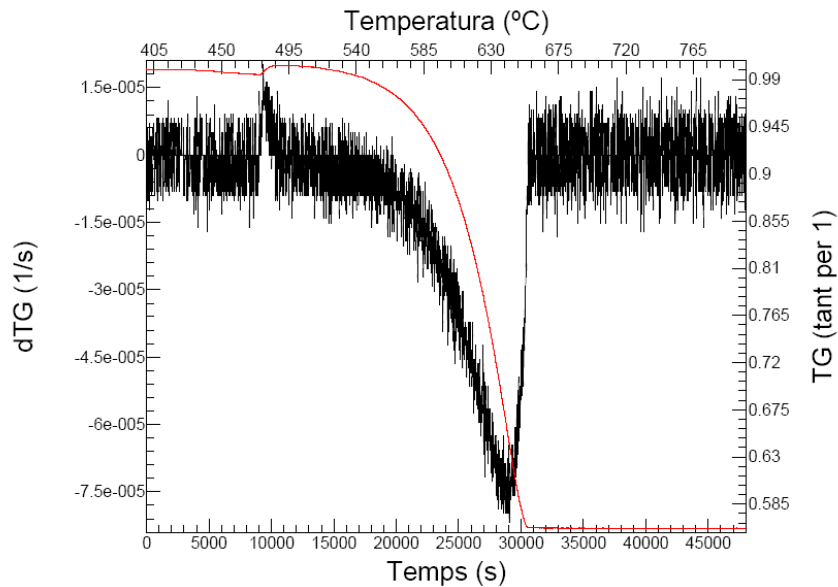
El número de punts de filtratge emprat segons la velocitat d'escalfament de l'experiment es pot veure a la taula següent:



**Taula 9.** Número de punts de filtratge segons la velocitat d'escalfament del TG.

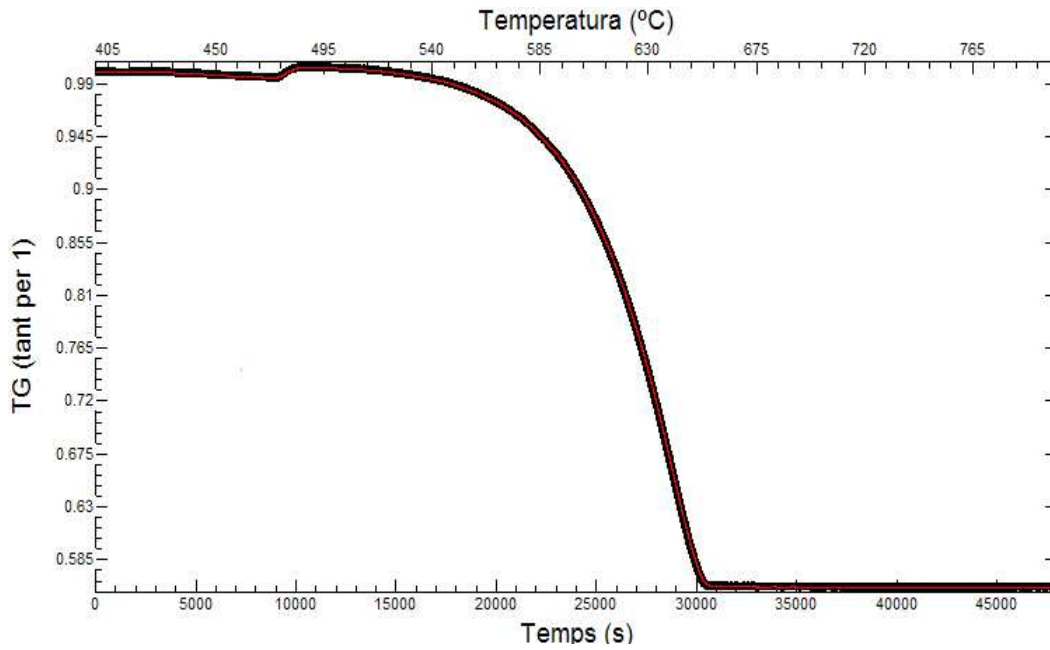
$\beta$ (K/min)	Nº de punts
0,5	60
1	50
5	30
10	20
20	10
40	5
80	2

En la figura següent es pot veure la senyal sense tractar i la derivada d'aquest per un experiment amb una velocitat d'escalfament de 0,5 K/min.



**Figura 19.** Senyal sense tractar (vermell) i derivada del senyal (negre) d'un experiment amb  $\beta=0,5\text{K/min}$ .

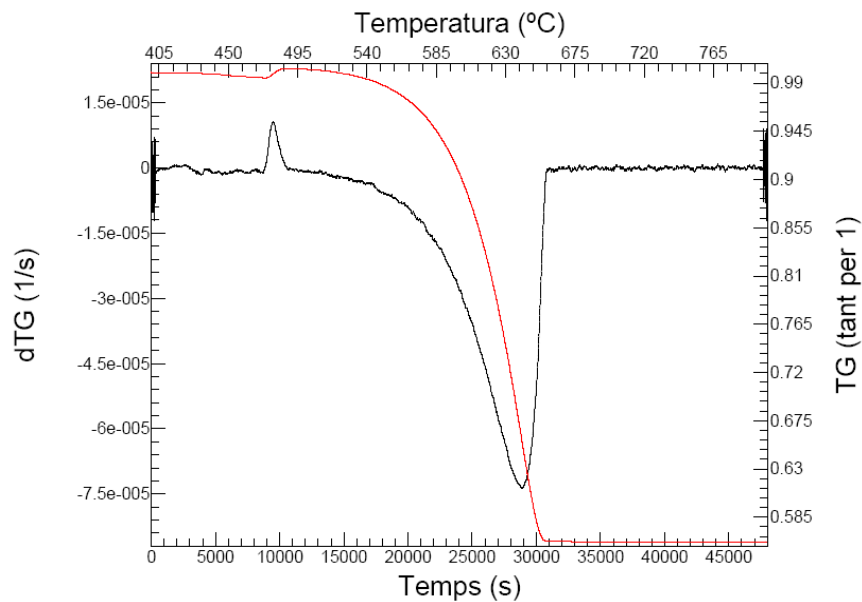
Si filtrem el senyal utilitzant l'algorisme de Savitzky-Golay utilitzant un número de punts igual a 60 el senyal que obtingut s'ajusta de la següent manera al senyal inicial:



**Figura 20.** Ajust del senyal filtrat (vermell) al senyal original (negre).

En la figura anterior podem veure que el senyal filtrat, en vermell, queda sempre per sobre del senyal que ens ha donat l'aparell.

La derivada del senyal filtrat es pot veure a la figura següent:



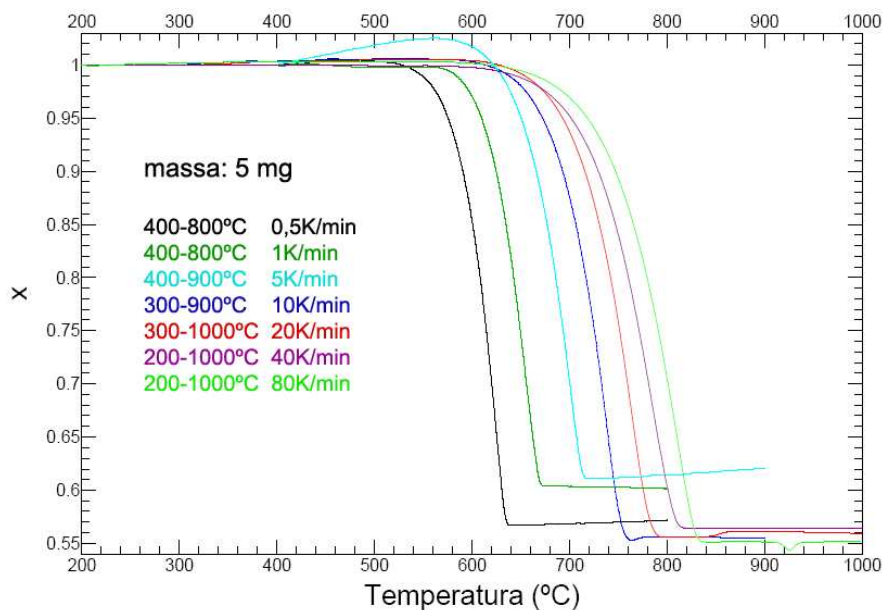
**Figura 21.** Senyal filtrat i derivat.

A la figura anterior podem veure que el senyal filtrat, que s'ha comprovat que s'ajusta al senyal inicial, dona una derivada molt menys sorollosa, que ens permet obtenir un bon pic característic de la reacció.

Tots els pics que es mostren en els apartats següents han estat tractats seguint aquest procediment.

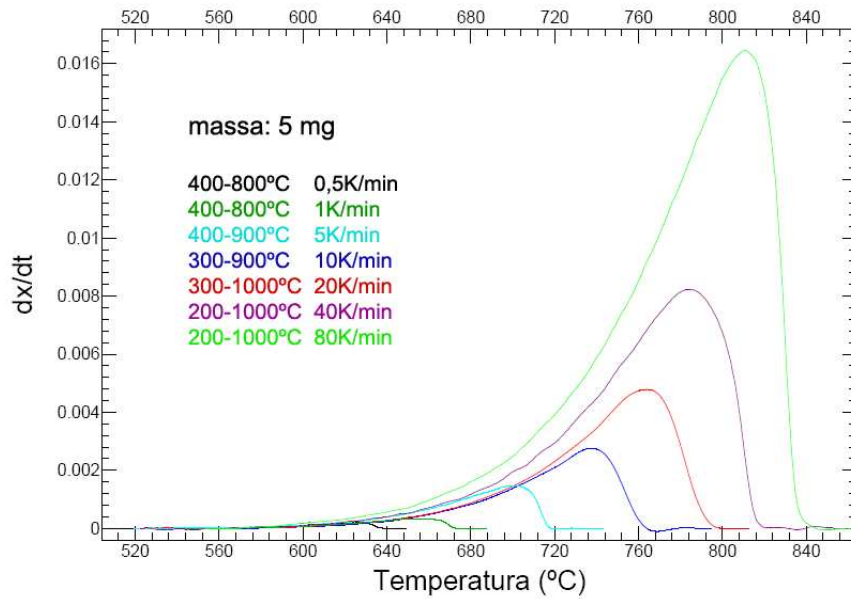
#### 4.2.2. Experiments amb 5mg de mostra

Els experiments que s'han realitzat amb una massa de mostra de 5 mg de  $\text{CaCO}_3$  i les diferents velocitats d'escalfament emprades donen els termogrames que es poden veure representats en el gràfic següent:



**Gràfic 4.** Pèrdua de massa en funció de la temperatura dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 5 mg.

De l'invers de la derivada de la pèrdua de massa obtinguda en funció del temps enfront de la temperatura obtenim els pics representatius dels assaigs:



**Gràfic 5.** Derivada de la pèrdua de massa en funció del temps envers la temperatura per als experiments amb 5 mg de massa.

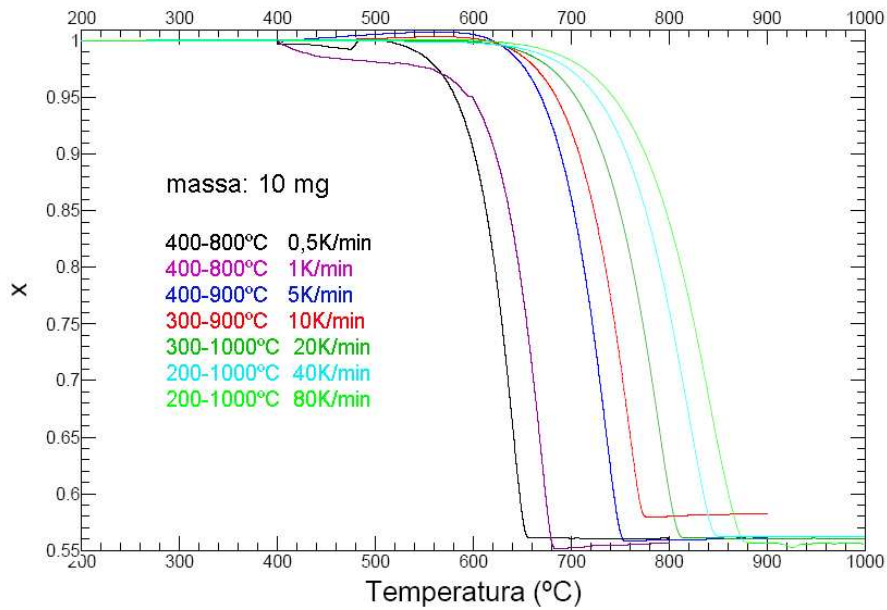
D'aquests pics se n'ha calculat la temperatura de pic i l'amplada a mitja alçada, els valors obtinguts es poden veure a la taula següent:

**Taula 10.** Característiques dels pics obtinguts amb 5 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

$\beta$ (K/min)	$T_p$ (°C)	FWHM (s)
0,5	625,262	4582,170
1	655,881	2748,820
5	701,831	592,281
10	737,563	317,689
20	763,882	180,427
40	784,470	109,065
80	810,817	52,837

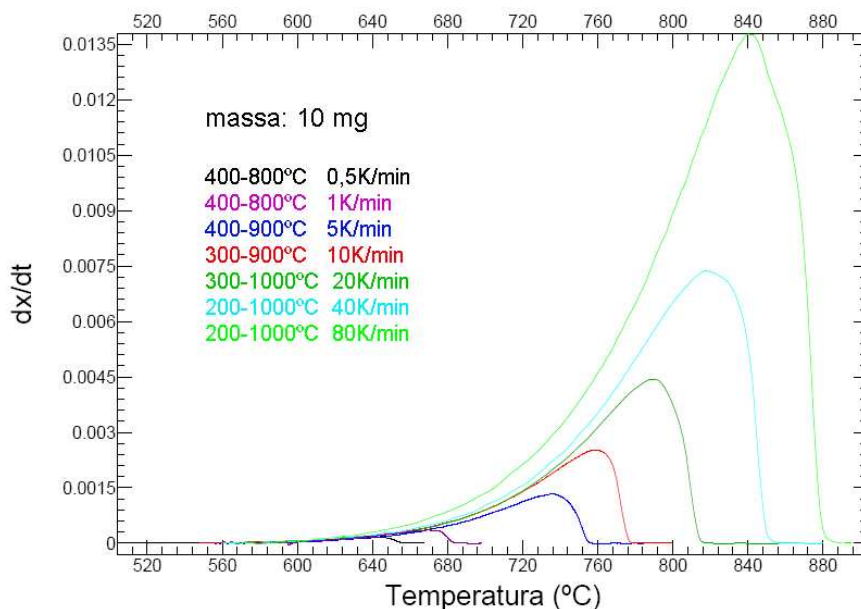
#### 4.2.3. Experiments amb 10mg de mostra

Els termogrames obtinguts amb els experiments realitzats amb una massa de mostra de 10 mg de  $\text{CaCO}_3$  es poden veure en el gràfic següent:



**Gràfic 6.** Pèrdua de massa en funció de la temperatura dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 10 mg.

De l'invers de la derivada de la pèrdua de massa en funció del temps enfront de la temperatura obtenim els pics representatius dels assaigs:



**Gràfic 7.** Derivada de la pèrdua de massa en funció del temps envers la temperatura per als experiments amb 10 mg de massa.

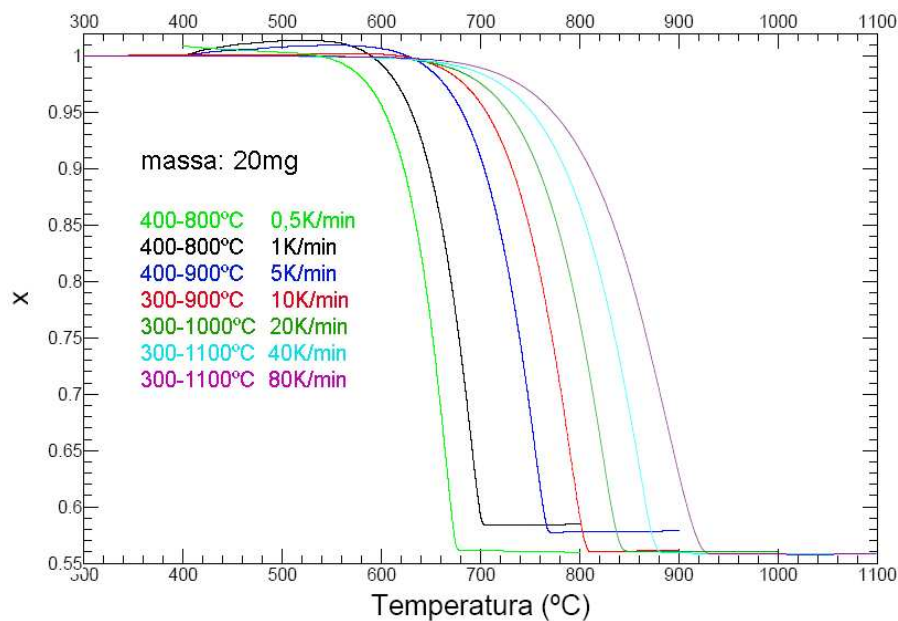
D'aquests pics se n'ha calculat la temperatura de pic i l'amplada a mitja alçada, els valors obtinguts es poden veure a la taula següent:

**Taula 11.** Característiques dels pics obtinguts amb 10 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

$\beta$ (K/min)	$T_p$ (°C)	FWHM (s)
0,5	640,934	5088,37
1	668,861	2613,25
5	735,625	659,728
10	759,085	339,119
20	789,608	198,191
40	817,936	121,805
80	840,389	65,526

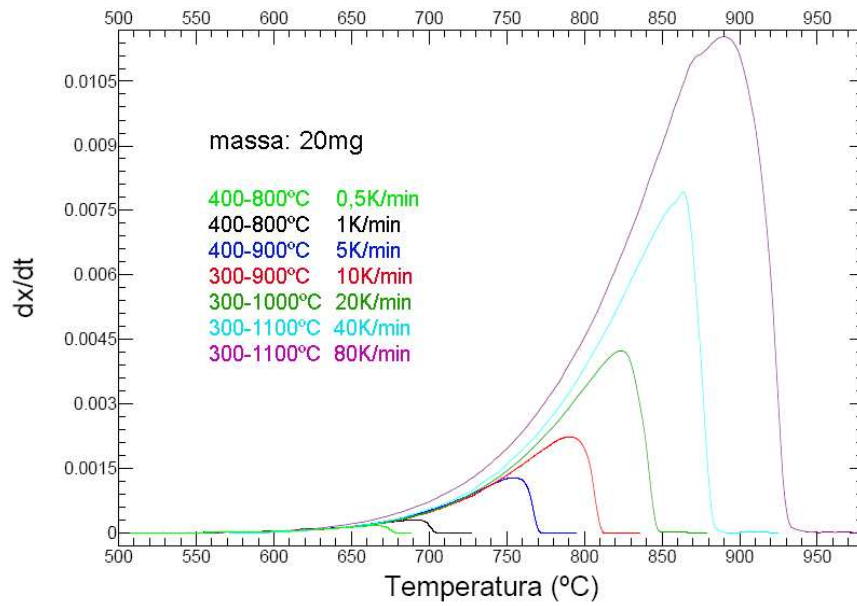
#### 4.2.4. Experiments amb 20 mg de mostra

Els termogrames obtinguts amb els experiments realitzats amb una mostra de massa 20 mg es poden veure en el gràfic següent:



**Gràfic 8.** Pèrdua de massa en funció de la temperatura dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 20 mg.

De l'invers de la derivada de la pèrdua de massa en funció del temps enfront de la temperatura obtenim els pics representatius dels assaigs amb una mostra de 20 mg de  $\text{CaCO}_3$ :



**Gràfic 9.** Derivada de la pèrdua de massa en funció del temps envers la temperatura per als experiments amb 20 mg de massa.

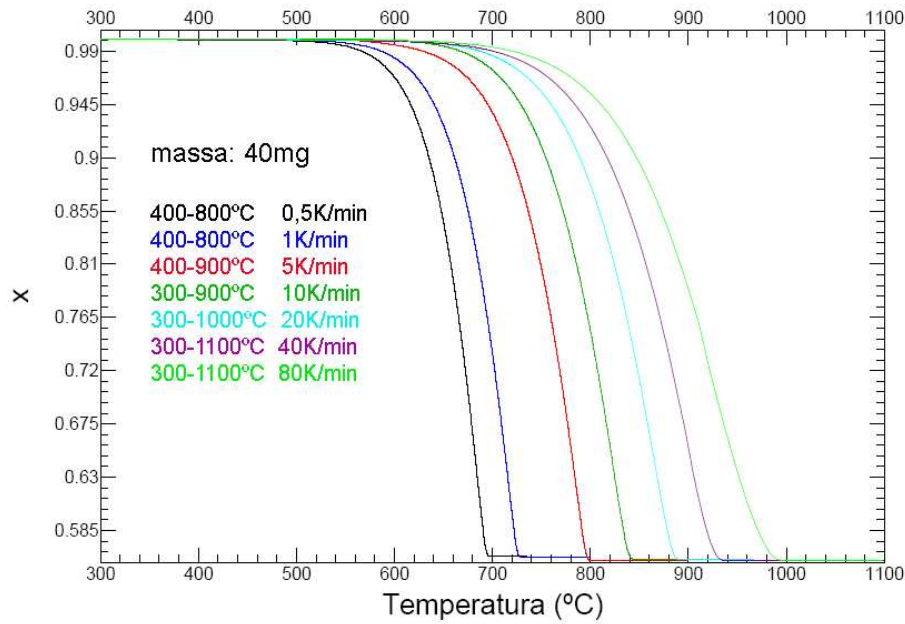
D'aquests pics se n'extreuen els següents valors característics:

**Taula 12.** Característiques dels pics obtinguts amb 20 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

$\beta$ (K/min)	$T_p$ (°C)	FWHM (s)
0,5	665,761	5200,330
1	690,775	2831,990
5	754,250	670,770
10	791,138	392,555
20	823,634	206,108
40	863,417	109,384
80	890,160	78,421

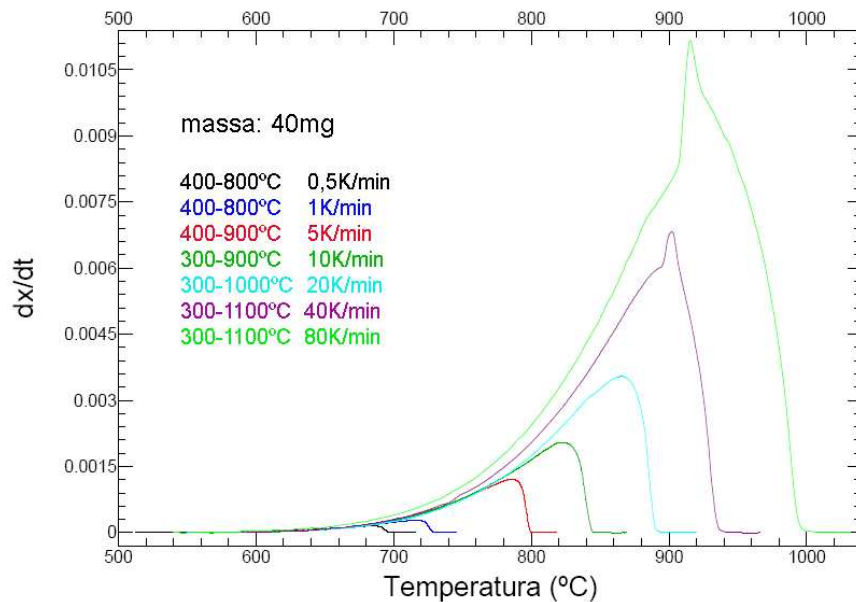
#### 4.2.5. Experiments amb 40mg de mostra

Els termogrames obtinguts per els experiments amb una mostra de massa igual a 40mg de  $\text{CaCO}_3$  es poden veure en el gràfic següent:



**Gràfic 10.** Pèrdua de massa en funció de la temperatura dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 40 mg.

Els pics representatius que s'extreuen dels termogrames obtinguts amb una massa de mostra de 40 mg són els següents:



**Gràfic 11.** Derivada de la pèrdua de massa en funció del temps envers la temperatura per als experiments amb 40 mg de massa.

En el gràfic anterior es pot apreciar una distorsió en la forma dels pics obtinguts amb velocitats d'escalfament elevades.



Dels pic obtinguts per aquesta massa de mostra se n'obtenen els següents paràmetres característics:

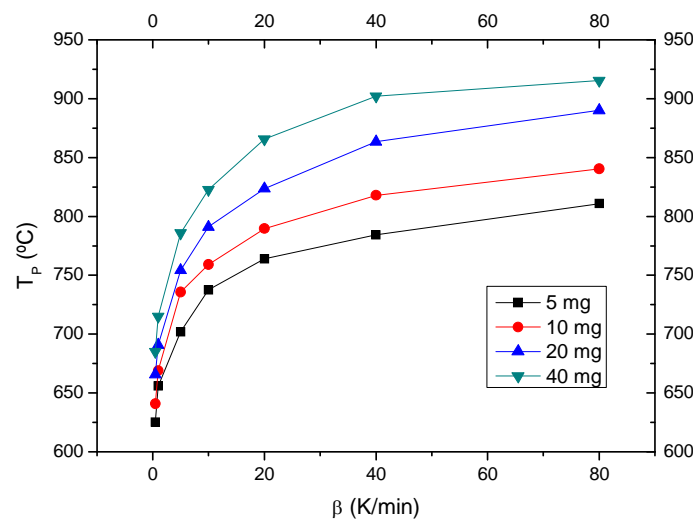
**Taula 13.** Característiques dels pics obtinguts amb 40 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

$\beta$ (K/min)	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	FWHM (s)
0,5	685,042	5718,010
1	715,142	3102,280
5	785,879	718,763
10	822,594	430,556
20	865,701	249,942
40	902,094	130,980
80	915,379	83,166

#### 4.2.6. Comparació entre les diferents sèries

En aquest apartat es compararan els resultats obtinguts per les diferents sèries d'experiments que s'han realitzat.

Si representem les  $T_p$  obtingudes amb les diferents velocitats d'esclafament de les sèries d'experiments amb diferents masses de mostra obtenim el gràfic següent:

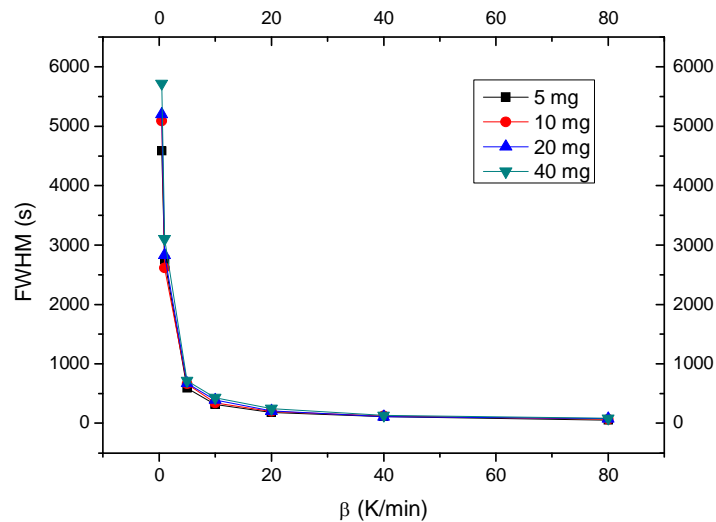


**Gràfic 12.** Representació de la  $T_p$  enfront  $\beta$  per a les diferents masses de mostra.

En el Gràfic 12 podem veure com la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  transcorre a temperatures majors al augmentar la massa de la mostra, tal com s'havia observat al capítol 4.1.

Per a velocitats d'escalfament baixes un augment petit de la  $\beta$  provoca un augment important de la  $T_P$ , per a velocitats d'escalfament superiors a 10 K/min l'augment de  $T_P$  al augmentar  $\beta$  no és tant important, veient-se una dependència exponencial entre  $\beta$  i  $T_P$ .

Al Gràfic 13 podem veure que per a velocitats d'escalfament altes l'amplada a mitja alçada dels pics es manté constant tot i variar la massa de la mostra. En canvi, a velocitats d'escalfament baixes, l'amplada a mitja alçada tendeix a augmentar al augmentar la massa.



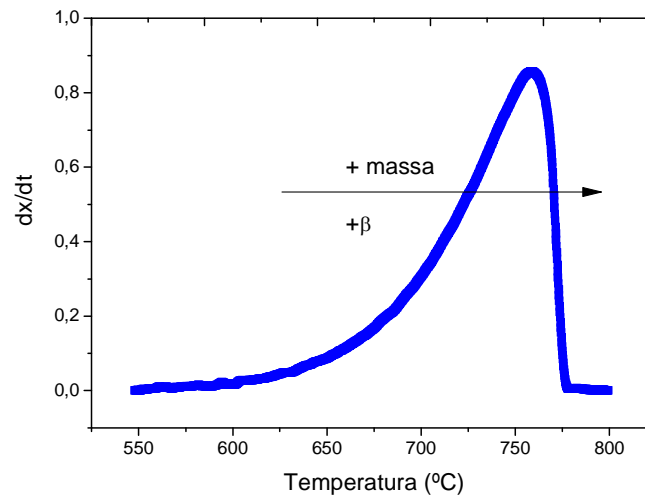
**Gràfic 13.** Representació de l'FWHM enfront  $\beta$  per a les diferents masses de mostra.

Al Gràfic 13 podem veure que per a velocitats d'escalfament altes l'amplada a mitja alçada dels pics es manté constant tot i variar la massa de la mostra. En canvi, a velocitats d'escalfament baixes, l'amplada a mitja alçada tendeix a augmentar al augmentar la massa. Això indicaria que és un paràmetre més fiable per a l'anàlisi tèrmica.

#### 4.2.7. Conclusions parcials

- Al augmentar la velocitat d'escalfament  $\beta$  la descomposició es veu retardada i la  $T_p$  augmenta al augmentar  $\beta$ .

Podem resumir la dependència de la  $T_p$  enfront la velocitat d'escalfament i la massa de la mostra amb el gràfic següent:



**Gràfic 14.** Efecte de la massa i la  $\beta$  sobre la temperatura de pic.

- Els pics no són simètrics, no tenen forma de campana sinó que estan desplaçats cap a la dreta, tal i com es pot veure en el gràfic anterior. Aquesta és la forma típica de les reaccions d'ordre  $n$ , per aquesta raó, l'ajust que farem serà a aquest tipus de funció.
- FWHM dels pics que caracteritzen la descomposició del  $CaCO_3$  no depèn de la massa de la mostra. Això es deu a que la massa de la mostra només influeix en l'efecte cinètic de la reacció i no al model.
- Tal com mostren les taules 10, 11, 12 i 13, mentre que el valor de la temperatura de pic augmenta de l'ordre d'unes centenes al augmentar la velocitat d'escalfament, l'amplada a mitja alçada disminueix de l'orde d'alguns milers, ja que al augmentar  $\beta$  la transformació és molt més abrupta. El Gràfic 14 és el millor exemple per veure com per a velocitats d'escalfament baixes al augmentar la velocitat d'escalfament FWHM disminueix molt bruscament, a partir de 20 K/min FWHM continua disminuint al augmentar  $\beta$  però ho fa molt lleugerament.

- Per experiments a velocitats elevades es poden apreciar pics deformats, aquestes deformacions s'estudiaran en apartats.

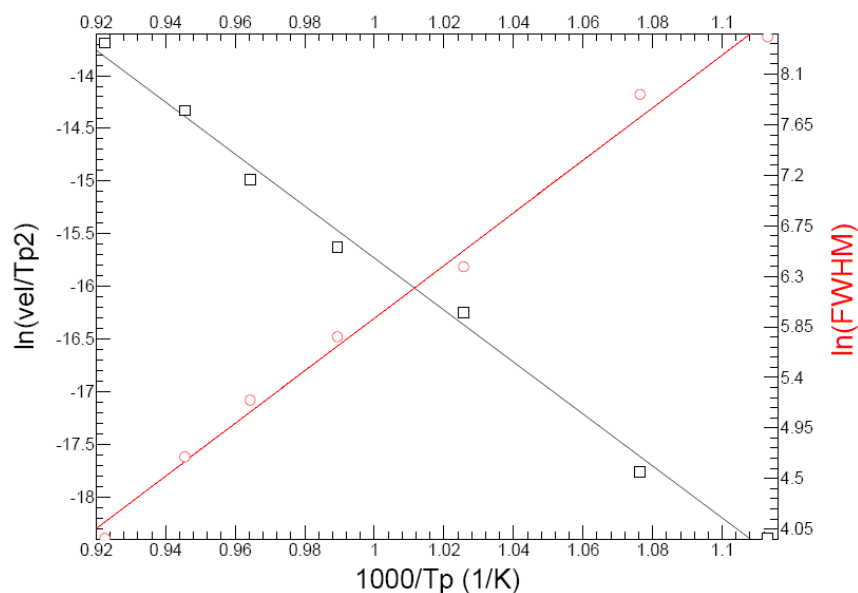
### 4.3. Ajust als models cinètics dels resultats experimentals

En aquest apartat s'ajustaran els resultats obtinguts experimentalment a l'aproximació de Kissinger, al mètode d'anàlisi de l'amplada a mitja alçada i al mètode isoconversional de Vyazovkin. obtenint així els valors característics de la reacció de descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per a cada mida de mostra.

#### 4.3.1. Ajust dels experiments amb 5 mg de mostra

Gràcies als pics obtinguts per a cadascun dels termogrames de la sèrie d'experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 5 mg, i als paràmetres característics d'aquests que s'han determinat,  $T_p$  i FWHM, s'ha pogut comprovar l'ajust de les aproximacions de Kissinger i de l'amplada a mitja alçada dels resultats experimentals.

Representant  $\ln(\beta/T_p^2)$  i  $\ln(\text{FWHM})$  tal com s'indica al capítol 2.2. obtenim el gràfic següent:



**Gràfic 15.** Ajust de Kissinger i de l'amplada de pic per als experiments amb una massa de 5 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

Ajust de Kissinger:

Amb el pendent de  $\ln(\beta/T_p^2)$  enfront  $1000/T_p$  obtenim l'energia d'activació  $E_A$  i a partir de l'ordenada a l'origen obtenim el terme preexponencial A de l'Eq. 2. Els valors obtinguts amb l'ajust de Kissinger són els següents:

**Taula 14.** Valors de l'ajust de Kissinger pels experiments de 5 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

$E_A$ (KJ/Kmol)	205,073
A (1/s)	1,867e+008
Coefficient correlació lineal	0,996774
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

En la taula anterior podem veure que l'ajust de Kissinger dona una bona correlació lineal. Com s'ha explicat en el capítol de conceptes preliminars, això no garanteix que el valor d' $E_A$  obtingut sigui fiable, ja que en reaccions complexes es poden donar bons ajusts malgrat que la cinètica estigui controlada per múltiples etapes i, per tant, per múltiples energies d'activació.

Seguidament s'analitzarà l'amplada de pic per veure si l' $E_A$  obtinguda coincideix amb l'obtinguda a partir de l'ajust de Kissinger, per tal de comprovar si estem davant d'una cinètica simple.

#### Anàlisi de l'amplada a mitja alçada:

De la representació del  $\ln(\text{FWHM})$  dels pics obtinguts amb 5 mg de mostra enfront el valor  $1000/T_p$  corresponent, obtenim els següents valors característics de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$ :

**Taula 15.** Valors obtinguts a partir de l'FWHM dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 5 mg.

$E_A$ (KJ/Kmol)	194,679
Amplada adimensional	4,74442
Coefficient correlació lineal	0,996774
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

#### Anàlisi de la semiampada esquerra:

S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiaplada esquerra dels pics dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 5 mg i els valors característics obtinguts són els següents:

**Taula 16.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiaplada esquerra dels pic obtinguts amb 5 mg de mostra.

$E_A$ (KJ/Kmol)	197,717
Amplada adimensional	2,39402
Coefficient correlació lineal	0,998025
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

#### Anàlisi de la semiaplada dreta:

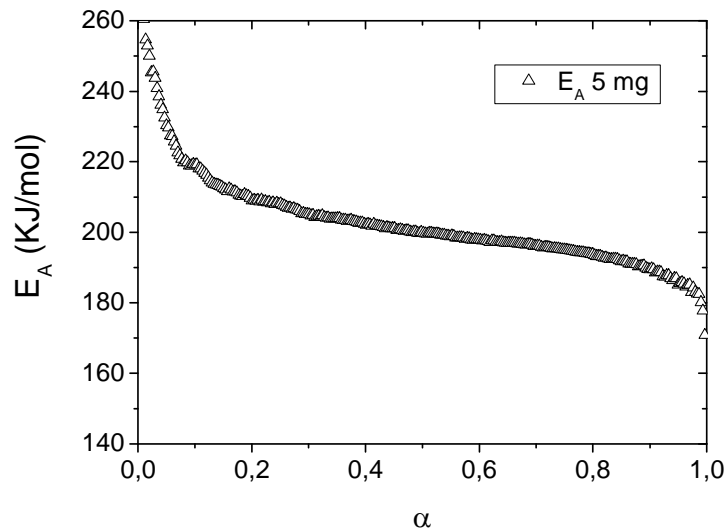
S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiaplada dreta dels pics dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 5 mg i els valors característics obtinguts són els següents:

**Taula 17.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiaplada dreta dels pic obtinguts amb 5 mg de mostra.

$E_A$ (KJ/Kmol)	186,414
Amplada adimensional	3,46019
Coefficient correlació lineal	0,98914
Error pendent (1/K)	2
Error ordenada a l'origen (1/s)	2

#### Mètode isoconversional de Vyazovkin:

S'ha calculat l'energia d'activació amb el mètode isoconversional de Vyazovkin pels experiments amb una massa de mostra de 5 mg de  $\text{CaCO}_3$ . L'ajust de Vyazovkin per aquesta massa es pot veure al gràfic següent:



**Gràfic 16.**  $E_A$  segons el mètode de Vyazovkin envers la fracció transformada pels experiments amb 5 mg de massa.

D'aquests resultats se n'extreu que l'energia d'activació segons el mètode isoconversional de Vyazovkin és la següent:

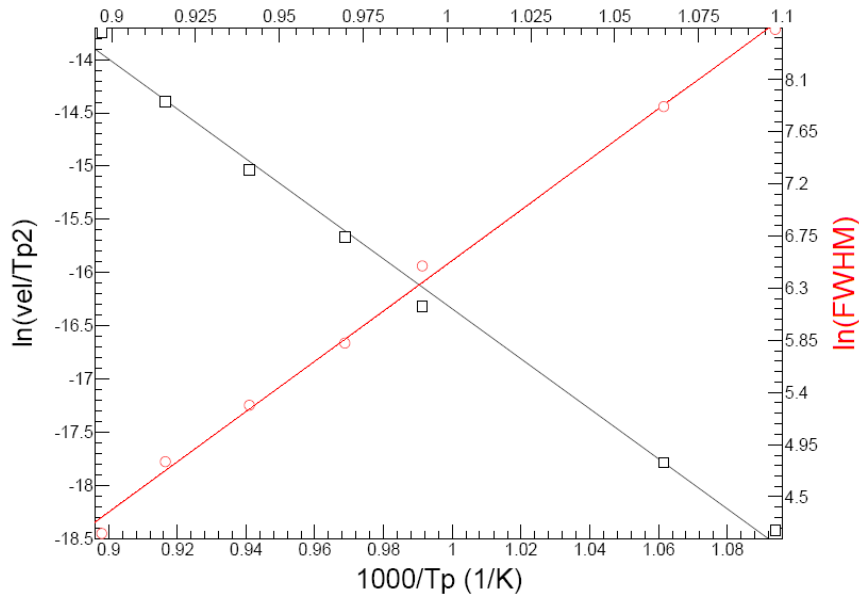
**Taula 18.**  $E_A$  segons Vyazovkin per la mostra de massa 5 mg.

$E_A$ (KJ/mol)	201
Desviació Standard (KJ/mol)	7

#### 4.3.2. Ajust dels experiments amb 10 mg de mostra

Gràcies als pics obtinguts per a cadascun dels termogrames de la sèrie d'experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 10 mg, i als paràmetres característics d'aquests que s'han determinat,  $T_p$  i FWHM, s'ha pogut comprovar l'ajust de les aproximacions de Kissinger i de l'amplada a mitja alçada dels resultats experimentals.

Representant  $\ln(\beta/T_p^2)$  i  $\ln(\text{FWHM})$  enfront  $1000/T_p$  obtenim el gràfic següent:



**Gràfic 17.** Ajust de Kissinger i de l'amplada de pic per als experiments amb una massa de 10 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

#### Ajust de Kissinger:

Amb el pendent de  $\ln(\beta/T_p^2)$  enfront  $1000/T_p$  obtenim l'energia d'activació  $E_A$  i a partir de l'ordenada a l'origen obtenim el terme preexponencial  $A$  de l'Eq. 2.

Els valors obtinguts amb l'ajust de Kissinger pels experiments amb una mostra de 10 mg són els següents:

**Taula 19.** Valors de l'ajust de Kissinger pels experiments de 10 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

$E_A$ (KJ/Kmol)	195,24
$A$ (1/s)	2,9581e+007
Coeficient correlació lineal	0,997171
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

#### Anàlisi de l'amplada a mitja alçada:

De la representació del  $\ln(\text{FWHM})$  dels pics obtinguts amb 10 mg de mostra enfront del valor de  $1000/T_p$  corresponent, obtenim els següents valors característics de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$ :



**Taula 20.** Valors obtinguts a partir de l'FWHM dels experiments amb una massa de 10 mg.

$E_A$ (KJ/Kmol)	181,002
Amplada adimensional	7,21497
Coeficient correlació lineal	0,998586
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

Anàlisi de la semiampada esquerra:

S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiampada esquerra dels pics dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 10 mg i els valors característics obtinguts són els següents:

**Taula 21.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiampada esquerra dels pic obtinguts amb 10 mg de mostra.

$E_A$ (KJ/Kmol)	185,59
Amplada adimensional	3,0346
Coeficient correlació lineal	0,997586
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

Anàlisi de la semiampada dreta:

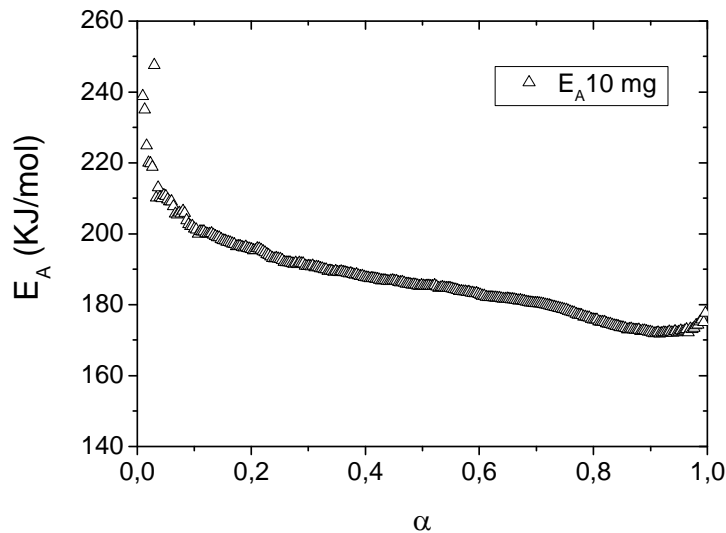
S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiampada dreta dels pics dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 10 mg i els valors característics obtinguts són els següents:

**Taula 22.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiampada dreta dels pic obtinguts amb 10 mg de mostra.

$E_A$ (KJ/Kmol)	170,145
Amplada adimensional	7,09308
Coeficient correlació lineal	0,997205
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

Mètode isoconversional de Vyazovkin:

S'ha calculat l'energia d'activació amb el mètode isoconversional de Vyazovkin pels experiments amb una massa de mostra de 10 mg de  $\text{CaCO}_3$ . L'ajust de Vyazovkin per aquesta massa es pot veure al gràfic següent:



**Gràfic 18.**  $E_A$  segons el mètode de Vyazovkin envers la fracció transformada pels experiments amb 10 mg de massa.

D'aquests resultats se n'extreu que l'energia d'activació segons el mètode isoconversional de Vyazovkin és la següent:

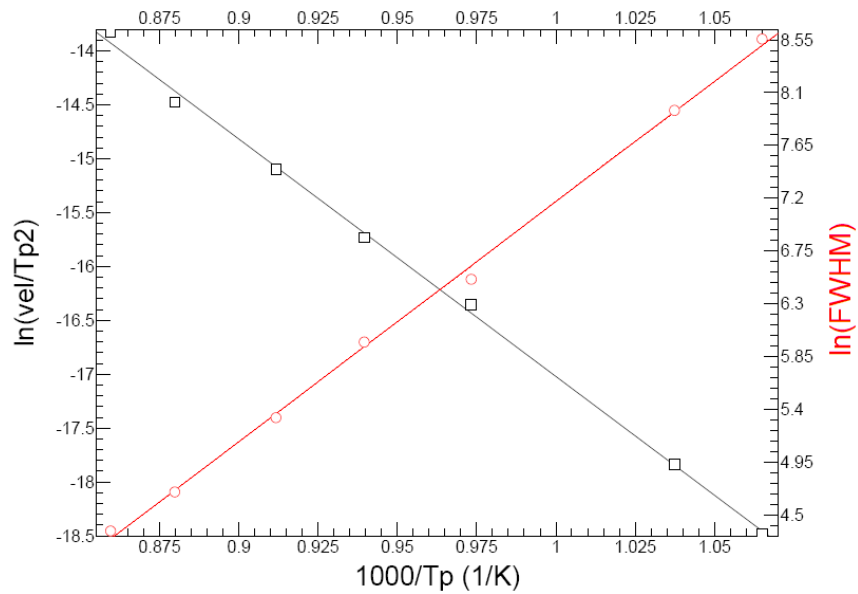
**Taula 23.**  $E_A$  segons Vyazovkin per la mostra de massa 10 mg.

$E_A$ (KJ/mol)	186
Desviació Standard (KJ/mol)	8

#### 4.3.3. Ajust dels experiments amb 20 mg de mostra

Gràcies als pics obtinguts per a cadascun dels termogrames de la sèrie d'experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 20 mg, i als paràmetres característics d'aquests que s'han determinat,  $T_p$  i FWHM, s'ha pogut comprovar l'ajust de les aproximacions de Kissinger i de l'amplada a mitja alçada dels resultats experimentals.

Representant  $\ln(\beta/T_p^2)$  i  $\ln(\text{FWHM})$  enfront  $1000/T_p$  obtenim el gràfic següent:



**Gràfic 19.** Ajust de Kissinger i de l'amplada de pic per als experiments amb una massa de 20 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

#### Ajust de Kissinger:

Amb el pendent de  $\ln(\beta/T_p^2)$  enfront  $1000/T_p$  obtenim l'energia d'activació  $E_A$  i a partir de l'ordenada a l'origen obtenim el terme preexponencial A de l'Eq. 2.

Els valors obtinguts amb l'ajust de Kissinger pels experiments amb una mostra de 20 mg són els següents:

**Taula 24.** Valors de l'ajust de Kissinger pels experiments de 20 mg de  $\text{CaCO}_3$ .

$E_A$ (KJ/Kmol)	183,238
A (1/s)	3,32551e+006
Coeficient correlació lineal	0,999165
Error pendent (1/K)	0,4
Error ordenada a l'origen (1/s)	0,4

#### Anàlisi de l'amplada a mitja alçada:

De la representació del  $\ln(\text{FWHM})$  dels pics obtinguts amb 20 mg de mostra enfront del valor de  $1000/T_p$  corresponent, obtenim els següents valors característics de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$ :

**Taula 25.** Valors obtinguts a partir de l'FWHM dels experiments amb una massa de 20 mg.

$E_R$ (KJ/Kmol)	170,373
Amplada adimensional	5,46188
Coefficient correlació lineal	0,99932
Error pendent (1/K)	0,4
Error ordenada a l'origen (1/s)	0,4

Anàlisi de la semiaplada esquerra:

S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiaplada esquerra dels pics dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 20 mg i els valors característics obtinguts són els següents:

**Taula 26.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiaplada esquerra dels pic obtinguts amb 20 mg de mostra.

$E_A$ (KJ/Kmol)	172,236
Amplada adimensional	3,44335
Coefficient correlació lineal	0,999264
Error pendent (1/K)	0,4
Error ordenada a l'origen (1/s)	0,4

Anàlisi de la semiaplada dreta:

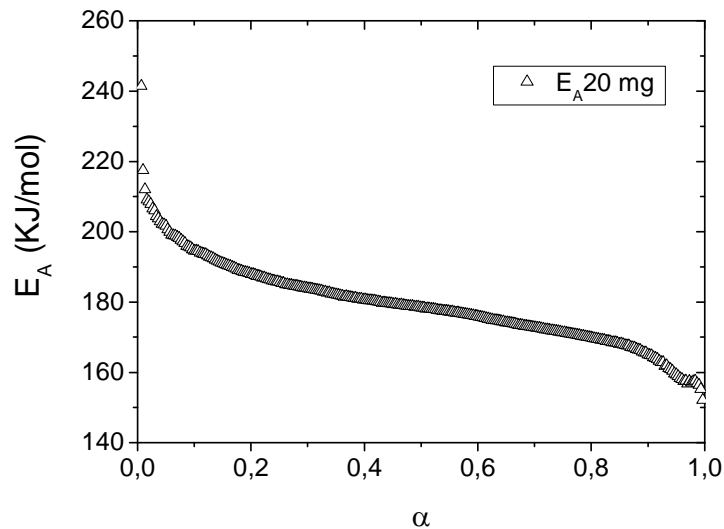
S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiaplada dreta dels pics dels experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 20 mg i els valors característics obtinguts són els següents:

**Taula 27.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiaplada dreta dels pic obtinguts amb 20 mg de mostra.

$E_A$ (KJ/Kmol)	165,695
Amplada adimensional	2,01572
Coefficient correlació lineal	0,993462
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

Mètode isoconversional de Vyazovkin:

S'ha calculat l'energia d'activació amb el mètode isoconversional de Vyazovkin pels experiments amb una massa de mostra de 20 mg de  $\text{CaCO}_3$ . L'ajust de Vyazovkin per aquesta massa es pot veure al gràfic següent:



**Gràfic 20.**  $E_A$  segons el mètode de Vyazovkin envers la fracció transformada pels experiments amb 20 mg de massa.

D'aquests resultats se n'extreu que l'energia d'activació segons el mètode isoconversional de Vyazovkin és la següent:

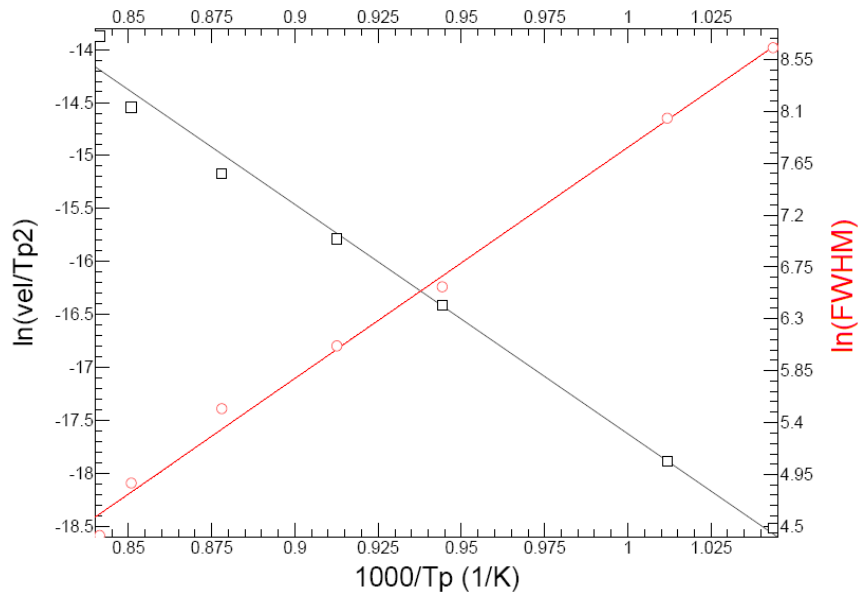
**Taula 28.**  $E_A$  segons Vyazovkin per la mostra de massa 20 mg.

$E_A$ (KJ/mol)	179
Desviació Standard (KJ/mol)	7

#### 4.3.4. Ajust dels experiments amb 40 mg de mostra

Gràcies als pics obtinguts per a cadascun dels termogrames de la sèrie d'experiments amb una massa de  $\text{CaCO}_3$  de 40 mg, i als paràmetres característics d'aquests que s'han determinat,  $T_P$  i FWHM, s'ha pogut comprovar l'ajust de les aproximacions de Kissinger i de l'amplada a mitja alçada dels resultats experimentals.

Representant  $\ln(\beta/T_P^2)$  i  $\ln(\text{FWHM})$  enfront  $1000/T_P$  obtenim el gràfic següent:



**Gràfic 21.** Ajust de Kissinger i de l'amplada de pic per als experiments amb una massa de 40 mg de CaCO<sub>3</sub>.

Ajust de Kissinger:

Amb el pendent de l' $\ln(\beta/T_p^2)$  enfront  $1000/T_p$  obtenim l'energia d'activació  $E_A$  i a partir de l'ordenada a l'origen obtenim el terme preexponencial A de l'Eq. 2.

Els valors obtinguts amb l'ajust de Kissinger pels experiments amb una mostra de 40 mg són els següents:

**Taula 29.** Valors de l'ajust de Kissinger pels experiments de 40 mg de CaCO<sub>3</sub>.

$E_A$ (KJ/Kmol)	180,062
A (1/s)	1,21526e+006
Coefficient correlació lineal	0,995284
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

Anàlisi de l'amplada a mitja alçada:

De la representació del  $\ln(\text{FWHM})$  dels pics obtinguts amb 40 mg de mostra enfront del valor de  $1000/T_p$  corresponent, obtenim els següents valors característics de la descomposició del CaCO<sub>3</sub>:

**Taula 30.** Valors obtinguts a partir de FWHM dels experiments amb 40mg de CaCO<sub>3</sub>.

E <sub>A</sub> (KJ/Kmol)	166,552
Amplada adimensional	5,85034
Coeficient correlació lineal	0,99764
Error pendent (1/K)	0,7
Error ordenada a l'origen (1/s)	0,6

Anàlisi de la semiampada esquerra:

S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiampada esquerra dels pics dels experiments amb una massa de CaCO<sub>3</sub> de 40 mg i els valors característics obtinguts són els següents:

**Taula 31.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiampada esquerra dels pic obtinguts amb 40 mg de mostra.

E <sub>A</sub> (KJ/Kmol)	178,688
Amplada adimensional	1,12287
Coeficient correlació lineal	0,988911
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

Anàlisi de la semiampada dreta:

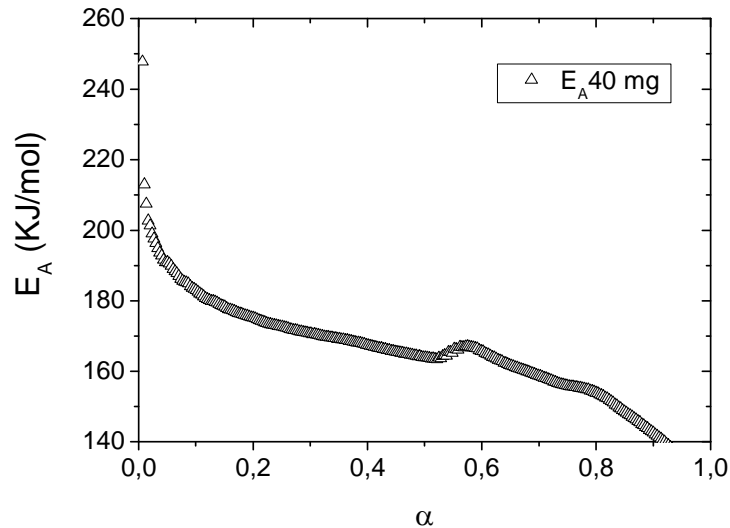
S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiampada dreta dels pics dels experiments amb una massa de CaCO<sub>3</sub> de 40 mg i els valors característics obtinguts són els següents:

**Taula 32.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiampada dreta dels pic obtinguts amb 40 mg de mostra.

E <sub>A</sub> (KJ/Kmol)	138,433
Amplada adimensional	30,8578
Coeficient correlació lineal	0,991503
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

Mètode isoconversional de Vyazovkin:

S'ha calculat l'energia d'activació amb el mètode isoconversional de Vyazovkin pels experiments amb una massa de mostra de 40 mg de  $\text{CaCO}_3$ . L'ajust de Vyazovkin per aquesta massa es pot veure al gràfic següent:



**Gràfic 22.**  $E_A$  segons el mètode de Vyazovkin envers la fracció transformada pels experiments amb 40 mg de massa.

D'aquests resultats se n'extreu que l'energia d'activació segons el mètode isoconversional de Vyazovkin és la següent:

**Taula 33.**  $E_A$  segons Vyazovkin per la mostra de massa 40 mg.

$E_A$ (KJ/mol)	165
Desviació standard (KJ/mol)	10

#### 4.3.5. Comparació de l'ajust de les diferent sèries

##### Energia d'activació:

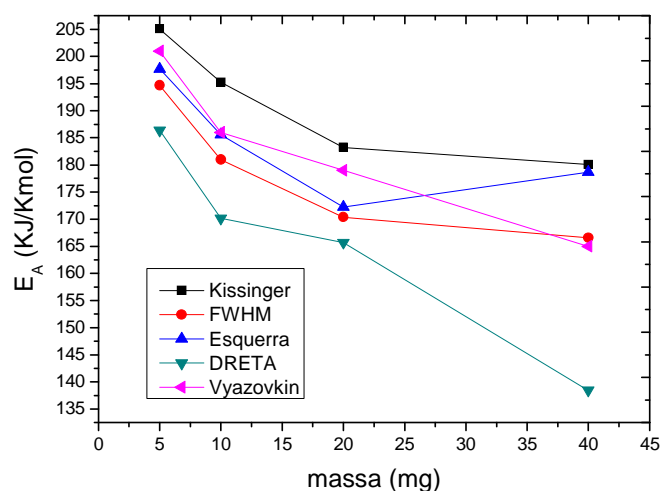
En la següent taula podem veure les energies d'activació,  $E_A$ , per a totes les mides de mostra obtingudes a partir dels diferents ajusts que s'han utilitzat: Kissinger, FWHM, semiamplada esquerra i semiamplada dreta.



**Taula 34.**  $E_A$  obtingut amb tots els mètodes emprats per a totes les sèries d'experiments.

	$E_A$ Kissinger (KJ/Kmol)	$E_A$ FWHM (KJ/Kmol)	$E_A$ Esquerra (KJ/Kmol)	$E_A$ Dreta (KJ/Kmol)	$E_A$ Vyazovkin (KJ/Kmol)
<b>5 mg</b>	205,073	194,679	197,717	186,414	201 ± 7
<b>10 mg</b>	195,24	181,002	185,59	170,145	186 ± 8
<b>20 mg</b>	183,238	170,373	172,236	165,695	179 ± 7
<b>40 mg</b>	180,062	166,552	178,688	138,433	165 ± 10

Si representem  $E_A$  dels diferents ajusts enfront de la massa de mostra emprada en cada sèrie d'experiments obtenim el gràfic següent:

**Gràfic 23.**  $E_A$  obtingudes amb els diferents ajustos per a les diferents masses de mostra.

En el gràfic anterior podem veure com en general l' $E_A$  calculat disminueix al augmentar la massa de la mostra emprada, menys en el cas d'una massa de mostra igual a 40 mg. Aquesta tendència sembla contradir els resultats obtinguts experimentalment, ja que al augmentar la massa es produeix un augment de la temperatura de pic, un retard en la reacció degut a l'augment de la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  que hauria d'implacar un augment de l' $E_A$ , no una disminució.

Per a masses de mostra petites, quan la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  és menys important, el mètode de Vyazovkin dona uns valor d' $E_A$  molt propers als de l'anàlisi de la semiamplada esquerra. Per a masses grans dona resultats més propers als de l'anàlisi de FWHM. Tot i considerar-se el mètode més acurat per trobar  $E_A$ , el mètode de Vyazovkin també indica una disminució de l'energia d'activació al augmentar la massa de la mostra. L'augment de la desviació standard d'aquest mètode al augmentar la

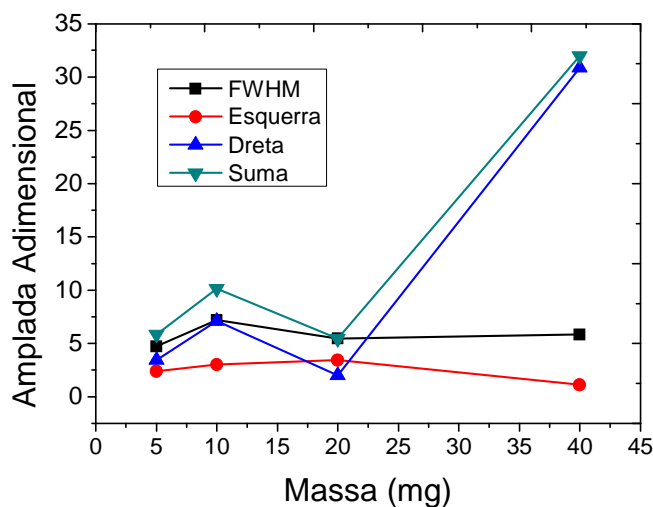
massa ens indica que la cinètica de la reacció esdevé més complexa al augmentar la pressió parcial de  $\text{CO}_2$ .

Aquesta incongruència en el comportament d' $E_A$ , juntament amb les discrepàncies entre les anàlisis de les amplades de pic, Kissinger i Vyazovkin, indiquen que ens trobem davant d'una cinètica complexa. S'evidencia així la poca fiabilitat de l'ajust de Kissinger per aquests casos, tot i haver obtingut ajusts amb una bona correlació lineal.

#### Amplada adimensional de l'anàlisi d'amplada de pic:

La suma de l'amplada adimensional obtinguda a partir de l'anàlisi de la semiampada esquerra i la dreta hauria de donar lògicament un valor molt similar a l'ajust obtingut amb FWHM, que utilitza pels càlculs l'amplada de tot el pic com ja s'ha explicat al capítol 2.

En el gràfic següent es representa l'amplada adimensional obtinguda pels diferents mètodes d'anàlisi de pic, així com la suma les semiampades esquerra i dreta.



**Gràfic 24.** Amplada adimensional enfront la massa de la mostra pels diferents ajustos d'amplada de pic.

Com es pot veure l'amplada obtinguda a partir de la semiampada esquerra es manté sempre per sota de l'obtinguda amb FWHM, donant doncs un resultat possible.

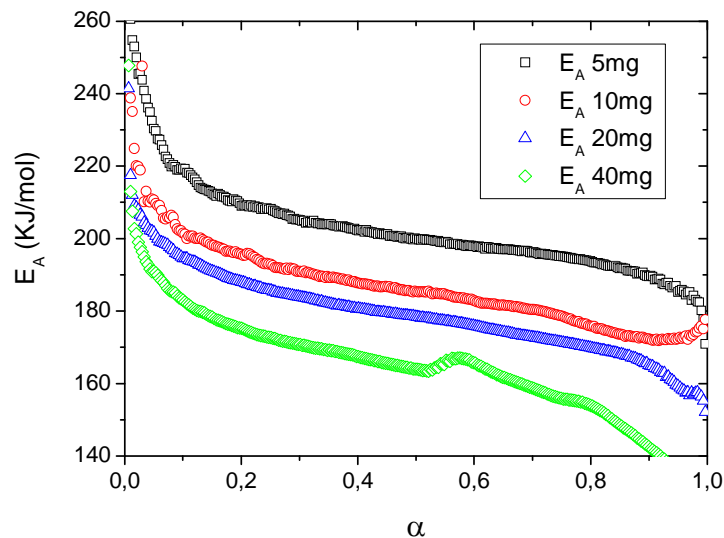
En canvi, l'amplada obtinguda a partir de la semiampada dreta no s'ajusta tant bé, ja que per algunes masses de mostra dona un valor igual o major que l'obtingut per FWHM.

Aquesta incongruència es deu a que la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  no té un pic simètric, sinó que està desplaçat cap a la dreta degut a l'aparició de la reacció inversa. L'ajust és pitjor per a la semiampada dreta perquè és a temperatures altes, quan la velocitat de descomposició és màxima, que la concentració de  $\text{CO}_2$  és més gran i la reacció inversa té més pes.

El pitjor ajust és dona per quan la massa de mostra és de 40 mg, essent aquesta la massa amb uns pics més irregulars. Aquest resultat és comprensible ja que al ser la sèrie amb una massa més gran és també la que una pressió parcial de  $\text{CO}_2$  major, essent la sèrie d'experiments que nota més la presència de la reacció inversa i la cinètica complexa de la reacció.

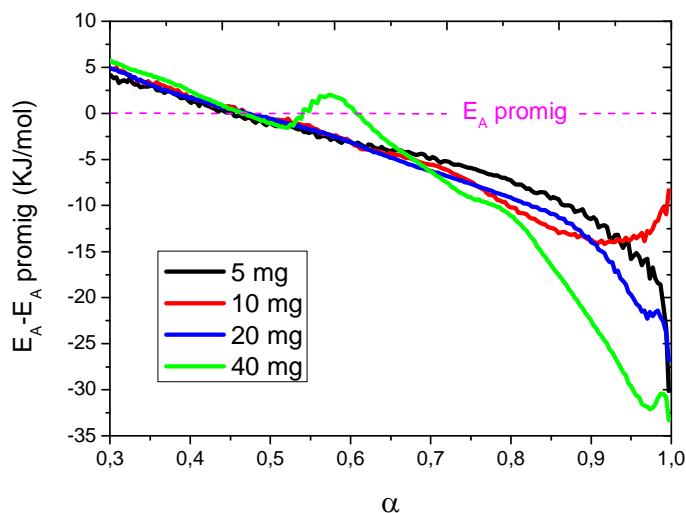
#### Model isoconversional de Vyazovkin:

Si representem les energies d'activació obtingudes segons el model isoconversional envers la fracció transformada per a cadascuna de les masses de mostra emprades obtenim el gràfic següent:



**Gràfic 25.**  $E_A$  enfront  $\alpha$  segons el mètode de Vyazovkin per a les diferents masses de mostra.

Per tal d'observar millor l'evolució de  $E_A$  quan augmenta la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  s'ha representat  $E_A$  menys  $E_A$  promig per  $\alpha \geq 0,3$ .



**Gràfic 26.**  $E_A - E_{A \text{ promig}}$  envers  $\alpha$  per les diferents masses de mostra.

En el gràfic anterior podem veure que per a graus de conversió mitjos la massa de la mostra no influeix en la desviació de l' $E_A$  calculada pel mètode isoconversional respecte al seu promig. En canvi, quan  $\alpha > 0,6$  (punt que correspon aproximadament a la temperatura de pic), al augmentar la massa de mostra augmenta també la desviació de l' $E_A$  respecte  $E_A$  promig. Es demostra així que un augment de la massa afavoreix la reacció inversa de la descomposició, ja que augmenta la pressió parcial de  $\text{CO}_2$ , i que aquesta cinètica complexa s'accentua al final de la descomposició, moment en que la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  és màxima.

#### 4.3.6. Conclusions parcials

Dels valors obtinguts pels diferents ajusts dels valors experimentals se n'obtenen les següents conclusions:

- En l'apartat 4.2 s'ha demostrat experimentalment que un augment de la massa de mostra provoca un retard en la reacció i per tant un augment de la temperatura de pic, les energies d'activació calculades no tenen el comportament esperat ja que el seu valor disminueix al augmentar la massa. Això es deu a que al augmentar la temperatura a la que transcorre la descomposició es produeix un efecte sobre la pressió d'equilibri de la reacció, que fa variar la constant cinètica i l'energia d'activació.

- Tot i la bondat de l'ajust de Kissinger, l'estudi de l'amplada de pic ha permès veure que la reacció de descomposició del  $\text{CaCO}_3$  no ve governada per una cinètica simple. El comportament complex de la descomposició es fa més evident quan la massa és gran i es compara l' $E_A$  de Kissinger amb l'obtinguda de l'anàlisi de l'amplada dreta. Això es deu a que la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  en aquest cas és màxima, i que la reacció inversa a la descomposició apareix quan aquesta pressió parcial és major, després de  $T_P$ , afectant així la banda dreta del pic.
- El mètode de Vyazovkin, de càlcul complicat i que es considera el més acurat actualment, dona unes energies d'activació que concorden amb les obtingudes amb el nou mètode d'anàlisi d'amplada FWHM. Es confirma així la utilitat del nou mètode, que essent de d'una complexitat de càlcul semblant a Kissinger, permet detectar les deficiències d'ajust d'aquest per a determinades reaccions.

#### 4.4. Influència del cabal d' $\text{N}_2$

Havent constatat a la bibliografia la importància de la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  i del gas de purga durant la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  [35, 36], s'han dut a terme experiments amb TG amb el màxim cabal de gas possible, per tal d'arrossegar el  $\text{CO}_2$  generat durant la reacció i evitar l'aparició de la reacció inversa durant transformació.

En les condicions de treball anteriorment utilitzades s'ha mesurat per espectroscòpia de masses la pressió parcial de  $\text{CO}_2$ , essent aquesta al voltant de  $10^{-2}$  atm.

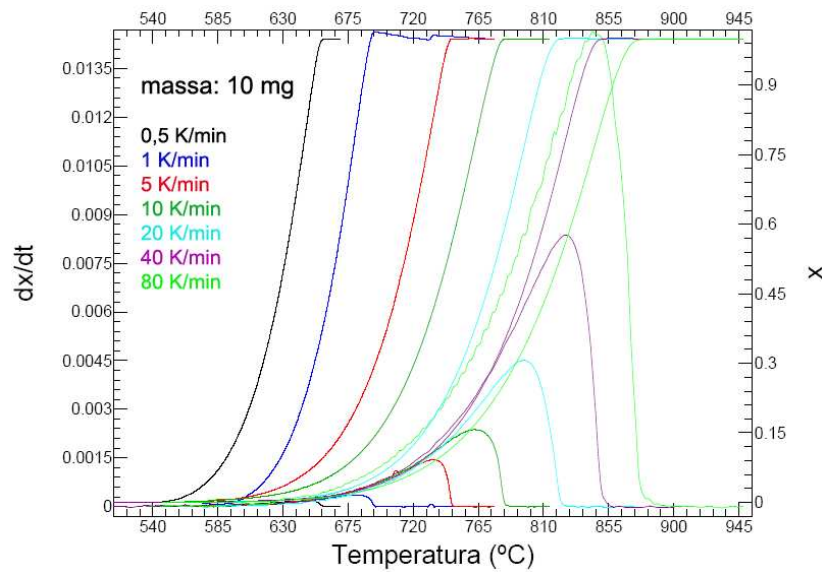
S'han dut a terme experiments amb TG per a diferents velocitats d'escalfament amb una massa de 10 mg de  $\text{CaCO}_3$ . En aquesta sèrie d'experiments s'ha fet passar un cabal total de 300 ml/min de  $\text{N}_2$  pel forn de l'aparell, 200 ml/min s'han fet passar com a gas de purga i 100 ml/min com a gas reactiu.

Les noves condicions redueixen la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  en un factor de 10, essent d'aproximadament  $10^{-3}$  atm. Amb aquesta reducció s'espera evitar l'aparició de la reacció inversa, afavorint així la descomposició i obtenint unes  $T_P$  inferiors, així com una millor coincidència de les  $E_A$  obtingudes per les diferents mètodes d'ajust emprats.

Paràmetres dels assaigs:

- Massa  $\text{CaCO}_3$ : 10 mg.
- Velocitat d'escalfament: 0,5, 1, 5, 10, 20, 40, 80 K/min.
- Gresol: Platí, 70  $\mu\text{l}$ .
- Gas: 300 ml/min  $\text{N}_2$ .

Els pics obtinguts amb aquests assaigs, així com la fracció de  $\text{CaCO}_3$  transformada es poden veure en el gràfic següent:



**Gràfic 27.** Pics ( $dx/dt$ ) i fracció transformada ( $x$ ) pels experiments amb 300ml/min d' $\text{N}_2$ .

Les  $T_P$  i les FWHM obtingudes per aquesta sèrie d'experiments són les següents:

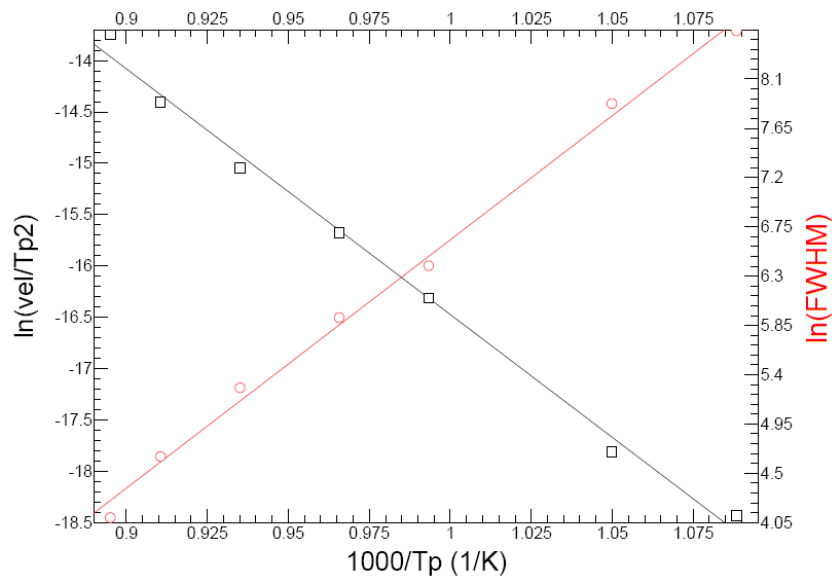
**Taula 35.** Temperatures de pic i FWHM obtingudes pels experiments amb 300ml/min d' $\text{N}_2$ .

$\beta$ (K/min)	$T_P$ (°C)	FWHM
0,5	645,649	5109,39
1	679,304	2631,1
5	733,563	598,945
10	762,287	372,64
20	796,213	196,342
40	825,028	104,772
80	844,07	59,9505

#### 4.4.1. Ajust dels experiments amb 300 ml/min de CO<sub>2</sub>

Gràcies als pics obtinguts per a cadascun dels termogrames de la sèrie d'experiments realitzats amb un cabal de 300 ml/min d'N<sub>2</sub> i als paràmetres característics d'aquests que s'han determinat,  $T_P$  i FWHM, s'ha pogut comprovar l'ajust de les aproximacions de Kissinger i de l'amplada a mitja alçada dels resultats experimentals.

Representant  $\ln(\beta/T_P^2)$  i  $\ln(\text{FWHM})$  enfront  $1000/T_P$  obtenim el gràfic següent:



**Gràfic 28.** Ajust de Kissinger i de l'amplada de pic per als experiments amb un cabal d'N<sub>2</sub> de 300 ml/min.

#### Ajust de Kissinger:

Amb el pendent de  $\ln(\beta/T_P^2)$  enfront  $1000/T_P$  obtenim l'energia d'activació  $E_R$  i a partir de l'ordenada a l'origen obtenim el terme preexponencial  $A$  de l'Eq. 2.

Els valors obtinguts amb l'ajust de Kissinger pels experiments amb cabal de 300 ml/min d'N<sub>2</sub> són els següents:

**Taula 36.** Valors de l'ajust de Kissinger pels experiments amb 300 ml/min d'N<sub>2</sub>.

$E_R$ (KJ/Kmol)	199,037
$A$ (1/s)	4,17925e+007
Coefficient correlació lineal	0,996851
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

Anàlisi de l'amplada a mitja alçada:

De la representació del  $\ln(\text{FWHM})$  dels pics obtinguts amb 300 ml/min d' $\text{N}_2$  enfront del valor de  $1000/T_P$  corresponent, obtenim els següents valors característics de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$ :

**Taula 37.** Valors obtinguts a partir de l'FWHM dels experiments amb un cabal de 300 ml/min d' $\text{N}_2$ .

$E_R$ (KJ/Kmol)	188,569
Amplada adimensional	4,48449
Coefficient correlació lineal	0,997899
Error pendent (1/K)	0,7
Error ordenada a l'origen (1/s)	0,7

Anàlisi de la semiampada esquerra:

S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiampada esquerra dels pics dels experiments amb un cabal de 300 ml/min d' $\text{N}_2$ , els valors característics obtinguts són els següents:

**Taula 38.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiampada esquerra dels pic obtinguts amb un cabal de 300 ml/min d' $\text{N}_2$ .

$E_R$ (KJ/Kmol)	192,17
Amplada adimensional	2,16168
Coefficient correlació lineal	0,99815
Error pendent (1/K)	0,7
Error ordenada a l'origen (1/s)	0,6

Anàlisi de la semiampada dreta:

S'ha emprat el mètode d'anàlisi d'amplada de pic únicament per la semiampada dreta dels pics dels experiments amb un cabal de 300 ml/min d' $\text{N}_2$ , els valors característics obtinguts són els següents:

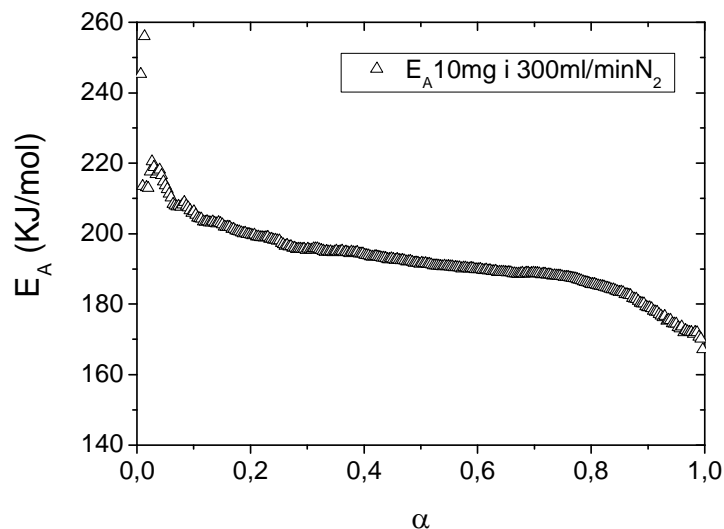


**Taula 39.** Valors característics obtinguts a partir de l'anàlisi de la semiamplada dreta dels pic obtinguts amb un cabal de 300 ml/min d' $N_2$ .

$E_R$ (KJ/Kmol)	178,32
Amplada adimensional	3,91291
Coeficient correlació lineal	0,995007
Error pendent (1/K)	1
Error ordenada a l'origen (1/s)	1

Mètode isoconversional de Vyazovkin:

S'ha calculat l'energia d'activació amb el mètode isoconversional de Vyazovkin pels experiments amb una massa de mostra de 10 mg de  $CaCO_3$  i un cabal de gas de 300ml/min d' $N_2$ . L'ajust de Vyazovkin per aquesta sèrie d'experiments es pot veure al gràfic següent:



**Gràfic 29.**  $E_A$  segons el mètode de Vyazovkin envers la fracció transformada pels experiments amb 10 mg de  $CaCO_3$  i 300 ml/min d' $N_2$ .

D'aquests resultats se n'extreu que l'energia d'activació segons el mètode isoconversional de Vyazovkin és la següent:

**Taula 40.**  $E_A$  segons Vyazovkin per la mostra de massa 10 mg i cabal de 300 ml/min d' $N_2$ .

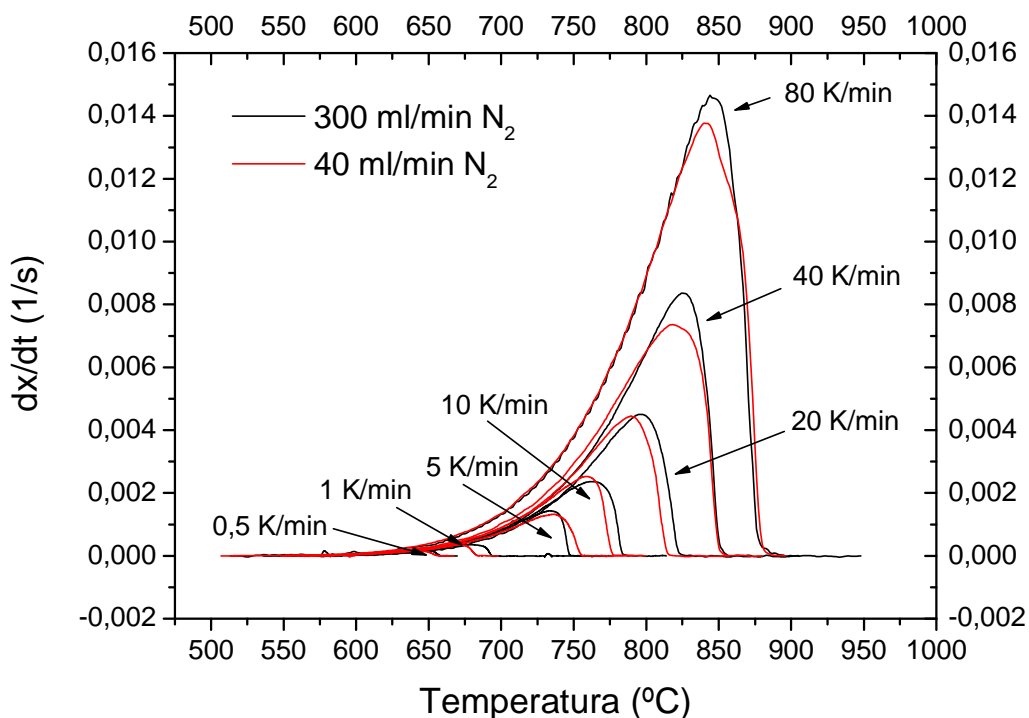
$E_A$ (KJ/mol)	192
Desviació Standard (KJ/mol)	6

#### 4.4.2. Comparació entre els diferents cabals d' $N_2$

En aquest apartat es compararan els resultats obtinguts en els experiments amb una massa de mostra de 10 mg i 300 ml/min d' $N_2$  amb els realitzats anteriorment amb un cabal de 40 ml/min d' $N_2$ .

##### Comparació de les $T_P$ obtingudes:

En el gràfic següent podem veure els pics obtinguts amb 300 ml/min d' $N_2$  de color negre i els que s'han obtingut amb 40 ml/min de color vermell:



**Gràfic 30.** Pics obtinguts amb 10 mg de  $CaCO_3$  per als experiments amb 40 i 300 ml/min d' $N_2$ .

En aquest gràfic sembla apreciar-se un lleu desplaçament dels pics cap a la dreta al augmentar el cabal de gas. Això indicaria, al contrari del que s'esperava, un retard de la reacció al augmentar el cabal de  $N_2$  per tal de disminuir la pressió parcial de  $CO_2$ .

Si comparem les  $T_P$  obtingudes, resumides a la taula 41, podem veure que al augmentar el cabal de  $N_2$ , disminuint així la pressió parcial de  $CO_2$ , obtenim temperatures de pic lleugerament més altes. Això implica un retard en la reacció, l'efecte contrari al que preteníem obtenir.

**Taula 41.** Valors de  $T_p$  obtinguts pels experiments amb 300 i 40 ml/min d' $N_2$  i 10 mg de  $CaCO_3$ .

$\beta$ (K/min)	$T_p$ 300 ml/min $N_2$ (°C)	$T_p$ 40 ml/min $N_2$ (°C)
0,5	645,649	640,934
1	679,304	668,861
5	733,563	735,625
10	762,287	759,085
20	796,213	789,608
40	825,028	817,936
80	844,07	840,389

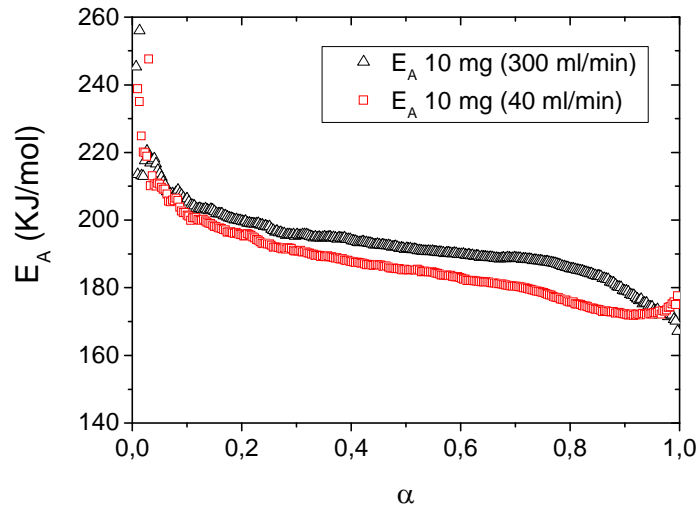
Comparació de les  $E_A$  obtingudes amb els diferents ajusts:

**Taula 42.**  $E_A$  obtingudes amb les sèries de mostra igual a 10 mg i diferents cabals d' $N_2$ .

Cabal $N_2$ (ml/min)	$E_A$ Kissinger (KJ/Kmol)	$E_A$ FWHM (KJ/Kmol)	$E_A$ Esquerra (KJ/Kmol)	$E_A$ Dreta (KJ/Kmol)	$E_A$ Vyazovkin (KJ/Kmol)
<b>300</b>	199,037	188,569	192,17	178,32	$192 \pm 6$
<b>40</b>	195,24	181,002	185,59	170,145	$186 \pm 8$

En la taula anterior podem veure que al augmentar el cabal de gas l' $E_A$  creix. Encara s'observen diferències importants entre els valors obtinguts amb l'ajust de l'amplada dreta i els altres mètodes, fet que indica que la descomposició segueix una cinètica complexa tot i l'augment de  $N_2$ .

En el gràfic següent podem veure l'evolució de l' $E_A$  calculada pel mètode isoconversional de Vyazovkin envers la fracció transformada:



**Gràfic 31.**  $E_A$  de Vyazovkin enfront la fracció transformada pels experiments amb 10mg de mostra i diferents cabals d' $N_2$ .

En el gràfic anterior podem veure que l' $E_A$  calculada pel mètode de Vyazovkin quan el cabal de  $N_2$  és de 40 ml/min té tendència a disminuir durant tota la reacció. Això indica que quan el cabal d' $N_2$  és baix la pressió parcial de  $CO_2$  fa que la cinètica de la reacció sigui complexa, aquesta complexitat s'accentua a mesura que transcorre la reacció ja que va augmentant la pressió parcial.

Quan el cabal és de 300 ml/min la reacció es retarda, però ho fa de forma general i  $E_A$  és més estable.

#### 4.4.3. Conclusions parcials

De l'augment del cabal d' $N_2$  per tal de reduir la pressió parcial de  $CO_2$  i disminuir l'efecte de la reacció inversa a la descomposició se n'extreuen les següents conclusions:

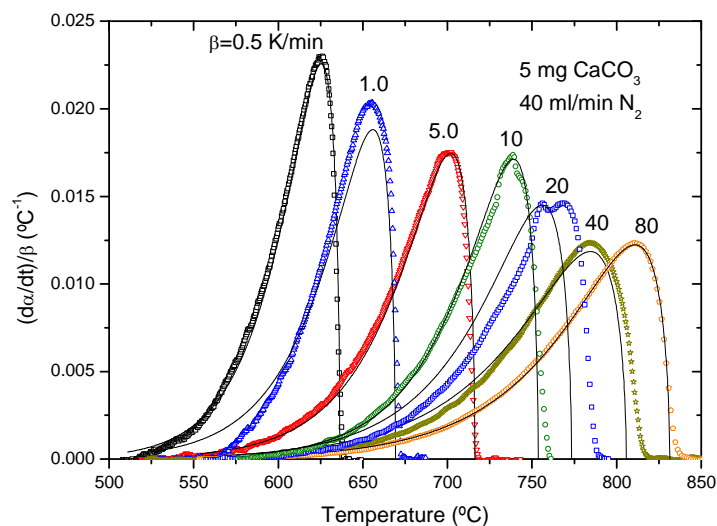
- No s'observa una disminució de les temperatures de pic al augmentar el cabal de gas, això indica que no es formen pressions parcial de  $CO_2$  capaces de fer variar la cinètica de la reacció a l'interior del gresol, a la superfície de la mostra.
- Es produeix un petit augment de les temperatures de pic al augmentar el cabal de gas. Aquest augment segurament està generat per una variació en les condicions tèrmiques del forn.

## 4.5. Ajust dels resultats al model d'ordre n

S'ha ajustat la descomposició del carbonat càlcic al model d'ordre n perquè la forma dels pics característics de la reacció és molt similar a la que s'obté per aquest model. Totes les sèries d'experiments s'han ajustat emprant un valor d' $n=0,36$  ja que s'ha vist que és el que dona un millor ajust. L'ajust obtingut s'ha estudiat mitjançant el nou mètode de la corba universal.

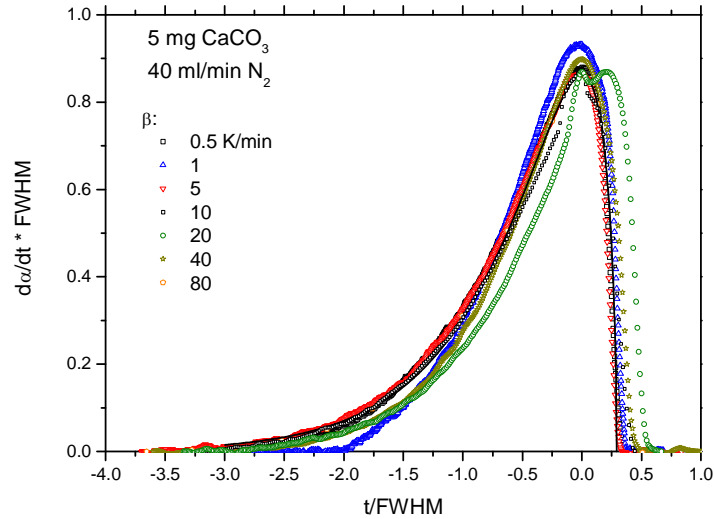
### 4.5.1. Ajust a ordre n de la sèrie de 5mg de $\text{CaCO}_3$ i 40ml/min d' $\text{N}_2$

En el gràfic següent podem veure representats amb símbols els termogrames de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  obtinguts experimentalment per una massa de mostra de 10 mg i un cabal de 40 ml/min d' $\text{N}_2$  a diferents velocitats d'escalfament. Les línies són les corbes predites pel model d'ordre n, amb  $n=0,36$  per a aquestes velocitats d'escalfament, i com es pot observar l'ajust entre el model i els resultats experimentals és molt bo excepte pel cas de velocitat d'escalfament de 20 K/min on segurament apareix un artefacte experimental.



**Gràfic 32.** Ajust al model d'ordre n, amb  $n=0,36$ , pels experiments una massa de mostra de 5mg i un cabal de 40ml/min d' $\text{N}_2$ .

Si a tots els termogrames experimentals els desplaçem el temps d'origen a  $T_p$  i n'escalam el temps amb un factor d'escala  $\Delta t_{FWHM}$  s'obté la corba universal següent:



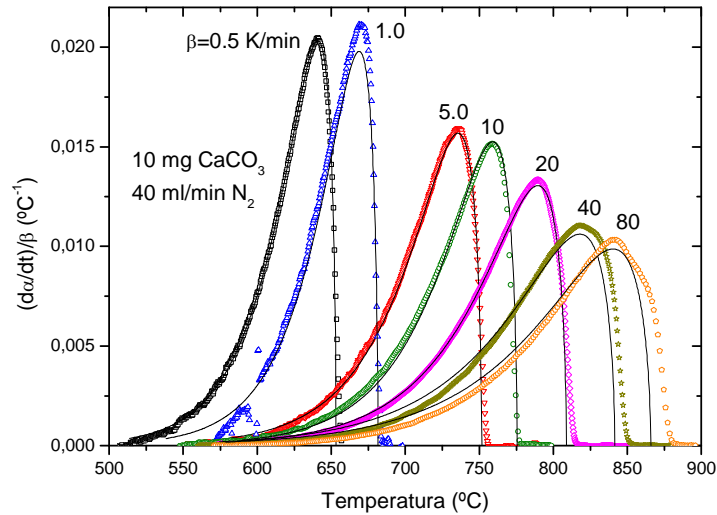
**Gràfic 33.** Corba universal obtinguda per la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  amb 5mg de mostra i 40ml/min d' $\text{N}_2$ .

On les corbes universals obtingudes pels diferents termogrames estan representades amb símbols i la línia representa la corba teòrica pel model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$ .

Podem veure que les corbes es coincideixen gairebé en una de sola, la corba universal, demostrant així que la reacció de descomposició segueix una cinètica simple que s'ajusta al model d'ordre  $n$ .

#### 4.5.2. Ajust a ordre $n$ de la sèrie de 10mg de $\text{CaCO}_3$ i 40ml/min d' $\text{N}_2$

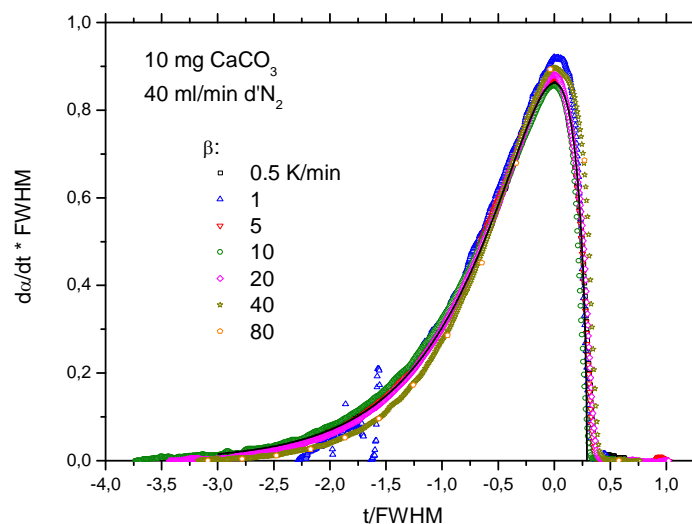
En el gràfic següent podem veure representats amb símbols els termogrames de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  obtinguts experimentalment per una massa de mostra de 10 mg i un cabal de 40 ml/min d' $\text{N}_2$  a diferents velocitats d'escalfament. Les línies són les corbes predites pel model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$  per a aquestes velocitats d'escalfament.



**Gràfic 34.** Ajust al model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$ , pels experiments una massa de mostra de 10mg i un cabal de 40ml/min d' $N_2$ .

En el gràfic anterior podem veure que els resultats experimentals s'ajusten bé a un model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$ , però per a velocitats altes la part dreta del pic es separa del model.

Si a tots els termogrames experimentals els desplaçem el temps d'origen a  $T_P$  i n'escalem el temps amb un factor d'escala  $\Delta t_{FWHM}$  s'obté la corba universal següent:



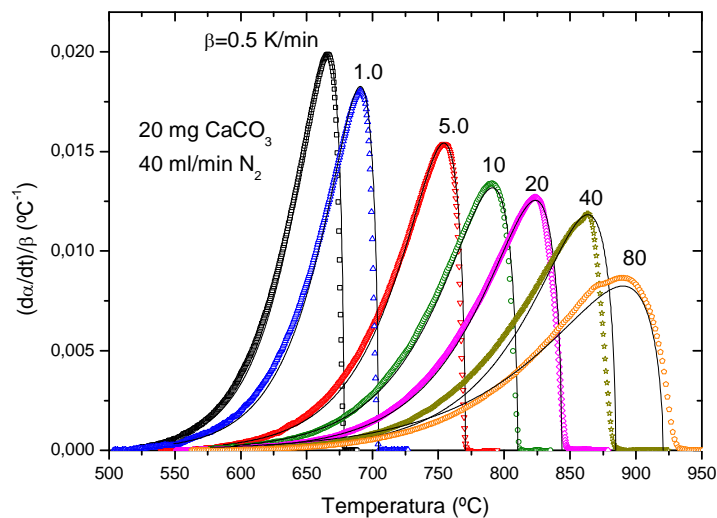
**Gràfic 35.** Corba universal obtinguda per la descomposició del  $CaCO_3$  amb 10mg de mostra i 40ml/min d' $N_2$ .

On les corbes universals obtingudes pels diferents termogrames estan representades amb símbols i la línia representa la corba teòrica pel model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$ .

Podem veure que les corbes es coincideixen en una de sola, la corba universal, demostrant així que la reacció de descomposició segueix una cinètica simple que s'ajusta al model d'ordre  $n$ .

#### 4.5.3. Ajust a ordre $n$ de la sèrie de 20mg de $\text{CaCO}_3$ i 40ml/min d' $\text{N}_2$

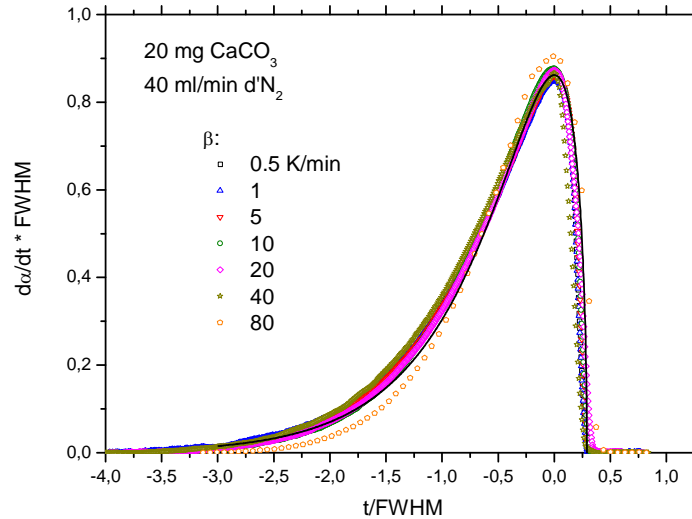
En el gràfic següent podem veure representats amb símbols els termogrames de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  obtinguts experimentalment per una massa de mostra de 20 mg i un cabal de 40 ml/min d' $\text{N}_2$  a diferents velocitats d'escalfament. Les línies són les corbes predites pel model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$  per a aquestes velocitats d'escalfament. Podem veure que els resultats experimentals s'ajusten bé a un model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$ , però per a velocitats altes la part dreta del pic es separa del model.



**Gràfic 36.** Ajust al model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$ , pels experiments una massa de mostra de 20mg i un cabal de 40ml/min d' $\text{N}_2$ .

Si a tots els termogrames experimentals els desplaçem el temps d'origen a  $T_P$  i n'escalem el temps amb un factor d'escala  $\Delta t_{FWHM}$  s'obté la corba universal següent:



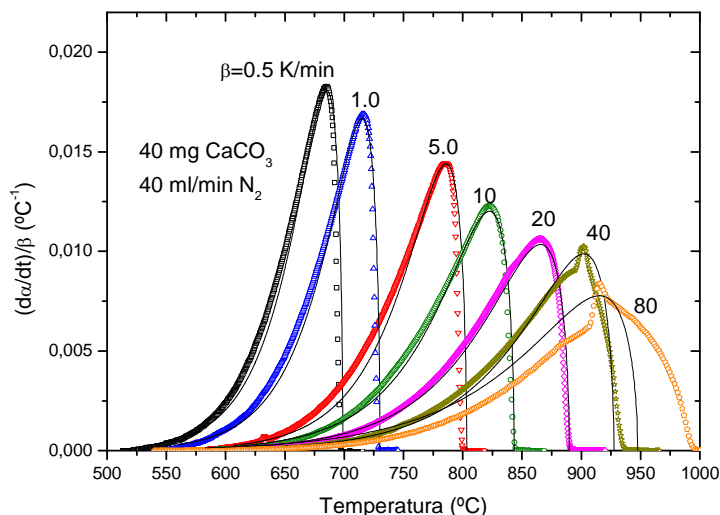


**Gràfic 37.** Corba universal obtinguda per la descomposició del CaCO<sub>3</sub> amb 20mg de mostra i 40ml/min d'N<sub>2</sub>.

On les corbes universals obtingudes pels diferents termogrames estan representades amb símbols i la línia representa la corba teòrica pel model d'ordre n, amb  $n=0,36$ . Podem veure que les corbes es coincideixen en una de sola, la corba universal, demostrant així que la reacció de descomposició segueix una cinètica simple que s'ajusta al model d'ordre n.

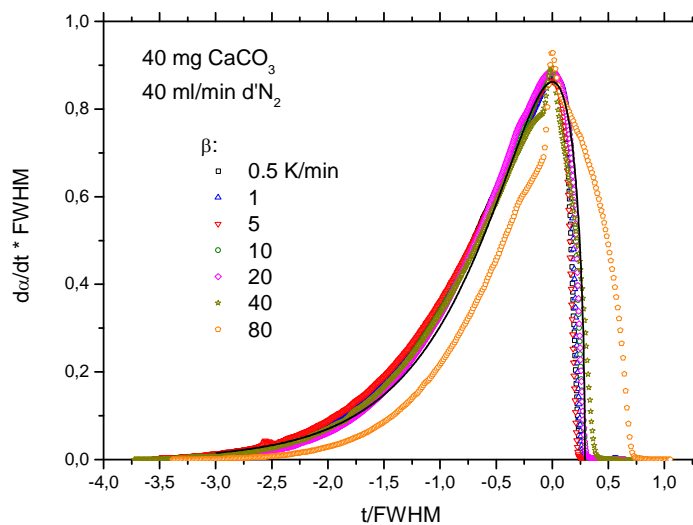
#### 4.5.4. Ajust a ordre n de la sèrie de 40mg de CaCO<sub>3</sub> i 40ml/min d'N<sub>2</sub>

En el gràfic següent podem veure representats amb símbols els termogrames de la descomposició del CaCO<sub>3</sub> obtinguts experimentalment per una massa de mostra de 40 mg i un cabal de 40 ml/min d'N<sub>2</sub> a diferents velocitats d'escalfament. Les línies són les corbes predites pel model d'ordre n, amb  $n=0,36$  per a aquestes velocitats d'escalfament. S'observa que a velocitats d'escalfament baixes els resultats experimentals s'ajusten bé a un model d'ordre n, amb  $n=0,36$ , però per a velocitats altes els pics es separen del model.



**Gràfic 38.** Ajust al model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$ , pels experiments una massa de mostra de 40mg i un cabal de 40ml/min d' $N_2$ .

Si a tots els termogrames experimentals els desplacem el temps d'origen a  $T_p$  i n'escalem el temps amb un factor d'escala  $\Delta t_{FWHM}$  s'obté la corba universal següent:

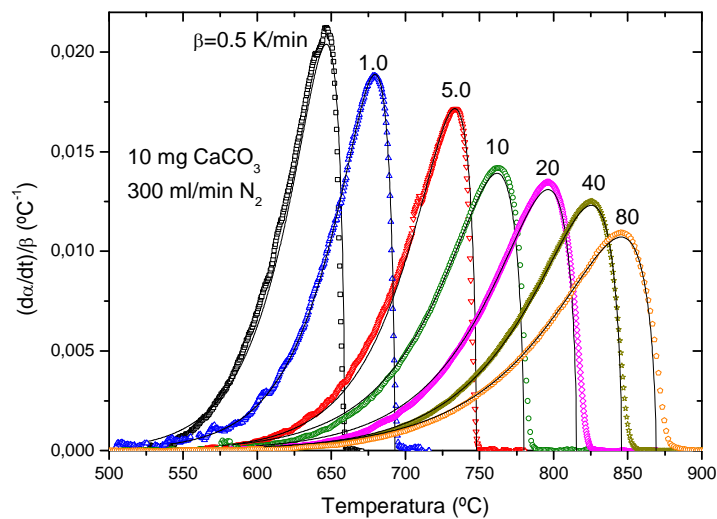


**Gràfic 39.** Corba universal obtinguda per la descomposició del  $CaCO_3$  amb 40mg de mostra i 40ml/min d' $N_2$ .

On les corbes universals obtingudes pels diferents termogrames estan representades amb símbols i la línia representa la corba teòrica pel model d'ordre  $n$ , amb  $n=0,36$ . En aquest cas s'observa que per  $\beta=80$  K/min la corba obtinguda es separa molt de les altres.

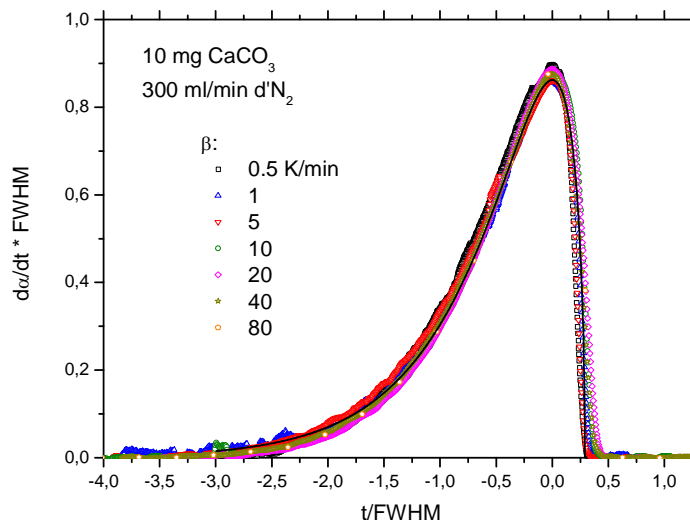
#### 4.5.5. Ajust a ordre n de la sèrie de 10mg de CaCO<sub>3</sub> i 300ml/min d'N<sub>2</sub>

En el gràfic següent podem veure representats amb símbols els termogrames de la descomposició del CaCO<sub>3</sub> obtinguts experimentalment per una massa de mostra de 10 mg i un cabal de 300 ml/min d'N<sub>2</sub> a diferents velocitats d'escalfament. Les línies són les corbes predites pel model d'ordre n, amb n=0,36 per a aquestes velocitats d'escalfament. Podem veure que a velocitats d'escalfament baixes els resultats experimentals s'ajusten bé a un model d'ordre n, amb n=0,36, però per a velocitats altes el costat dret del pic es separa lleugerament del model al final de la reacció.



**Gràfic 40.** Ajust al model d'ordre n, amb n=0,36, per a la descomposició de 10 mg de CaCO<sub>3</sub> a 300 ml/min d'N<sub>2</sub> a diferents velocitats d'escalfament.

Si a tots els termogrames experimentals els desplaçem el temps d'origen a  $T_P$  i n'escalam el temps amb un factor d'escala  $\Delta t_{FWHM}$  s'obté la corba universal següent:



**Gràfic 41.** Corba universal obtinguda per la descomposició del CaCO<sub>3</sub> amb 10mg de mostra i 300ml/min d'N<sub>2</sub>.

On les corbes universals obtingudes pels diferents termogrames estan representades amb símbols i la línia representa la corba teòrica pel model d'ordre n, amb  $n=0,36$ . Podem veure que aquestes corbes es superposen.

#### 4.5.6. Conclusions parcials

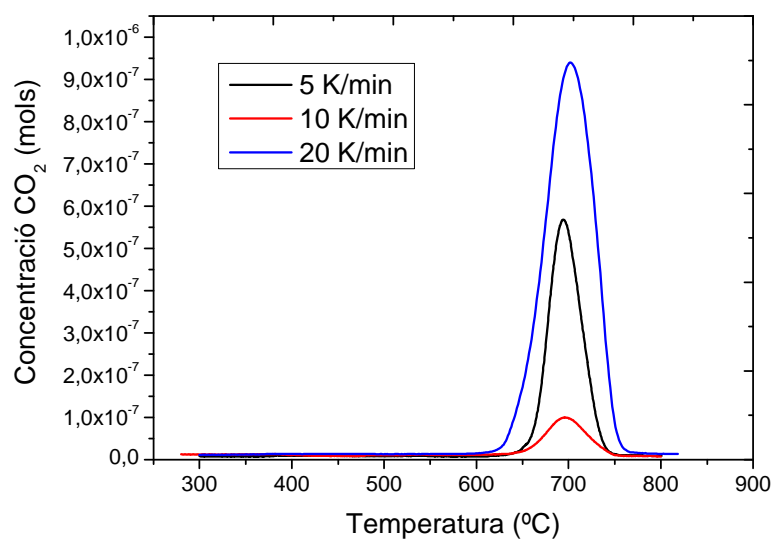
De l'ajust dels resultats experimentals al model d'ordre n i la representació de les corbes universals per a totes les sèries d'experiments realitzades se m'extreuen les següents conclusions:

- Tot i haver obtingut energies d'activació diferents en el capítol anteriors, totes les sèries d'experiments s'ajusten a la mateixa reacció, gràcies a que la constant cinètica no afecta el nou model desenvolupat.
- La representació normalitzada que millor s'ajusta a una única corba és la corresponent a la sèrie d'experiments amb 300 ml/min d'N<sub>2</sub>, això indica que en aquestes condicions l'efecte de la pressió parcial de CO<sub>2</sub> a l'interior del gresol és sempre negligible.
- Per a velocitats d'escalfament altes l'ajust dels resultats experimentals al model d'ordre n empitjora.

## 4.6. Evolució de la descomposició del $\text{CaCO}_3$ en el buit

S'han dut a terme experiments amb un espectròmetre de masses, acoblat a un forn i a un sistema de buit, per tal d'observar l'evolució de la concentració de  $\text{CO}_2$  després durant la descomposició del  $\text{CaCO}_3$ .

Els experiments s'han realitzat a diferents velocitats d'escalfament, 5, 10 i 20 K/min i els valors de  $\text{CO}_2$  obtinguts en funció del temps són els següents:



**Gràfic 42.** Evolució del  $\text{CO}_2$  durant la descomposició del  $\text{CaCO}_3$ .

Les diferents alçades dels pics es deuen a la mida de la mostra emprada, com major és més alt serà el pic. Cal utilitzar quantitats molt petites de mostra per tal que el detector de l'aparell no es saturi.

Els pics obtinguts amb l'evolució de la concentració de  $\text{CO}_2$  representen l'evolució cinètica de la reacció. En aquest cas es pot veure clarament que aquests pics són simètrics, no com els obtinguts mitjançant TG o DSC. Això es deu a que, al realitzar els experiments al buit, s'ha evitat la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  que provoca la reacció inversa a la descomposició del  $\text{CaCO}_3$ , aconseguint així una cinètica senzilla.

#### **4. 6. 1. Conclusions parcials**

Dels experiments realitzats amb espectròmetre de masses al buit se n'obtenen les següents conclusions:

- Al realitzar els experiments al buit s'aconsegueix evitar la cinètica complexa en la descomposició del  $\text{CaCO}_3$ , ja que s'evita la presència d'una pressió parcial de  $\text{CO}_2$  o una pressió total a l'interior del forn que iniciïn la reacció inversa a la descomposició.
- La descomposició del  $\text{CaCO}_3$  en el buit no segueix un model d'ordre n, ja que s'obtenen pics amb forma de campana perfectament simètrics, d'acord amb el model d'ordre 1.

## 5. Resum del pressupost

El pressupost, que es pot consultar amb detall a l'Annex B, es resumeix en la taula següent:

**Taula 43.** Resum del pressupost total del projecte.

<b>Concepte</b>	<b>Preu (€)</b>
Cost total d'ús del TG	7875,00
Cost total d'ús del DSC	560,00
Cost total d'ús de l'espectròmetre de masses	490,00
Cost total d'ús del TEM	89,90
Cost total de CaCO <sub>3</sub>	0,14
Cost total d'ús d'N <sub>2</sub>	6,10
Cost total aprenentatge	0,00
Cost total tractament de dades i redacció	3600,00
<b>COST TOTAL BRUT</b>	<b>12621,14</b>
<b>COST TOTAL DEL PROJECTE (16% IVA)</b>	<b>14640,52</b>

El cost total d'aquest projecte, tenint en compte les taxes aplicables és de catorze mil sis-cents quaranta euros amb cinquanta-dos cèntims.

Nom i cognoms:

D.N.I.:

Data:

Signatura:

## 6. Conclusions generals i perspectives de futur

En aquest capítol es donaran les conclusions finals que s'extreuen d'aquest projecte, així com les perspectives de futur d'aquest estudi.

### 6.1. Conclusions generals

Les conclusions generals d'aquest estudi són les següents:

- Un augment de la massa de  $\text{CaCO}_3$  emprada en els experiments provoca un retard en la descomposició que s'evidencia en l'augment de la temperatura de pic observat. Aquest retard de la reacció es deu a que un augment de la massa de  $\text{CaCO}_3$  genera un gruix major de mostra a l'interior del gresol. Al augmentar el gruix també o fa la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  a l'interior de la mostra durant la descomposició. Al haver-hi més pressió parcial de  $\text{CO}_2$  la velocitat de la reacció inversa a la descomposició augmenta, fent disminuir així la velocitat total de la descomposició.
- FWHM dels pics que caracteritzen la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  no depèn de la massa de la mostra, aquesta només afecta a la constant cinètica de la reacció, no al model que segueix. Això fa de l'estudi de l'amplada de pic un mètode molt útil ja que permet separar les dues contribucions.
- Tot i la bondat de l'ajust de Kissinger, l'estudi de l'amplada de pic ha permès veure que la reacció de descomposició del  $\text{CaCO}_3$  es desvia de la cinètica senzilla en determinades condicions. El nou mètode aplicat si que detecta aquestes desviacions, concordant les energies d'activació obtingudes amb les que s'han calculat pel mètode de Vyazovkin, poc emprat per la seva dificultat de càlcul.
- Malgrat que s'esperava una acceleració de la descomposició al reduir la pressió parcial de  $\text{CO}_2$ , al augmentar el cabal d' $\text{N}_2$  la reacció no ha provocat la disminució de la temperatura de pic esperada. Es pot concloure doncs que el cabal de 40 ml/min d' $\text{N}_2$  ja és suficient per arrossegar el  $\text{CO}_2$  que es genera a la superfície de la mostra quan la massa d'aquesta és de 10 mg.



- El nou mètode de la corba universal permet detectar, que tot i haver obtingut energies d'activació divergents, totes les sèries d'experiments s'ajusten a la mateixa reacció, gràcies a que  $E_A$  no afecta el nou model desenvolupat. La representació normalitzada que millor s'ajusta a una única corba universal única és la corresponent a la sèrie d'experiments amb 300 ml/min d' $N_2$ , això indica que s'ajusta millor a una cinètica simple ja que la pressió parcial de  $CO_2$  no és tant important, tal com s'apuntava a l'apartat 4.4.3. El bon ajust de la corba universal permetrà predir la cinètica de la reacció, tant a velocitat d'escalfament constant com en condicions isoterms.
- Al realitzar els experiments al buit s'aconsegueix evitar la cinètica complexa en la descomposició del  $CaCO_3$ , ja que s'evita la presència d'una pressió parcial de  $CO_2$  o una pressió total a l'interior del forn que iniciïn la reacció inversa a la descomposició.

## 6.2. Perspectives de futur

Les perspectives de futur són:

- Tenint en compte el bon ajust obtingut de la descomposició del carbonat càlcic a un model d'ordre  $n$ , seria molt interessant predir segons aquest model el comportament de la transformació quan té lloc en condicions isoterms i comprovar si la predicció obtinguda es compleix mitjançant una sèrie d'experiments a temperatura constant.
- Dur a terme una sèrie d'experiments al buit amb TG, per tal de veure si realment de descomposició del carbonat càlcic deixa d'ajustar-se a un model d'ordre  $n$  en aquestes condicions de treball.

Nom i cognoms:

D.N.I.:

Data:

Signatura:

## 7. Bibliografia

1. Brown ME, Dollimore D, Galwey AK. *Theory of solid state reaction kinetics*. In: Bamford CH, Tipper CFH, Editors, *Chemical Kinetics*, Vol. 22. Amsterdam: Elsevier, 1980:41-113.
2. J. Opfermann, *Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. I. Basic concepts*. *J. Therm. Anal. Cal.* 2000;60:641-658.
3. M.E. Brown et al, *Computational aspects of kinetic analysis*. Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results. *Thermochim. Acta.* 2000;355:125-143.
4. S. Vyazovkin, *Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: a view from a historical perspective*. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2000;19:45-60.
5. Kissinger HE. *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. *Anal. Chem.* 1957;29:1702-1706.
6. P. Budrugaec and E. Segal, *J. Therm. Anal. Cal.* 2007; 88, 703.
7. M.J. Starink, *Thermochim. Acta-* 2003; 404: 163-176.
8. H. Yinnon and D. R. Uhlmann, *J. Non-cryst. Solids*, 1983, 54, 253.
9. S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, *Macromolec.Rapid Comm.* 27 (2006) 1515.
10. J. W. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 143126.
11. E. Jona, P. Simon, K. Nemcekova, V. Pavlik, G. Rudinska and E. Rudinska, *J.Therm.Anal.Cal.*, 2006, 84, 673.
12. J. Farjas and P. Roura, *AICHE J.*, 2008, 54, 2145.
13. Šesták J, Berggren G. *Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures*. *Thermochim. Acta.* 1971;3:1-12.
14. Jacobs PWM, Tompkins FC. *Classification and Theory of Solid Reactions*. In: Garner WE, Editor, *Chemistry of the solid state*. London: Butterworths Scientific Publications, 1955:184-212.
15. Avrami M. *Kinetics of phase change I - General theory*. *J. Chem. Phys.* 1939;7:1103-1112.
16. Avrami M. *Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. *J. Chem. Phys.* 1940;8:212-224.
17. Avrami M. *Granulation, Phase Change, and Microstructure - Kinetics of Phase Change. III*. *J. Chem. Phys.* 1940;9:177-184.
18. Johnson WA, Mehl RF. *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*. *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.* 1939;135: 416-442.
19. Kolmogorov AN. *On the Statistical Theory of Metal Crystallisation*. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Fiz.* 1937;1:355-359.

20. Farjas J, Roura P. *Modification of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution. Acta. Mater.* 2006;54: 5573-5579.
21. Henderson DW. *Experimental-analysis of nonisothermal transformations involving nucleation and growth. J. Thermal Anal.* 1979;15:325-331.
22. Christian JW. *The theory of transformation in metals and alloys, part I (3rd edition).* Oxford: Elsevier, 2002.
23. Mampel KL. *Time-conversion formulae for heterogenous reactions in phase limits of solid bodies - 2 The time-conversion formulae for a powder from globular particles. Physik. Chem. A.* 1940;187: 235-249.
24. Prout EG, Tompkins FC. *The thermal decomposition of potassium permanganate. Trans. Faraday Soc.* 1944; 40:488-497.
25. Frank-Kamenetskii DA. *Diffusion and heat transfer in chemical kinetics.* New York: Plenum Press, 1969.
26. Valensi G. *Kinetics of oxidation of metallic wires. Compt. Rend.* 1935;201:602-604.
27. Jander W. *Reactions in solid states at room temperature I Announcement the rate of reaction in endothermic conversions. Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1927;163:1-30.
28. Ginstling AM, Brounshtein BI. *O diffuzionnoi kinetike reaksii v sfericheskikh chastitsakh. Zh. Prikl. Khim.* 1950;23: 1249-1259. (English translation p. 1327).
29. S. Vyazovkin. *Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy. J. Com. Chem.* volum 22 any 2001 pags. 178-183.
30. Coats AW, Redfern JP. *Kinetic parameters from thermogravimetric data. Nature.* 1964;201:68-69.
31. Šesták J. *Thermophysical properties of solids, their measurements and theoretical analysis.* Amsterdam: Elsevier 1984.
32. Caldwell KM, Gallagher PK, Johnson DW Jr. *Effect of thermal transport mechanisms on the thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub>. Thermochim. Acta.* 1977;18:15-19.
33. L'vov BV. *Mechanism of thermal decomposition of alkaline-earth carbonates. Thermochim. Acta.* 1997;303:161-170.
34. L'vov BV, Polzik LK, Ugolkov VL. *Descomposition kinetics of calcite: a new approach to th old problem. Thermochim. Acta.* 2002;390:5-19.
35. L'vov BV, Ugolkov VL. *Peculiarities of CaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> and BaCO<sub>3</sub> descomposition in CO<sub>2</sub> as a proof of their primary dissociative evaporation. Thermochim. Acta.* 2004;410:47-55.

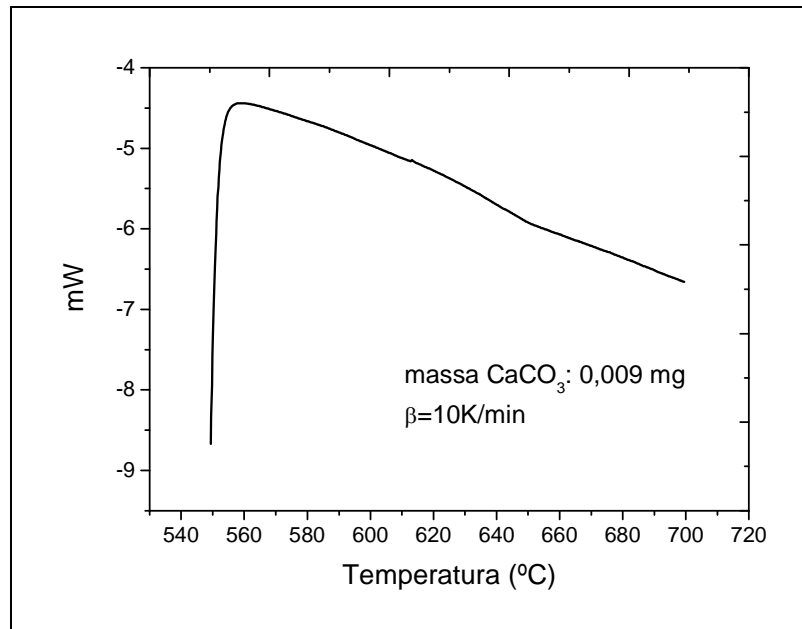
- 36.** Romero A, García E, Benitez C. *Effects of sample weight, particle size, purge gas and crystalline structure on the observed kinetic parameters of calcium carbonate decomposition.* Thermochim. Acta. 1989;143:339-345.
- 37.** Gallagher PK, Johnson DW Jr. *The effects of sample size and heating rate on the kinetics of the thermal decomposition of CaCO<sub>3</sub>.* Thermochim. Acta. 1973;6:67-83.

## ANNEX A: TERMOGRAMES

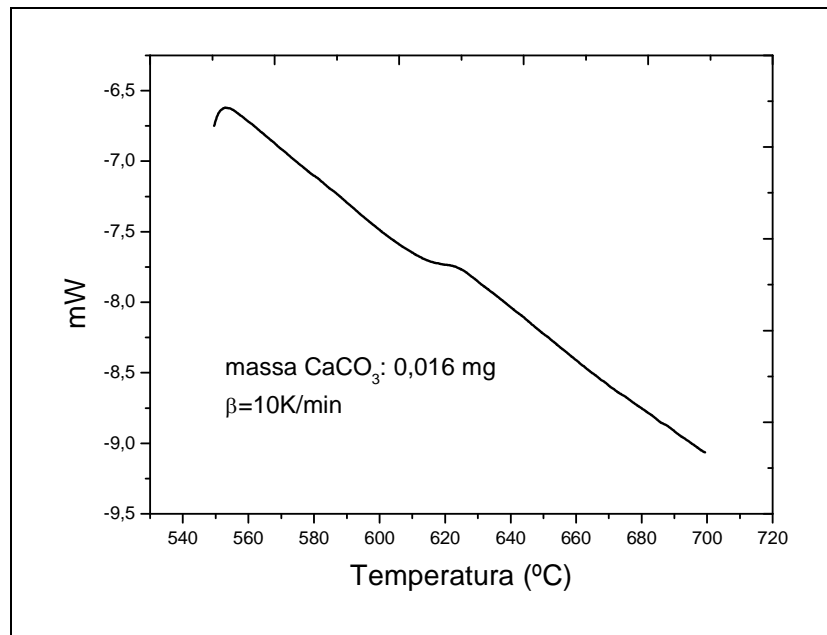
Aquest annex recull tots els termogrames dels experiments que s'han dut a terme durant la realització d'aquest projecte.

### A.1. Termogrames DSC

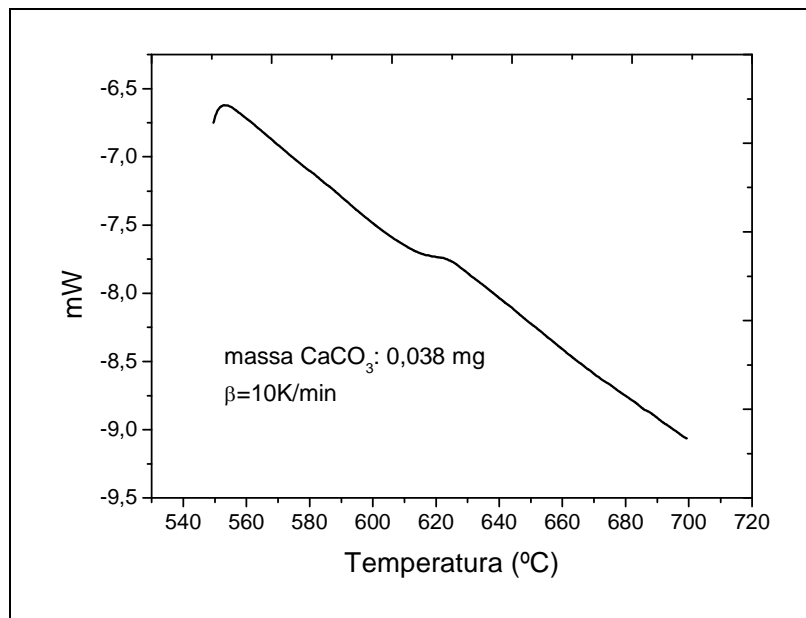
Els termogrames obtinguts amb DSC durant l'estudi de l'influència de la massa en la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  són els següents:



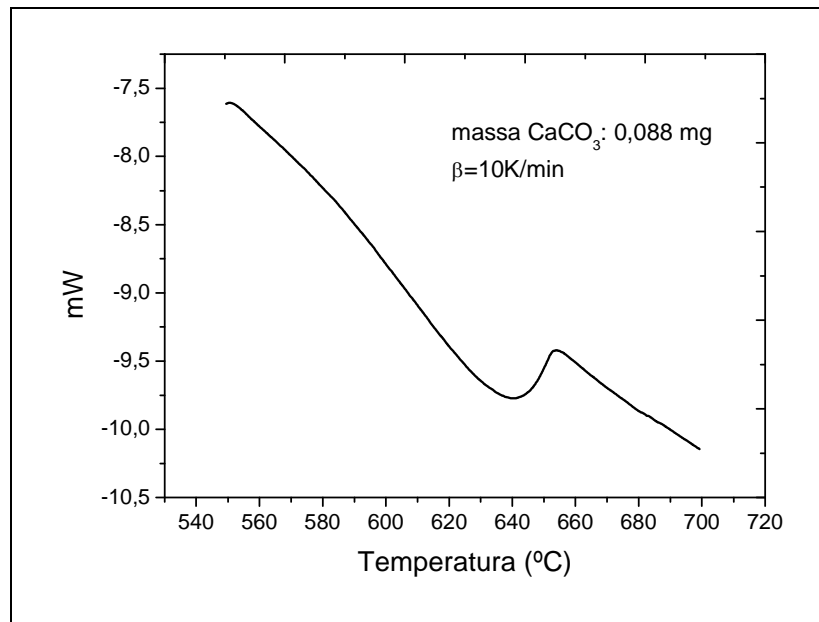
**Termograma 1.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per una massa de mostra de 0,009 mg i  $\beta=10\text{K/min}$  mitjançant DSC.



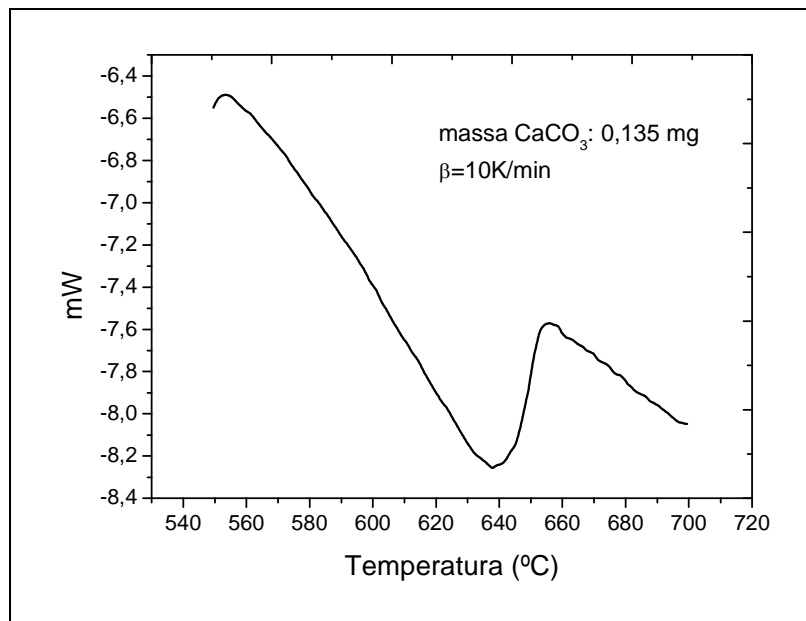
**Termograma 2.** Descomposició del CaCO<sub>3</sub> per una massa de mostra de 0,016 mg i  $\beta=10\text{K/min}$  mitjançant DSC.



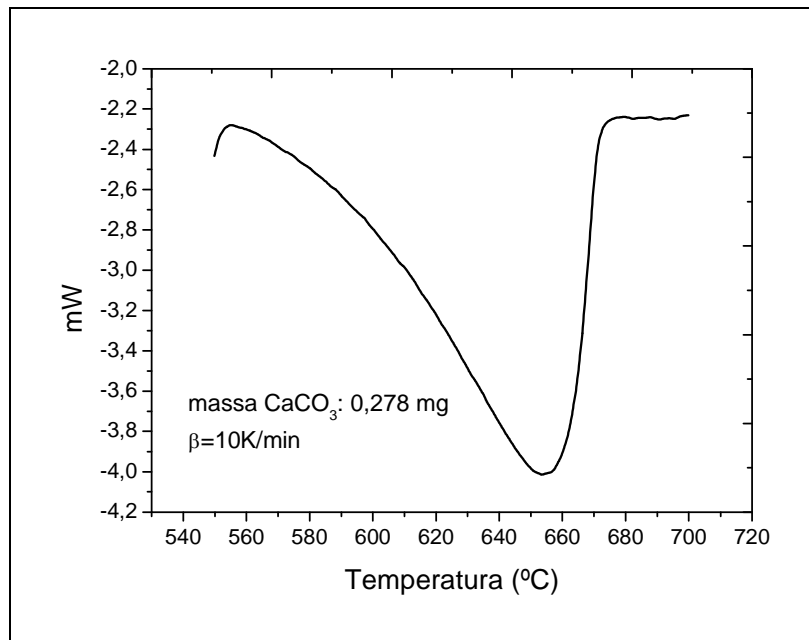
**Termograma 3.** Descomposició del CaCO<sub>3</sub> per una massa de mostra de 0,038 mg i  $\beta=10\text{K/min}$  mitjançant DSC.



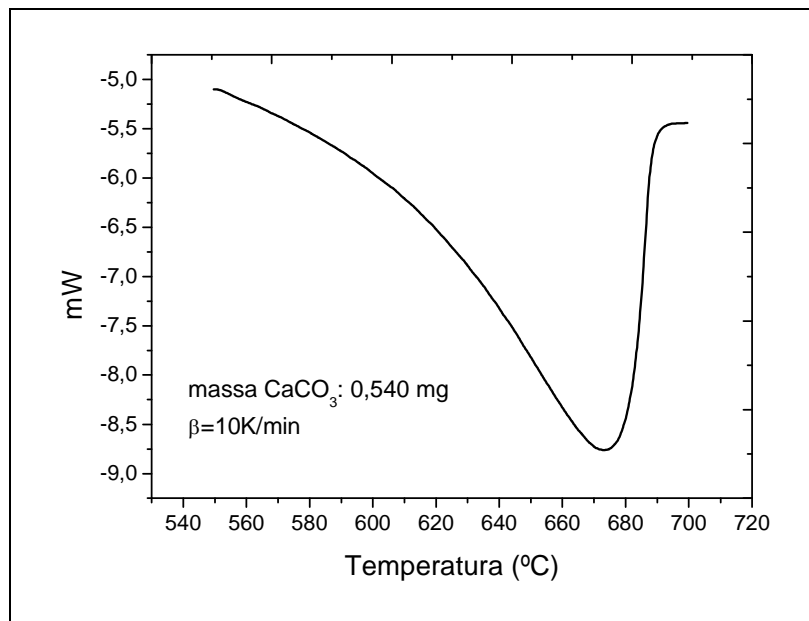
**Termograma 4.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per una massa de mostra de 0,088 mg i  $\beta=10\text{K/min}$  mitjançant DSC.



**Termograma 5.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per una massa de mostra de 0,135 mg i  $\beta=10\text{K/min}$  mitjançant DSC.

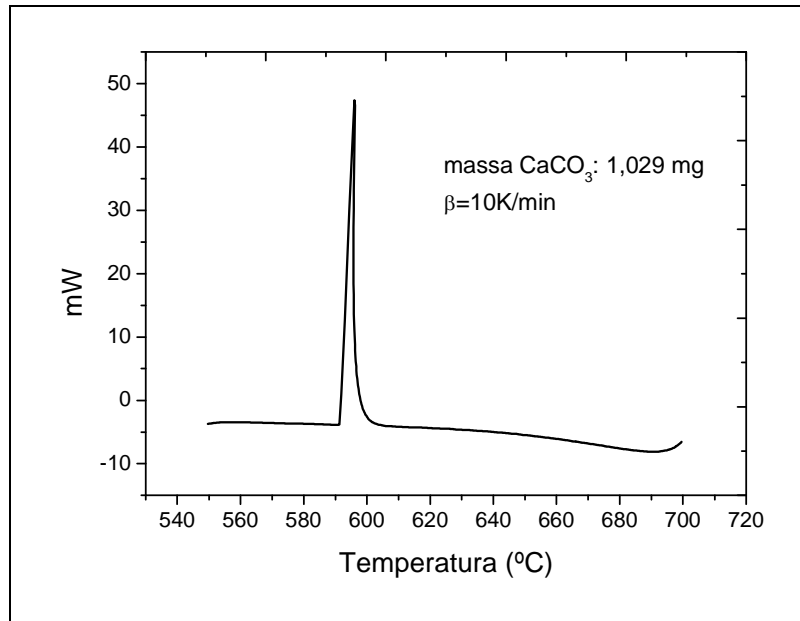


**Termograma 6.** Descomposició del CaCO<sub>3</sub> per una massa de mostra de 0,278 mg i  $\beta=10\text{K/min}$  mitjançant DSC.



**Termograma 7.** Descomposició del CaCO<sub>3</sub> per una massa de mostra de 0,540 mg i  $\beta=10\text{K/min}$  mitjançant DSC.



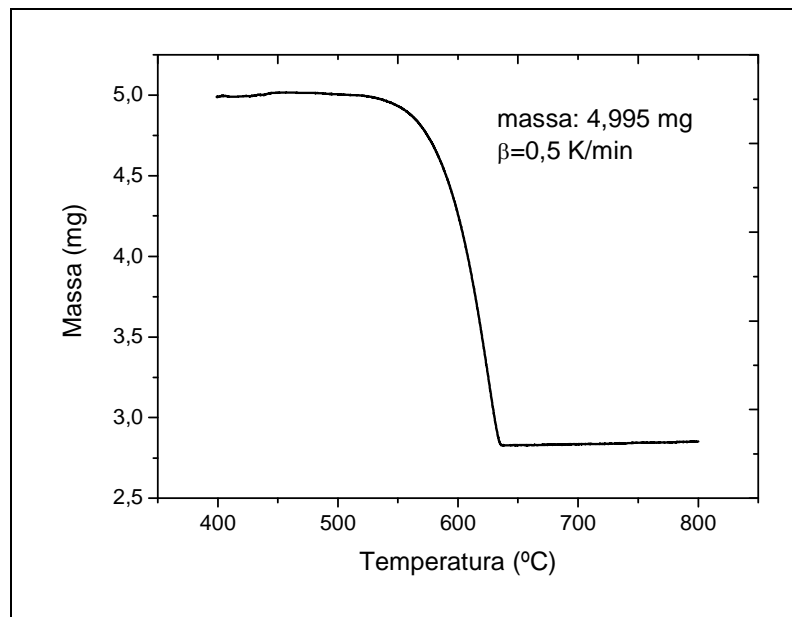


**Termograma 8.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per una massa de mostra de 1,029 mg i  $\beta=10\text{K/min}$  mitjançant DSC.

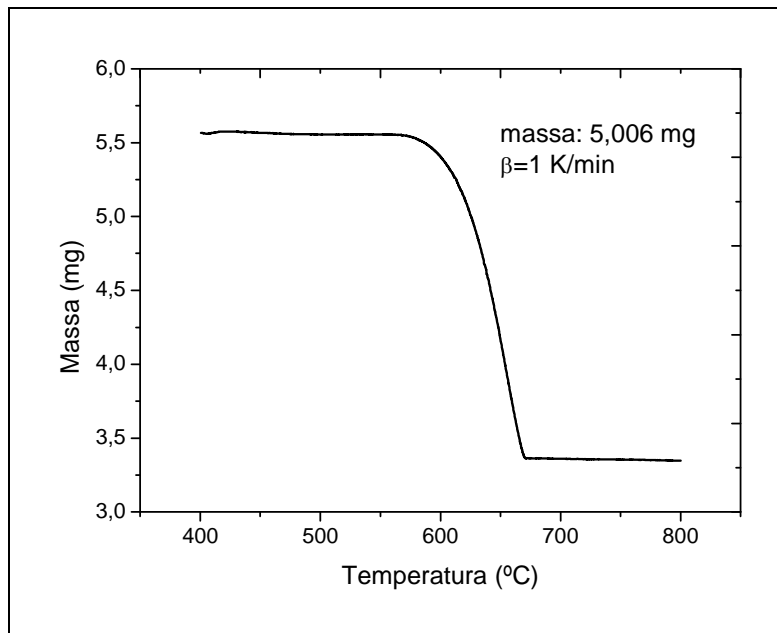
## A.2. Termogrames TG

### A.2.1. Termogrames 5 mg mostra i 40 ml/min d' $\text{N}_2$

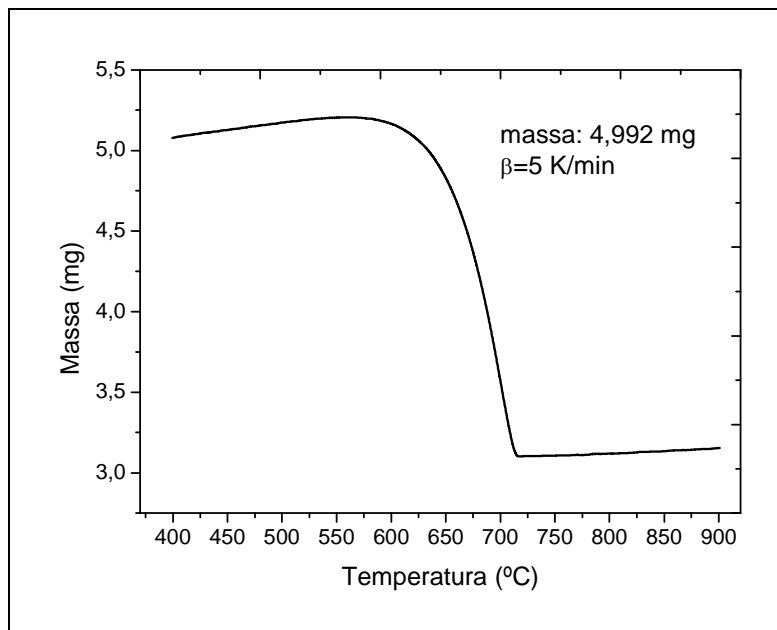
Els termogrames obtinguts per aquesta sèrie d'experiments són els següents:



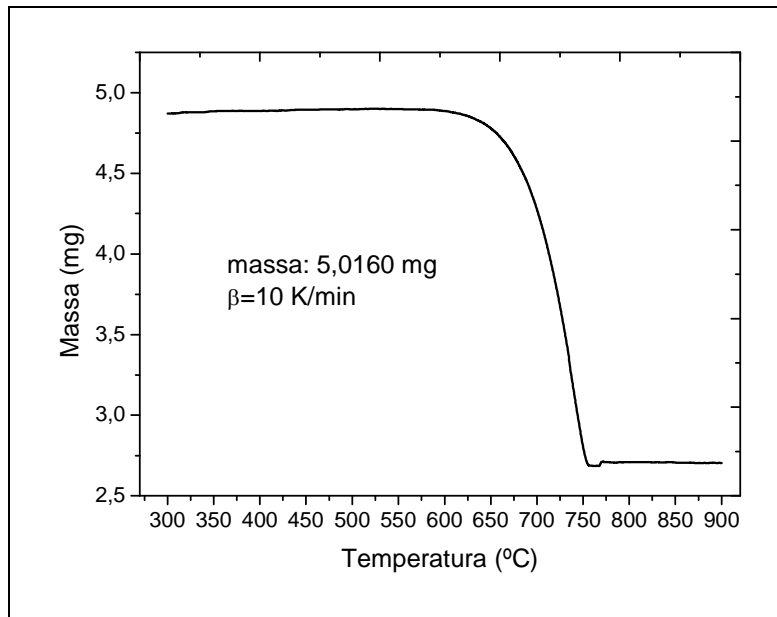
**Termograma 9.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 5 mg de mostra i  $\beta=0,5\text{ K/min}$  mitjançant TG.



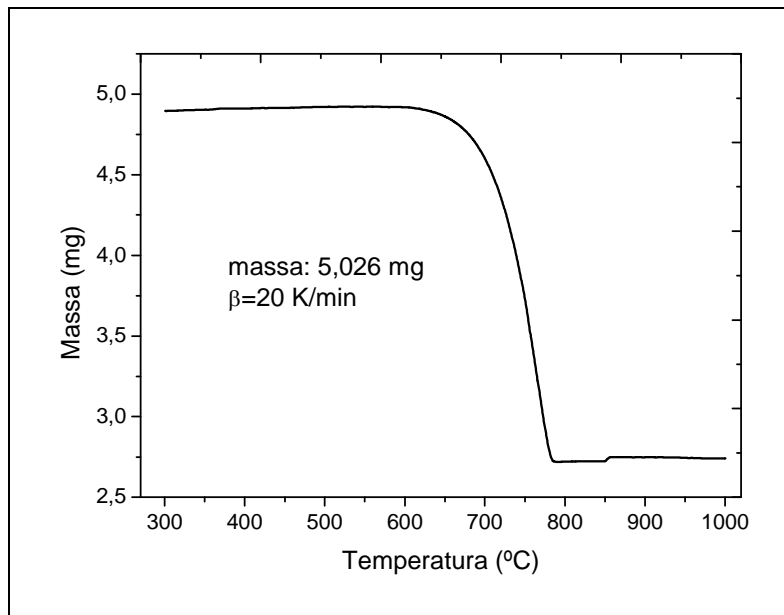
**Termograma 10.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 5 mg de mostra i  $\beta=1$  K/min mitjançant TG.



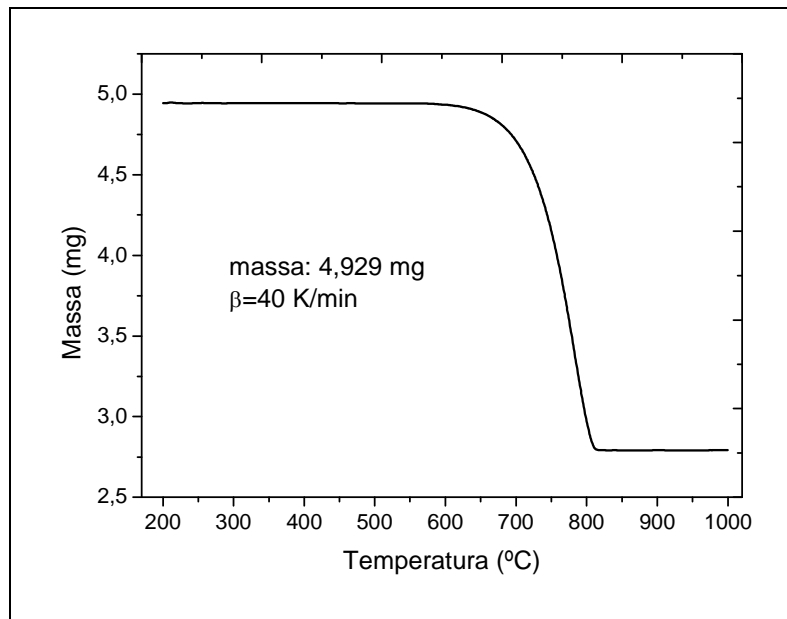
**Termograma 11.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 5 mg de mostra i  $\beta=5$  K/min mitjançant TG.



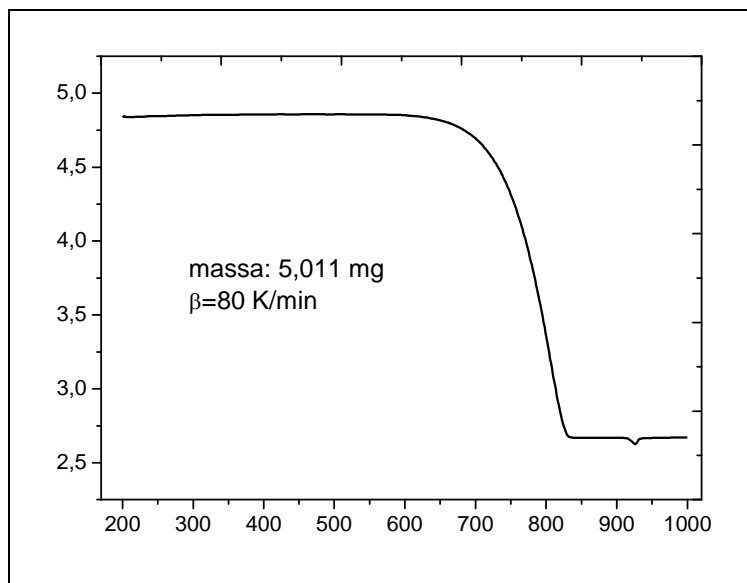
**Termograma 12.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 5 mg de mostra i  $\beta=10$  K/min mitjançant TG.



**Termograma 13.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 5 mg de mostra i  $\beta=20$  K/min mitjançant TG.



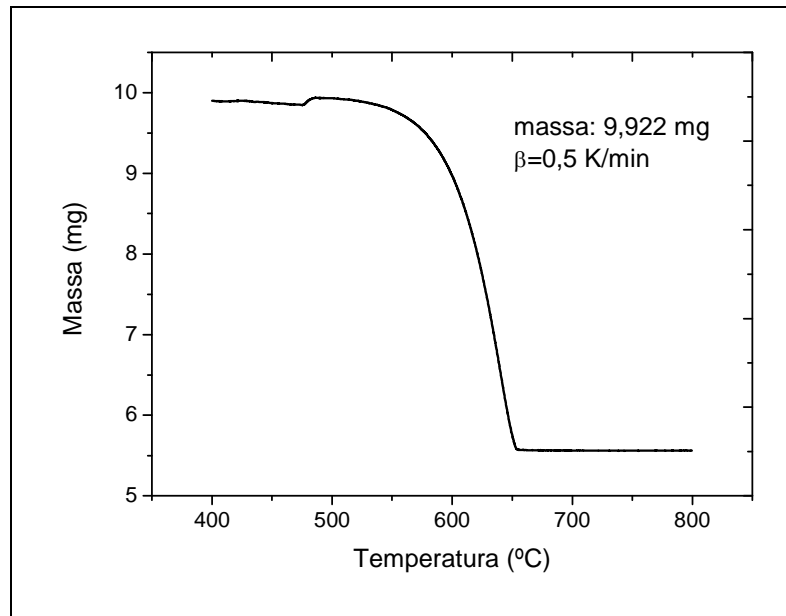
**Termograma 14.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 5 mg de mostra i  $\beta=40$  K/min mitjançant TG.



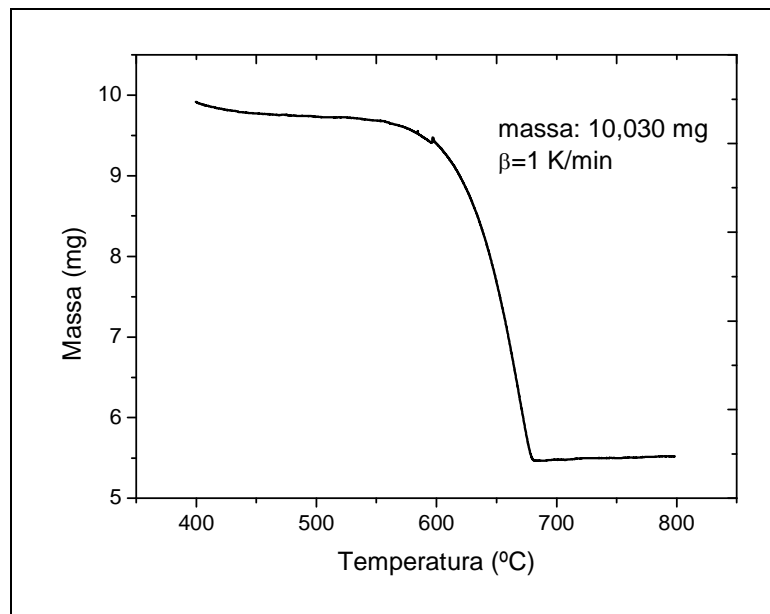
**Termograma 15.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 5 mg de mostra i  $\beta=80$  K/min mitjançant TG.

### A.2.2. Termogrames 10 mg mostra i 40 ml/min d' $N_2$

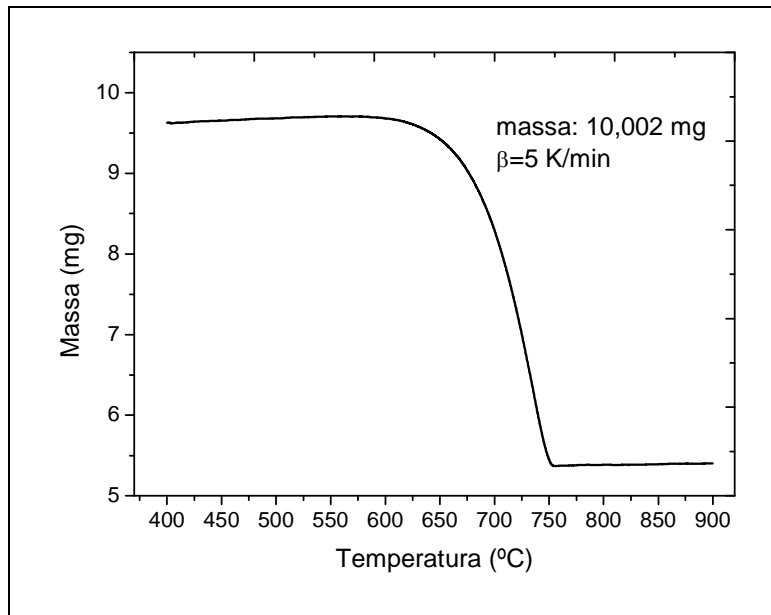
Els termogrames obtinguts per aquesta sèrie d'experiments són els següents:



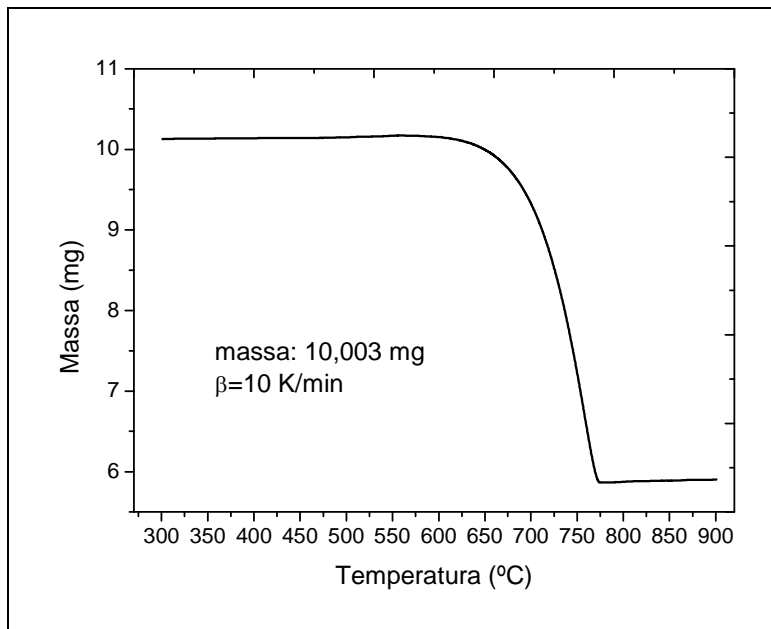
**Termograma 16.** Descomposició del  $CaCO_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=0,5$  K/min mitjançant TG.



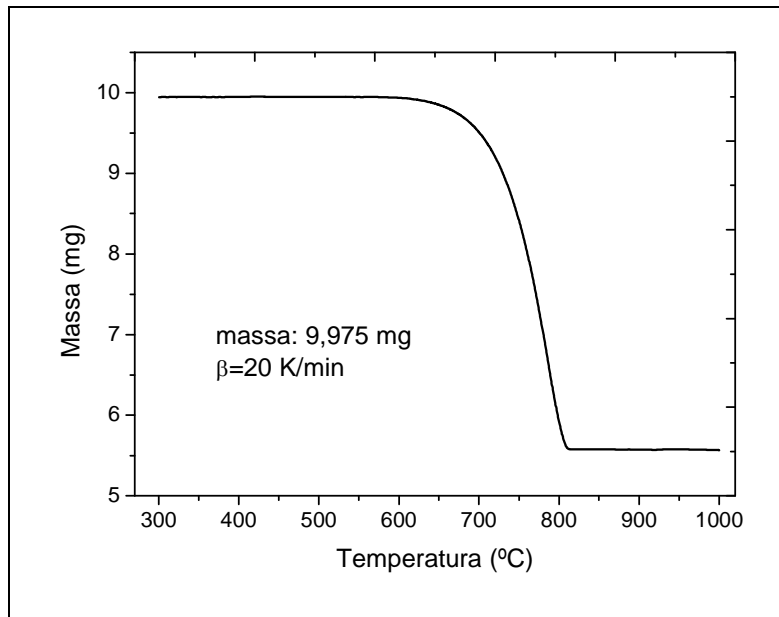
**Termograma 17.** Descomposició del  $CaCO_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=1$  K/min mitjançant TG.



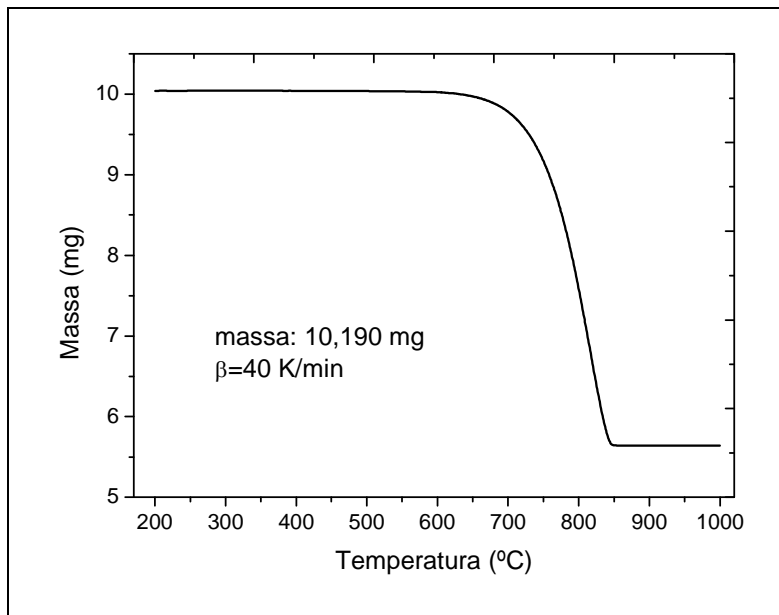
**Termograma 18.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta = 5 \text{ K/min}$  mitjançant TG.



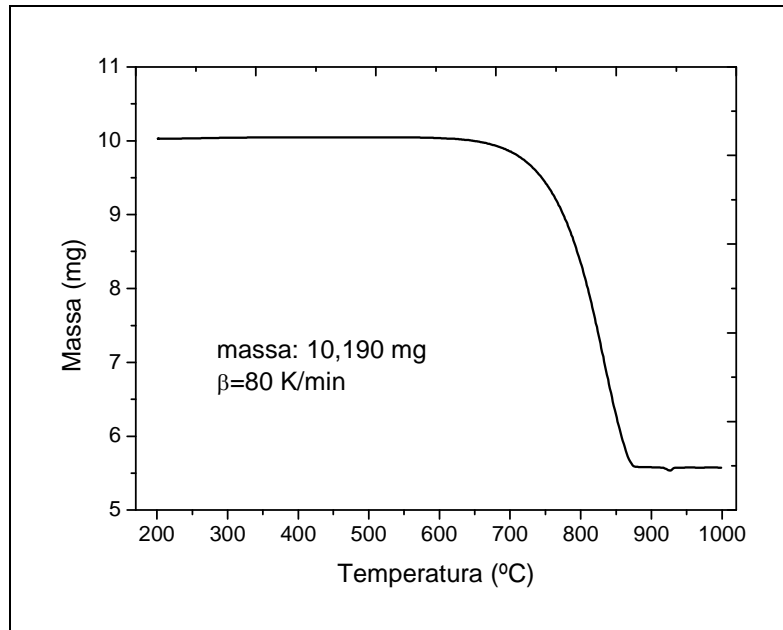
**Termograma 19.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta = 10 \text{ K/min}$  mitjançant TG.



**Termograma 20.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=20$  K/min mitjançant TG.



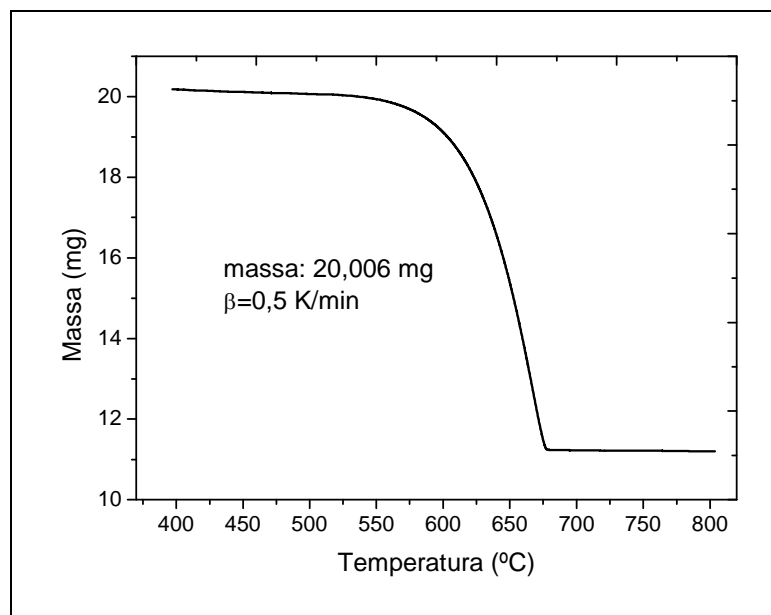
**Termograma 21.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=40$  K/min mitjançant TG.



**Termograma 22.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=80$  K/min mitjançant TG.

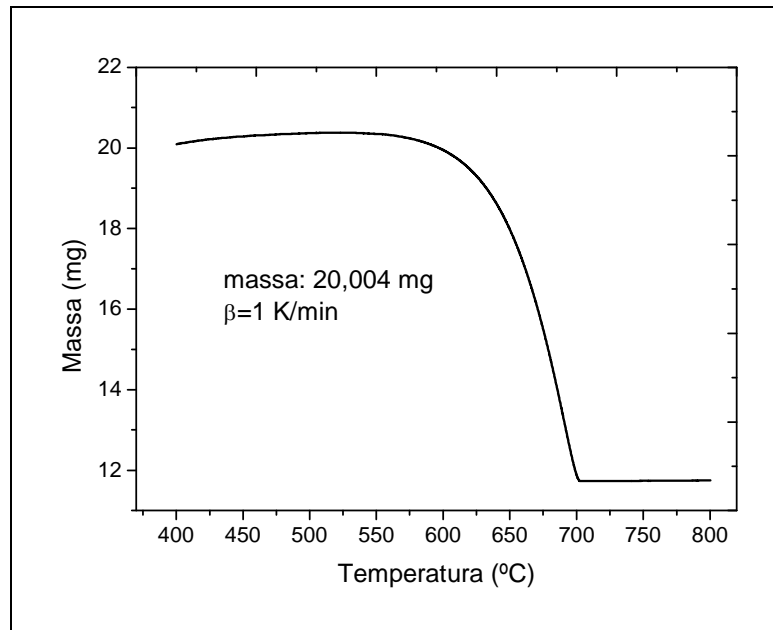
### A.2.3. Termogrames 20 mg mostra i 40 ml/min d' $\text{N}_2$

Els termogrames obtinguts per aquesta sèrie d'experiments són els següents:

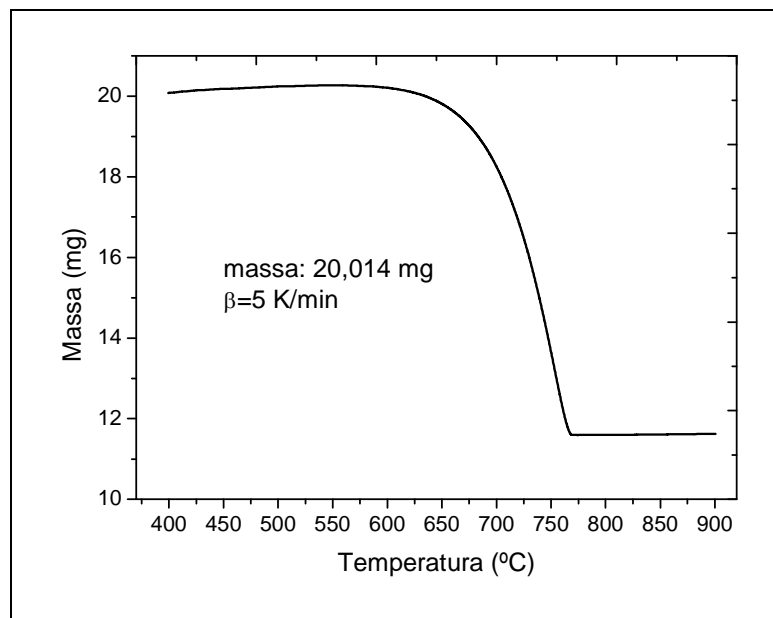


**Termograma 23.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 20 mg de mostra i  $\beta=0,5$  K/min mitjançant TG.

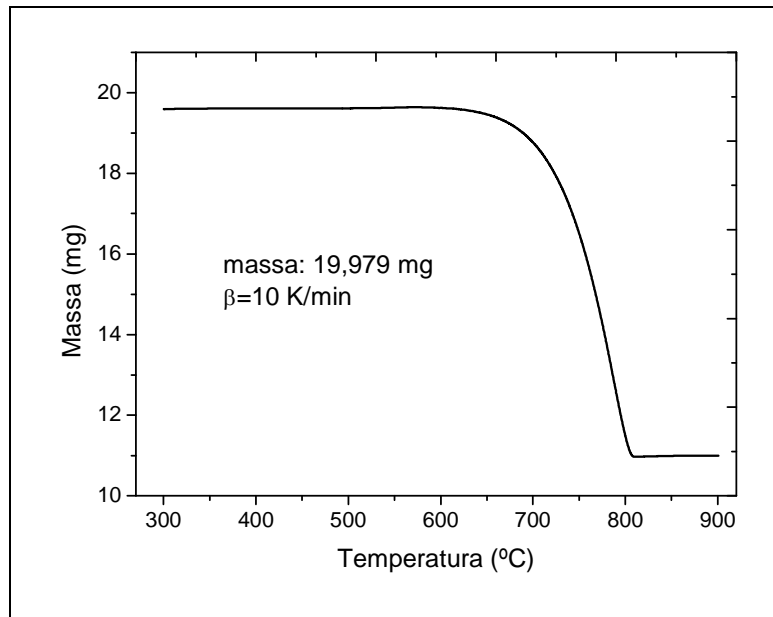




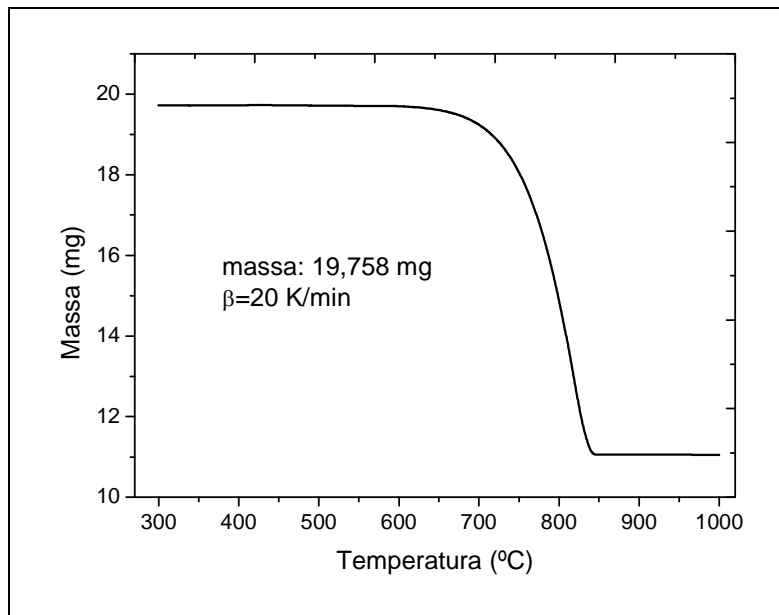
**Termograma 24.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 20 mg de mostra i  $\beta=1$  K/min mitjançant TG.



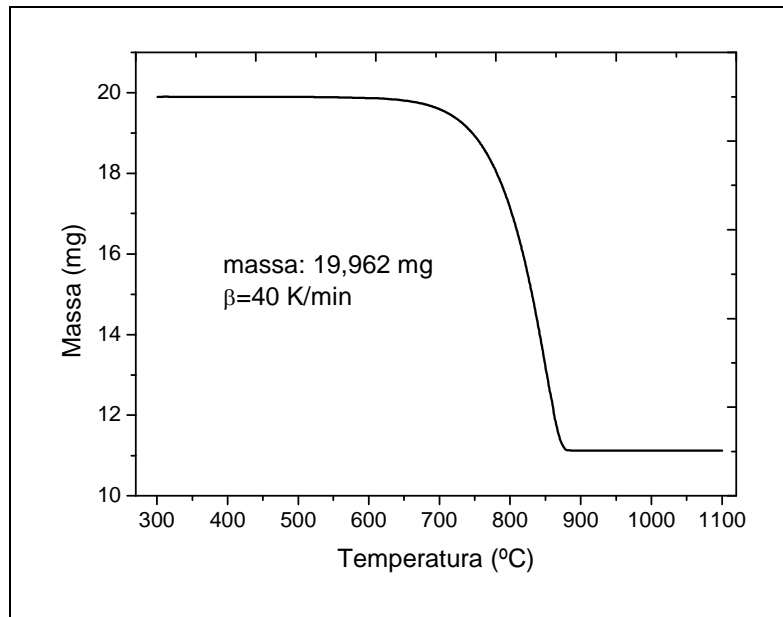
**Termograma 25.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 20 mg de mostra i  $\beta=5$  K/min mitjançant TG.



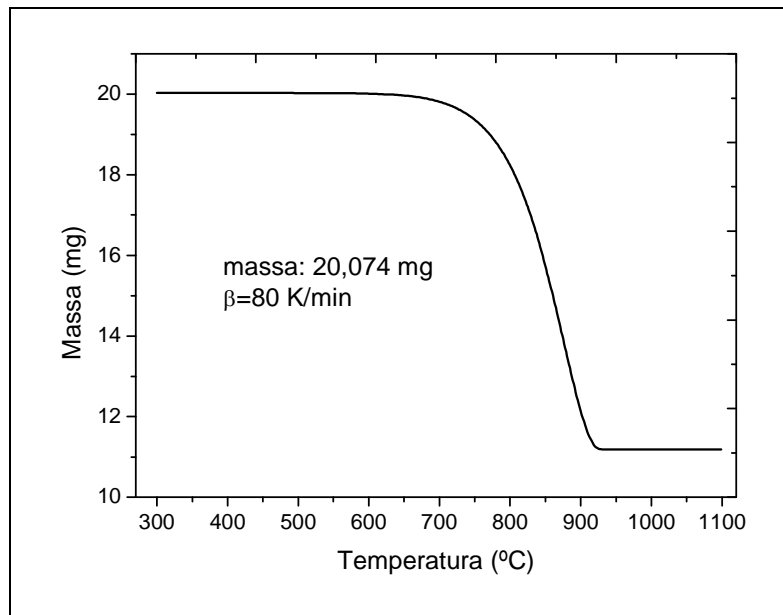
**Termograma 26.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 20 mg de mostra i  $\beta=10$  K/min mitjançant TG.



**Termograma 27.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 20 mg de mostra i  $\beta=20$  K/min mitjançant TG.



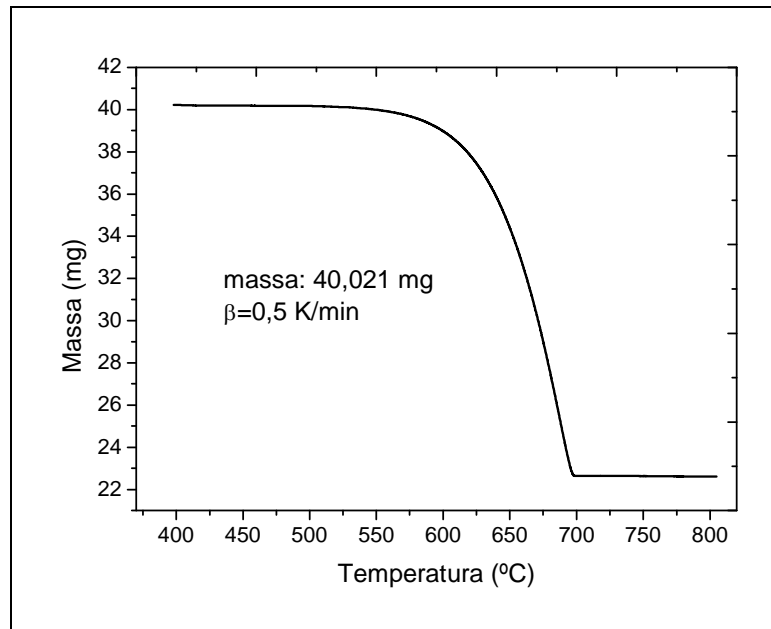
**Termograma 28.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 20 mg de mostra i  $\beta=40$  K/min mitjançant TG.



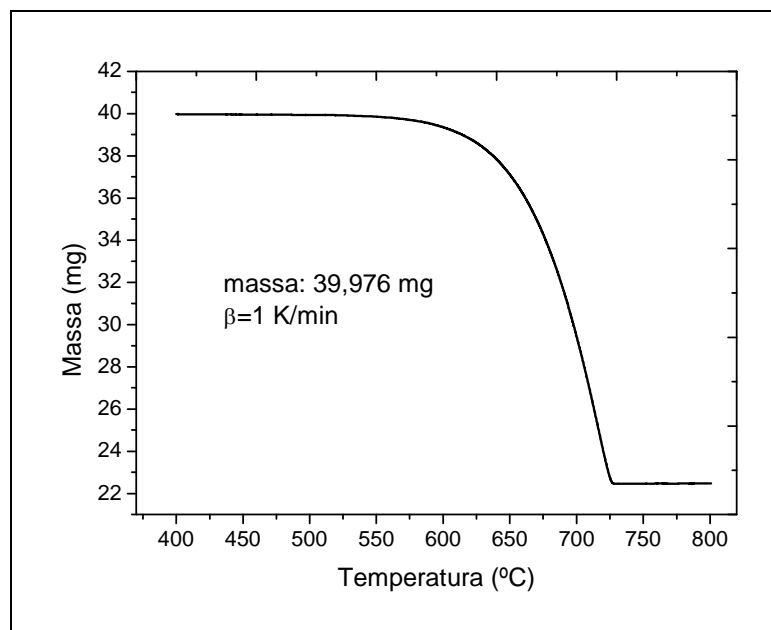
**Termograma 29.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 20 mg de mostra i  $\beta=80$  K/min mitjançant TG.

#### A.2.4. Termogrames 40 mg mostra i 40 ml/min d' $N_2$

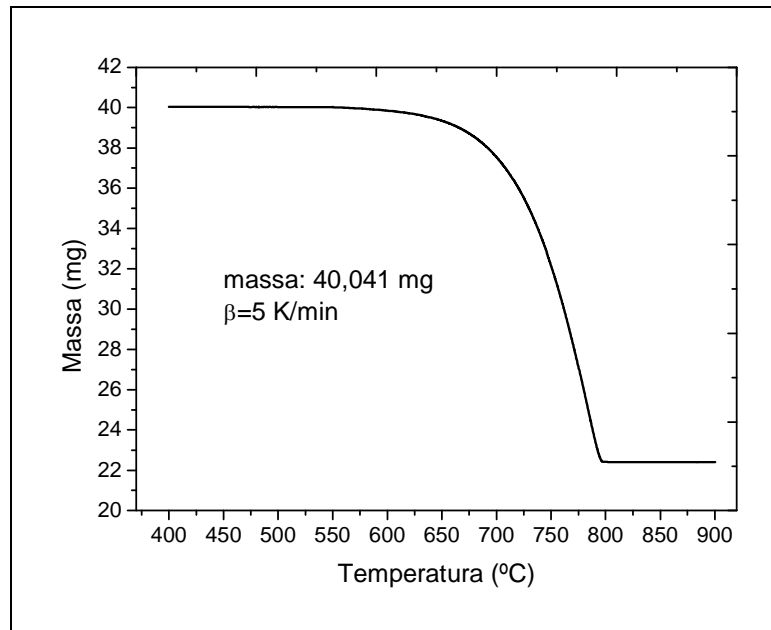
Els termogrames obtinguts per aquesta sèrie d'experiments són els següents:



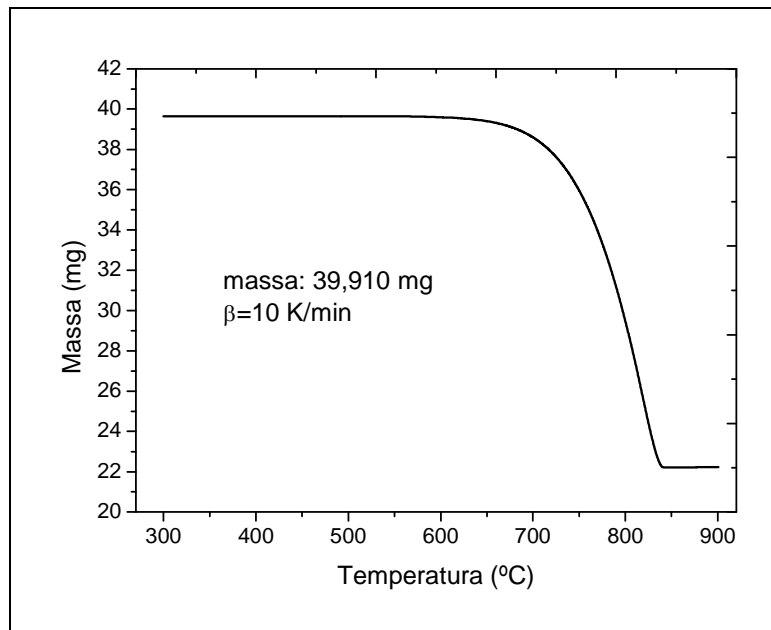
**Termograma 30.** Descomposició del  $CaCO_3$  per 40 mg de mostra i  $\beta=0,5$  K/min mitjançant TG.



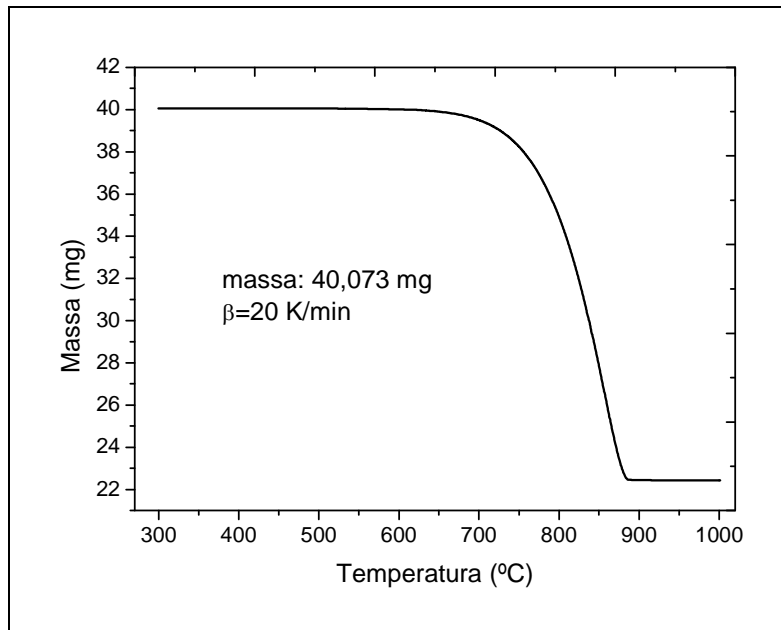
**Termograma 31.** Descomposició del  $CaCO_3$  per 40 mg de mostra i  $\beta=1$  K/min mitjançant TG.



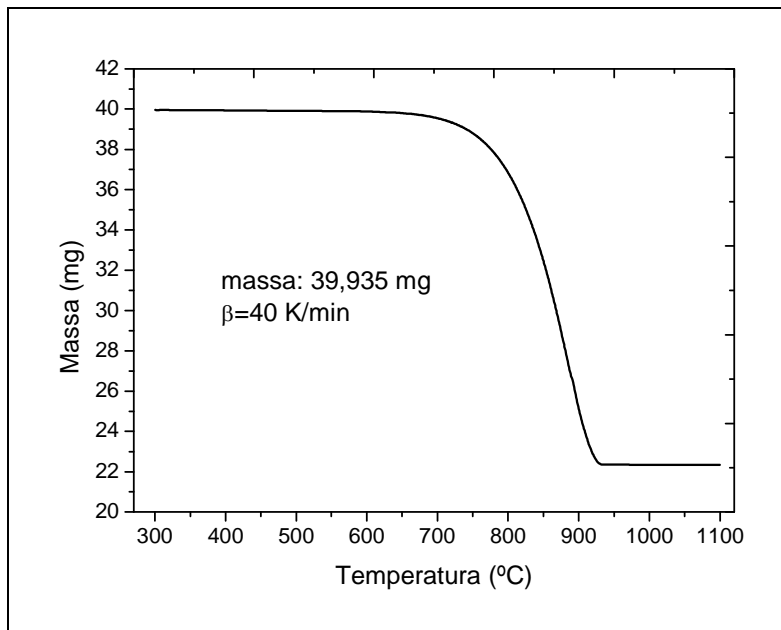
**Termograma 32.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 40 mg de mostra i  $\beta=5$  K/min mitjançant TG.



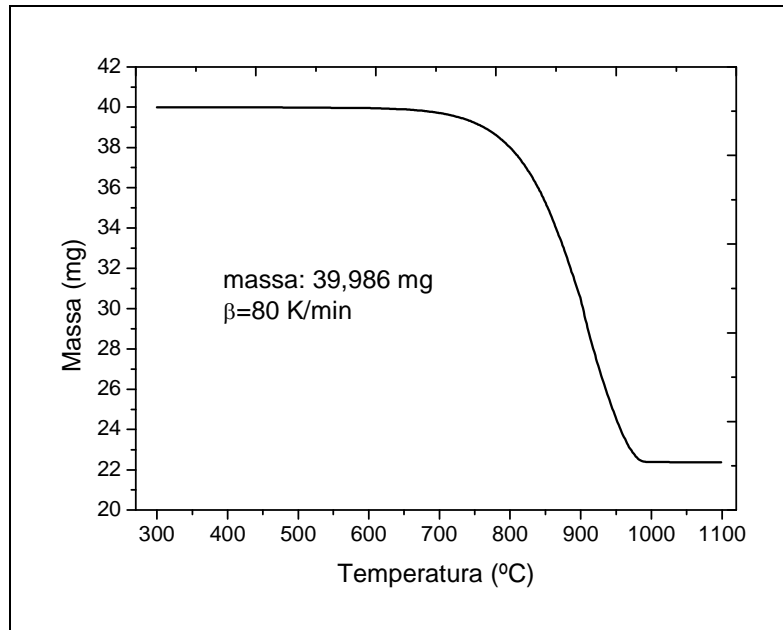
**Termograma 33.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 40 mg de mostra i  $\beta=10$  K/min mitjançant TG.



**Termograma 34.** Descomposició del CaCO<sub>3</sub> per 40 mg de mostra i  $\beta=20$  K/min mitjançant TG.



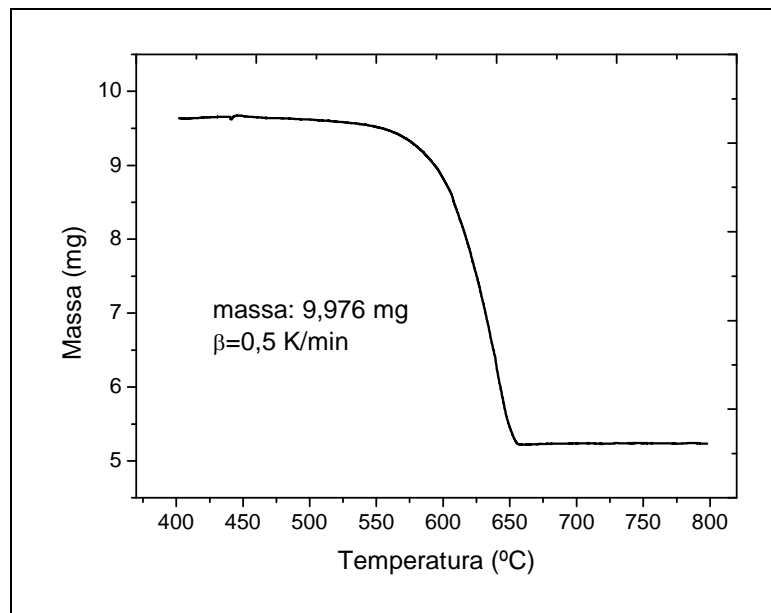
**Termograma 35.** Descomposició del CaCO<sub>3</sub> per 40 mg de mostra i  $\beta=40$  K/min mitjançant TG.



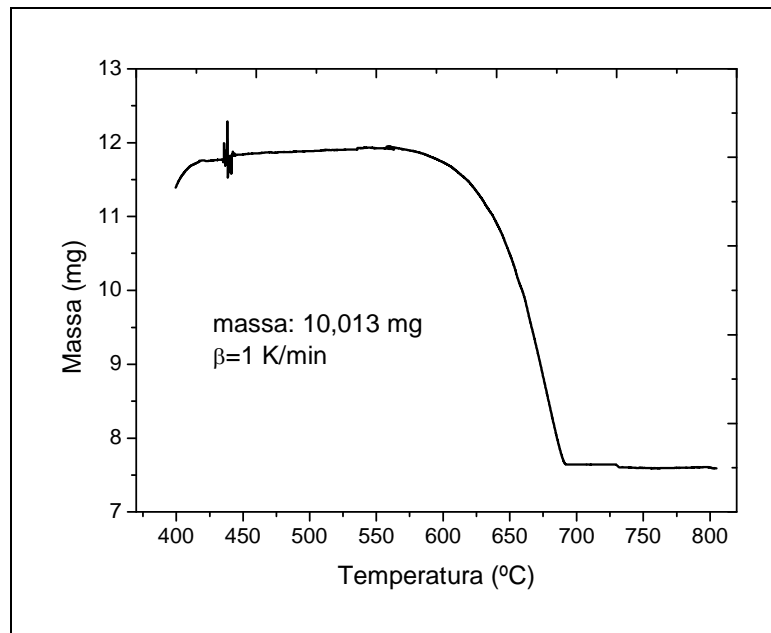
**Termograma 36.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 40 mg de mostra i  $\beta=80$  K/min mitjançant TG.

#### A.2.4. Termogrames 10 mg mostra i 300 ml/min d' $\text{N}_2$

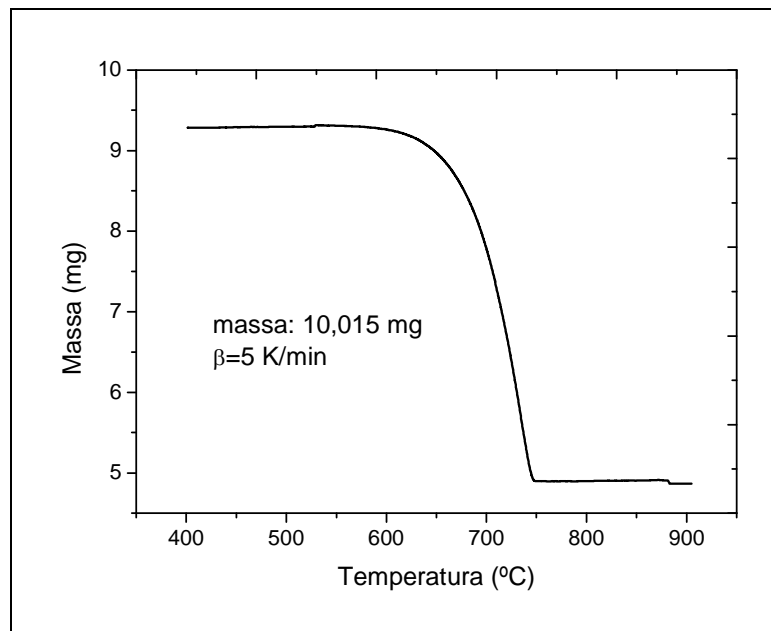
Els termogrames obtinguts per aquesta sèrie d'experiments són els següents:



**Termograma 37.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=0,5$  K/min mitjançant TG amb un cabal de 300 ml/min d' $\text{N}_2$ .

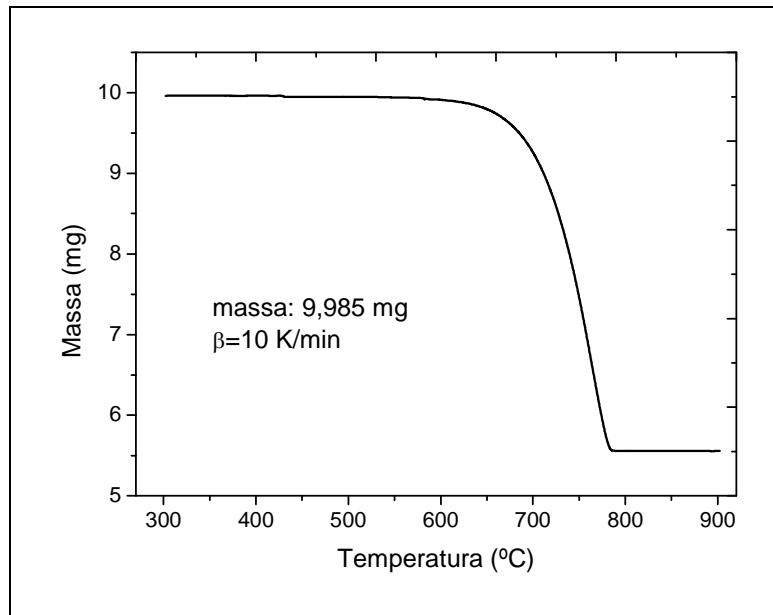


**Termograma 38.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=1$  K/min mitjançant TG amb un cabal de 300 ml/min d' $\text{N}_2$ .

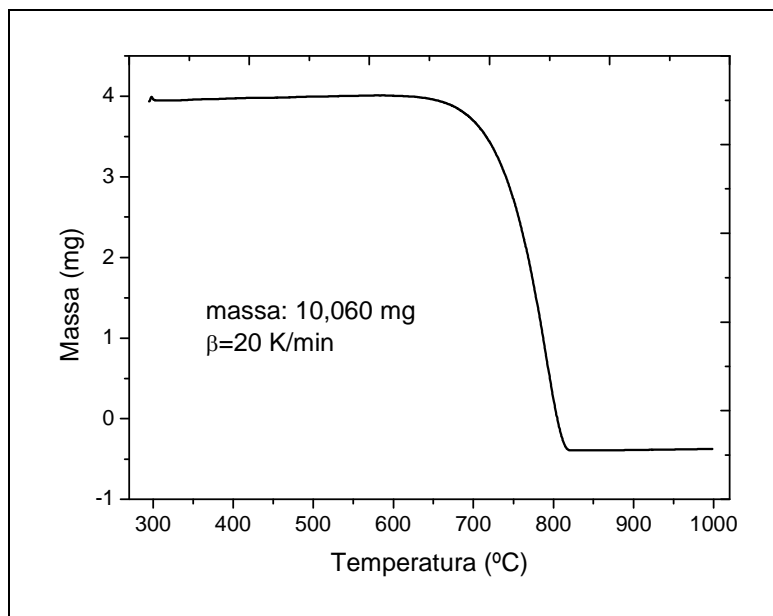


**Termograma 39.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=5$  K/min mitjançant TG amb un cabal de 300 ml/min d' $\text{N}_2$ .

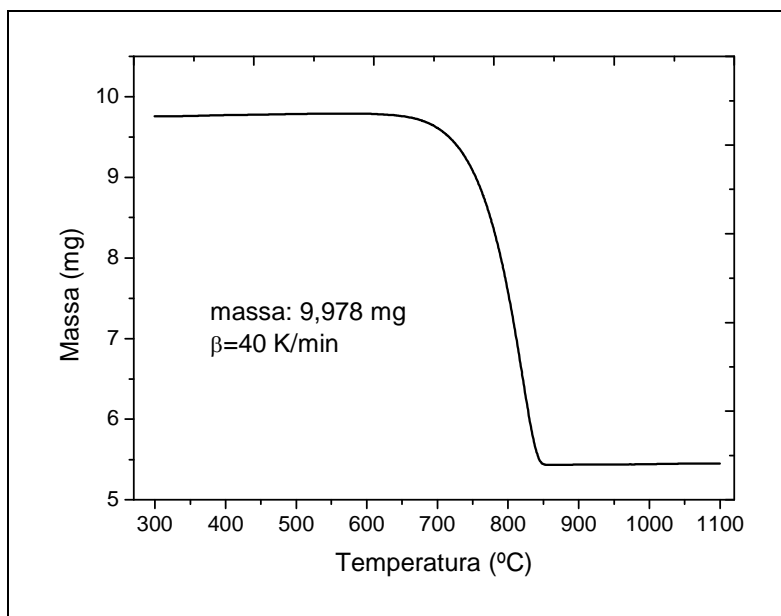




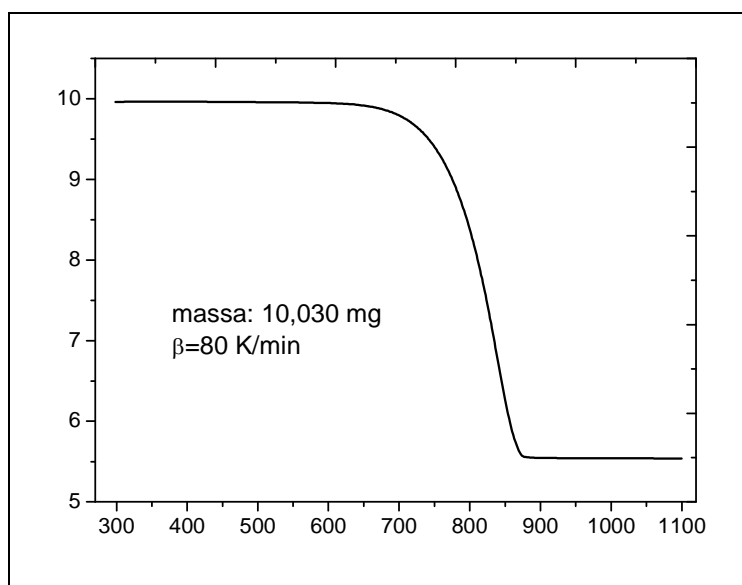
**Termograma 40.** Descomposició del CaCO<sub>3</sub> per 10 mg de mostra i  $\beta=10$  K/min mitjançant TG amb un cabal de 300 ml/min d'N<sub>2</sub>.



**Termograma 41.** Descomposició del CaCO<sub>3</sub> per 10 mg de mostra i  $\beta=20$  K/min mitjançant TG amb un cabal de 300 ml/min d'N<sub>2</sub>.



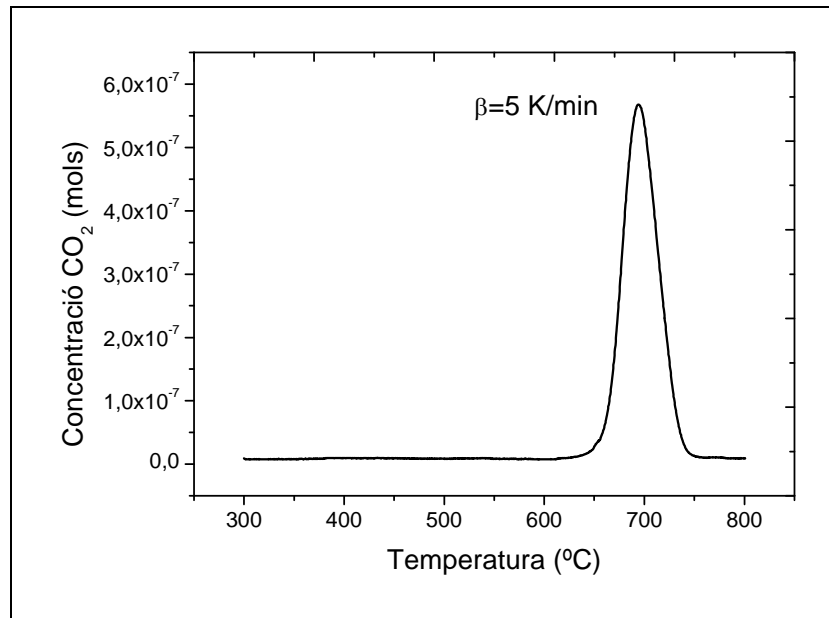
**Termograma 42.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=40$  K/min mitjançant TG amb un cabal de 300 ml/min d' $\text{N}_2$ .



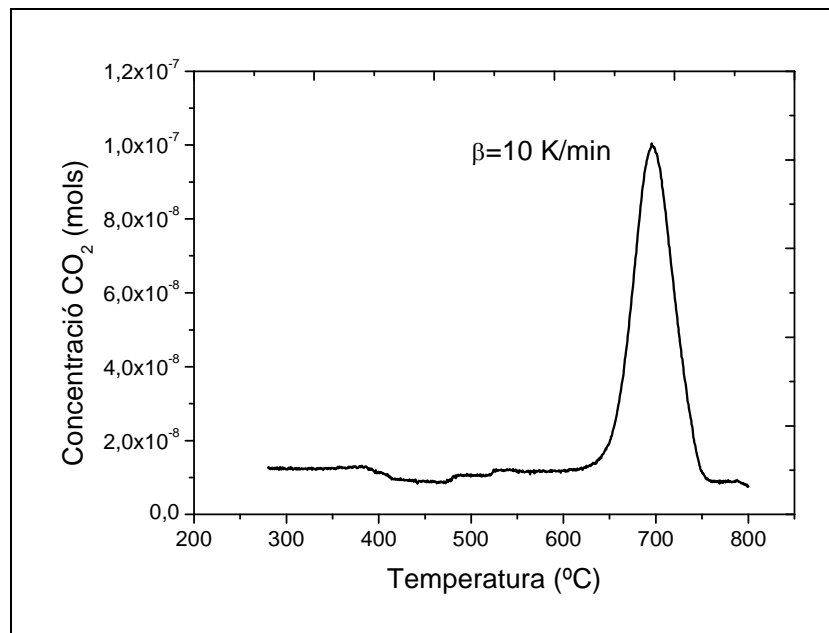
**Termograma 43.** Descomposició del  $\text{CaCO}_3$  per 10 mg de mostra i  $\beta=80$  K/min mitjançant TG amb un cabal de 300 ml/min d' $\text{N}_2$ .

### A.3. Termogrames obtinguts per espectroscòpia de masses

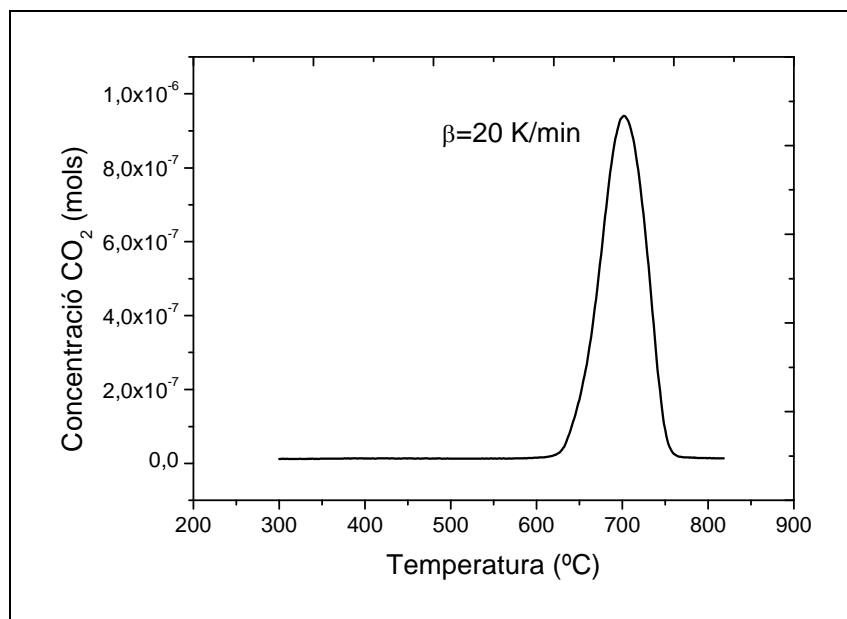
Els termogrames que s'han obtingut durant la realització dels experiments amb espectroscòpia de masses són els següents:



**Termograma 44.** Termograma de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  obtingut per espectroscòpia de masses quan  $\beta=5 \text{ K/min}$ .



**Termograma 45.** Termograma de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  obtingut per espectroscòpia de masses quan  $\beta=10 \text{ K/min}$ .



**Termograma 46.** Termograma de la descomposició del  $\text{CaCO}_3$  obtingut per espectroscòpia de masses quan  $\beta=20 \text{ K/min}$ .

## ANNEX B: PRESSUPOST

Els costos de realització d'aquest projecte es poden veure en aquest annex.

### B.1 Quadre de costos unitaris

Els costos unitaris dels aparells, materials i mà d'obra emprats estan detallats a la taula següent:

**Taula 44.** Costos unitaris d'equips, materials i mà d'obra emprats.

Concepte	Cost unitari (€)
Hora d'ús TG	70,00
Hora d'ús DSC	70,00
Hora d'ús espectròmetre de masses	70,00
Hora d'ús TEM	59,93
Bombona de Nitrogen (10m <sup>3</sup> )	95,35
CaCO <sub>3</sub> (250g)	33,90
Hora d'aprenentatge	0,00
Hora de tractament de dades i redacció	40,00

### B.2 Càlcul dels diferents costos

#### B.2.1 Cost d'ús del TG

El cost d'utilització del TG per totes les sèries d'experiments realitzades és el següent:

**Taula 45.** Cost d'ús del TG.

Hores d'ús TG	Cost unitari TG (€)	Cost total d'ús TG (€)
112,50	70,00	7875,00

### B.2.2 Cost d'ús del DSC

El cost d'utilització del DSC per totes els experiments realitzats és el que es pot veure a la taula 3:

**Taula 46.** Cost d'ús del DSC.

Hores d'ús DSC	Preu hora DSC (€)	Cost total d'ús DSC (€)
8	70,00	560,00

### B.2.3 Cost d'ús de l'espectròmetre de masses

El cost d'utilització de l'espectròmetre de masses per totes els experiments realitzats es pot veure a la taula 4:

**Taula 47.** Cost d'ús de l'espectròmetre de masses.

Hores d'ús espectròmetre de masses	Cost unitari espectròmetre de masses (€)	Cost total d'ús espectròmetre de masses (€)
7	70,00	490,00

### B.2.4 Cost d'ús TEM

El cost d'utilització del TEM es pot veure a la taula següent:

**Taula 48.** Cost d'ús del TEM.

Hores d'ús TEM (h)	Preu hora de la microscòpia òptica (€/h)	Cost total d'ús de la microscòpia òptica (€)
1,5	59,93	89,90

### B.2.5. Cost d'ús de CaCO<sub>3</sub>.

El cost del CaCO<sub>3</sub> consumit en la realització d'aquest projecte es pot veure a la taula següent:

**Taula 49.** Cost del CaCO<sub>3</sub> consumit.

Consum total de CaCO <sub>3</sub> (g)	Cost per g de CaCO <sub>3</sub> (€)	Cost del CaCO <sub>3</sub> utilitzat (€)
1	0,1356	0,14

### B.2.6 Cost d'ús d'N<sub>2</sub>

El cost de l'N<sub>2</sub> consumit durant els experiments es pot veure a la taula 7.

**Taula 50.** Cost de l'N<sub>2</sub> consumit.

Consum total d'N <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> )	Cost per m <sup>3</sup> d'N <sub>2</sub> (€)	Cost d'N <sub>2</sub> utilitzat (€)
0,64	9,535	6,10

### B.2.7. Cost de l'aprenentatge

El cost del l'aprenentatge del funcionament dels aparells emprats en la realització d'aquest projecte, així com de la base teòrica i els conceptes previs necessaris per dur-lo a terme, es pot veure a la taula 8:

**Taula 51.** Cost de l'aprenentatge.

Hores aprenentatge (h)	Cost unitari de l'aprenentatge (€/h)	Cost total aprenentatge (€)
40	0,00	0,00

### B.2.8. Cost del tractament de dades i redacció

El cost del tractament i anàlisi de les dades experimentals, així com de la redacció d'aquest projecte es pot veure a la taula següent:

**Taula 52.** Cost del tractament de dades i redacció.

Hores tractament de dades i redacció (h)	Cost unitari del tractament de dades i redacció (h)	Cost total del tractament de dades i redacció (€)
90	40,00	3600,00

### B.3 Cost Total

Tots els costos d'aquest projecte es poden veure resumits a la taula següent:

**Taula 53.** Resum de tots els costos del projecte.

Concepte	Preu (€)
Cost total d'ús del TG	7875,00
Cost total d'ús del DSC	560,00
Cost total d'ús de l'espectròmetre de masses	490,00
Cost total d'ús del TEM	89,90
Cost total de CaCO <sub>3</sub>	0,14
Cost total d'ús d'N <sub>2</sub>	6,10
Cost total aprenentatge	0,00
Cost total tractament de dades i redacció	3600,00
COST TOTAL BRUT	12621,14
<b>COST TOTAL DEL PROJECTE (16% IVA)</b>	<b>14640,52</b>

El cost total d'aquest projecte tenint en compte les taxes aplicables és de catorze mil sis-cents quaranta euros amb cinquanta-dos cèntims.

Nom i cognoms:

D.N.I.:

Data:

Signatura: