

Exploitation TGA

La thermogravimétrie consiste à mesurer l'évolution du poids d'un échantillon en fonction de

la température ou du temps. Une analyse approfondie de ces paliers de variation de poids requiert des méthodes d'exploitation de données comprises dans l'option "Exploitation TGA". Si les pertes de poids des composants intéressants d'un mélange sont séparées et aussi isolées que possible, elles peuvent souvent être employées pour la détermination quantitative des différents composants, par exemple: la perte d'eau des hydrates, des hydroxydes, des hydrates de carbone, la décomposition des composés inorganiques ou organiques (pyrolyse) ou la dégradation par oxydation (combustion) de matériaux organiques. Les effets physiques souvent utilisés sont l'évaporation, la désorption et la sublimation. La détermination la plus simple est la détermination de la quantité des composants qui disparaissent complètement pendant la mesure (par ex. l'humidité, la dépolymérisation, l'analyse du caoutchouc). Non seulement la détermination de la teneur mais aussi la courbe du taux de réaction jouent un rôle important. Cette dernière est par exemple prise en compte dans différentes analyses cinétiques ou dans la détermination de la stabilité.

Les possibilités d'exploitations comptent:

- **la teneur** (au choix, avec tangentes ou lignes horizontales)
 - en pour-cent
 - stoechiométrique
 - empirique
- **le taux de réaction** rapporté au palier ou au poids initial (variation totale du poids)

La teneur en pour-cent est calculée à partir de la perte de poids Δm et du poids initial m_0 de la façon suivante (un palier simple peut être également exploité à l'aide du logiciel de base):

$$G = \Delta m / m_0 \cdot 100\%$$

Pour des réactions stoechiométriques, avec seulement une perte partielle de poids, comme par exemple la déshydratation (perte de l'eau) ou la décarboxylation (séparation du groupe CO_2), on applique l'équation suivante:

$$G = \frac{\Delta m \cdot M}{n \cdot M_{\text{gaz}} \cdot m_0} \cdot 100\%$$

M = masse molaire du produit initial, M_{gaz} = masse molaire de la molécule volatile, n = nombre de molécules dégagées.

Dans le cas de la détermination empirique de la teneur, la perte de poids de l'échantillon étudié est reliée à la perte de poids des composants purs, connus.

$$G = \Delta m / m_0 / G_s \cdot 100\%$$

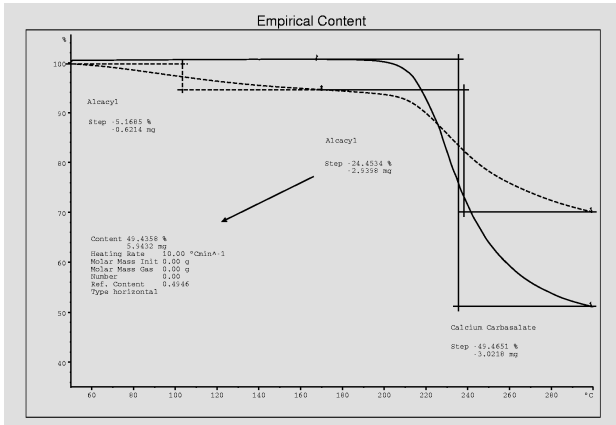
G_s = perte en pour-cent de la substance de référence

Le taux de réaction est calculé de la façon suivante:

$$\alpha = \Delta m / \Delta m_{\text{palier}} \quad \text{oder} \quad \alpha = \Delta m / m_0$$

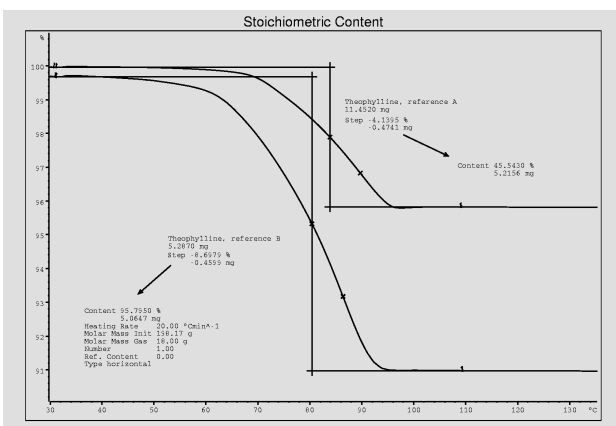
Le calcul peut se rapporter au poids initial m_0 ou à la perte totale de poids d'un palier (le taux de conversion varie alors de 0 à 100%).

Exemples d'application



Détermination empirique de la teneur

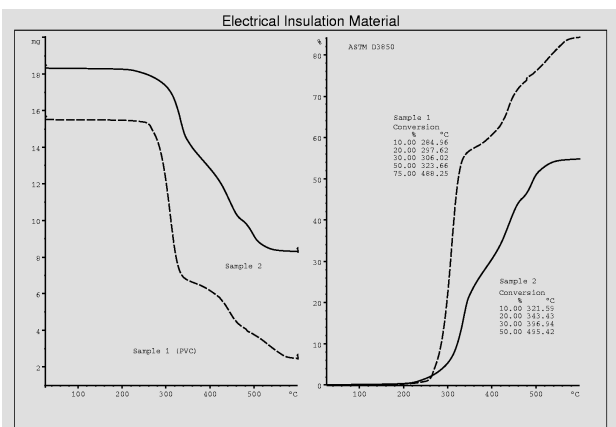
L'exemple ci-contre montre les courbes de dégradation d'une substance active pure (carbassalate calcique) et d'une préparation (alcacyle) contenant cette substance active. La substance active pure présente à partir de 210 °C une perte de poids de 49,46%, résultant de la dégradation. La préparation étudiée sous les mêmes conditions subit une perte d'humidité de 5% environ et un deuxième palier de 24,45%. Ce dernier provient de la dégradation de la substance active. Cette valeur de 24,45% est divisée par le palier de dégradation mesuré de la substance active pure (49,46% = 0,4946). On obtient ainsi la teneur en substance active de la préparation, 49,44% (content).



Teneur stoechiométrique

De nombreuses substances employées surtout en pharmacie peuvent former des hydrates. Ceux-ci sont plus ou moins stables, selon la substance et les conditions d'entreposage. Il faut déterminer la teneur en hydrates d'une telle substance avant de l'employer dans des préparations. L'exemple ci-contre montre les courbes TGA de deux échantillons de théophylline, une substance formant un monohydrate. L'eau de cristallisation se sépare lors de la montée en température, processus déjà terminé ici à 110 °C. Un palier de 9,1% aurait dû être présent, pour des raisons de stoechiométrie, dans un monohydrate de théophylline pur (masse molaire = 198,2 g/mole). Les théophyllines étudiées ici ont déjà perdu l'eau d'hydratation; elles contiennent encore

95,79% (référence B: palier = 8,69%) ou 45,54% (référence A: palier = 4,13%) de la teneur théorique (Content). Le poids de l'échantillon B a en outre diminué entre la pesée initiale et le début de la mesure («Ecart»; la courbe commence à 99,7% et non à 100%). Ceci est pris en compte dans l'exploitation, car le calcul du palier est effectué par rapport au poids initial m_0 .



Taux de réaction

La stabilité thermique des matériaux d'isolation électrique (en général, des matériaux synthétiques) peut être étudiée à l'aide de la thermogravimétrie. La norme ASTM D3850 permet de déterminer la stabilité thermique et la teneur des composants volatiles. Elle prescrit dans ce contexte l'étude de la perte de poids du matériau d'isolation sous air, avec une vitesse de montée en température de 5 K/min. Les températures aux pertes de poids de 10, 20, 30, 50 et le cas échéant de 75% sont déterminées. Les graphes ci-contre montrent les courbes TGA de deux matériaux d'isolation (échantillons 1 et 2). Les deux matériaux présentent une dégradation en plusieurs paliers ainsi qu'un poids résiduel. Les courbes des deux taux de réaction de

toute la dégradation ont été calculées pour l'exploitation selon la norme ASTM D3850 et les valeurs requises sont présentées sous forme de tableau. Les températures ainsi obtenues correspondant aux pertes de poids considérées peuvent être prises en compte comme caractéristiques de qualité ou pour l'identification.