

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (TG)

Ομάδα Α10:

Ημερομηνία διεξαγωγής: Τρίτη 1 Οκτωβρίου 2019

Ημερομηνία παράδοσης: Τρίτη 15 Οκτωβρίου 2019



Εικόνα 1. Διάταξη συστήματος θερμοζυγού ^[13]

Σκοπός

Σκοπός της εργαστηριακής άσκησης αποτελεί η γνωριμία με το θερμοζυγό, καθώς επίσης και η χρησιμοποίησή του για τον υπολογισμό, μέσω θερμικής ανάλυσης, της περιεκτικότητας σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) μιας πλαστικής σακούλας.

Θεωρητικό μέρος

■ Θερμικές μέθοδοι ανάλυσης ^{[1][2]}

Οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης, μπορούν να οριστούν ευρέως ως αναλυτικές μέθοδοι, στις οποίες μελετάται η επίδραση της θερμότητας σε ένα δείγμα, προκειμένου να παρασχεθούν ποιοτικές ή ποσοτικές αναλυτικές πληροφορίες. Πιο συγκεκριμένα, η ιδιότητα του δείγματος παρακολουθείται συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας, ενώ προγραμματίζεται η θερμοκρασία του δείγματος σε συγκεκριμένη ατμόσφαιρα.

Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός ιδιοτήτων ενός δείγματος, για τις οποίες έχει μελετηθεί η επίδραση της θερμότητας. Επόμενη είναι η ανάπτυξη ενός αριθμού αναγνωρισμένων τεχνικών μερικές εκ των οποίων αποτελούν η θερμοβαρυμετρία (ThermoGravimetry - TG) και η διαφορική θερμική ανάλυση (Differential Thermal Analysis - DTA).

■ Θερμοβαρυμετρία ^{[1][2]}

Η θερμοβαρυμετρία (TG), παλαιότερα γνωστή ως θερμογωνιστική ανάλυση (TGA), βασίζεται στην πολύ απλή αρχή της παρακολούθησης της μεταβολής του βάρους ενός δείγματος, καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Ελέγχοντας την ατμόσφαιρα, π.χ. με O_2 ή N_2 , μπορεί να είναι δυνατή η ενθάρρυνση ή καταστολή των αντιδράσεων οξείδωσης, ελέγχοντας έτσι σε κάποιο βαθμό τα θερμικά συμβάντα που συμβαίνουν. Όταν θερμαίνονται πάνω από τις θερμοκρασίες εύρους, περίπου στους 1000°C , πολλά υλικά υφίστανται αλλαγές βάρους δίνοντας χαρακτηριστικές καμπύλες. Οι αλλαγές αυτές, μπορούν να συνδεθούν με ένα συγκεκριμένο θερμικό γεγονός, όπως η οξείδωση ή η απώλεια νερού κρυστάλλωσης. Το μέγεθος της βαθμίδας στην καμπύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποσοτική ανάλυση. Όταν τα θερμογράμματα είναι σύνθετα, ή όπου οι αλλαγές είναι λεπτές, οι παράγωγες καμπύλες (DTG) μπορούν να είναι πολύτιμες για τη διεπαφή.

■ Πλαστικές σακούλες

Τα τελευταία χρόνια, οι πλαστικές σακούλες έχουν αναδειχθεί ως ένα από τα πιο αποτελεσματικά προϊόντα παγκοσμίως, λόγω της λειτουργικότητάς τους, του μικρού τους βάρους, της αντοχής τους και του χαμηλού τους κόστους με αποτέλεσμα να αποτελούν μια διαδεδομένη μέθοδο μεταφοράς αγαθών πάσης φύσεως. ^[3] Οι περισσότερες από τις ένα τρισεκατομμύριο ^[4] πλαστικές σακούλες που παράγονται ετησίως κατασκευάζονται από πολυαιθυλένιο ^[5], το οποίο είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές με μεταβλητή κρυσταλλική δομή και ένα εξαιρετικά μεγάλο εύρος εφαρμογών, καθώς έχει ποικίλους τύπους, με σημαντικότερους το πολυαιθυλένιο υψηλής και το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (HDPE και LDPE αντίστοιχα). ^[6]

■ Ανθρακικό ασβέστιο

Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) είναι ένα λευκό στερεό, μη τοξικό και άοσμο. ^[7] Οι πλαστικές σακούλες περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο σε ποσοστό της τάξης του 15-20% ^[8], το οποίο μπορεί να κυμαίνεται αναλόγως, της προοριζόμενης χρήσης της σακούλας, του χρώματος, του τρόπου πώλησης και άλλων παραγόντων ^[8]. Οι πλαστικές σακούλες περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο, διότι βελτιώνει τη θερμική αγωγιμότητα, προσφέρει αντοχή στην πίεση και μειώνει το κόστος. ^[9]

Πειραματικό μέρος

ο Οργανολογία

Το σύστημα του θερμοζυγού (TGA/SDTA) αποτελείται από την φιάλη παροχής αερίου, δύο ροτάμετρα, το φούρνο, το μικροζυγό, το ψυκτικό κύκλωμα και την αντλία κενού. Βασικά όργανα του συστήματος TG είναι ο φούρνος και ο μικροζυγός. Ο χρησιμοποιούμενος φούρνος είναι πολύ μικρός, αφ' ενός για να επιτυγχάνεται πιο γρήγορα η επιθυμητή θερμοκρασία και αφ' ετέρου για να εξασφαλίζεται η ομοιόμορφη κατανομή αυτής, οπότε και να λαμβάνονται ακριβέστερα αποτελέσματα. Ο μικροζυγός μπορεί να ζυγίσει ένα προς ανάλυση υλικό υπό την προϋπόθεση ότι αυτό δεν υπερβαίνει τη μάζα του ενός γραμμαρίου (1g). Εξίσου σημαντική είναι η λειτουργία του ψυκτικού κυκλώματος (νερού) το οποίο δρα ως θερμοστάτης, διατηρώντας τη θερμοκρασία του ζυγού σταθερή, αποφεύγοντας έτσι την υπερθέρμανση και καταστροφή του οργάνου. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, είναι υποχρεωτική η ροή, τόσο στο φούρνο όσο και στο ζυγό, οποιουδήποτε αδρανούς ή ξηρού αερίου για να προστατεύεται το σύστημα από τυχόν υγρασία ή ανεπιθύμητα εκλυόμενα αέρια. Στην περίπτωση όπου εκλύονται τοξικά αέρια, τότε συνδέονται ειδικοί σωλήνες οι οποίοι τα κατευθύνουν στο περιβάλλον, το οποίο δεν επιβαρύνεται λόγω της ελάχιστης συγκέντρωσής τους. Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή συλλέγονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και επεξεργάζονται.

ο Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, το ψυκτικό σύστημα ρυθμίστηκε να μειώσει και να διατηρήσει στους 22 °C τη θερμοκρασία του θερμοζυγού, ώστε να μην υπάρξει κίνδυνος υπερθέρμανσής του. Έπειτα, ανοίξαμε τη φιάλη με το άζωτο το οποίο κατευθυνόταν μέσω δύο σωλήνων στο φούρνο και στο ζυγό. Το χωνευτήριο στο οποίο τοποθετήθηκε το δείγμα της πλαστικής σακούλας επιλέχθηκε να είναι κατασκευασμένο από αλούμινα 70 μl, διότι αφ' ενός η θερμοκρασία διάσπασης του υλικού αυτού δεν ξεπερνά τους μέγιστους βαθμούς Κελσίου που θα φτάσει η θερμοκρασία εντός του φούρνου (μέχρι να ολοκληρωθεί το πείραμα), και αφ' ετέρου το υλικό αυτό δεν αντιδρά με το αναλυόμενο δείγμα. Στη συνέχεια, ζυγίστηκε η μάζα του χωνευτηρίου στο μικροζυγό του οργάνου, ώστε να μη ληφθεί υπ' όψιν στο πείραμα (βαθμονόμηση οργάνου). Τοποθετήθηκε εντός αυτού το δείγμα της πλαστικής σακούλας, και στη συνέχεια τέθηκαν στο φούρνο. Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή με την χρήση κατάλληλου προγράμματος, ορίστηκαν οι απαραίτητες παράμετροι βάσει των οποίων θα λειτουργήσει ο θερμοζυγός. Ο φούρνος ξεκίνησε από θερμοκρασία 25 °C και θερμαινόταν με βήμα 50 °C ανά λεπτό έως ότου έφτασε τους 1000 °C, όπου και το πείραμα τελείωσε. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρατηρούσαμε το γράφημα που δημιουργούταν, με βάση την ανάλυση του πειράματος. Με το πέρας της διεργασίας παραλάβαμε την καμπύλη σε διάγραμμα %m/T.

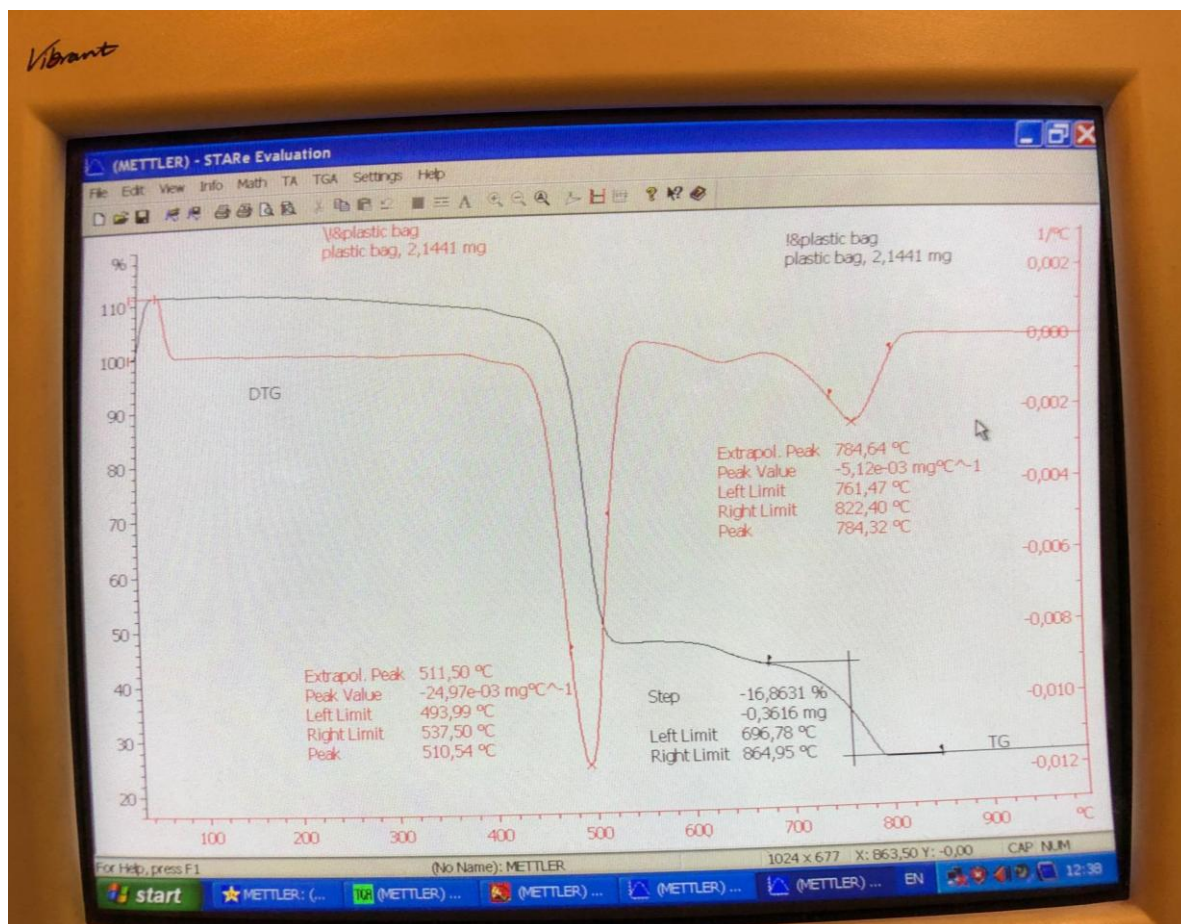
ο Παρατηρήσεις

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, πραγματοποιείται η ακόλουθη αντίδραση:



ο Αποτελέσματα

Μετά το πέρας του πειράματος παρελήφθη το παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 2. Γραφική παράσταση της % απώλειας μάζας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας (μαύρη καμπύλη - TG) και η πρώτη παράγωγός της (κόκκινη καμπύλη - DTG).

Αναλύοντας το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούνται δύο σημαντικά ακρότατα, ένα στους 510,54 °C και ένα στους 784,32 °C. Τα ακρότατα είναι τοπικά ελάχιστα, όπως προκύπτει από το διάγραμμα· ωστόσο μπορούν καταχρηστικά να θεωρηθούν και μέγιστα, επειδή εκεί γίνεται μέγιστος ο ρυθμός απώλειας μάζας.

Στο πρώτο ακρότατο ο ρυθμός μεταβολής της μάζας είναι $-24,97 \cdot 10^{-3} \text{ mg/}^\circ\text{C}$ και η θέση του, δηλαδή οι 510,54 °C, αναφέρεται στη θερμοκρασία απολυμερισμού του πολυαιθυλενίου από το οποίο είναι κατασκευασμένη η σακούλα.

Το δεύτερο ακρότατο στους 784,32 °C καταδεικνύει τη θερμοκρασία όπου έγινε η διάσπαση του CaCO_3 σε CaO και CO_2 . Λαμβάνοντας την $1^{\text{η}}$ παράγωγο της συνάρτησης, βρίσκεται ότι η απώλεια μάζας από τους 696,78 °C έως τους 864,95 °C ανέρχεται σε 0,3616 mg. Το διάστημα αυτό συμπεριλαμβάνει τη θερμοκρασία διάσπασης του CaCO_3 , οπότε συμπεραίνεται πως η απώλεια μάζας αυτή οφείλεται στο εκλυόμενο CO_2 . Βάσει τούτου γίνονται οι ακόλουθοι υπολογισμοί:

Γνωρίζουμε ότι η αρχική ποσότητα δείγματος είναι 2,1441 mg και η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από τη διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου είναι 0,3616 mg. Άρα, τα mmol του διοξειδίου είναι:

$$n_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{Mr} = \frac{0,3616 \text{ mg}}{44,01 \text{ g/mol}} = 0,0082 \text{ mmol}.$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης έπεται ότι $n_{CO_2} = n_{CaCO_3}$.
Συνεπώς, η μάζα του ανθρακικού ασβεστίου είναι:

$$m_{CaCO_3} = n_{CaCO_3} \times Mr_{CaCO_3} = 0,0082 \text{ mmol} \times 100,087 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,8207 \text{ mg}.$$

Επομένως, η περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο στη συγκεκριμένη πλαστική σακούλα ανέρχεται σε:

$$\frac{0,8207}{2,1441} \times 100 = \mathbf{38,28\%}.$$

ο Σχολιασμός αποτελεσμάτων – Σφάλματα – Συζήτηση σφαλμάτων

- Όπως προαναφέρθηκε, το 1^ο ακρότατο αναφέρεται στη θερμοκρασία απολυμερισμού του πολυαιθυλενίου. Ο αποπολυμερισμός είναι η αντίδραση διάσπασης ενός πολυμερούς σε μονομερές ή μείγμα μονομερών. Η τάση της μετατροπής αυτής φανερώνεται από την θερμοκρασία οροφής (Ceiling temperature (T_c))^[10]. Σε θερμοκρασία ίση ή μεγαλύτερη αυτής, η χημική ισορροπία μετατίθεται από την παραγωγή πολυμερών στην διάσπασή τους.

Παρακάτω παρατίθενται ένας πίνακας με τις θερμοκρασίες οροφής που αντιστοιχούν στα πιο γνωστά πολυμερή:^[11]

Πίνακας 1. Θερμοκρασίες οροφής (T_c) για τα πιο διαδεδομένα πολυμερή.

Polymer	Ceiling Temperature (°C) ^[3]	Monomer
polyethylene	610	CH ₂ =CH ₂
polyisobutylene	175	CH ₂ =CMe ₂
polyisoprene (natural rubber)	466	CH ₂ =C(Me)CH=CH ₂
poly(methyl methacrylate)	198	CH ₂ =C(Me)CO ₂ Me
polystyrene	395	PhCH=CH ₂
Polytetrafluoroethylene	1100	CF ₂ =CF ₂

Για το πολυαιθυλένιο, με το οποίο εργαζόμαστε στην προκειμένη περίπτωση, η θερμοκρασία αυτή κυμαίνεται στους 610 βαθμούς Κελσίου. Φαίνεται ότι υπάρχει απόκλιση περίπου 100 °C από τη δική μας ευρεθείσα τιμή (510,54 °C).

- Η διαφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη προσμείξεων άλλων οργανικών πολυμερών, που συνυπάρχουν επίσης, σε μικρότερο ποσοστό, στη σακούλα οι οποίες έχουν χαμηλότερη T_c από το πολυαιθυλένιο, το οποίο αποτελεί το κύριο συστατικό. Θα μπορούσε να περιέχει πολυϊσοπρένιο, το οποίο έχει περίπου 50 °C μικρότερη θερμοκρασία οροφής από την πειραματική θερμοκρασία απολυμερισμού.
- Στο 2^ο ακρότατο φαίνεται ότι η διάσπαση του CaCO_3 πραγματοποιήθηκε στους 784,32 °C. Παρ' όλα αυτά, η θεωρητική θερμοκρασία διάσπασης του ανθρακικού ασβεστίου είναι 900 °C ^[12]. Στη δική μας μέτρηση σίγουρα υπεισέρχεται κάποιο σφάλμα, καθώς η αντίδραση διάσπασης έχει ξεκινήσει προτού ολοκληρωθεί μια άλλη, άγνωστη διεργασία. Αυτό συμπεραίνεται από το γεγονός ότι στη γραφική παράσταση, η κόκκινη καμπύλη «κατεβαίνει» για το ελάχιστο της διάσπασης προτού «ανέβει» πλήρως από την προηγούμενη διεργασία.
- Η υπολογισμένη περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο είναι αρκετά υψηλότερη εν συγκρίσει με την αντίστοιχη θεωρητική (15-20%).
 - Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην ανάγκη περαιτέρω μείωσης του κόστους, αφού το εξετασθέν δείγμα προερχόταν από σακούλα γενικής χρήσεως ή ακόμη και στην ανάγκη αύξησης της αντοχής της σακούλας προκειμένου να μειωθεί το πλήθος των απαραίτητων σακουλών για τη μεταφορά προϊόντων καθημερινής χρήσης.