



Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico

Fecha de recepción: 7 de junio del 2012

Fecha de aceptación: 30 de julio del 2012

Ing. Ellen Rodríguez, *Jefe, Laboratorio de Ligantes Asfálticos*⁽¹⁾

Ernesto Villegas, *Técnico, Laboratorio de Ligantes Asfálticos*⁽²⁾
LanammeUCR

E:mail: ⁽¹⁾ ellen.rodriguez@ucr.ac.cr, ⁽²⁾ rafael.villegas@ucr.ac.cr

Resumen

La termogravimetría es una técnica que ha sido utilizada para la caracterización de materiales, principalmente de carbón y arcillas. En los últimos años la técnica se ha extendido a otros materiales. Esta técnica en combinación con otros métodos térmicos provee una fuente de información no solamente térmica sino también química. Es importante aclarar que este método no permite conocer la composición química del material en estudio ni tampoco identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización o la transición vítrea.

La termogravimetría se basa en los cambios de masa como resultado de una variación de temperatura o por someter un material a una temperatura establecida durante un periodo definido. Los cambios de masa identificados permiten determinar bajo qué condiciones los materiales se descomponen. Los resultados se expresan gráficamente a través de termogramas.

Palabras clave

Termogravimetría, Termograma, Análisis térmicos, Análisis dinámico, Análisis isotérmico

Abstract

Thermogravimetry is a technique that has been used for characterization of materials, especially coal and clays. In recent years, the technique has been extended to other materials. This technique, in addition to other thermal techniques, provides a source of information not only thermal but also chemical. It is important to note that this method does not reveal the chemical composition of the material that is being studying nor identify the thermal changes that are not associated with mass changes such as crystallization or glass transition.

Thermogravimetry analyses the mass changes as a result of a variation in temperature or by subjecting a material to a set temperature for a defined period. The mass changes identified can determine under what conditions the materials decompose. The results are expressed graphically by thermograms.

Key words

Thermogravimetry, Thermogram, Thermal Analysis, Dynamic analysis, Analysis isothermal

1. Introducción

La termogravimetría es parte de un conjunto de análisis térmicos que han sido desarrollados para identificar y medir los cambios físicos y químicos, que sufren los materiales cuando son expuestos a variaciones controladas de temperatura (Conesa Ferrer, 2000).

Específicamente, los análisis termogravimétricos han sido utilizados para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de materiales sólidos y líquidos. Con la termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno (Fraga Grueiro, 2001).

Se debe aclarar que este método no permite conocer la composición química del material en estudio ni tampoco identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización o la transición vítrea.

El análisis termogravimétrico consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido.

Como resultado del análisis termogravimétrico se obtienen los datos de cambio de masa con respecto a la temperatura o al tiempo y un termograma, el cual representa gráficamente las variaciones porcentuales de la masa.

Este tipo de técnica es ampliamente utilizada en la caracterización cuantitativa y caracterización cinética de polímeros, carbón y arcillas, entre otros materiales. Incluso en Costa Rica, esta técnica es aplicada para el análisis de suelos, de productos alimenticios y cultivos entre otras áreas.

En vista de que el análisis termogravimétrico tiene una gran gama de aplicaciones, que representan una fuente de información enriquecedora para la investigación que desarrolla el LanammeUCR sobre los diferentes materiales que se utilizan directa e indirectamente en las obras de infraestructura vial y civil, se toma la determinación de elaborar un procedimiento de ensayo.

El método aplicado se basa en la norma ASTM E 1131-08,

pero se describe el procedimiento específico que aplica el LanammeUCR para el análisis termogravimétrico de polímeros.

2. Alcance del método

El método de ensayo que se describe en este documento se enfoca al análisis termogravimétrico de los polímeros que se utilizan en la modificación de asfalto, con el propósito de conocer el efecto que tiene la temperatura sobre el comportamiento del polímero, especialmente durante el proceso de modificación del asfalto.

El polímero se expone a un amplio rango de temperatura, pero en caso de ser posible, el investigador o quien solicite el análisis debe indicar los rangos de temperatura de análisis y la tasa de variación de la temperatura. Para esta etapa de estudio no se realizan análisis isotérmicos.

El polímero puede estar en condición seca, humedecido o en estado acuoso, siempre y cuando el tamaño del analito sea acorde con la capacidad de la balanza del equipo.

3. Descripción del equipo

El analizador termogravimétrico que tiene el LanammeUCR es marca TA Instruments serie Q5000. Las partes principales del equipo se detallan en la figura 1.

La balanza es la parte clave del equipo, es la que registra la masa inicial de la muestra, los cambios de masa durante el análisis y la masa final de la muestra con una precisión de $\pm 1 \mu\text{g}$.

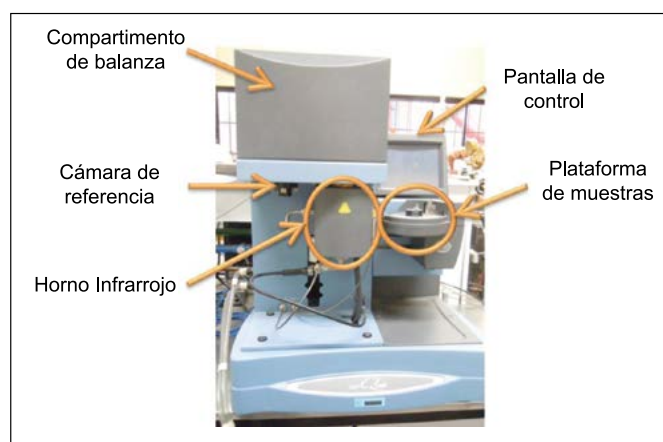


Figura 1. Analizador termogravimétrico Q5000 de TA Instruments

El horno infrarrojo es el que provee la temperatura de análisis y regula la tasa de variación de temperatura. En la cámara del horno hay un sensor de temperatura de alta precisión que registra la temperatura constantemente y que evita que el sistema sobrepase la temperatura definida. Para los análisis se pueden hacer mediciones desde los 5 °C hasta los 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 0 °C/min (cuando se generan isothermas) hasta 300 °C/min, con una precisión de $\pm 1 \%$.

Es importante mencionar que la balanza tiene un aislamiento térmico que evita ser afectada por la temperatura.

Las mediciones se pueden realizar en atmósferas inertes como el argón y el nitrógeno o en presencia de oxígeno, para lo cual se debe preparar el sistema, verificando que la atmósfera de la cámara del horno esté completamente llena con el gas seleccionado para el estudio. La razón de flujo del gas de la atmósfera seleccionada sobre el control de la muestra puede variar entre 10 y 100 mL/min con una precisión de ± 5 mL/min.

La plataforma de muestras o automuestreador permite colocar 25 contenedores de muestras para que sean cargadas automáticamente (ver figura 2).



Figura 2. Plataforma de muestras o automuestreador

Desde la pantalla de control se pueden controlar diversas funciones y conocer el estado del equipo, así como su conexión con el software que registra los datos y genera el termograma. El termograma es la gráfica que se genera cuando se relaciona la temperatura y el cambio de masa medido.

La muestra es trasladada por un mecanismo de transporte desde la plataforma de muestras hasta la cámara del horno (ver figura 3).



Figura 3. Transporte de la muestra desde la plataforma hasta el horno.

El balance del brazo transportador de la muestra (ver figura 4) es muy importante. El peso y la geometría del brazo transportador de la muestra están diseñados para levantar la muestra del automuestreador, sin que ésta se volteé, luego coloca la muestra cuidadosamente en el punto exacto dentro de la cámara del horno y cuando finaliza el análisis, la extrae sin inconvenientes.

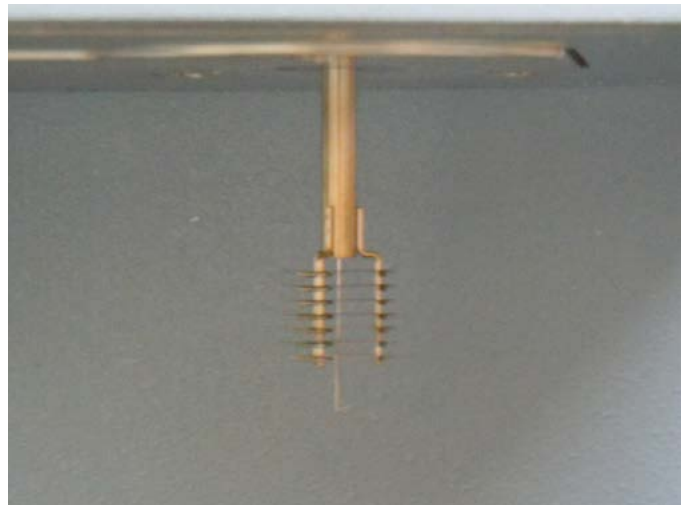


Figura 4. Brazo transportador de la muestra

Debido a este balance, se debe especificar el tamaño de la muestra y el material del contenedor de la muestra que se va a utilizar para realizar los análisis, con el objetivo de calibrar el equipo para trabajar con estas condiciones.

Adicionalmente, la temperatura que se puede alcanzar dependerá del material del contenedor de la muestra, en nuestro caso se utiliza un contenedor de platino que permite alcanzar una temperatura de hasta 1000 °C y usar muestras de hasta 50 mg (ver figura 5).

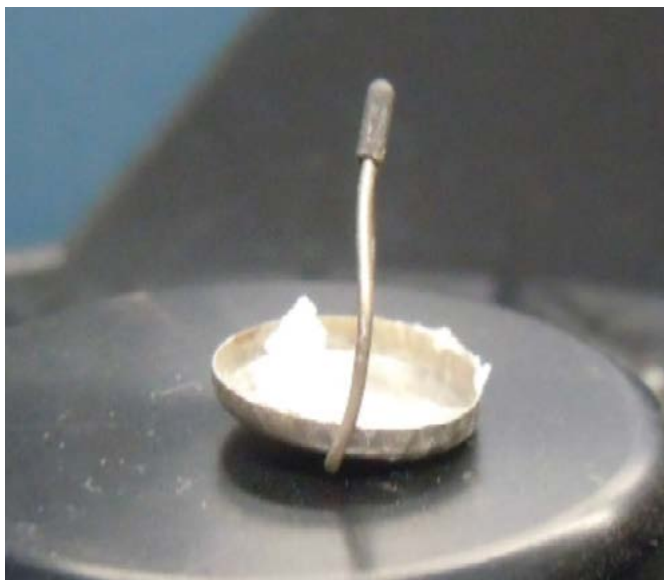


Figura 5. Contenedor de platino de la muestra

Con respecto al control metrológico, el equipo cuenta con un kit de calibración de masa, temperatura y plataforma de muestras o automuestreador. La calibración debe efectuarse una vez al mes.

4. Descripción del objeto de ensayo

La muestra debe tener una relación de masa y tamaño que debe acomodarse uniformemente en el contenedor de platino, como se mencionó anteriormente, la masa de la muestra no debe sobrepasar los 50 mg. Se considera que la masa óptima es entre 10 mg y 20 mg.

El polímero podrá estar en condición seca, humedecido o en estado acuoso, siempre y cuando el tamaño del analito sea acorde con la capacidad de la balanza del equipo.

Es importante que el contenedor de la muestra esté totalmente limpio antes de colocarla, para lo cual se utiliza un solvente adecuado para no afectar la muestra.

Para analizar los polímeros modificantes del asfalto se utiliza una atmósfera de nitrógeno.

5. Condiciones ambientales

El TGA utilizado es un equipo de alta precisión y sensibilidad, que trabaja con muestras muy pequeñas, que pueden afectarse significativamente con contaminantes como polvo.

Por este motivo es importante que los análisis se realicen en zonas limpias en un área alejada de ventanas y puertas.

6. Preparación de la muestra

La preparación de la muestra es el primer paso. Cuando el espécimen es sólido se deben obtener submuestras homogéneas y representativas de diferentes puntos de la muestra.

En el caso de que la muestra sólida tenga un tamaño de partícula que excede los bordes del contenedor, se debe reducir el tamaño y homogenizar.

Si la muestra es líquida se debe mezclar lo suficiente para asegurar su homogenización.

7. Descripción del procedimiento de ensayo

Los polímeros que se analizan requieren de una atmósfera inerte, en este caso se utiliza nitrógeno de ultra alta pureza (UHP) con una presión de flujo de 957,6 Pa (20 psi). Se deja fluir el gas por lo menos dos minutos antes de encender el equipo. También debe abrirse el aire grado cero con la misma presión.

Se enciende el equipo y se mantiene encendido una hora para calibrar sus condiciones, de acuerdo con la recomendación del fabricante.

Los contenedores con las submuestras se pueden colocar en la plataforma de muestras durante este periodo.

Posteriormente se inicia el programa del TGA desde la pantalla de control, para que se inicien las pruebas internas y comprobar que el funcionamiento es el adecuado.

Posterior a las pruebas internas, se enciende la computadora para activar el software que controla las condiciones de ensayo llamado "TA Instruments Explorer", el cual comprueba la comunicación con el TGA y su funcionamiento (ver figura 6).

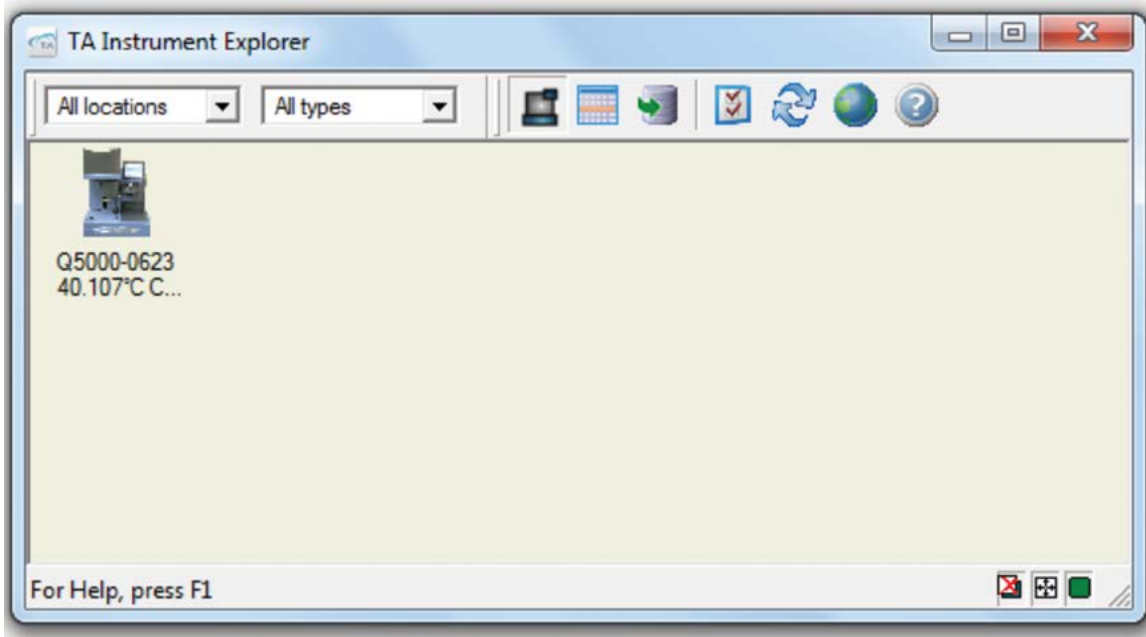


Figura 6. Software "*TA Instruments Explorer*"

Desde la computadora se establece la posición de la muestra en la plataforma de muestras, para que seleccione la adecuada de la plataforma de muestras o automuestreador y la información relacionada con la misma (ver figura 7).

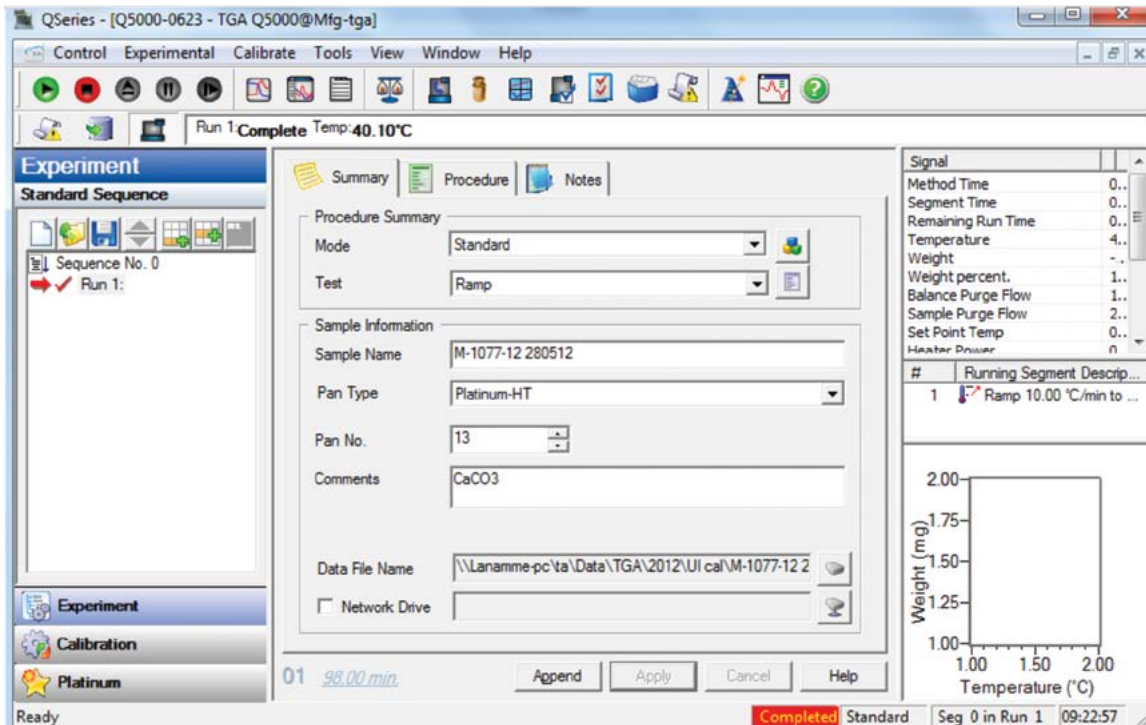


Figura 7. Introducción de los detalles de la muestra

Antes de iniciar los análisis se debe tarar el brazo de transporte de muestras, definir la razón de calentamiento, comprobar que se está registrando la temperatura, establecer la rampa de temperatura del análisis y verificar nuevamente el flujo del nitrógeno y del aire (ver figuras 8 y 9).

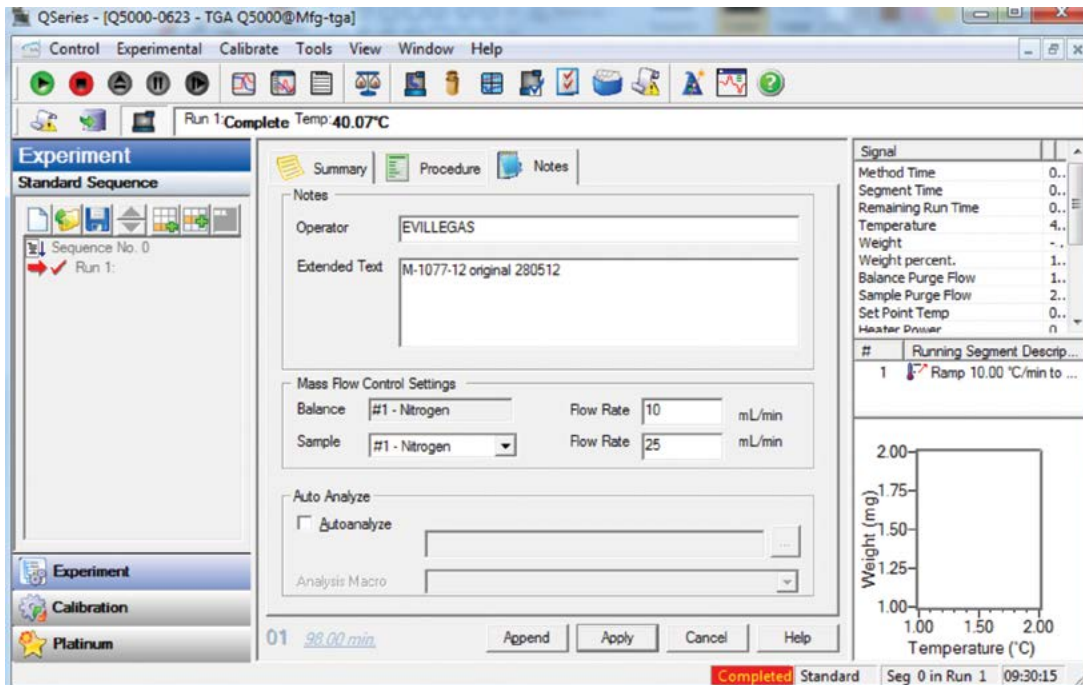


Figura 8. Especificación del flujo de gas

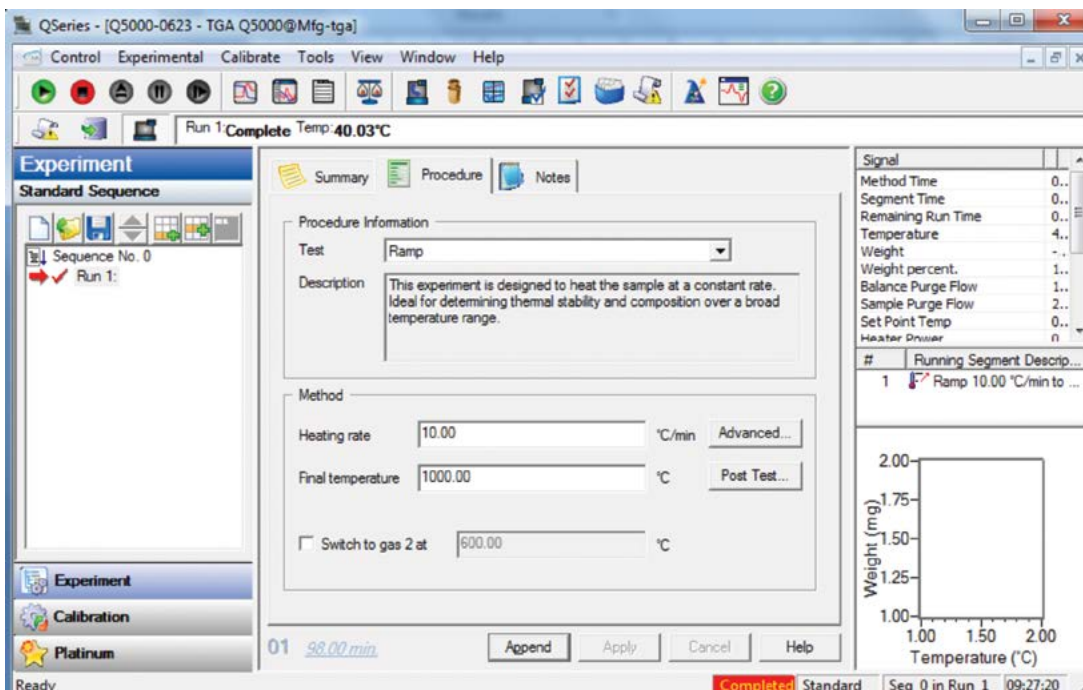


Figura 8. Especificación del flujo de gas

Una vez corroborado el sistema se le indica al software que el brazo transportador recolecte la muestra, la transporte hasta la balanza y registre la masa. Posterior a esto el sistema eleva la cámara térmica hacia la posición de la muestra, cierra el sistema e inicia con las condiciones establecidas por el usuario. Durante el calentamiento el equipo registra los cambios de masa.

La pérdida de masa se puede expresar en porcentaje o en miligramos en el termograma. En el caso de polímeros, como se desconoce su comportamiento, se decide utilizar toda la rampa de temperatura disponible. Durante el ensayo, el software va generando el termograma.

Cuando se ha alcanzado la temperatura máxima, el equipo lo indica e inicia el enfriamiento. Se extrae la muestra asegurándose de que no queden restos dentro de la cámara del horno, se cierran las líneas de gas, se cierra el software y se apaga el TGA.

El termograma resultante contiene toda la información de la muestra, masa de la muestra inicial, método (dinámico o isotérmico), la fecha, el operador del equipo e incluso la ruta donde se almacena el termograma (ver figura 10).

La curva verde corresponde al termograma. El software permite incluir datos para señalar los cambios de pendiente de la curva que se relacionan con las pérdidas de masa a través de la rampa de temperatura (ver figura 10).

8. Cálculos y resultados

La pérdida porcentual de masa se estima con la siguiente ecuación:

$$\Delta m = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

Δm = cambio porcentual de masa, %.

m_i = masa inicial de la muestra, mg.

m_f = masa final de la muestra o residuo, mg.

Aplicando la ecuación [1] a los datos que se muestran en el termograma, se obtiene

$$\Delta m = \frac{22.0130 \text{ mg} - 0.05230 \text{ mg}}{22.0130 \text{ mg}} \times 100$$

$$\Delta m = 99.76\%$$

Por lo que se puede afirmar que la pérdida total de la muestra es de 99,76%.

Para determinar el residuo se aplica la siguiente ecuación:

$$R = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Con los datos que indica el termograma, para el SBS el residuo es de:

$$\Delta m = \frac{0.05230 \text{ mg}}{22.0130 \text{ mg}} \times 100$$

$$\Delta m \cong 0.24\%$$

Pero también se pueden identificar otros cambios de masa que están directamente relacionados con el cambio de pendiente de la curva.

La primera pérdida se detecta cerca de los 100 °C, que generalmente se relaciona con la pérdida de agua. La primera pérdida se estima de la siguiente forma:

$$\Delta m_A = \frac{0.6744 \text{ mg}}{22.0130 \text{ mg}} \times 100$$

$$\Delta m \cong 0.31\%$$

La segunda pérdida es considerable, ocurre cerca desde los 300 °C hasta casi los 500 °C. Se estima el porcentaje de la misma manera que en el caso anterior, cuantificando toda la pérdida acumulada:

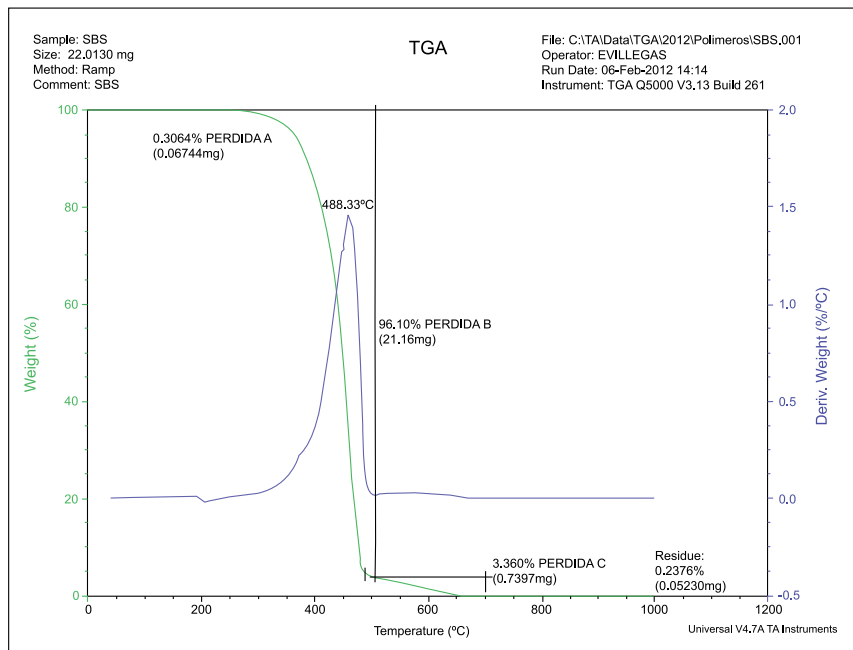


Figura 10. Termograma de polímero SBS

$$\Delta m_B = \frac{21.1600 \text{ mg}}{22.0130 \text{ mg}} \times 100$$

$$\Delta m_B \cong 96.10\%$$

La última pérdida se distingue entre los 500 °C aproximadamente y los 650 °C

$$\Delta m_B = \frac{0.7397 \text{ mg}}{22.0130 \text{ mg}} \times 100$$

$$\Delta m_B \cong 3.360\%$$

La curva azul que se observa en el termograma de la Figura 10 representa la derivada de la masa en función de la temperatura, matemáticamente:

$$f(T) = \frac{dm}{dT}$$

Aunque es más común utilizar la derivada de la masa en función del tiempo (Fraga Grueiro, 2001):

$$f(T) = \frac{dm}{dt}$$

En ambos casos representa la tasa de pérdida de masa y permite identificar la temperatura a la cual ocurre la descomposición máxima. Igualmente, en ambos casos las áreas debajo de los picos son proporcionales al cambio de masa total.

9. Discusión

En el caso de la Figura 10, se observa que para los cambios de masa obtenidos en las pérdidas A y C, los picos son casi imperceptibles, sin embargo, el cambio de masa que sucede durante la pérdida B es considerable y se alcanza en el punto de inflexión correspondiente a 488,33 °C.

Con los resultados obtenidos del análisis se puede concluir que el polímero identificado como SBS no sufre cambios considerables a las temperaturas usuales de modificación, que suelen estar por debajo de los 200 °C.

Es recomendable hacer un análisis con una rampa de temperatura menor para corroborar que las pérdidas de masa menores a los 200 °C se deben principalmente a la presencia de agua o es resultado de la presencia de algún solvente.

10. Bibliografía

1. **American Standard for Testing and Materials.** ASTM E473-11. *Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology.* Páginas 3.
2. **American Standard for Testing and Materials.** ASTM E1131-08 *Standard Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.* Páginas 5.
3. **American Standard for Testing and Materials.** ASTM E1142-11. *Standard Terminology Relating to Thermophysical Properties.* Páginas 7.
4. **Conesa Ferrer Juan Antonio** Curso básico de análisis térmico. San Vicente : Club Universitario, 2000. Recuperado de <http://www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf>. Páginas 20
5. **Fraga Grueiro Libertad** "Estudio cinético , dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n=0) / m-XDA, mediante las técnicas de análisis térmico : DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT". - Alicante : [s.n.], 2001. Pp 97-104