

ESTUDIO TERMOXIDATIVO EN SISTEMA NO ISOTERMICO POR DSC

Irama Piña^{1*}; Juan Chirinos²; Fredy Ysambert²; Mónica Arias²;

1: Dpto. de Química, Escuela de Bioanálisis. Facultad Medicina, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

2: Dpto. de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

* e-mail: iramasaenz@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se empleó un método no isotérmico basado en la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras bajo estudio se sometieron al tratamiento térmico a diferentes velocidades de barrido y en presencia de oxígeno para favorecer la termo-oxidación del material. A partir de las temperaturas de inicio de la oxidación (T_i) a diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$ °C/min) y el ajuste de un modelo de predicción tipo Arrhenius se determinó la capacidad antioxidante de diferentes aditivos en la resina polimérica. Los resultados indican que bajo las formulaciones estudiadas se predice la capacidad antioxidante de los aditivos, presentado una buena reproducibilidad de los resultados de T_i por DSC y demostrando una buena exactitud en este valor según el modelo de predicción tipo Arrhenius.

Palabras Claves: termoxidación, DSC, polímero, aditivos.

ABSTRACT

In this work a non isothermal method was used based on Differential Scanning Calorimetry (DSC). The samples under study underwent the thermal treatment to different sweeping speeds and in oxygen presence to favor the water heater-oxidation of the material. Starting from the beginning temperatures of the oxidation (T_i) to different heating ($\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$.C / min) and based on the adjustment of a model of prediction type Arrhenius antioxidant capacity of different preservatives was determined in the resin polymeric. The results indicate that I lower the studied formulations the antioxidant capacity of the preservatives it is predicted, presented a good reproducibilidad of the results of T_i for DSC and demonstrating a good accuracy in this value according to the pattern of prediction type Arrhenius.

Keywords: termoxidation, DSC, polymer, preservatives.

1. INTRODUCCIÓN

De los diferentes métodos de análisis térmico existentes, la más utilizadas para medir la degradación es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en la cual se determina para una resina o bien para el sistema resina y estabilizante el tiempo de inducción oxidativa. Varios autores [1-4] han demostrado evaluar la efectividad del antioxidante en la matriz polimérica a través de un estudio termoxidativo en condiciones no isotérmico por DSC. Este estudio está relacionado con la dependencia de la temperatura y el periodo de inducción (IP), la cual puede depender de la ecuación de Arrhenius [1-2]:

$$t_i = A \exp[B/T] \quad (1)$$

donde t_i es el periodo de inducción (IP), A y B son constante y T es la temperatura absoluta. En el caso lineal, al incrementar la temperatura los parámetros A y B se obtienen por la siguiente ecuación:

$$\beta = \int_0^{T_i} \frac{dT}{A} \exp[B/T] \quad (2)$$

donde T_i es la temperatura de inicio del pico de oxidación y β es la velocidad de calentamiento. Al determinar el tiempo de inducción se calcula el factor de protección (PF) por la siguiente ecuación:

$$PF = t_i(P_{stab.})/t_i(P) \quad (3)$$

donde t_i ($P_{stab.}$) y t_i (P) son el periodo de inducción de polímero estabilizado y no-estabilizado, respectivamente. Por todo lo antes expuesto, en este trabajo se empleó un método no isotérmico basado en DSC. Las muestras bajo estudio se sometieron al tratamiento térmico a diferentes velocidades de barrido y en presencia de oxígeno para favorecer la termo-oxidación del material.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) Marca Rheometric Scientific. Las muestras (aprox. 4 mg) bajo estudio se sometieron al tratamiento térmico a diferentes velocidades de barrido ($\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 \text{ }^\circ\text{C/min}$) en presencia de oxígeno (10 mL/min) para favorecer la termo-oxidación del material, la resina polimérica utilizada es polietileno de baja densidad (PEBD). A partir del T_i obtenidos por DSC a diferentes β y con el ajuste de un modelo de predicción tipo Arrhenius, se determinó el factor de protección según la ecuación 3 [1-4].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los resultados estadísticos de repetitividad en la determinación de T_i para las diferentes muestras analizadas por DSC a 10°C/min . El estudio estadístico muestra que el análisis es repetitivo, con una buena precisión en la determinación de la T_i , ya que presenta una baja desviación estándar y un porcentaje de coeficiente de varianza menor a 1,1 %.

Tabla 1. Resultados estadísticos de repetitividad del T_i para las diferentes muestras a $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ por DSC.

Muestras	No. de Replicas del T_i ($^\circ\text{C}$)			T_i del PEBD ($^\circ\text{C}$)	
	n1	n2	n3	$X \pm DS^a$	CV (%) ^b
PEBD sin aditivo	214,97	215,55	215,78	$215,43 \pm 0,417$	0,194
PEBD + LLN a 800 ppm	217,46	217,48	217,51	$217,48 \pm 0,020$	0,009
PEBD + LLN a 2000 ppm	224,11	223,89	219,87	$222,62 \pm 2,021$	1,072
PEBD + I1010 a 800 ppm	241,12	241,15	240,28	$240,85 \pm 0,494$	0,205
PEBD + I1076 a 800 ppm	234,52	234,55	235,74	$234,95 \pm 0,695$	0,296
PEBD + LLN:I1010 a 800ppm (1:1)	238,93	239,01	238,87	$238,93 \pm 0,070$	0,029

^a X = promedio; DS = desviación estándar; ^b CV = coeficiente de varianza (%).

En la Figura 1 se muestran la variación del T_i vs la velocidad de calentamiento (A) y factor de protección vs la temperatura (B) para las diferentes formulaciones de PEBD en estudio.

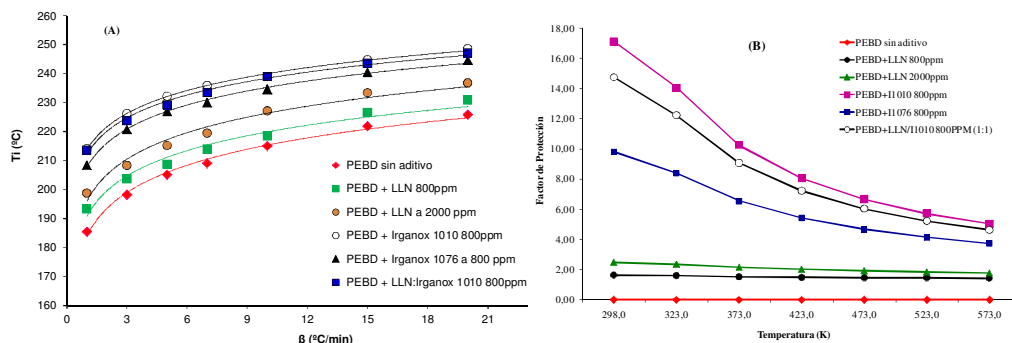


Figura 1. Variación del T_i vs la velocidad de calentamiento (A) y factor de protección vs la temperatura (B) para las diferentes formulaciones de PEBD en estudio.

Se observa que el aditivo LLN presenta un bajo efecto como antioxidante en comparación con los aditivos comerciales. Asimismo se muestra que al mezclar los aditivos LLN/Irganox1010 el efecto es bastante alto en comparación con el PEBD sin aditivo y aproximadamente el efecto es similar al obtenido si se utiliza el Irganox1010 puro en la formulación.

4. REFERENCIAS

[1] Simon, P., Hynek, D., Malíková, M., Cibulková, Z. J. Therm. Anal. And Calorim., 2008; 93(3): 817–821.
 [2] Simon, P. J. Therm. Anal. And Calorim., 2006; 84(1): 263–270.
 [3] Simon, P., Thomas, P.S., Okuliar, J., Ray, A.S. J. Therm. Anal. And Calorim., 2003; 72: 867-874.
 [4] Simon, P.; Kolman, L. J. Therm. Anal. A nd Calorim., 2001; 64: 813 – 820