

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

TESIS DOCTORAL

**“Uso de aditivos sostenibles en la
estabilización térmica del polipropileno en
su proceso de síntesis”**

Autor:

Joaquín Hernández Fernández

Directores:

Dr. Juan López Martínez

Dr. Emilio Rayón Encinas

Alcoy, Septiembre de 2018

A mis Padres

Agradecimientos

Deseo agradecer al Dr. Juan López Martínez y al Dr. Emilio Rayón Encinas por su excelente labor como directores de esta tesis. A Esenttia by Propilco, por el apoyo constante. A la Dra. Marina Patricia Arrieta por sus indispensables consejos y amplios conocimientos. Y en general a todos aquellos que han hecho posible este trabajo.

RESUMEN

En esta Tesis se plantea un aprovechamiento integral de antioxidantes naturales para reforzar al polipropileno contra la degradación termoxidativa que sufre durante su proceso de conformado. De entre estos compuestos, los ácidos hidroxicinámicos son un grupo de moléculas presentes en la pared celular vegetal, cuyos principales representantes son el ácido ferúlico, p-cumárico, cafeico y sinápico, de los cuales el ácido ferúlico y p-cumárico son los de mayor abundancia en la naturaleza. Están formados básicamente por un anillo aromático, un grupo alifático y un ácido carboxílico en el extremo. Son denominados hidroxicinámicos por la sustitución del grupo hidroxilo en el anillo aromático. Otra forma en la que se encuentran presentes es como ácido clorogénico (ácido cafeico, preferentemente), son solubles y se presentan en altas concentraciones en bebidas como el café.

Esta investigación, se inicia con un estudio que sirve para identificar y conocer los residuos generados en el proceso de desodorización del polipropileno. Para llevar a cabo este análisis, se realizó un prototipo de *desorber* que sirvió para generar y posteriormente analizar los residuos líquidos y sólidos generados. Mediante cromatografía y ensayos calorimétricos se ha podido identificar las moléculas derivadas del proceso de degradación así como proponer las rutas químicas que dan origen a estos derivados tóxicos. Una vez identificadas estas sustancias, se ha podido valorar los riesgos que estos podrían provocar en el medio de degradación.

Un segundo estudio desarrollado en esta investigación, ha tenido como objetivo la búsqueda de una aplicación a los residuos generados durante el proceso de síntesis del PP. A través del estudio de las cinéticas de degradación se ha planteado una recuperación de estos derivados mediante procesos de pirolisis y quimiólisis. Además, este estudio ha servido para comparar y determinar qué modelos cinéticos de degradación son los que mejor se ajustan al proceso de degradación del PP en el rango de temperaturas de trabajo para este polímero.

Finalmente, para determinar los efectos antioxidantes de los aditivos estudiados en la matriz del polipropileno, se prepararon diferentes formulaciones con aditivos naturales y con aditivos de origen petroquímico, como el Irganox y el Ethanox a modo de comparación. Los films preparados se analizaron mediante diferentes técnicas con el fin de obtener información físico-química, colorimétrica, estructural y de resistencia mecánica. De los resultados obtenidos, se ha podido comprobar que el ácido cafeico superó a los otros antioxidantes, reduciendo la producción de aflatoxinas en más del 95 por ciento.

PALABRAS CLAVE: Materiales; Polímeros; Polipropileno; Aditivos sostenibles; Aditivos naturales; Antioxidantes

RESUM

La creixent sensibilitat social lligada a temes mediambientals en relació a la petjada de carboni, juntament amb l'esgotament de les fonts no renovables, ha actuat com a força impulsora per a la cerca de matèries alternatives per a la síntesi i optimització de formulacions de materials polimèrics. Presents en la majoria els aliments vegetals, els antioxidants bloquegen l'efecte perjudicial dels radicals lliures que es produeixen quan un polímer pateix un procés de degradació. En aquesta investigació, es planteja un aprofitament integral d'antioxidants naturals per a reforçar al polipropilè contra la degradació termoxidativa que pateix durant el seu procés de conformat. Entre aquests compostos, els àcids hidroxicinàmicos són un grup de compostos presents en la paret cel·lular vegetal, els principals representants del qual són l'àcid ferúlico, p-cumárico, cafeico i sinápico, dels quals l'àcid ferúlico i p-cumárico són els de major abundància en la naturalesa. Estan formats bàsicament per un anell aromàtic, un grup alifàtic i un àcid carboxílic en l'extrem. Són denominats hidroxicinàmicos per la substitució del grup hidroxil en l'anell aromàtic. Una altra forma en la qual es troben presents és com a àcid *clorogénico (àcid *cafeico, preferentment), són solubles i es presenten en altes concentracions en begudes com el café. De la mateixa manera, en aquest estudi es planteja un estudi inicial per a identificar i conèixer els residus generats en el procés de desodorització del polipropilè. Per a dur a terme aquest estudi es va realitzar un prototip de desorber amb la finalitat d'analitzar els residus líquids i sòlids generats, que van servir posteriorment per a analitzar els riscos que aquests podrien provocar. Mitjançant cromatografia i assajos calorimétricos s'ha pogut identificar les molècules derivades del procés de degradació així com proposar les rutes químiques que donen origen a aquests derivats tòxics.

Un segon estudi desenvolupat en aquesta investigació, va servir per a donar aplicació als residus generats durant el procés de síntesi del PP. A través de l'estudi de les cinètiques de degradació s'ha plantejat una recuperació d'aquests derivats mitjançant processos de pirolisis o quimiólisis. Aquest estudi ha servit per a comparar i determinar què models cinètics de degradació són

els que millor s'ajusten al procés de degradació del PP en el rang de temperatures de treball per a aquest polímer.

Per a determinar els efectes antioxidants dels additius estudiats en la matriu del polipropilè es van preparar diferents formulacions amb additius naturals i amb additius d'origen petroquímic a manera de comparació. Els films preparats es van analitzar mitjançant diferents tècniques amb la finalitat d'obtenir informació físic-química, colorimètrica, estructural i de resistència mecànica. Dels resultats obtinguts, s'ha pogut comprovar que l'àcid cafeico va superar als altres antioxidants, reduint la producció de *aflatoxinas en més del 95 per cent

ABSTRACT

The growing social sensitivity linked to environmental issues in relation to the carbon footprint, together with the depletion of non-renewable sources, has acted as a driving force for the search for alternative materials for the synthesis and optimization of polymeric material formulations. Present in most plant foods, antioxidants block the damaging effect of free radicals that occur when a polymer undergoes a degradation process.

This thesis proposes an integral use of natural antioxidants to reinforce the polypropylene against the thermo-oxidative degradation that suffers during its forming process. Among these compounds, hydroxycinnamic acids are a group of compounds present in the plant cell wall, whose main representatives are ferulic acid, p-coumaric, caffeic and sinapic, of which ferulic acid and p-coumaric are the most abundant in nature. They are basically formed by an aromatic ring, an aliphatic group and a carboxylic acid at the end. They are called hydroxycinnamics by the substitution of the hydroxyl group in the aromatic ring. Another way in which they are present is as chlorogenic acid (caffeic acid, preferably), they are soluble and present in high concentrations in beverages such as coffee.

In this research, an initial study is proposed to identify and know the waste generated in the process of deodorization of polypropylene. To carry out this study, a prototype of desorbing was carried out in order to analyze the liquid and solid waste generated, which subsequently served to analyze the risks that these could cause. By means of chromatography and calorimetric analysis it has been possible to identify the molecules derived from the degradation process as well as to propose the chemical routes that give rise to these toxic derivatives.

A second study served to apply the waste generated during the PP synthesis process. Through the study of the kinetics of degradation, a recovery of these derivatives has been considered through pyrolysis or chemical processes. This

study served to compare and determine best models that suit the process of degradation of the PP in the range of working temperatures for this polymer.

In order to determine the antioxidant effects of the additives studied in the polypropylene matrix, different formulations were prepared with natural additives and with additives of petrochemical origin as a comparison. The prepared films were analyzed by different techniques in order to obtain physical-chemical, colorimetric, structural and mechanical resistance information. From the results obtained, it was found that caffeic acid exceeded the other antioxidants, reducing the production of aflatoxins by more than 95 percent.

I. INTRODUCCIÓN	1
1. POLIPROPILENO	2
1.1. DESCRIPCIÓN DEL POLIPROPILENO	2
1.2. TIPOS Y PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO	6
1.2.1. Propiedades térmicas	6
1.2.2. Propiedades eléctricas	9
1.2.3. Propiedades mecánicas	9
1.2.4. Comportamiento químico y frente agentes externos.	13
1.3. CATALIZADORES	15
1.4. PROCESOS DE SÍNTESIS DEL POLIPROPILENO	21
1.5. ADITIVOS	25
1.6. APLICACIONES DEL POLIPROPILENO	34
1.6.1. Envases de pared delgada	35
1.6.2. Aplicaciones en la industria automotriz	38
1.7. PROCESOS DE CONFORMADO	39
1.8. BIBLIOGRAFIA	40
II. OBJETIVOS	43
2.1. Objetivos	43
2.2. Planificación de la investigación	45
III. EXPERIMENTAL Y MATERIALES	49
3.1. Espectroscopia de infrarrojos por Transformada de Fourier, FT-IR	50
3.2. Análisis térmico y calorimétrico.	53
3.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC	54
3.2.2. Termogravimetría, TGA	58
3.3. Cromatografía de gases y líquidos, GC y CL	61
3.4. Otras técnicas y ensayos	66
3.4.1. Ensayo de tracción	66
3.4.2. Ensayo de dureza	67
3.4.3. Ensayo por nanoindentación	68
3.4.4. Ensayo de impacto	76
3.5.5. Ensayos de caracterización reológica	76

3.5.6. Medición de ángulos de contacto	77
3.5.7. Extracción en fase sólida, SPE	79
3.5.8. Determinación de fenoles sustituidos	82
3.5.9. Microscopía electrónica de barrido	82
3.5.10. Picoindentación mediante AFM-QNM	84
3.5.11. Ensayos micromecánicos	88
IV. RESULTADOS	90
4. CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN EL PROCESO DE DESODORIZACIÓN DEL POLIPROPILENO	91
4.1. Generación de residuos sólidos y líquidos en la etapa de desodorización.	91
4.1.1. Descripción general de la operación del desorber	91
4.1.2. Residuos sólidos generados y acumulados en el tope del desorber	92
4.2. Riesgos asociados	93
4.2.1. <i>Riesgos asociados a los residuos solidos</i>	93
4.2.2. Riesgos asociados a los residuos líquidos	95
4.3. Método experimental	96
4.3.1. Diseño del prototipo	98
4.4. RESULTADOS	102
4.4.1. Análisis de Infrarrojo	102
4.4.2. Análisis mediante DSC	103
4.4.3. Tiempo de oxidación Inducido, OIT	105
4.4.4. Termogravimetría, TGA	105
4.4.5. Análisis por GC-MS	107
4.4.6. Propuestas de mecanismos de oxidación para la formación de los compuestos de interés.	107
4.5. Conclusiones	111
5. APLICACIÓN A LOS RESIDUOS GENERADOS DURANTE EL PROCESO DE SÍNTESIS DEL POLIPROPILENO. MÉTODOS DE ANÁLISIS CINÉTICOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA	113
5.1. INTRODUCCION	114
5.1.1. Justificación	114
5.1.2. Objetivos	115
5.1.3. Metodología	115
5.1.3. Materiales	116
5.1.4. Equipamiento	116

5.2. APLICACION DE LOS MODELOS CLÁSICOS	118
5.2.1. Consideraciones en el estudio termogravimétrico	118
5.2.2. Estudio de cinéticas de degradación.	119
5.2.3. Métodos basados en medidas del grado de avance.	121
5.2.3. Otros métodos	132
5.2.4. Comparación de los modelos	135
5.2.5. Comparación con otros parámetros de degradación	137
5.3. Conclusiones	138
5.4. Bibliografía	139
6. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA DEL PP FRENTE A LA DEGRADACIÓN TÉRMICA UTILIZANDO ADITIVOS	
ANTIOXIDANTES NATURALES	141
6.1. INTRODUCCIÓN	142
6.1.1. Introducción y justificación	142
6.1.2. Formulaciones de PP con aditivos naturales	144
6.2. RESULTADOS	145
6.2.1. Propiedades ópticas	145
6.2.2. Propiedades de resistencia frente a la degradación térmica	150
6.2.3. Propiedades de humectabilidad. Ángulo de contacto.	165
6.2.4. Caracterización mecánica de los films	166
6.3. Conclusiones	172
6.4. Referencias	174
VII. CONCLUSIONES FINALES	177
DIFUSIÓN DE RESULTADOS	179

I. INTRODUCCIÓN

1. POLIPROPILENO

1.1. DESCRIPCION DEL POLIPROPILENO

El polipropileno (PP) es un termoplástico perteneciente a la familia de las poliolefinas, ya que los monómeros de propileno de los que se compone (ver Figura), solo contienen átomos de carbono e hidrogeno unidos mediante enlaces covalentes. El polietileno también pertenece al grupo de las poliolefinas.

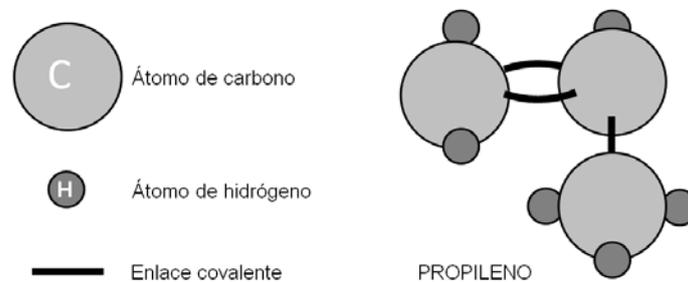


Figura 1. Molécula de propileno

Su desarrollo comienza en 1954, cuando el investigador italiano Giulio Natta consigue polimerizarlo gracias al catalizador diseñado por Ziegler obteniendo polipropileno isotáctico. Estos dos investigadores obtuvieron el premio Nobel de química en 1963. El polipropileno isostático suscitó tanto interés que solo pasaron tres años entre el descubrimiento de laboratorio y la primera producción comercial, siendo rápidamente explotado por su excelente combinación de propiedades térmicas y mecánicas. Actualmente el polipropileno es uno de los más importantes termoplásticos comerciales; su consumo se incrementa más rápido que el total de todos los termoplásticos. Esta situación sigue con una tendencia de continuar en el futuro por las siguientes razones:

- 1) El bajo costo relativo del producto es debido al bajo costo del monómero y a la eficiente tecnología de polimerización, comparada con otros

termoplásticos. Los continuos avances tecnológicos en métodos de producción prometen una futura reducción de costes debida a estas técnicas mejoradas.

- 2) El polímero puede ser modificado para multitud de aplicaciones. A causa de la copolimerización, la orientación y otras técnicas, las propiedades físicas del producto pueden ser variadas hasta englobar un amplio rango de requerimientos térmicos y mecánicos.
- 3) La facilidad en el procesado de estos polímeros concede un uso económico en la mayoría de técnicas de fabricación comercial. Modificaciones en la reología de fusión incrementan esta versatilidad. La versatilidad de este producto unida con su bajo coste favorece la introducción y desarrollos de nuevas aplicaciones. Es en resumen, dar al polipropileno nuevas aplicaciones y formas de uso significativamente diferentes a las disponibles actualmente.

La estructura molecular del PP viene determinada principalmente por el tamaño y el orden estructural de las macromoléculas, de las cuales dependen las propiedades físico-mecánicas del material. El polipropileno, como todos los polímeros ya sean sintéticos o naturales, está formado por un grupo de macromoléculas de diferentes longitudes y pesos moleculares con una distribución comprendida entre un amplio margen de valores. Por tanto el polímero no puede estar caracterizado por un peso molecular absoluto, sino por el peso molecular medio. El parámetro que nos da información acerca del peso molecular es el índice de fluidez (MFI). Este valor es inversamente proporcional al peso molecular, es decir, a mayor índice de fluidez, menor longitud de las macromoléculas. Respecto al orden estructural podemos distinguir dos grados en el polipropileno:

El primero, pertenece a la macromolécula simple, es esencial para el desarrollo de los demás tipos de ordenamientos. Este primer orden estructural es el que se refiere a la posición del monómero respecto a otros. Se pueden obtener tres posibles ordenamientos (figura 2), (i) Monómeros desordenados originan

macromoléculas atácticas, (ii) monómeros con configuraciones alternadas originan macromoléculas sindiotácticas, y (iii) monómeros con la misma configuración dan lugar a macromoléculas isotácticas, las cuales adquieren una configuración helicoidal. Este es el polipropileno utilizado comercialmente.

El segundo orden estructural, más complejo que el anterior, se produce debido a la estructura regular de moléculas isotácticas o sindiotácticas. Gracias a esta regularidad pueden producirse "empaquetamientos" de segmentos moleculares muy próximos entre sí, produciéndose de este modo un orden tridimensional que forma una estructura cristalina. La figura 2 nos muestra la disposición de la estructura cristalina para tipo de PP obtenido.

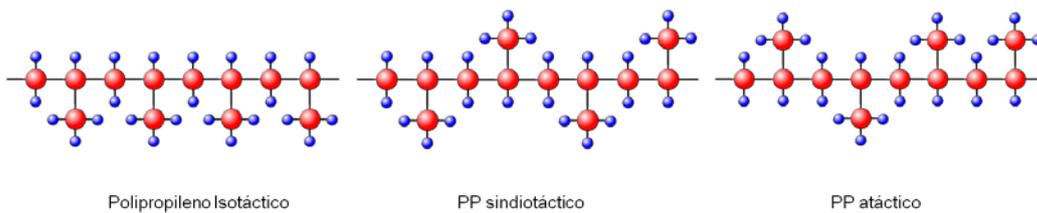


Figura 2. Configuración isotáctica, sindiotáctica y atáctica del PP.

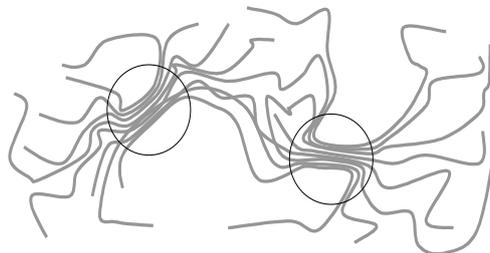


Figura 3. Zonas de estructura cristalina del polipipileno.

El grado de cristalinidad, así como otros datos acerca de la estructura del polipropileno pueden ser determinado mediante una serie de procesos analíticos basados en diferentes criterios. Los más utilizados son la solubilización fraccional, la determinación de la densidad, la difracción de rayos-X y el análisis térmico. Este análisis térmico, denominado escáner de calorimetría diferencial (DSC), nos provee de información muy útil acerca de la estructura del polipropileno mediante la determinación de parámetros tales como la temperatura de transición vítrea, el calor de fusión y la distribución de

I. Introducción

la cristalinidad entre otros. Por otro lado, un copolímero es un plástico que contiene dos o más monómeros distintos en su estructura.

Mediante la introducción de comonómeros en las macromoléculas (monómeros de otros plásticos, como por ejemplo etileno) variamos la estructura molecular del polipropileno, y en consecuencia sus propiedades. Los copolímeros pueden ser producidos por mezclado mecánico de dos componentes. Esta adición de comonómero permite la producción de grados de polímero con un amplio margen de propiedades físicas. Para obtener los distintos grados de copolímeros se varían el porcentaje de los componentes y sus pesos moleculares. La copolimerización se utiliza para modificar la cristalinidad del polímero de forma controlada introduciendo irregularidades en las macromoléculas. El mejor resultado en términos de calidad viene dado por una distribución homogénea de las moléculas del comonómero. Cada cadena, independientemente de su longitud, ha de tener el mismo porcentaje de comonómero. Los copolímeros de polipropileno más utilizados contienen etileno-propileno en fase elastomérica. En algunos casos el polietileno se presenta como una tercera fase del copolímero. La tabla 1 muestra los copolímeros más usuales del polipropileno.

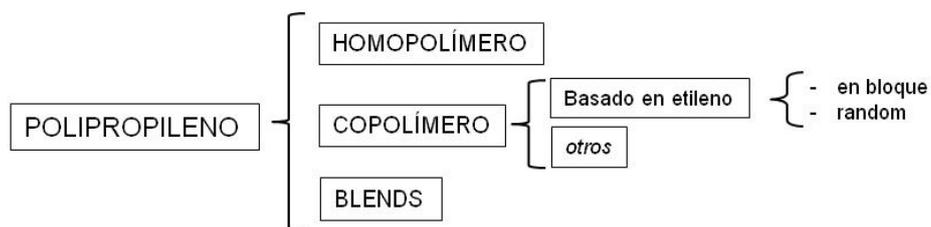
1.	homopolímero polipropileno	PPPPPPPPPPPPPPPPPP
2.	copolímero random	PPPPEPPPEPPEPPPP
3.	copolímero en bloque	PPPPPPPP + EPEPEPE
4.	Cop. en bloque (PE como 3ª fase)	PPPPP + EPEP + EEEE
5.	copolímero elastómero	EPEPEPEPEPEPEPEPE

Tabla 1. Copolímeros del PP, propileno (P), etileno (E), polietileno (PE).

La caracterización es difícil debido a la multiplicidad de tipos estructurales presentes. Una caracterización en profundidad requiere el conocimiento de la distribución de PM, cristalinidad y composición. Se debe de utilizar diferentes técnicas de fraccionamiento combinadas y analizar cada fracción usando los procedimientos de análisis anteriormente mencionados.

1.2. TIPOS Y PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO

A modo de recapitulación de lo visto hasta ahora diremos que; (1) la mayoría del PP industrial es isotáctico, ya sea homo o copolímero, (2) el PP lo podemos encontrar en estado puro como homopolímero, o bien como copolímero si está mezclado con polietileno u otro plástico, (3) los copolímeros pueden ser copolímeros random (también llamados “estadísticos”), o copolímeros en bloque (o de alto impacto), conocidos popularmente por ‘copolímeros’ o sencillamente ‘copo’.



Esquema de los distintos compuestos en los que interviene el propileno

Cada tipo de copolímero presenta un balance de propiedades distinto, lo que nos permite elegir el material que más se ajuste a nuestras necesidades. Partiendo de estos productos, podemos añadir cargas minerales o fibras para mejorar algunas de sus propiedades, obteniendo así los tipos reforzados. Si se añade aditivos o estabilizantes determinados, se pueden mejorar ciertas propiedades como la transparencia, la resistencia al fuego o a la intemperie, o las propiedades antiestáticas.

1.2.1. Propiedades térmicas

El comportamiento térmico del polipropileno, como el resto de los termoplásticos parcialmente cristalinos, se rige principalmente por dos temperaturas características de transición, la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión de las cristalitas, según muestra la secuencia de la Figura 3.

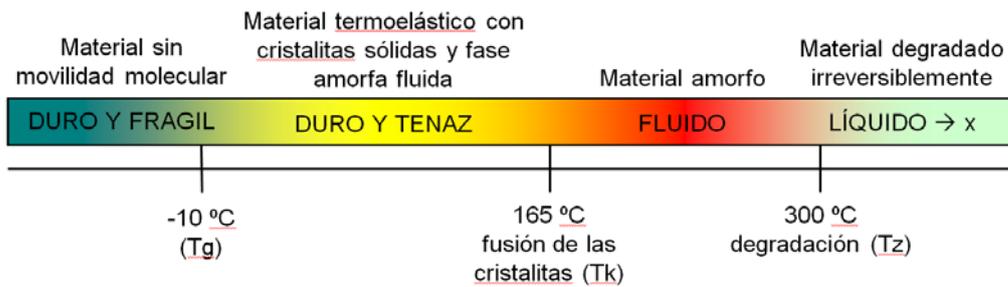


Figura 3. Evolución térmica del polipropileno.

A temperaturas por debajo de los -10 °C el polipropileno se encuentra en un estado de congelación que impide que las macromoléculas se desplacen, provocando que el material no pueda adaptarse a nuevos estados tensionales y como resultado se obtiene un material frágil. Por encima de los -10 °C las moléculas adquieren movilidad en las zonas no cristalinas (amorfas), obteniéndose un comportamiento menos frágil y más resistente. Las zonas cristalinas aportan rigidez al conjunto, mientras que las zonas amorfas hacen de cemento elástico de unión entre ellas. Si al material se le somete a un esfuerzo prolongado, las macromoléculas se orientaran adaptándose a la carga. Este fenómeno se conoce como termofluencia, plastodeformación o comportamiento viscoelástico. Si se eleva la temperatura, se consigue fundir también las zonas cristalinas que daban solidez al material, por lo que el PP perderá su consistencia y fundirá. Temperaturas superiores a los 300 °C las macromoléculas empezarán a romperse, provocando una disminución descontrolada del peso molecular y por tanto un aumento de la fluidez (MFI) del material. El intervalo de temperaturas de utilización de los termoplásticos parcialmente cristalinos viene dado por este intervalo de temperaturas de transición, siendo en el caso del polipropileno de 0 a 110 °C , pudiendo disminuir la mínima en el caso de tipos modificados. Aunque el reblandecimiento del material es un proceso progresivo, se ha de definir un punto en el que consideremos que el material se ha reblandecido y por lo tanto ya no resulta útil debido a la deformación por calor.

I. Introducción

Los polipropilenos no reforzados presentan una temperatura de reblandecimiento inferior a la de otros materiales llegando, en el caso de los reforzados a temperaturas de trabajo de hasta 120 °C, como se puede ver en la siguiente tabla.

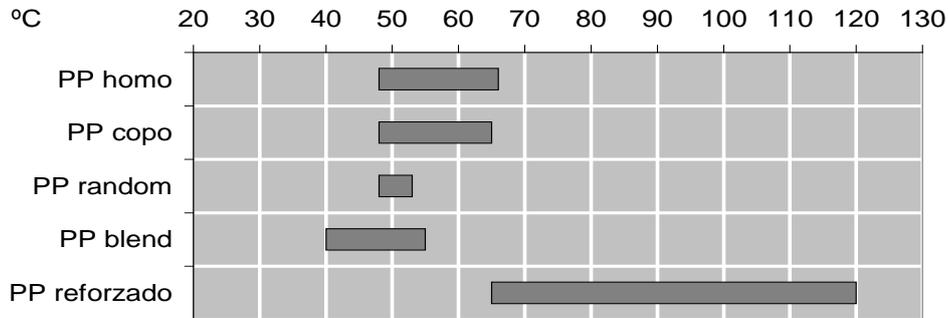


Tabla 2. Temperaturas de reblandecimiento según ISO-75 de diferentes PP.

Otra propiedad térmica importante es la posible dilatación del material. La dilatación puede ser lineal, si se consideran variaciones de longitud, o bien cúbica si la variación es volumétrica. Los coeficientes de dilatación representan el incremento de longitud o volumen experimentado por el material al aumentar un grado Kelvin (o centígrado) la temperatura del material. Aunque cada plástico presenta su propio coeficiente de dilatación, éste puede variar por diversos factores como las condiciones de fabricación, la humedad, la acción de cargas y aditivos o la cristalinidad. Por este último factor, la dilatación disminuye ligeramente al aumentar el índice de fluidez (MFI). El coeficiente de dilatación del material será un factor a tener en cuenta a la hora de diseñar el molde, tanto para predecir problemas de desmolde, como para evitar problemas de tolerancias dimensionales de las piezas. Por último, la conductividad térmica representa la facilidad del material para transmitir calor, es decir, la facilidad para calentarse o enfriarse. En función de la conductividad térmica, el material se mantendrá más o menos tiempo caliente, permaneciendo por tanto más o menos tiempo fluido. La conductividad térmica no es un parámetro que dependa del tipo o del grado de polipropileno; es igual para todos. Algunos aditivos y cargas de refuerzo aumentan la conductividad del material.

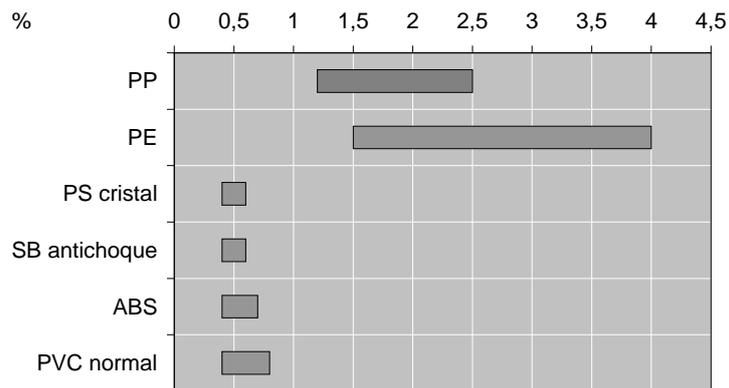


Tabla 3. Coeficientes de contracción de los principales termoplásticos

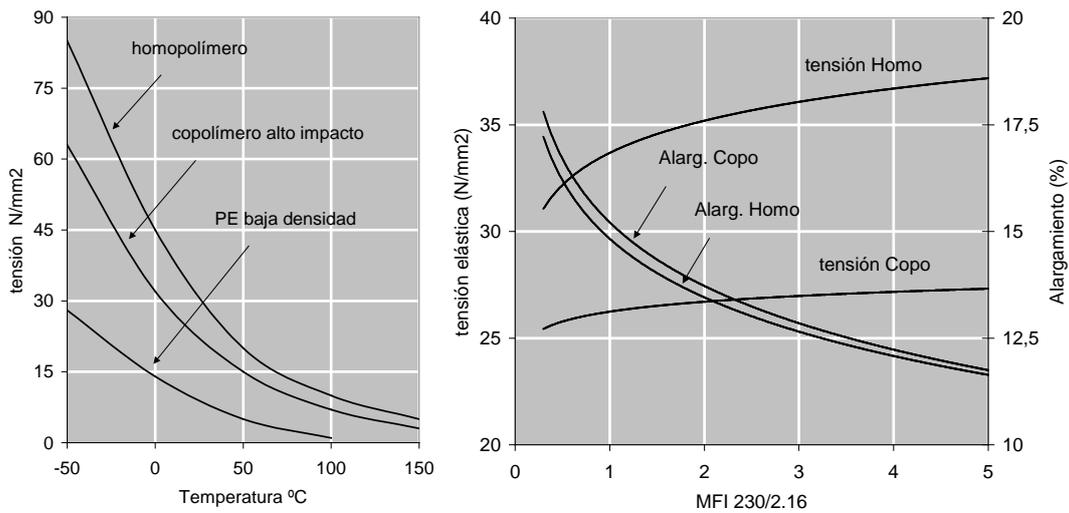
1.2.2. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas del polipropileno son casi independientes de la densidad, índice de fluidez, temperatura o grado del material. Sus características dieléctricas son independientes de la frecuencia, por lo que no es posible calentarlo por alta frecuencia (HF). Sus acusadas propiedades aislantes hacen que tienda a cargarse electrostáticamente y por lo tanto su superficie cargada atrapa el polvo. Esto se puede evitar mediante aditivos antiestáticos que absorbe la humedad del ambiente haciendo esta humedad que la superficie sea ligeramente conductora. La conductividad se puede aumentar añadiendo de un 25 a un 30% de negro de humo.

1.2.3. Propiedades mecánicas

El polipropileno tiene unas propiedades mecánicas muy equilibradas, encontrando, dentro de cada tipo de polipropileno, homo, copo, random y reforzado, gran cantidad de grados y posibles aditivos, lo que proporciona múltiples posibilidades de empleo. Las principales propiedades mecánicas a tener en cuenta son la resistencia a la tracción, resistencia a la flexión, alargamiento la rotura y resistencia al impacto. Las tracción y flexión, se obtiene con la misma máquina universal y en ensayos muy semejantes a los normales para otros materiales metálicos. El alargamiento es otro dato obtenido en el ensayo de tracción, por lo que finalmente podemos resumirlo en dos tipos de

propiedades: las relacionadas con el comportamiento del material bajo carga y las propiedades frente al impacto. Para entender bien estas propiedades es necesario que veamos primero como se comportan los materiales frente a los esfuerzos. A modo de introducción diremos que el polipropileno, como los demás plásticos y los metales, se comporta de dos formas diferentes frente a los esfuerzos. Para entender este comportamiento lo comparemos a un muelle. Como todos sabemos los muelles se estiran cuando los traccionamos y se encogen cuando los comprimimos, recuperando su forma original al soltarlos. Si los estiramos mucho, al soltarlos no recuperaran su forma original, quedando estirados permanentemente. Pues bien, a los plásticos les sucede lo mismo, si los estiramos o doblamos poco recuperan la forma, comportándose de forma elástica hasta sobrepasar un determinado límite en el que la deformación se hace permanente. El comportamiento del polipropileno sometido a esfuerzos es función de muchos factores, como por ejemplo el tipo de polipropileno (homo, copo, random, o reforzado), la temperatura o su índice de fluidez: Los tipos de polipropileno que toleran mayor carga, ya sea a tracción o a flexión, son los homopolímeros, seguidos de copolímeros y blends tal y como se muestra gráficamente en la Figura 4. La resistencia se mejora considerablemente reforzando el material con cargas minerales o fibra de vidrio. En relación con la temperatura, se tiene que al aumentar la temperatura se disminuye su capacidad de carga, aumentando la capacidad de alargamiento por la pérdida de rigidez o módulo elástico. La influencia del índice de fluidez es especialmente acusada cuando se parte de valores bajos de MFI. La Figura 5 representa la influencia del MFI (de 0 a 5 g/10, min.) en tracción y alargamiento elásticos, observándose cómo la resistencia aumenta y el alargamiento disminuye al aumentar la fluidez.



Izq.) Figura 4. Comportamiento a la tracción de diferentes polímeros en función de la temperatura. Dcha.), Figura 5 Tensión y alargamiento en función del MFI. Fuente Hoechst et al.

Por otro lado, y según se muestra en la Figura 6, se observa claramente como la influencia de la fluidez es muy acusada en el módulo elástico hasta los 10 g/10min, resultando prácticamente indiferente a partir de 20 g/10min. Si fig 5 la ampliásemos hasta grandes índices de fluidez, observaríamos el mismo comportamiento: mucha influencia al principio, nula al final.

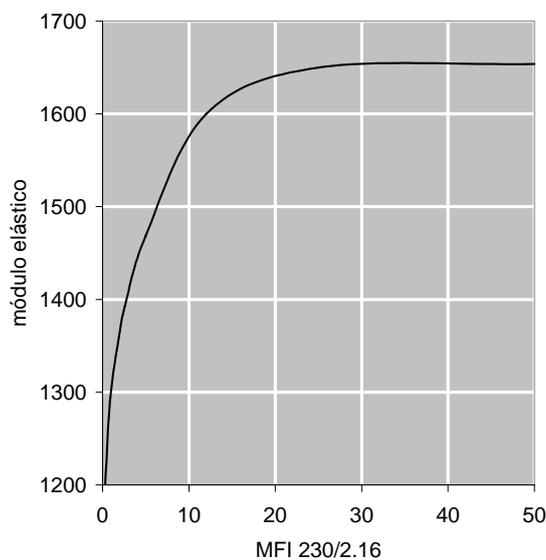


Figura 6. Módulo elástico en función del índice de fluidez. Fuente: Hoechst.

I. Introducción

Las condiciones de transformación, aunque en menor medida, también influyen en estas propiedades. Respecto a otros termoplásticos el polipropileno no reforzado presenta una menor resistencia a la tracción, mejorando considerablemente con tipos reforzados según se muestra en Tabla 4.

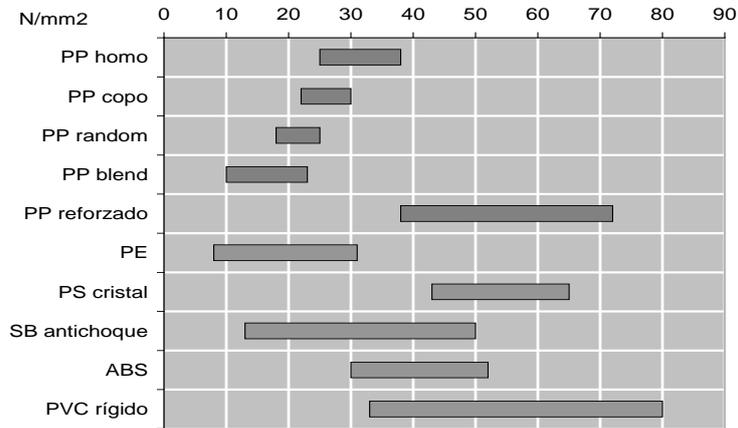


Tabla 4. Resistencia a la tracción obtenida para diferentes polímeros.

Sin embargo, presenta una mayor capacidad de alargamiento elástico (Tabla 5), lo que permite su uso para aplicaciones que requieran elasticidad, como por ejemplo los ensamblajes por pestañas, o los cierres de tipo 'clic'. Su módulo elástico, más bajo que en otros termoplásticos, puede ser mejorado notablemente con cargas y fibras de refuerzo según se deduce de los resultados esperados según la Tabla 6.

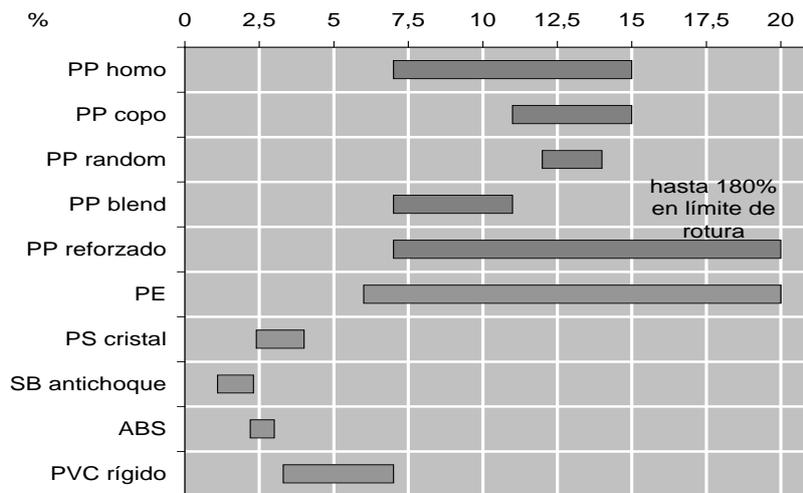


Tabla 5. Alargamiento de diferentes polímeros y configuraciones de PP.

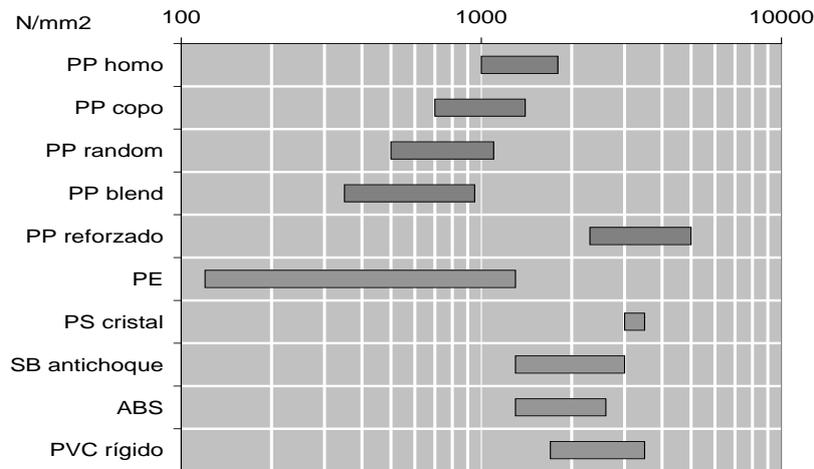


Tabla 6 Módulos elásticos de diferentes materiales

1.2.4. Comportamiento químico y frente agentes externos.

El polipropileno es, desde el punto de vista químico, un hidrocarburo parafínico de alto peso molecular de naturaleza apolar, lo que le confiere una gran resistencia a los agentes químicos tanto de naturaleza orgánica como inorgánica. No obstante, este polímero es sensible a la exposición de algunos compuestos tras una exposición prolongada. El calor aumenta el efecto destructivo de los agentes químicos. En la tabla 7 se indica los principales productos que afectan a la estabilidad del PP. Se observa claramente como los productos inorgánicos que le atacan tienden a descomponerlo, mientras que los orgánicos lo hinchan.

Es digna de mención la gran resistencia del polipropileno a soluciones de detergentes comerciales a temperaturas de hasta 100 °C bajo carga mecánica. Las lejías de lavado en ebullición no alteran ni la dureza superficial, ni la rigidez ni la tenacidad del producto. Estas pruebas de tenso-fisuración fueron superadas sin que en ningún caso se produjeran agrietamientos, ni tan siquiera superados los 1000 días. En lo referente a la absorción de agua hay que decir que es mínima tanto a temperatura ambiente como a 100 °C. La absorción ronda el 0.2% y se produce principalmente en la superficie del material. Respecto a la exposición a la intemperie y al igual que como todos los

plásticos, el polipropileno resulta perjudicado en el conjunto de sus propiedades por la acción conjunta y continuada del oxígeno con el aire y la radiación ultravioleta

	Compuesto	Temp. (°C)	Tiempo, días	Incremento peso	Efecto
Inorgánicos	Ácido clorosulfónico	22	10	-	Descompuesto
	Ácido nítrico 50%	80	10	-	Descompuesto
	Ácido sulfúrico 98%	100	20	-3.5%	Agrietado
Orgánicos	Benceno	22	90	+12%	Hinchado
	Tetracloruro de carbono	22	30	+35%	Hinchado
	Cloruro de etilo	0	2	+10.1%	Hinchado
	n-heptano	22	30	+11%	Hinchado
	Tolueno	22	10	+11%	Hinchado
	Trementina	60	30	+10.5%	Hinchado
	p-xileno	22	1	+11%	Hinchado

Tabla 7. Principales productos que afectan al polipropileno.

La acción de estabilizadores ultravioleta puede retardar la degradación, siendo el más eficaz el estabilizador de negro de humo activo, aunque también existen otros estabilizantes que no alteran el color de las piezas. Es recomendable el empleo de estabilizantes en casos en que las piezas vayan a estar expuestas a la intemperie con radiación solar directa. La estabilización hace que las piezas resistan unos tres años, transcurridos los cuales aparecen las primeras grietas superficiales.

Los polipropilenos al igual que todos los materiales combustibles arden dado un fuego franco. Para poder estimar el riesgo de incendios es importante conocer el comportamiento de los plásticos desde la fase previa hasta la fase de aparición de la llama. Los tipos no incombustibles de polipropileno se encienden bajo la acción del fuego y continúan ardiendo con llama poco

brillante, incluso después de haberlos apartado de él, desprendiendo gotas de material inflamado.

1.3. CATALIZADORES

En el año 1953 Karl Ziegler y sus colaboradores, descubrieron accidentalmente que trazas de níquel catalizaban reacciones de oligomerización de etileno en presencia de compuestos de alquil-aluminio. A partir de estos descubrimientos comienza una nueva era de generaciones de catalizadores, donde Ziegler estudio la acción de variadas mezclas entre metales de transición y alquil-aluminios, concluyendo que los metales del grupo IV (*Ti, Zr, Hf*) al VI (*Cr, Mo, W*) favorecen la polimerización. Paralelamente, Giulio Natta y colaboradores, estudiaban este tipo de catalizadores en reacciones de polimerización con α -olefinas, donde verificaron la posibilidad de producir polímeros estéreo-regulares. Los precursores catalíticos de dichos sistemas requieren de la reacción de un alquilmetal (o hidruro metálico, *hm*) con una sal de metal de transición en atmósfera inerte. Los grupos alquilmetal se basan en metales del grupo I a III (*Al, Zn, Mg, Be, Li, Ga*), mientras que los metales de transición que forman las sales son *Ti, V, Cr, Co* ó *Ni*. Un sistema catalítico típico (par catalizador/cocatalizador) lo constituyen los compuestos $TiCl_3$ y $Al(C_2H_5)_2Cl$. En estos sistemas, la especie catalítica se forma por una reacción de alquilación sobre $TiCl_4$, seguido por una reducción por eliminación del grupo alquilo a un estado trivalente, $TiCl_3$. El $TiCl_3$ cocrystalizado con $AlCl_3$, es posteriormente alquilado para formar el centro activo capaz de coordinar al monómero (interacción de la banda π entre el monómero y el orbital d vacío del titanio que se encuentra en la parte externa del cristal). En el mecanismo de propagación se considera que el monómero forma un complejo de coordinación con el catalizador y es insertado en el enlace polarizado $Ti-C$ del extremo creciente de la cadena polimérica. Este el monómero se coordina en el orbital vacante y se inserta a la cadena polimérica, con la regeneración del orbital vacante en una orientación diferente. La adición continuada conduce a la formación de un polímero. Con los catalizadores *Ziegler-Natta* es posible de obtener polímeros isotáticos. La naturaleza de la superficie del catalizador parece ser importante

para conferir estereoregularidad en estos pasos. La propagación probablemente tiene lugar en centros activos de la superficie del cristal del compuesto de metal de transición. La estructura química y cristalinidad del catalizador determina la orientación del monómero que se adiciona a la cadena creciente. La fuerza impulsora para la propagación resulta de este modo de interacción entre el monómero y el ligando del metal de transición en el sitio activo. La polimerización en este caso se verá influenciada por varios parámetros, como lo son la relación Al/Ti , temperatura o la concentración de los reactivos. Por otra parte existen mecanismos mediante los cuales las cadenas poliméricas terminan, estas reacciones se denominan de transferencia o de término. Una de ellas es la eliminación β -hidrógeno, la cual consiste en que el centro metálico del catalizador atrae un átomo de hidrógeno del *carbono- β* de la cadena de polímero en crecimiento, formando un enlace *m-h* a la vez que finaliza una cadena polimérica terminada con una insaturación. Otra de las reacciones de terminación de cadena es la transferencia al monómero. En este caso existe una eliminación del hidrogeno del *carbono- β* de la cadena en crecimiento, el cual reacciona con el monómero que se está insertando al centro activo con la formación de un enlace *m-R*. Cuando la cadena de polímero en crecimiento unida a un centro activo interacciona con el grupo metilo de una molécula de cocatalizador $RmAl$, puede finalizar la reacción por transferencia al cocatalizador. En este punto puede formarse un enlace $Al-C$ en el centro activo y una cadena polimérica unida a un átomo de Al , la cual por hidrólisis forma el polímero final. Dependiendo de las características del sistema catalítico es cuál de las reacciones de transferencia mencionadas anteriormente la que ocurrirá.

Durante la utilización y desarrollo de los catalizadores, el catalizador de tipo *Ziegler-Natta* ha evolucionado constantemente. Desde 1955 se pueden considerar la existencia de cuatro generaciones de catalizadores basados en titanio. Los primeros catalizadores llamados convencionales o de *primera generación* presentan bajas actividades catalíticas (1000g de polímero/g de Ti) así como baja estereoespecificidad. En el caso de propeno, se obtiene

principalmente polipropileno atáctico, sin ninguna morfología determinada. Por otra parte, en estos sistemas solo los átomos de *Ti* de la superficie se encuentran disponibles para interactuar con el cocatalizador y crear sitios activos. Debido a que el cristal de $TiCl_3$ posee diferentes tipos de caras o entornos alrededor de los titanios activos, es que existen múltiples sitios que dan origen a polímeros de variados pesos moleculares. Esto hace que los catalizadores *Ziegler-Natta* se conozcan como *sistema multi-sitio* al producir polímeros con distribución de peso molecular amplio. Los esfuerzos posteriores se focalizaron en la búsqueda de sistemas donde la mayor parte de los átomos de titanio participaran en la formación de centros activos (búsqueda de sistemas más eficientes), estudiándose así tres caminos posibles: (i) la reducción del tamaño de las partículas de catalizador, (ii) dispersar la sal de titanio sobre una superficie o (iii) utilizar sales solubles.

La 2ª generación de catalizadores contempla la modificación química, como introducción de donadores internos y externos. Estas variaciones hacen posible aumentar la actividad catalítica, controlar la estéreo-regularidad de los polímeros, así como su peso molecular. La 3ª generación introduce variaciones físicas a los catalizadores, como la de soportar la sal de titanio en sólidos inorgánicos como SiO_2 , Al_2O_3 o $MgCl_2$. El motivo de la utilización de estos soportes como el $MgCl_2$ es porque el radio iónico del Mg^{2+} (0,066 nm) es muy parecido al del Ti^{4+} (0,068 nm). Este sistema mostró una elevada actividad para polietileno y polipropileno, sin embargo para este último la estéreo-especificidad fue menor. Este problema se resolvió con la adición de bases de Lewis, que hacen posible obtener sistemas con alta actividad catalítica y estéreo-especificidad. Cuando la base se adiciona al soporte $MgCl_2$ o al $TiCl_3$ se denomina donador interno. Si la base se combinada con el cocatalizador se le denomina donador externo. Un tipo de donador interno utilizado industrialmente es el *benzoato de etilo*, mientras que como donador externo es utilizado el *metil-p-tolueno*. Es decir, la tercera generación se compone de sales de titanio soportadas sobre $MgCl_2$, modificadas por diferentes tipos de donadores. La alta eficiencia catalítica y alta estéreo-especificidad hace innecesaria la etapa de

remoción del polímero atáctico desde el polímero obtenido, siendo esta una ventaja en comparación a los sistemas anteriores. La última generación de catalizadores *Ziegler-Natta* aparece en los años setenta y consiste en soportar el $TiCl_4$ sobre partículas esféricas de $MgCl_2$, con la ventaja de poder controlar la forma y tamaño de la partícula de polímero. Además, se hace posible mejorar actividad catalítica, la estéreo-regularidad (obteniendo PP isotáctico) y tener un control muy fino de la morfología final del polímero. Por otra parte la introducción de un nuevo tipo de donadores como el *1,3-dieter*, hace posible la obtención de polipropileno isostático sin la necesidad de bases externas, siendo utilizada esta metodología para la obtención de este tipo de polímero industrialmente. Una de las últimas modificaciones realizadas a esta 4ª generación de catalizadores es la introducción de *alquilsilanos* como donadores externos. La diferencia esencial de este tipo de sistemas es la amplia distribución de pesos moleculares que pueden ser obtenidas ($PM = 10\sim 15$). A continuación se resumen las cuatro generaciones de catalizadores Ziegler-Natta y sus principales modificaciones.

Acorde con las tres tipos diferentes de microestructura, se establece que; (I) el PP atáctico, es el que tiene una orientación aleatoria de los grupos metilos a lo largo de la cadena polimérica, dando como resultados materiales amorfos (ceras o aceites). (II) El polipropileno isotáctico, es aquel en el cual los grupos metilos se encuentran orientados para un mismo lado a lo largo de la cadena polimérica. Por último, (III) en el caso del polipropileno sindiotáctico muestra que la orientación de los grupos metilos es alternada a lo largo de la cadena (según se vio en Figura 2). Los polímeros isostáticos y sindiotácticos presentan una gran cristalinidad a diferencia de los atácticos que poseen una estructura amorfa. Esta regularidad se ve reflejada en su alto punto de fusión (165 °C), cristalinidad, alta dureza y resistencia a la deformación.

Debido a estos descubrimientos K. Ziegler y G.Natta recibieron el premio Nobel en 1963. Los sistemas catalíticos desarrollados son conocidos como catalizadores Ziegler-Natta, y actualmente constituyen la base de la producción industrial de polietilenos lineales de alta densidad, polipropilenos isotácticos y

sus copolímeros. La Tabla 8 resume el desarrollo histórico de los catalizadores Ziegler-Natta, necesarios para la síntesis del PP a nivel industrial.

Tabla 8. Resumen de la evolución histórica de catalizadores Ziegler-Natta para la polimerización de polipropileno.

SISTEMA CATALÍTICO	FECHA	RENDIMIENTO (kgPP/gcat)	(%)	OBSERVACIONES
1ª Generación <i>TiCl₃ 0.33 AlCl₃ + DEAC</i>	1954	3	92	Partículas irregulares. Baja actividad y estéreo-selectividad.
2ª Generación <i>TiCl₃ + DEAC</i>	1968	12	96	Partículas irregulares. Baja actividad y estéreo-selectividad mejorada.
3ª Generación <i>TiCl₄/Ester/MgCl₂ + TEAl/Ester</i>	1971	25	94	Partículas regulares. Actividad media y estereoselectividad.
4ª Generación <i>TiCl₄/Diester/MgCl₂ + TEAl/Silane</i>	1980	50	97	Partículas regulares y de tamaño ajustable. Actividad y estéreo-selectividad altas.
5ª Generación <i>TiCl₄/Diether/MgCl₂ + TEAl</i>	1988	120	98	Partículas regulares y de tamaño ajustable. Actividad y estéreo-selectividad muy altas.

De este modo, es posible polimerizar PP isotáctico, sindiotáctico y atáctico, según la estereoquímica del grupo metilo en la cadena polimérica. Mientras en el isotáctico los grupos metilo presentan la misma orientación, en el sindiotáctico ocupan posiciones alternas y en el atáctico están al azar, como se muestra en la figura 2. A pesar de las ventajas que presentan los catalizadores Ziegler-Natta, sus centros activos no son completamente uniformes, por lo que presentan distintas reactividades dando lugar a cadenas con longitudes diversas. Las distribuciones de pesos moleculares son relativamente anchas y el control de la microestructura y por de las propiedades macroscópicas, resultaba limitado en los catalizadores de cuarta generación, actualmente

considerados como 'convencionales'. En el caso de los copolímeros, la presencia de centros con diferente actividad conduce a una mayor concentración de comonómero en los pesos moleculares bajos y por tanto, a materiales más heterogéneos en cuanto a composición.

En un intento de resolver los inconvenientes de los catalizadores Ziegler-Natta de cuarta generación, se desarrolló en los años 1980 una nueva familia de catalizadores, denominados "metallocenos", también llamados catalizadores de centro activo único y cuyo impulso se debe a Kaminsky y colaboradores. Este tipo de catalizadores presenta una alta eficacia catalítica con un único tipo de centros activos. Por ello, las características fundamentales de los polipropilenos obtenidos con metallocenos son, una distribución estrecha de pesos moleculares además de una distribución homogénea de comonómero en el caso de introducir etileno en la cadena polimérica. Asimismo, debido a que son catalizadores con un único centro activo, dan lugar a cadenas poliméricas con una elevada estereorregularidad, según se representa gráficamente en las figuras 12, 13 y 14. Hasta aquí se han descrito los principales catalizadores empleados, y ahora se pasa a describir los diferentes procesos existentes para cada uno de ellos.

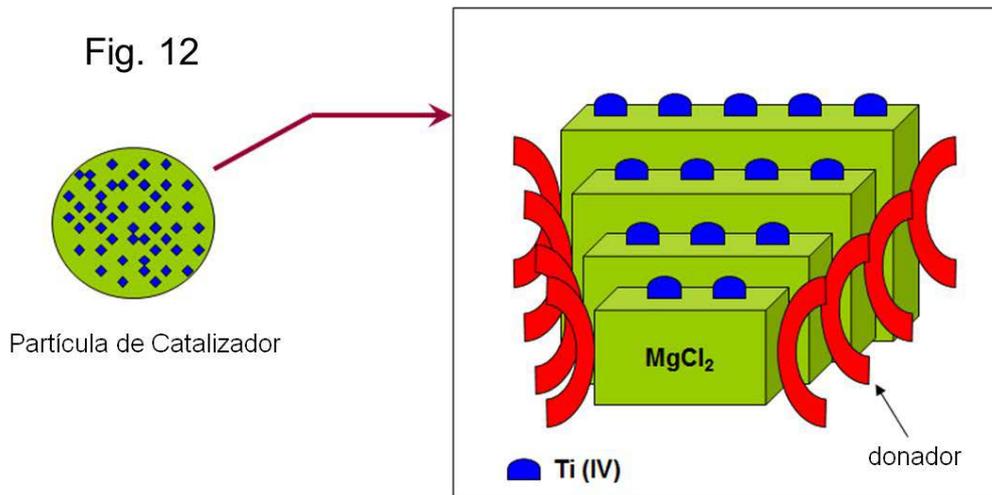


Figura 12. Representación gráfica de la estructura del catalizador

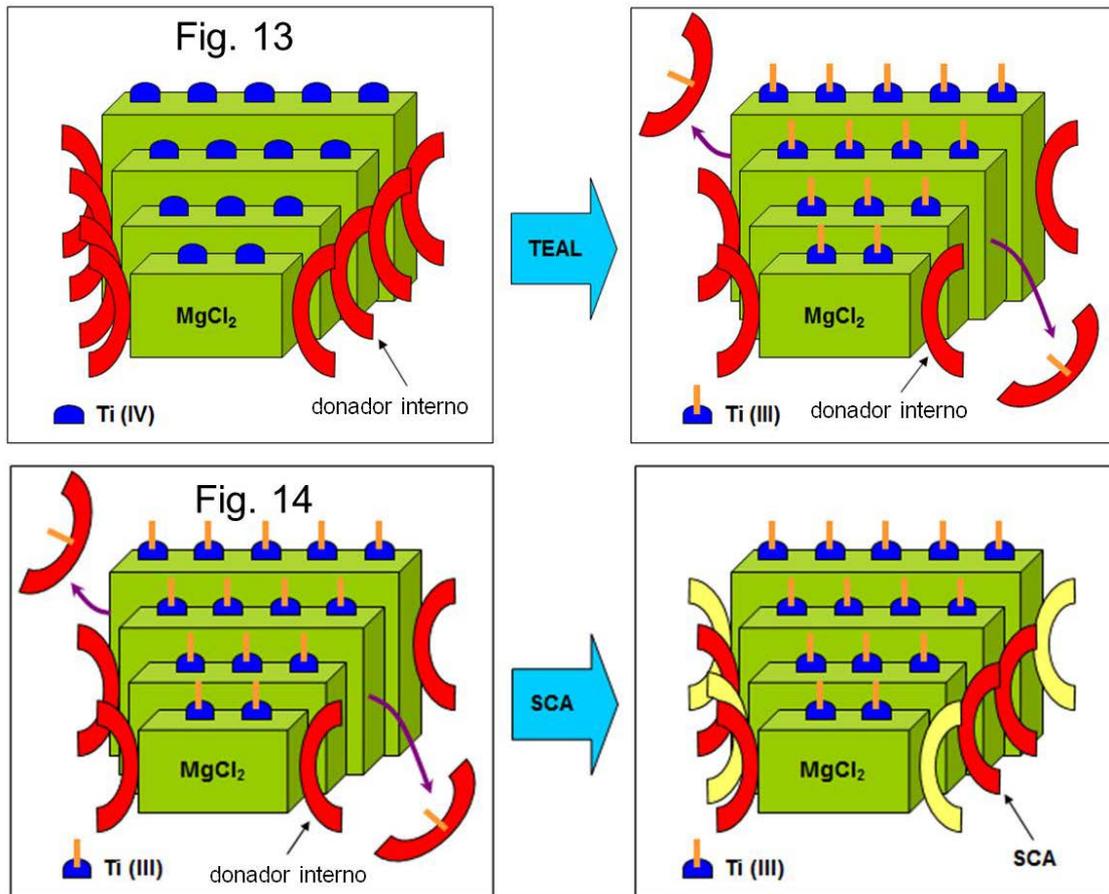


Figura 13. Sistema de adición de TEAL, y Fig. 14 sistemas de adición de SCA

1.4. PROCESOS DE SÍNTESIS DEL POLIPROPILENO

Como se comentó en el primer punto, el polipropileno es un polímero termoplástico de la familia de las poliolefinas, cuyo monómero fundamental es el propileno. Las reacciones llevadas a cabo para su síntesis, implican el uso de catalizadores, cocatalizadores, agentes de selectividad, controladores de reacción, etc. La figura 15, muestra un esquema básico de esta síntesis química.

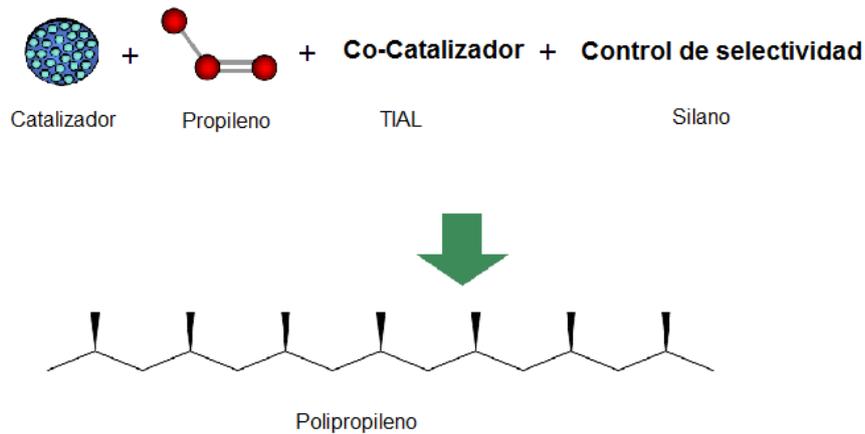


Figura 15. Esquema básico de la síntesis química del polipropileno utilizando catalizadores de 5ª generación.

Los procesos de síntesis del PP a escala industrial se pueden clasificar en procesos de solución, de suspensión, de fase gaseosa y los híbridos que son el producto de la combinación de los tres primeros. En los procesos en solución, la polimerización se lleva a cabo en una matriz constituida por un solvente de naturaleza orgánica con una temperatura de fusión superior a la del polímero. En los de suspensión la producción de polipropileno ocurre en un solvente, en el que el PP es prácticamente insoluble y a una temperatura menor que el punto de fusión del polímero. Los procesos en fase gas están caracterizados por la ausencia de disolvente en el reactor de polimerización. Tienen la ventaja de poderse emplear con facilidad en la producción de copolímeros con un alto contenido en etileno (en otros procesos se pueden presentar problemas al agregar altas concentraciones de etileno, puesto que se hace aumentar la solubilidad del polímero en el medio de reacción). A nivel mundial, estos procesos han sido patentados por diferentes fabricantes como Novolen, LIPP, Spheripol, entre otros.

En el proceso Novolen, dependiendo del tipo de familia a producir (homopolímero, copolímero random o de impacto), se eligen las condiciones de operación (temperatura, presión y concentración de los reactivos) y alimentación de materias primas a los reactores. La reacción es exotérmica y el enfriamiento del reactor se realiza por la transferencia de calor por la

descompresión (flash) de la mezcla de los gases licuados del reactor con las corrientes de alimentación. La evaporación de los líquidos en el lecho de polimerización asegura que el intercambio de calor sea extremadamente eficiente. Se agrega hidrógeno para controlar el peso molecular en el medio de reacción. El polvo de PP se descarga desde el reactor y se separa en un tanque de descarga a presión atmosférica. El comonomero sin reaccionar se separa y comprime, para finalmente recuperar el gas de purga. El PP en forma de polvo se transporta a los silos, y posteriormente por extrusión se convierte en pellets, donde se incorpora una gama completa de aditivos bien dispersados. El diagrama del proceso se puede apreciar en la figura 16.

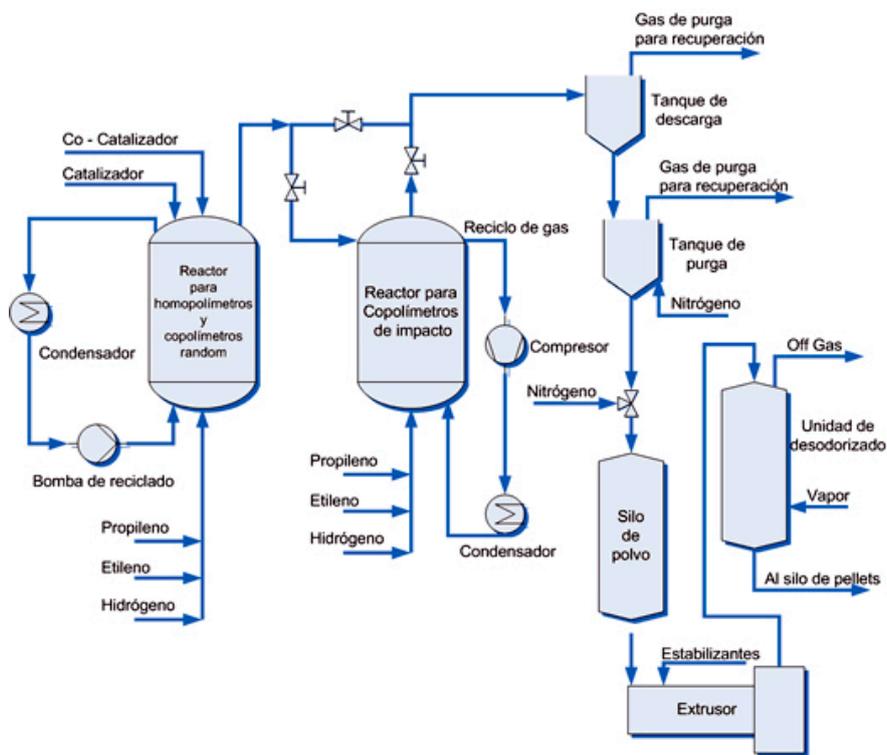


Figura 16. Esquema que representa el proceso de producción de PP por el método de la empresa Novolen.

El proceso que lleva a cabo la compañía LIPP es similar al de Novolen, pero modificado para producir homopolímero al hacer reaccionar el propileno con Hidrógeno y el catalizador dentro un reactor. Finalizado este paso, se separan los residuos de la reacción y se reenvían al reactor, tal como se puede apreciar

en la Figura 17. Desde este momento, el resto de etapas siguen el mismo proceso desarrollado por Novelen.

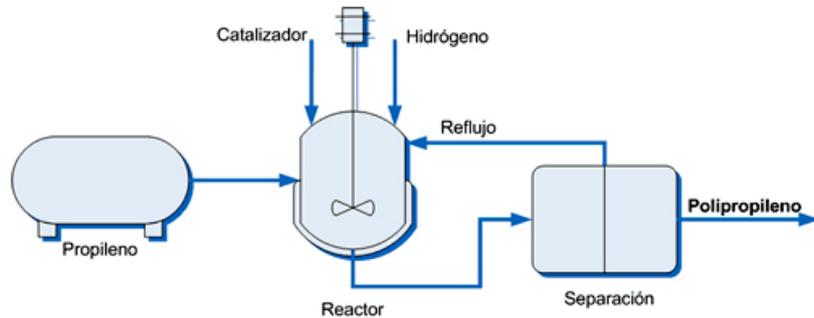


Figura 17. Representación gráfica del proceso de producción del PP desarrollado por la compañía LIPP

Por otro lado, el proceso de la empresa Spheripol es un híbrido que utiliza dos reactores en serie, siendo el primero de suspensión y el segundo en fase gas. El primer reactor es de tipo bucle o *loop*, que permite circular a gran velocidad el catalizador y polímero para que permanezcan en suspensión en el diluyente. El diluyente es en realidad el mismo propileno líquido que, dadas las condiciones de operación, facilita la evacuación del calor generado por la reacción al mismo tiempo que permite aumentar el rendimiento del sistema catalítico. En el segundo reactor de fase gas se incorpora el polímero producido en el reactor loop, tal como se evidencia en la figura 15. En esta fase se preparan grados con características especiales añadiendo un comonomero además del monómero. Tras separar el polímero fabricado de las corrientes de propileno y de desactivar el catalizador, el polvo de polipropileno obtenido se envía a la línea de acabado donde se añaden aditivos y se le da la forma de granza requerida para su distribución comercial.

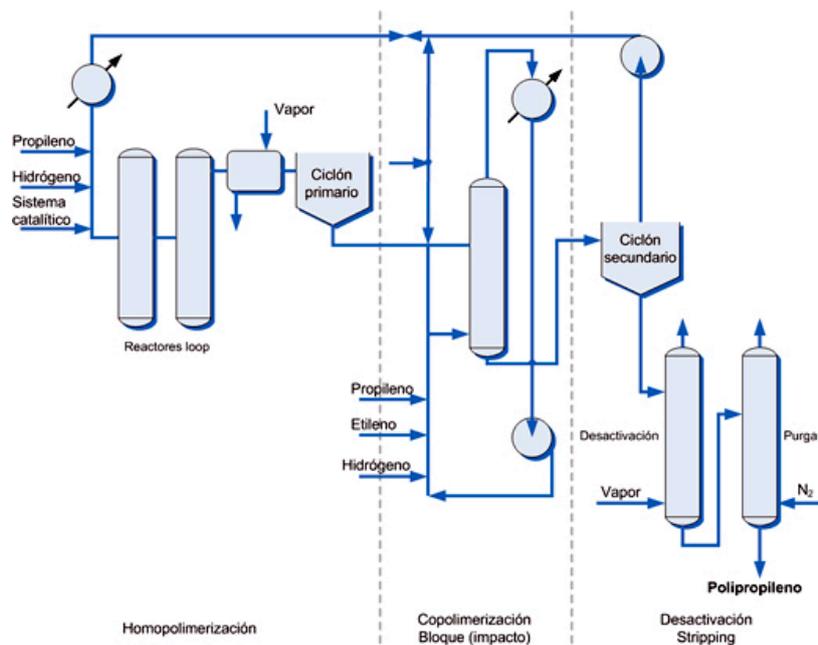


Figura 18. Esquema del proceso de producción Spheripol.

Los últimos desarrollos han ido dirigidos a la optimización con objeto de mejorar las propiedades de los polímeros, aumentar las capacidades de producción y reducir costes. La adecuación del proceso al sistema catalítico empleado, es un parámetro fundamental con vistas a este objetivo. Estos son los sistemas de obtención del polímero en polvo, y a partir de aquí se desarrolla el proceso de peletización, donde aparecen los residuos sólidos objeto de nuestro estudio y en cuyo proceso se incorporaran diferentes aditivos.

1.5. ADITIVOS

El polímero obtenido como resultado de la polimerización no tiene, en la mayoría de los casos, una utilidad práctica por descomponerse al calentarlo, o por ser excesivamente rígido, o muy blando, o por no tener un color atractivo o simplemente por no responder a las características necesarias para su uso concreto. A fin de conseguir las mejores características de los polímeros en cada una de sus aplicaciones, la industria ha recurrido a la modificación del polímero mediante la adición de sustancias que modifiquen sus propiedades,

favoreciendo su transformación y uso posterior, los denominados aditivos. Dado casi la infinita posibilidad de encontrar aditivos para el PP, en este capítulo se pretende describir solo los aditivos más comúnmente utilizados para este material. El término aditivo se define como “aquella sustancia que se incorpora a los polímeros a fin de conseguir un efecto técnico en el producto final, siendo una parte esencial del mismo”. Los aditivos pueden ser, en relación a su naturaleza química, especies orgánicas (alquilfenoles, hidroxibenzofenonas, por ejemplo), inorgánicas (sales, óxidos,...) u organometálicas (complejos de níquel, aceleradores de cinc, entre otros). Entre las diferentes características que debe de cumplir un aditivo destacan, ser eficientes en su acción, resultar estables en las condiciones de procesado, estabilidad durante las condiciones de uso, no sufrir exudado o sangrado, evitar que sean tóxicos o dar lugar a olor o sabor y por supuesto, resultar económicos y no afectar negativamente a las propiedades del polímero. Numerosas sustancias han sido empleadas para mejorar las características de los polímeros. En la tabla 9 se recogen los tipos más comunes de aditivos empleados y las funciones básicas de los mismos.

El efecto producido por el aditivo en el plástico depende tanto de la composición química del polímero, de la presencia de otros aditivos y de un posible efecto sinérgico con los mismos, así como de la cantidad de aditivo incorporada. En la Fig. 19 se muestra como añadiendo el aditivo en la proporción necesaria se conseguirá la mayor efectividad posible, y es que, un exceso o carencia de aditivo no va a dar lugar a mejoras en el resultado esperado.

Tabla 9. Resumen de los tipos de aditivos comúnmente empleados en las formulaciones de polímeros

Tipo de aditivo	Función
Antioxidantes	<i>Inhibir las reacciones de termo-oxidación</i>
Estabilizantes a la luz	<i>Evitar el deterioro del polímero causado por la exposición a la luz UV (agrietamiento, decoloración, pérdida de brillo, transparencia y fragilidad)</i>
Plastificantes	<i>Aumentar la flexibilidad y la resistencia al impacto</i>
Agentes antiestáticos	<i>Proteger al polímero frente a las descargas electrostáticas</i>
Captadores de ácido o antiácidos	<i>Neutralizar residuos ácidos catalíticos</i>
Desactivadores metálicos	<i>Desactivar residuos metálicos presentes en la formulación de las poliolefinas</i>
Agentes nucleantes	<i>Mejorar la claridad, transparencia y propiedades mecánicas</i>
Retardadores de llama	<i>Alterar el proceso de combustión originado por un importante flujo térmico</i>
Colorantes	<i>Proporcionar color al polímero</i>
Agentes “antiblocking”	<i>Evitar la adhesión entre films como consecuencia del frío o de la electricidad estática</i>
Lubricantes	<i>Disminuir la viscosidad de flujo y evitar el pegado del polímero a las superficies metálicas</i>
Agentes “slip”	<i>Impedir el pegado entre films mediante lubricación y reducir la carga electrostática</i>
Agentes espumantes o de soplado	<i>Disminuir la densidad del polímero por formación.</i>

El uso de antioxidantes tiene un interés especial en los materiales poliméricos destinados a envases de alimentos. En general, la formulación de las poliolefinas incluye la adición de antioxidantes para evitar la degradación generada como consecuencia de las reacciones de oxidación, que producen una pérdida de sus propiedades mecánicas: resistencia al impacto, a la tensión, a la elongación, a la flexión; cambio de color, especialmente amarilleo, así como una apariencia superficial endurecida, con manchas, grietas y menor brillo; reflejándose todo ello en una apariencia envejecida del envase (Sánchez López, 1992; Zweifel, 2001).

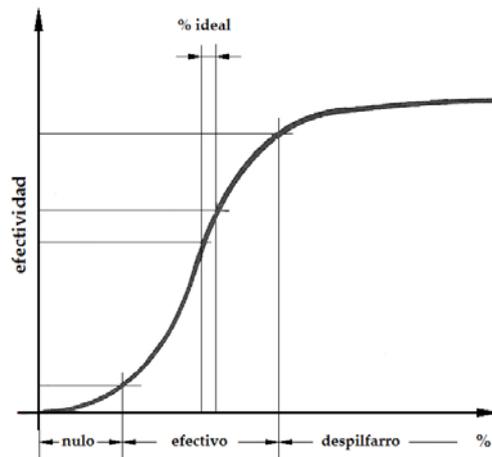


Figura 19. Curva de efectividad del aditivo en función del porcentaje añadido al plástico. Fuente: Avendaño, 1992.

La oxidación puede tener lugar en cualquier momento del ciclo de vida de la poliolefina, ya sea durante la fabricación y almacenamiento de la grana, durante su procesado o durante el tiempo de uso del envase una vez fabricado. Los efectos de la oxidación dependen de ciertas propiedades como la cristalinidad del polímero, estructura, residuos de catalizador, temperatura e irradiación. Así, por ejemplo, el efecto estructural de la oxidación sobre un polímero puede ser la ruptura de las cadenas o el entrecruzamiento de las mismas. En el caso concreto de las poliolefinas, la primera de las situaciones se produce en el propileno debido a su alta susceptibilidad a la oxidación dando lugar a un descenso en su masa molecular, en su resistencia y en general, en todas sus propiedades mecánicas, manifestándose también con un aumento del índice de fluidez. En el caso del polietileno, el entrecruzamiento de las cadenas como resultado de la oxidación provoca un aumento de sus propiedades mecánicas y un descenso del índice de fluidez (Wang, 2000).

Además, en los polímeros utilizados en envases para alimentos hay que tener en cuenta que el alimento también es susceptible de sufrir procesos de alteración por oxidación y que una de las funciones del envase es proteger al alimento de este tipo de degradación.

La oxidación lipídica constituye también una de las formas más comunes de deterioro de los alimentos, principalmente de aquellos de largo tiempo de almacenamiento y sólo por detrás de las alteraciones producidas por los microorganismos en productos con corto tiempo de almacenamiento (*Gunstone, 2003*). Los lípidos son uno de los mayores constituyentes de los alimentos y junto con los aceites, son particularmente susceptibles a la oxidación lipídica produciendo deterioros en la calidad del alimento al dar lugar a la degradación de los nutrientes, pérdida de vitaminas y ácidos grasos poliinsaturados, aparición de olores anómalos y cambios en la textura y el color. Además, algunos de los productos resultantes del proceso de oxidación pueden resultar tóxicos, pudiendo contribuir al desarrollo de ciertas enfermedades (*Gotoh y col., 2006*).

Los procesos de degradación oxidativa del polímero han sido descritos como reacciones de radicales libres ($R\cdot$) formados por efecto del calor, luz o esfuerzos mecánicos, los cuales combinados con el oxígeno forman radicales peróxido ($ROO\cdot$) capaces de extraer un átomo de hidrógeno de las cadenas poliméricas para formar un hidroperóxido y otro radical libre, repitiéndose el ciclo. Los hidroperóxidos a su vez, se descomponen en más radicales libres capaces de continuar la reacción. La secuencia de reacciones que tienen lugar durante la oxidación de las poliolefinas se muestra en la tabla 10 (*Brydson, 1975; Sánchez López, 1992*). La oxidación lipídica está basada en una reacción en cadena de radicales libres siguiendo el mismo mecanismo en cuatro etapas descrito en la Tabla 2 para la oxidación de los polímeros con abstracción de átomo de hidrógeno del ácido graso. En el caso de los lípidos dicho mecanismo constituye una sobre simplificación del proceso real en el cual la oxidación puede transcurrir a través de muchas posibles reacciones químicas bajo diferentes condiciones, siendo así un proceso dinámico con continuo cambio de los productos de oxidación (*Choe y Min, 2005; Schaich, 2005*).

I. Introducción

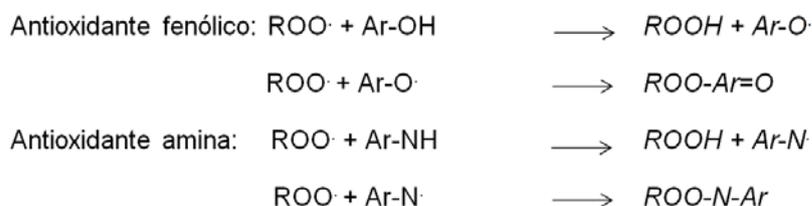
Periodo de inducción	
- Formación de radicales	$RH \text{ ó } RR \xrightarrow{\text{Energía}} R\cdot$
- Acción del oxígeno sobre los radicales	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$
- Rotura de los enlaces de los hidroperóxidos	$ROOH \xrightarrow{\text{Energía}} RO\cdot + \cdot OH$ $2ROOH \rightarrow RO\cdot + ROO\cdot + H_2O$
Propagación	
- Acción de los radicales alcoxi y radicales hidroxilo en el polímero	$RO\cdot + RH \rightarrow ROH + R\cdot$ $\cdot OH + RH \rightarrow H_2O + R\cdot$
- Reacciones secundarias	$R\cdot + R_1R_2C = CR_3R_4 \rightarrow H_2O + RR_1R_2C - CR_3R_4\cdot$ $R_1CH_2CH_2 \rightarrow R_1\cdot + H_2C = CH_2$
Terminación	
- Formación de especies no reactivas	$R\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOR$ $2R\cdot \rightarrow RR$ $R\cdot + RO\cdot \rightarrow ROR$

Tabla 10. Resumen de las reacciones de oxidación de polímeros.

Con el objetivo de lograr una mayor vida útil, tanto del propio polímero como del alimento envasado, así como minimizar el efecto peligroso de los productos de oxidación en la calidad del alimento y en la salud del consumidor, es necesario retardar el proceso de oxidación. Una de las técnicas más efectivas es el uso de antioxidantes. Los antioxidantes son compuestos químicos capaces de reducir la oxidación de un sustrato al interceptar y reaccionar con los radicales libres a una velocidad mayor que el sustrato oxidable. La estructura química de los antioxidantes condiciona su mecanismo de acción en las poliolefinas, pudiendo clasificarse en antioxidantes primarios y secundarios, aunque algunos de ellos pueden exhibir más de un mecanismo de actuación (Sánchez- López, 1992; Maier y Calafut, 1998).

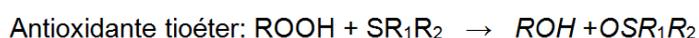
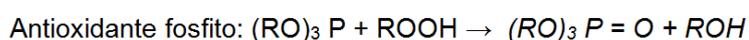
Los *Antioxidantes primarios*, también denominados terminadores de radical libre o rompedores de cadena, inhiben la reacción de oxidación por combinación con radicales libres $R\cdot$ o con radicales peroxi ($ROO\cdot$). Se trata principalmente de compuestos fenólicos con impedimentos estéricos y de aminas aromáticas secundarias. En este caso, el grupo reactivo $-OH$ de los fenoles o el NH de las aminas dona un hidrógeno al radical carbono, oxígeno o

peroxi ($ROO\cdot$) dando lugar a un producto estable e inactivo, quedando ellos mismos, como un nuevo radical. La forma aromática del anillo así como los posibles sustituyentes alquilo existentes proceden a estabilizar ese radical libre, que no es capaz de abstraer un nuevo hidrógeno para proceder a la propagación de la reacción. Sin embargo, sí es capaz de reaccionar y combinarse con otro radical libre peroxi para dar lugar a un nuevo producto inactivo. Por lo tanto, al mismo tiempo que el antioxidante primario es capaz de interrumpir la reacción oxidativa pierde su actividad como antioxidante (*Gramza y Korzack, 2005*).



Dado el tipo de protección a la que dan lugar este tipo de antioxidantes son empleados para proteger a la poliolefina durante las etapas posteriores de su vida útil, es decir, durante el almacenamiento y su uso. Los antioxidantes fenólicos permiten, generalmente, evitar el manchado y decoloración de los polímeros así como reducir el sangrado. Sin embargo, su oxidación da lugar a la formación de estructuras quinonas con dobles enlaces conjugados, las cuales son cromóforas y absorbentes de luz dando lugar al amarillamiento de la poliolefina. Este efecto se puede reducir al usar compuestos fenólicos de alta masa molecular y con sustituyentes voluminosos que, interfiriendo estéricamente en la reacción de oxidación, evitan con facilidad que se produzca este fenómeno. Algunos co-aditivos, tales como ciertos compuestos de fósforo y antiácidos son también comúnmente empleados con el fin de evitar el amarillamiento. En el caso de las aminas aromáticas la decoloración se produce fácilmente, lo cual limita su aplicación a casos en los cuales la decoloración se ve enmascarada por el efecto de otras sustancias como por ejemplo, con pigmentos o con negro de humo (*Brydson, 1975*).

El segundo grupo de antioxidantes, los denominados *Antioxidantes secundarios* son destructores de peróxido e inhiben la oxidación de la poliolefina por descomposición de los grupos hidroperóxidos ($ROOH$). Se trata de compuestos de azufre (éteres y ésteres del ácido tiodipropiónico) y fosfitos (triésteres de ácidos fosforosos), los cuales reducen los hidroperóxidos a especies de alcohol estables en una reacción de oxidación-reducción en la cual el fosfito o el tioéter se oxidan a fosfato o sulfóxido, respectivamente y según la reacción:



Este tipo de antioxidantes se encarga de proteger a la poliolefina frente a la degradación, principalmente, durante la etapa de procesado. Habitualmente, los fosfitos son los antioxidantes secundarios más empleados dado que no producen decoloración y son bastante compatibles con los polímeros como consecuencia de su baja volatilidad. Sin embargo, son susceptibles a la hidrólisis dando lugar a especies ácidas por reacción con el agua lo que hace necesario un embalaje y almacenamiento especial (*Habicher y col., 2005*).

Antioxidantes primarios y secundarios suelen emplearse combinados dando lugar a un efecto sinérgico con un efecto antioxidante final mayor que los efectos antioxidantes individuales (*Ray e Isenhardt, 1975*). Del mismo modo, los *antioxidantes multifuncionales* incluyen en su estructura grupos capaces de actuar como antioxidantes primarios y grupos capaces de actuar como antioxidantes secundarios englobando en una sola molécula las capacidades antioxidantes anteriormente proporcionada por dos compuestos individuales (*Zhang y col., 2006*).

Los antioxidantes que se añaden directamente al alimento actúan de acuerdo al mismo mecanismo que los antioxidantes empleados en poliolefinas y su clasificación es equivalente. De este modo, es frecuente el uso de compuestos fenólicos y de agentes reductores como los ácidos orgánicos o compuestos sulfurados. En este caso, el papel del antioxidante no es realzar o mejorar la

calidad del alimento, sino mantener su calidad y extender su vida útil (*Laguerre y col., 2007*). De todos los antioxidantes sintéticos existentes en el mercado, sólo una parte han podido ser empleados en el campo alimentario dada la necesidad de comprobar la ausencia de toxicidad y actividad carcinogénica de sus formas oxidadas y de sus productos de reacción con los constituyentes del alimento. La capacidad de migrar desde el envase al alimento de algunos de estos antioxidantes sintéticos ha causado también cierta preocupación en cuanto a su uso continuo en los materiales de envasado (*Dopico-García y col., 2007*). Si bien estos antioxidantes sintéticos son altamente efectivos y económicos (*Shahidi, 2000*), su potencial efecto tóxico sobre la salud del consumidor, así como la necesidad de que en ocasiones el producto permanezca envasado durante un largo periodo de tiempo, ha llevado a la búsqueda de nuevas sustancias naturales que reemplacen a los antioxidantes comerciales (*Ito, 1986; Botterwek, 2000*).

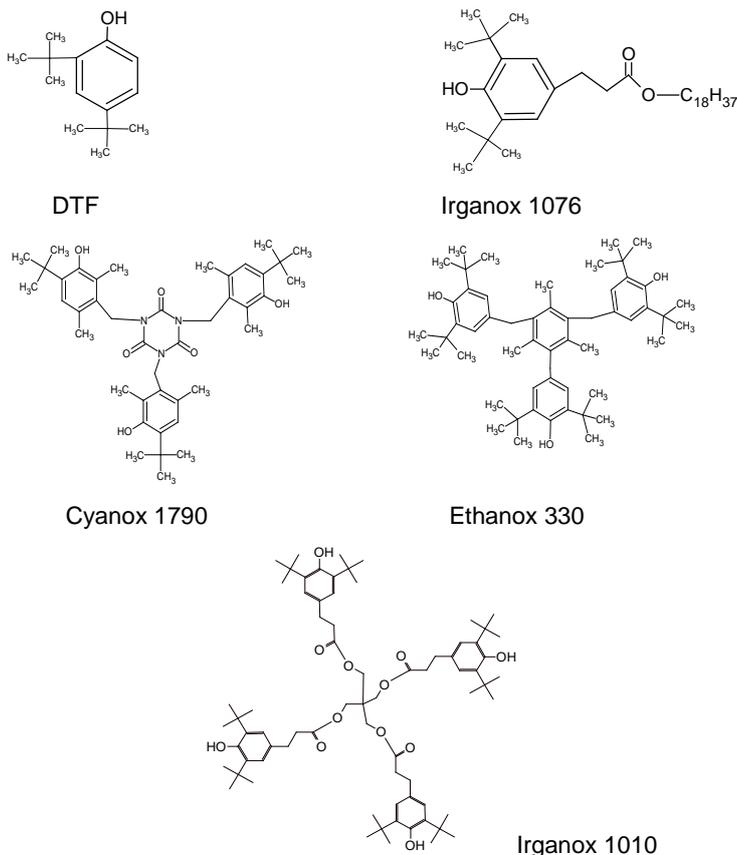


Figura 19b. Fórmulas estructurales de AOs primarios de interés en el estudio

1.6. APLICACIONES DEL POLIPROPILENO

La estructura del polipropileno determina su gran versatilidad y permite que tenga múltiples aplicaciones. La aplicación final viene fundamentalmente condicionada por el tipo de polipropileno (homopolímero, copolímero azar y copolímero heterofásico), su índice de fluidez y su isotacticidad. En el homopolímero su alta proporción de fase cristalina y su temperatura de transición vítrea a 0 °C hacen que mayoritariamente, sus aplicaciones se dirijan a los procesos de extrusión con y sin estirado posterior, donde se valora más la rigidez que la resistencia al impacto.

Los copolímeros azar se caracterizan por su transparencia y el descenso de la temperatura de fusión T_m , características deseables en la fabricación de filmes. La disminución de T_m se traduce directamente en una disminución de los ciclos de procesado ya que el film sella a menor temperatura y en menor tiempo. La transparencia que se consigue al interrumpir la estructura cristalina, permite el uso de polipropileno, tanto de extrusión (principalmente film) como en productos de inyección con requerimientos estéticos. El copolímero heterofásico o de bloque posee un excelente balance impacto-rigidez. Fundamentalmente, estos grados se orientan hacia el moldeo por inyección de piezas técnicas: automóvil, menaje, muebles, contenedores, etc. A partir de los procesos industriales se pueden preparar un sin fin de productos de polipropileno diferentes, cuyas propiedades varían según la longitud de las cadenas del polímero (peso molecular), de su polidispersidad, de los comonomeros eventualmente incorporados, etc. Estas características básicas definen las propiedades mecánicas del material y sus aplicaciones finales. Literalmente se habla de diferentes tipos o grados de polipropileno. Por todo esto, la gran diversidad de productos producidos con esta poliolefina le permite tener aplicaciones tan variadas como:

1. Piezas automóvil
2. Baldes, recipientes, botellas
3. Mobiliario
4. Juquetes
5. Envases de alimentos
6. Fibras y filamentos

- 7. Bolsas y bolsones
- 8. Fondo de alfombras
- 9. Pañales, toallas higiénicas, ropa
- 10. otros

1.6.1. Envases de pared delgada

Tradicionalmente, materiales como la cerámica, el vidrio, el acero, el aluminio o el cartón han sido ampliamente utilizados en el sector del embalaje alimentario. Sin embargo, en las últimas décadas, se ha producido un incremento substancial en el empleo de plásticos (materiales poliméricos). El sector del envase y embalaje representa un 39% de la demanda europea de plásticos y el plástico representa un 37% del total de materiales empleados en este sector (*Centro Español de Plásticos, 2011*). En el año 2011 la producción mundial de plásticos fue de aproximadamente 250 millones de toneladas (MT), ocupando el mercado europeo el 21% y el latinoamericano un 5%, ver figura 20.

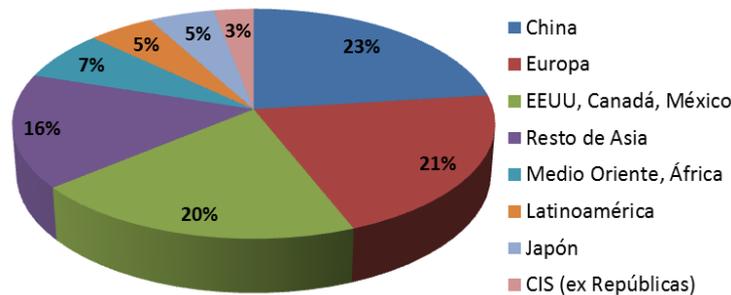


Figura 20. Distribución geográfica del consumo de 250MT de plástico en el año 2011.
Fuente: *Plastics Europe, Polyolefins (2012)*.

En el 2009, el mercado Europeo, consumió aproximadamente 150.000 toneladas de aditivos, para la fabricación exclusiva de empaque plásticos, dentro de los cuales el 11% correspondió a AOs (*Frost & Sullivan., 2010*). Ver Fig. 21.

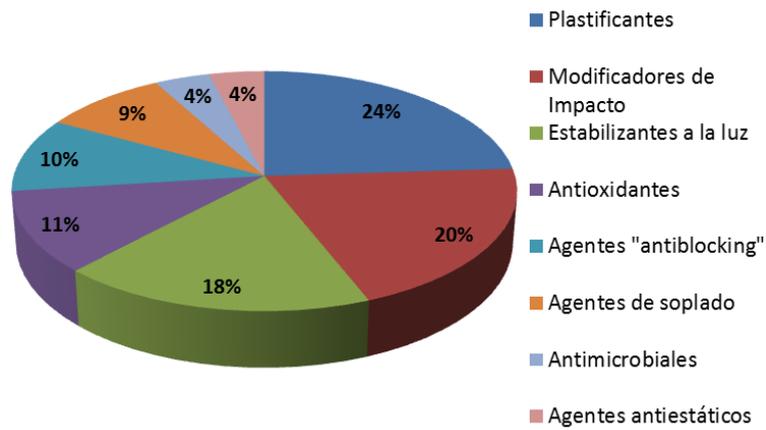


Figura 21. Consumo de aditivos en el año 2010 (Frost & Sullivan., 2010)

En el año 2011 el 39% del consumo de plásticos en el mercado Europeo fue utilizado para la fabricación de envases, como se puede observar en la Figura 22, que representa la demanda europea de plásticos según el sector de aplicación final.

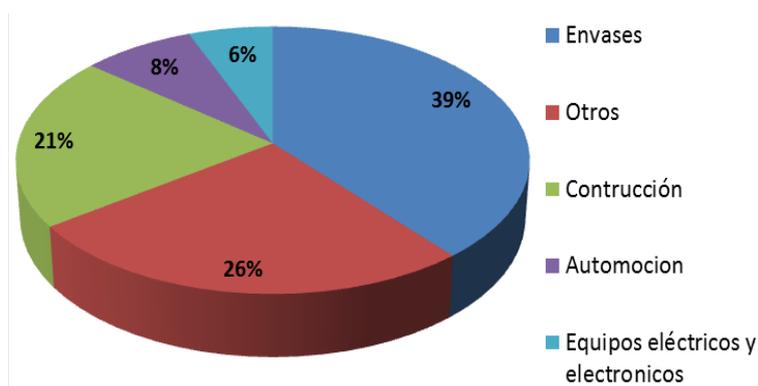


Figura 22. Demanda europea de plásticos según el sector de aplicación final.

En el mismo año los tres tipos de resinas más importantes según la cuota de mercado fueron: el polietileno (29%), el polipropileno (19%) y el policloruro de vinilo (11%), ocupando el total del 59%, como se puede observar en la fig 10.

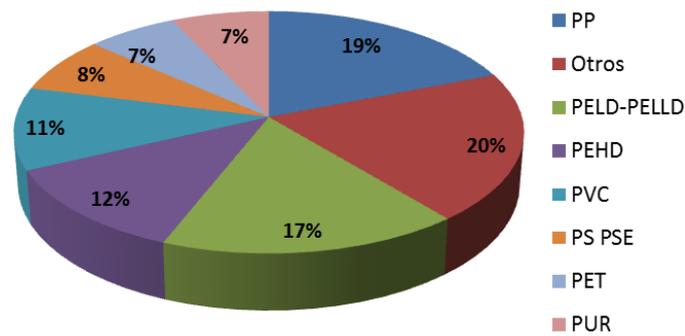


Figura 23. Demanda europea de plásticos por tipo de resinas.

De todos los plásticos consumidos en 2011 en Europa, unos 25,1 MT acabaron como residuos plásticos y 10,3 MT acabaron en los vertederos. Esta información muestra que el volumen de material plástico que termina en los vertederos o como residuos es extremadamente alto, dejando evidencia del impacto ambiental que generan como resultado de no cerrar del ciclo de vida del plástico. Ver figura 24.

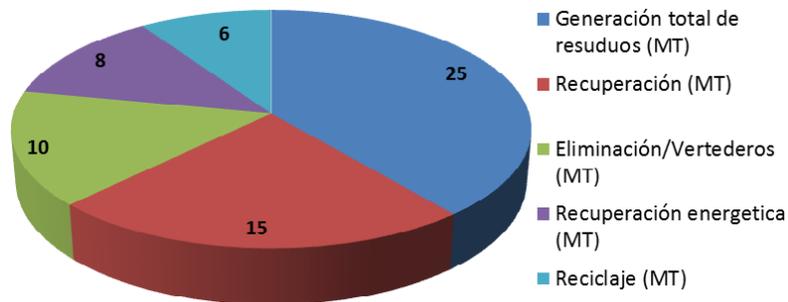


Figura 24. Distribución del tipo de fin de vida del plástico en Europa durante el 2011.

Una de las tendencias es la de utilizar menor cantidad de plástico en el sector de envase. Gracias a la capacidad del moldeo por inyección para crear piezas con espesores menores a los 0.8 mm, genéricamente conocidas como 'de pared delgada', se puede disminuir el peso del plástico utilizado para fabricar un envase. Trabajar en esos espesores aumenta la rentabilidad del proceso en dos direcciones perfectamente definidas. Por un lado disminuye el peso por pieza y por el otro, la productividad. Las principales aplicaciones de

polipropileno en este campo se encuentran en artículos tales como copas de postre, potes de margarina, baldes de helado, entre otros. A modo de ejemplo, en ciclos de hasta 3 segundos es posible obtener potes de margarina de 250 cm³, de sólo 10 gr de peso y 0.4 mm de espesor.

Una variable muy importante es la relación entre la longitud total de flujo y el espesor de la pieza que, para el caso del polipropileno, no debe superar un valor de 330. Es decir que: una pieza de 1 mm de espesor puede tener una longitud de 330 mm. Si el espesor se disminuye a 0.8 mm, la longitud de flujo se debe disminuir en la misma proporción; si no la relación anterior se elevaría a 412 y habría severas dificultades para llenar el molde. Trabajar en espesores tan pequeños representa un desafío para el material, que debe conjugar un buen balance de propiedades mecánicas en estado sólido con buenas propiedades de flujo en estado fundido. El material, a su vez, debe asegurar una elevada rigidez y una buena resistencia al impacto. Por otro lado debe poseer una fluidez lo suficientemente elevada como para llenar un molde que le ofrece gran oposición al flujo.

1.6.2. Aplicaciones en la industria automotriz

La industria del automóvil evoluciona rápidamente. En su afán de optimización, la búsqueda de materiales que reúnan el mayor número de requerimientos específicos se ha convertido en una de las metas de las grandes empresas internacionales. Esa búsqueda ha encontrado en el polipropileno uno de los aliados fundamentales dentro de la gran familia de los materiales plásticos. En él, diseño y propiedades (arte y técnica) se combinan para volcar al mercado productos cada vez más innovadores, competitivos, y confiables. El polipropileno ha encontrado nuevos campos de aplicación aportando confort visual y al tacto en los interiores de los habitáculos, estabilidad dimensional en los compartimentos del motor y una buena aptitud para recibir tratamientos decorativos de superficie. Tan disímiles requerimientos primarios satisfechos por un solo material, han logrado posicionar al polipropileno como el plástico más importante de la ingeniería del automóvil en la actualidad.

1.7. PROCESOS DE CONFORMADO

Gracias a sus características en estado fundido, el polipropileno puede ser moldeado por la mayoría de los diferentes procesos de transformación de plásticos, entre los cuales pueden destacarse:

I. Moldeo por inyección: Este proceso consiste en la fusión del material, junto con colorantes o aditivos, para luego forzarlo bajo presión dentro de un molde. Este molde es refrigerado, el material se solidifica y el artículo final es extraído. Este método es usado para hacer muchos tipos de artículos, como por ejemplo frascos, tapas, muebles plásticos, cuerpos de electrodomésticos, aparatos domésticos y piezas de automóviles. El polipropileno es apreciado por su fácil proceso y por sus excelentes propiedades finales, que incluyen baja densidad, alto brillo y rigidez, resistencia térmica y química, entre otras.

II. Moldeo por Soplado: Es usado para la producción de frascos, botellas, tanques de vehículos, etc. En este proceso, un tubo de material fundido es soplado dentro de un molde y toma la forma de la cavidad. Cuando es enfriado, el molde es abierto y el artículo extraído.

III. Películas de polipropileno: Son largamente empleadas en el embalaje de alimentos y otros artículos. Son fabricadas por extrusión, forzando el pasaje del material fundido a través de una matriz tubular o plana. La película producida de esta forma puede ser orientada posteriormente, obteniéndose una película más resistente.

IV. Extrusión: Por este proceso pueden ser obtenidos un sinnúmero de artículos continuos, entre los que se incluyen tubos, chapas, fibras, etc. Las chapas de polipropileno son hechas mediante el pasaje del material fundido a través de una matriz plana, y posteriormente enfriado en cilindros paralelos. Las chapas pueden ser usadas para la producción de varios artículos a través de su corte y dobléz, o termoformadas para la producción de potes, vasos, etc. Las fibras son producidas por el corte y posterior estiramiento de una chapa, que luego son utilizadas en telares para la producción de tejidos, bolsas, etc.

v. *Fibras de polipropileno*: Son empleadas para la producción de alfombras, tapices e hilos, entre otros. Para su elaboración, el material fundido es plastificado en una extrusora y forzado a través de minúsculos orificios, formando las fibras. De modo semejante son producidos los no tejidos de polipropileno, que son ampliamente utilizados en productos higiénicos desechables, ropas protectoras, etc. Estos productos se benefician de la tenacidad y flexibilidad de los nuevos materiales.

1.8. BIBLIOGRAFIA

1. C. Paolo. J. Polym. Sci. Part A, Pol. Chem. 2004, 42, (3), 396.
2. Plastics Europe, Polyolefins (2012).
3. G. Natta, P. Corradini, G. Allegra, J. Polym. Sci. 1961, 51, 399.
4. J. Tao, C. Wei, Z. Feng, L. Yuexiang. Chinese J. Chem. Eng. 2005, 13, (5), 604.
5. M.C. Sacchi, F. Forlini, I. Tritto, P. Locatelli, G. Morini, L. Noristi, E. Albizzati. Macromolecules 1996, 29, (10), 3341.
6. E. Albizzati, M. Galimberti. Catalysis Today 1998, 41, (1), 159.
7. J.C. Chadwick, G. Morini, G. Balbontin, I. Mingozzi, E. Albizzati, O. Macromolecular Chemistry and Physics 1997, 198, (4), 1181.
8. P.C. Barbé, G. Cecchin, L. Noristi. Adv. Polym. Sci. 1986, 81, 1.
9. F.J. Karol. Macromol. Symp. 1995, 89, 563.
10. P. Locatelli. Trends in Polymer Science. 1992, 2, 87.
11. M.C. Sacchi, I. Tritto, P. Locatelli. Progress in Polymer Science. 1990, 16, 331.
12. E. Pérez, D. Zucchi, M.C. Sacchi, R. Benavente, A. Bello, J.M. Pereña. Polymer. 1997, 38, 5411.
13. E. Pérez, R. Benavente, A. Bello, J.M. Pereña, C. Aguilar, M.C. Martínez. Polymer Eng. Sci. 1991, 31, 1189.
14. A. Andersen, HG Cordes, J. Herwig, W. Kaminski, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, HJ Volmer. Angew. Chem. Int. Engl. 1976, 15, 630.
15. H. Sinn, W. Kaminski. Adv. Organomet. Chem. 1980, 18, 99.
16. H. Sinn, W. Kaminski, HJ Vollmer, R. Woldt. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1980, 19, 390.

17. W. Kaminsky, K. Kuper, HH Brintzinger, FRWP Wild. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 507.
18. J.A. Ewen, RL Jones, A. Racazi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6255.
19. W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* 1983, 4, 417.
20. J. Herwing, W. Kaminsky. *Polym. Bull.* (1983), 9, 464.
21. Polypropylene. PERP Report. Nexant Chem Systems. (2007).
22. Bart, J.C.J. (2005) *Additives in Polymers.* John Wiley & Sons. Inglaterra.
23. Brydson, J.A. (1975) *Materiales plásticos.* Gráficas Herrera. Madrid.
24. Avendaño, L. (1992) *Iniciación a los plásticos.* 1ª Edición. Centro español de plásticos. Barcelona.
25. Maier, C.; Calafut, T. (1998) *Polypropylene. The definitive user's guide and databook.* Ed: Plastics Design Library.
26. Zweifel (2001) *Plastics additives handbook.* 5ª edición. Hanser, Munich.
27. Mathur, AB, Mathur GN. Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene film: Structural changes and its correlation with properties. *Polymer*;23(1),54-56 (1982).
28. Gensler, R, Plummer CJG, Kausch HH, Kramer E, Pauquet JR, Zweifel H. Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS. *Polymer Degradation and Stability*;67(2),195-208 (2000).
29. Gauthier, E, Laycock B, Cuoq FJJM, Halley PJ, George KA. Correlation between chain microstructural changes and embrittlement of LLDPE-based films during photo- and thermo-oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*;98(1),425-435 (2013).
30. Zhang, G, Nam C, Chung TCM, Petersson L, Hillborg H. Polypropylene Copolymer Containing Cross-Linkable Antioxidant Moieties with Long-Term Stability under Elevated Temperature Conditions. *Macromolecules*;50(18),7041-7051 (2017).
31. Fenollar, O, Garcia-Sanoguera D, Sanchez-Nacher L, Lopez J, Balart R. Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols. *Journal of materials science*;45(16),4406-4413 (2010).
32. Samper, MD, Fages E, Fenollar O, Boronat T, Balart R. The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*;129(4),1707-1716 (2013).

33. Peltzer, M, Navarro R, López J, Jiménez A. Evaluation of the melt stabilization performance of hydroxytyrosol (3, 4-dihydroxy-phenylethanol) in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*;95(9),1636-1641 (2010).
34. Pospišil, J, Horák Z, Pilař J, Billingham N, Zweifel H, Nešpůrek S. Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*;82(2),145-162 (2003).
35. España, JM, Fages E, Moriana R, Boronat T, Balart R. Antioxidant and antibacterial effects of natural phenolic compounds on green composite materials. *Polymer Composites*;33(8),1288-1294 (2012).
36. Peltzer, M, Wagner JR, Jiménez A. Thermal Characterization of UHMWPE stabilized with natural antioxidants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*;87(2),493-497 (2007).
37. Jimenez, A, Berenguer V, Lopez J, Vilaplana J. New mathematical model on the thermal degradation of industrial plastisols. *Journal of Applied Polymer Science*;60(12),2041-2048 (1996).
38. ISO 1133. Determination of the Melt Flow Rate (MFR) and the Melt Volume Rate (MVR) of Thermoplastics. (2005).
39. Cerruti, P, Malinconico M, Rychly J, Matisova-Rychla L, Carfagna C. Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films. *Polymer Degradation and Stability*;94(11),2095-2100 (2009).
40. Jimenez, A, Berenguer V, Lopez J, Sanchez A. Thermal degradation study of poly (vinyl chloride): kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science*;50(9),1565-1573 (1993).
41. Coats, AW, Redfern J. Kinetic parameters from thermogravimetric Nature; 201(4914),68 (1964).
42. Subramani, C, Mhaske ST, Kathe AA, Varadarajan PV, Virendra P, Nadanathangam V. Functional behaviour of polypropylene/ZnO–soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology*;18(38),385702 (2007).

II. Objetivos

2.1. Objetivos

El objetivo principal de esta investigación es el de estudiar los mecanismos y sustancias derivadas del proceso de degradación del polipropileno (PP) para luego estudiar su posible aprovechamiento. Con el conocimiento adquirido de esta investigación inicial, se deberá de proponer y testear algunos aditivos antioxidantes de origen natural como sustitutos de los aditivos comerciales de origen petroquímico normalmente utilizados por la industria.

Para conseguir este objetivo general, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Se pretende determinar el nivel de degradación además de caracterizar los residuos generados en el proceso de desodorización del polipropileno. Mediante el análisis de los residuos generados en un proceso industrial de desodorización, se obtendrá información de los residuos generados, ya sea en fase líquida o sólida. Esta información se utilizará para evaluar los riesgos generados por estos productos secundarios.
- Para cumplir con el objetivo anterior, se requiere cumplir con otro objetivo adicional; la necesidad de desarrollar un prototipo de desorber para simular un caso real de proceso industrial de desodorización. Se pretende realizar y desarrollar un prototipo funcional que genere residuos de polipropileno degradado. Este prototipo debe permitir simular las condiciones reales de síntesis del PP así como la fácil extracción de sus residuos para su posterior análisis.
- Se espera estudiar y obtener la cinética de degradación de los residuos del PP. El objetivo es, estudiar y obtener la cinética de degradación los residuos que se generan en la síntesis del polipropileno, con el fin de

II. Objetivos

analizar cuál de los diferentes tipos pueden ser recuperados mediante pirolisis o quimiolisis.

- Proponer aditivos antioxidantes de origen natural para mejorar la resistencia del PP a la degradación por oxidación térmica. Se propondrán 6 aditivos naturales y se deberá de evaluar su viabilidad como sustitutos de los comerciales sintéticos Ethanox e Irganox.
- Se formularán y sintetizarán formulaciones de PP con aditivos de origen natural y comercial en forma de films. Los films de PP deberán ser caracterizados mediante técnicas espectroscópicas, cromatográficas y calorimétricas para determinar el comportamiento del PP frente a la degradación térmica-oxidativa. Además, deberá de caracterizarse mediante aquellas técnicas necesarias para revelar las características conseguidas de humectabilidad, aspecto visual y de propiedades mecánicas.

2.2. Planificación de la investigación

Para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo de investigación, se establecen y enumeran una serie de etapas que habrá que desarrollar durante la investigación. De manera cronológica, la investigación deberá de seguir el siguiente esquema de trabajo:

2.2.1. Estudio de antecedentes y búsqueda bibliográfica.

Dado que el fin último es entender y proponer alternativas a los productos peligrosos generados por la degradación térmica del PP, además de proponer algún aditivo antioxidante natural, se hace necesario un estudio profundo que sirva para comprender a nivel físico-químico, tanto la estructura como los procesos de síntesis y degradación de este polímero. Se espera realizar un estudio del arte que sirva para comprender todos aquellos conceptos relacionados con este material como, su estructura, síntesis, catalizadores, aditivos y procesos de degradación.

2.2.2. Desarrollo de prototipo de desorber para la desodorización del PP

Será necesario diseñar y construir un prototipo que emule las condiciones industriales por las que el PP pueda verse degradado. Este prototipo a pequeña escala, tendrá en cuenta la posibilidad de poder obtener residuos de PP producidos bajo diferentes etapas del desarrollo.

2.2.3. Análisis de los residuos generados en el proceso del PP

Mediante cromatografía y métodos de análisis térmicos será necesario caracterizar el residuo obtenido del proceso industrial, así como la identificación de las sustancias generadas por la degradación. Con esta información se deberá de poder proponer las posibles rutas químicas que ocurren en el proceso. De este modo se deberá de identificar estas sustancias.

2.2.4. Estudio de los modelos de degradación mediante las cinéticas obtenidas por TGA

Se realizará primero un estudio bibliográfico sobre los diferentes modelos propuestos para determinar los parámetros que definen una cinética de degradación polimérica. De este estudio se obtendrán las ecuaciones

II. Objetivos

necesarias para poder poner a prueba el ajuste de cada modelo para el caso del polipropileno.

2.2.5. *Estudio de los modelos de degradación mediante las cinéticas obtenidas por TGA*

Se probarán todos los modelos de degradación encontrados en bibliografía, para determinar qué modelo se ajusta mejor a la cinética empírica de degradación termoxidativa del PP.

2.2.6. *Propoñer qué rutas químicas de degradación ocurren en el PP*

De los datos obtenidos por cromatografía y cinéticas de degradación, se deberá de plantear posibles rutas por las que el PP se degrada, identificando las posibles moléculas que puedan generarse de este proceso.

2.2.7. *Evaluar aditivos antioxidantes de origen natural frente a aditivos comerciales sintéticos*

Se deberán de proponer y evaluar la efectividad de varios aditivos de origen natural que puedan servir para proteger al PP de la degradación por oxidación térmica.

2.2.8. *Preparar films con las formulaciones propuestas*

Será necesario preparar films de PP con los aditivos elegidos para posteriormente poder analizar la viabilidad de los susodichos aditivos.

2.2.9. *Analizar el aspecto de los films con sus aditivos.*

Se iniciará la caracterización de los films de PP con sus aditivos observando, primero el cambio colorimétrico que pueden haber sufrido por la adición de los antioxidantes.

2.2.10. *Analizar la posible influencia en la humectabilidad.*

Se realizará un estudio sobre cómo ha podido afectar la adición de antioxidantes al carácter hidrófobo del PP.

2.2.11. *Evaluar la resistencia frente a la degradación termoxidativa para las formulaciones estudiadas*

Mediante las técnicas adecuadas, se deberá de cuantificar la esperada influencia de cada antioxidante en la matriz del PP frente a la degradación inducida por oxidación térmica. Los resultados deberán de servir para evaluar la eficacia de los aditivos con respecto a los aditivos comerciales existentes en el mercado derivados del petróleo.

II. Objetivos

2.2.12. *Evaluar la posible influencia de los aditivos en las propiedades mecánicas de los films*

La rigidez y resistencia de los films puede verse afectada por la adición de antioxidantes. Se realizará el estudio pertinente para averiguar este efecto en las propiedades mecánicas.

2.2.13. *Analizar y proponer alguna técnica para evaluar la miscibilidad del PP con cada uno de los aditivos propuestos.*

Es interesante y no hay bibliografía al respecto, el estudio del grado de miscibilidad de un aditivo antioxidante con la fase matriz de PP. El grado de miscibilidad no tiene por qué ser igual para todos los aditivos y este parámetro puede y se espera que afecte a las propiedades resistentes y protectoras del material en su conjunto. Se espera realizar el estudio de miscibilidad mediante un análisis por microscopía electrónica y AFM.

Planificación temporal y utilidad de la investigación

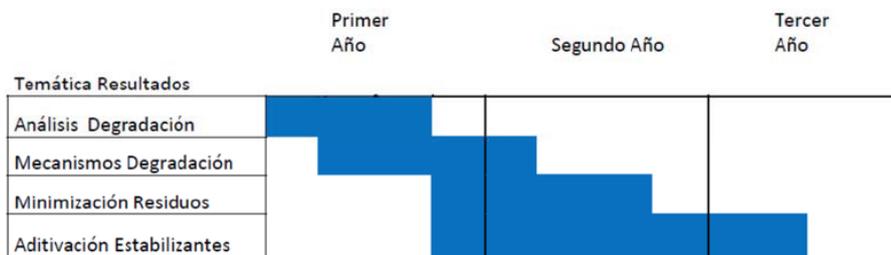
El periodo de realización de la tesis será de tres años, durante dicho tiempo se realizará la búsqueda bibliográfica necesaria para cada una de las fases del proyecto. El doctorando, durante el primer año realizará el Estado del Arte del tema de la tesis. También estudiará las propiedades del sistema a corto plazo con diferentes porcentajes de mezcla y sin la incorporación de aditivo, además se realizará un estudio con el fin de identificar aquellos mecanismos que conducen a la degradación térmica en el proceso.

Durante el segundo año se trabajará en el diseño, desarrollo y puesta a punto de un prototipo funcional que sirva para emular el proceso de degradación térmica del PP durante de desodorización y de ese modo, obtener los residuos que servirán para estudiar su composición, riesgos, rutas químicas de degradación e incluso una posible alternativa de recuperación. También se pretende ralentizar el proceso de degradación del sistema mediante la incorporación de agentes estabilizantes y antioxidantes, así como su efecto en las propiedades finales. En esta fase, también será necesario realizar las

II. Objetivos _____

mezclas de los diferentes aditivos de origen natural para compararlos con otros de origen comercial.

Durante el tercer año se finalizará la redacción del documento de tesis, el cual se irá redactando de manera simultánea al avance de las tareas de investigación. Durante el periodo de ejecución de la tesis se realizarán tareas de difusión de resultados, mediante participación en congresos y publicación de resultados en revistas listadas en el JCR respecto a la consecución de objetivos y siempre referido a los resultados experimentales se espera conseguir este cronograma:



Esquema de la planificación seguido durante la investigación.

III. Experimental y Materiales

Las principales y más usuales técnicas para la identificación y caracterización de polímeros son, la espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y el análisis térmico: análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis térmico mecánico dinámico (DMA) fundamentalmente. Estas técnicas también nos dan información referente a la degradación del material. Dado que el material polimérico, tiene un uso final, que está asociado con su transformación y procesado, se hace de suma importancia conocer su desempeño mecánico y esto lo podemos evaluar con propiedades tales como: módulo elástico, energía de impacto, resistencia a tracción, dureza, % alargamiento a la rotura, etc. En su procesamiento es vital la determinación del índice de fluidez (MFI), así como la utilización de la viscosimetría o técnicas reométricas para la determinación de las condiciones óptimas de procesado, además de sus propiedades mecánicas.

Es de resaltar la existencia de otras técnicas de interés en las investigaciones, como son la microscopía electrónica de barrido (SEM) en el estudio de la superficie de fractura de materiales, que además de informar sobre los procesos que conducen a la rotura, puede ayudar en el estudio de la estructura, La cromatografía de gases (GC) acoplado a detectores de ionización en llama (FID) detectores de masas (MS) o cromatografía líquida (CL) acoplada a arreglo de diodos (DAD) o a detectores de masas (MS), que nos permite caracterizar y cuantificar los contenidos exactos de los aditivos orgánicos utilizados en el material. También cabe resaltar, las técnicas utilizadas de nanoindentación y microscopía de fuerza atómica en modo Quantitativ Nanomechanical Measurement AFM-QNM, para determinar las posibles variaciones en las propiedades mecánicas debido al efecto de aditivar las matrices de polipropileno. A continuación, se describen los equipos utilizados así como las configuraciones elegidas para la parte experimental de esta tesis.

3.1. Espectroscopia de infrarrojos por Transformada de Fourier, FT-IR

Se ha utilizado el interferómetro de Michelson que realiza la transformada de Fourier (FTIR). Este FTIR se diferencia de los infrarrojos de dispersión convencional, en el uso de dos rayos IR controlados a través de un sistema de espejos. EL interferograma obtenido, se convierte mediante un software en un espectro de transmitancia en función del número de onda. Los FT-IR presentan una serie de ventajas frente a los dispersivos tradicionales, en particular, el tiempo de registro de los datos, una mayor resolución y posibilidad de trabajar en un amplio abanico de intensidades infrarrojas. La espectrofotometría infrarroja es una herramienta estratégica, para la caracterización de materiales poliméricos. Su importancia es tal que es utilizada, en combinación con otras técnicas, en tareas de identificación tanto cualitativa como cuantitativa de materiales poliméricos y sus mezclas (*Scholl, F. and Hummel, 1984*).

El espectro de infrarrojo representa el porcentaje de radiación infrarroja que atraviesa la muestra para diferentes números de onda. Es un método que permite obtener información referente a la naturaleza química de los compuestos, tomando como base los grupos funcionales de estas especies. Para los ensayos de esta tesis, se han tomado entre 200-300 barridos para la obtención de un espectro óptimo y una información más real de la composición de la muestra. El espectro infrarrojo aporta información sobre la estructura del material en base a las frecuencias de los modos normales de vibración de la molécula (por ejemplo, un modo normal de vibración es aquél en que cada átomo ejecuta una oscilación armónica simple respecto a su posición de equilibrio).

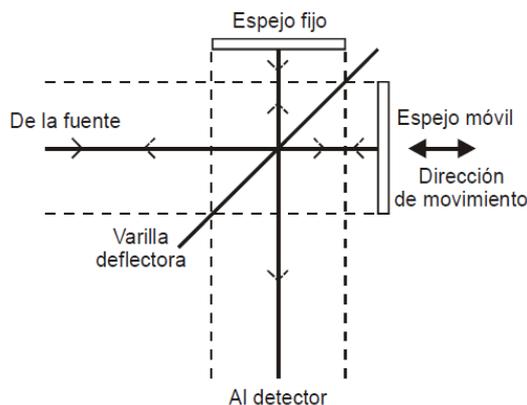


Figura 30. Esquema básico del interferómetro de Michelson empleado en FTIR.

Los espectros se han obtenido indistintamente en función de la transmitancia o la absorbancia. La transmitancia es la relación entre la potencia o intensidad radiante (I) transmitida a través de la muestra y la intensidad incidente (I_0), mientras la absorbancia representa el logaritmo decimal de la relación entre la intensidad incidente y la intensidad radiante que atraviesa la muestra.

$$T = I I_0^{-1} \quad , \quad A = \log_{10} T^{-1}$$

En los análisis por FTIR es crítica la posible presencia de humedad y CO_2 , debido a su capacidad de absorber en determinados números de onda, que pueden enmascarar bandas propias de otros grupos funcionales. Por tanto se ha procurado dejar el equipo en un ambiente inerte, con una purga de nitrógeno y con pequeñas bolsas de agentes desecantes.

Las aplicaciones de las técnicas espectroscópicas, y en particular la FTIR, se centran en todas aquellas en las que se requiere un estudio de la estructura y composición del material. Es una técnica ampliamente utilizada en la identificación y caracterización de materiales poliméricos y sus mezclas, y en otras aplicaciones en las que determinados procesos tienen una repercusión en el espectro del material al aparecer o desaparecer determinados picos o bandas. Así, es posible realizar un seguimiento de los procesos de degradación (por fenómenos foto-oxidativos o termo-oxidativos como es el caso de esta

tesis) de materiales poliméricos que al llevar asociada la rotura de algunos enlaces, provoca algunos cambios en el espectro característico del material (Nagai, N. et al., 2004). Otro equipo empleado en la caracterización espectroscópica es un equipo de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de la serie NICOLET 6700 de Thermo scientific, Figura 31. Entre las características más importantes de este equipo destacan aquellos resumidos en la Tabla 11.



Figura 31. Equipo NICOLET 6700 utilizado para analizar la estructura química del PP y sus formulaciones de esta tesis.

Para la identificación de las bandas asociadas al PP y sus formulaciones se han realizado barridos de entre $300\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ en transmisión de las muestras formuladas y todos los resultados han sido contrastado con aquellos publicados en literatura para estos materiales, destacando los de referencia para esta técnica de Painter, P.C. and Coleman, M.M., 1999, Jayle, L. et al., 1996).

Tabla 11. Características más importantes del equipo FTIR utilizado en este estudio

Parámetros	Especificaciones
Temperatura de la fuente	1400 K
Resolución del espectro	Entre 128 cm^{-1} y 1 cm^{-1}
Rango del espectro	Medio IR. 6000 – 375 cm^{-1}
Amplif. ganancia señal	Entre 1x y 20x
Detector	DTGS
Deflector del haz	Ge sobre substrato de KBr
Altura del haz	6,35 cm sobre la base
Espejos	diamante + aluminio

La versatilidad del software del equipo permite trabajar sobre los espectros obtenidos o bien exportar los datos del espectro en formato ASCII para ser procesados en cualquier otro programa informático. Entre las posibilidades que ofrece el software del equipo están la determinación de los picos, estabilización de la línea base, espectro de absorbancias y transmitancias, integración de picos, y hasta incluye una base de datos con numerosos espectros de muestras de diferentes componentes orgánicos y gráficos, y tablas con las bandas y picos de absorción característicos de muchos grupos funcionales. Por otro lado, la absorción de agua o CO_2 del aire se eliminó mediante la realización de ensayos en blanco o backgrounds que se restan del espectro obtenido con la muestra analizada. La región de trabajo en infrarrojo que se utilizó estuvo entre 400 y 4000 cm^{-1} y dada la rapidez de realización de los barridos, se realizaron 200 barridos para eliminar, en la medida de lo posible los efectos del ruido no deseable.

3.2. Análisis térmico y calorimétrico.

El análisis térmico engloba una serie de técnicas que permiten evaluar determinadas propiedades físicas y químicas de una muestra cuando se

somete a un programa de temperatura (*Charsley, E.R. and Warrington, S.B., 1992*). Los resultados cuantitativos se obtienen a través de los cambios de peso y de la entalpía a medida que la muestra es calentada. Las técnicas de análisis térmico empleadas muestran en la Tabla 12.

Técnica	Aplicaciones
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	Cinéticas de reacción, análisis de purezas, curado de polímeros, etc.
Análisis Térmico Diferencial (DTA)	Diagramas de fase, estabilidad térmica
Análisis Termogravimétrico (TGA)	Estabilidad térmica, análisis cualitativo
Análisis Termomecánico (TMA)	Temperaturas de reblandecimiento. G' y G''
Análisis Mecánico Dinámico (DMA)	Estabilidad mecánica
Análisis de gases desprendidos (EGA)	Análisis de componentes orgánicos volátiles

Tabla 12. Técnicas de análisis térmico y aplicaciones

3.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica más versátil, ya que permite resolver aspectos tales como la identificación cualitativa y cuantitativa, el estudio de degradación, estudio de procesos térmicos acumulados por el material (*Mathot, V., 1994*). Con técnica se han registrado los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia. Cuando ocurre una transición térmica, un cambio físico que provoca una emisión o absorción de calor en la muestra, se añade energía térmica a ambas células, muestra y referencia, con el fin de mantener ambas a la misma temperatura. Ya que la energía transferida es exactamente igual a la energía absorbida o envuelta en la transición, el balance de energía supone una medida calorimétrica directa de la energía de dicha transición. La Figura 31 muestra la configuración de un cabezal diferencial. Cada célula está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada (T_p).

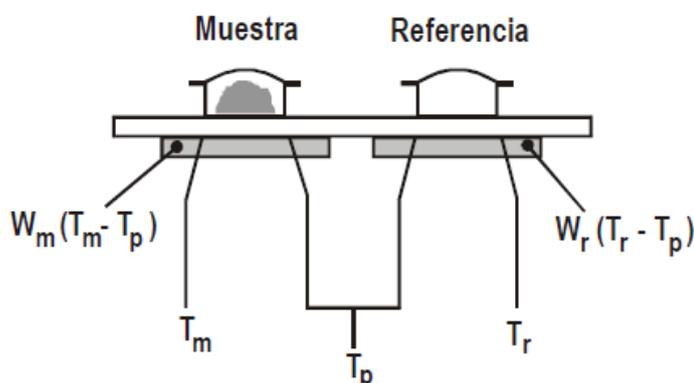


Figura 31. Esquema básico de una célula DSC.

Las temperaturas instantáneas de cada célula, T_r y T_m se miden y se comparan con el valor de la temperatura programada. La energía suministrada por el sistema a cada una de las células es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la temperatura programada. Mediante la técnica de DSC se han obtenido las temperaturas a las que el PP comenzaba a degradarse con y sin aditivos objeto de este estudio.

Todas estas transiciones aportan la base para la identificación de materiales poliméricos. En el estudio de mezclas, la técnica DSC permite determinar la miscibilidad de los diferentes componentes así como su identificación, a través de la modificación de las T_g de los diferentes componentes que integran dicha mezcla (Lu, X. 1996; Kolarik, J. and Lednický, F., 1997). Una aplicación muy habitual de la calorimetría diferencial es la determinación de la fracción de materia cristalina en materiales semicristalinos (Albano, C. and Sánchez, G., 1999). El método se basa en la medida del calor de fusión de la muestra que es proporcional a la cantidad de materia cristalina. Así, la cristalinidad de una muestra de polímero se puede determinar midiendo la energía total absorbida por 1g de muestra y restando la que absorbería un gramo de la especie totalmente amorfa en el mismo intervalo de temperatura, todo ello dividido por el calor de fusión de 1 g de muestra totalmente cristalina. Otros estudios muy importantes con utilización de DSC son los de degradación térmica de mezclas

de polímeros como el caso de esta Tesis. La calorimetría diferencial también ha sido ampliamente utilizada para estudiar la cinética de reacciones químicas. Se han propuesto una gran cantidad de métodos para la determinación de energías de activación, órdenes de reacción y constantes de velocidad tanto para los procesos de polimerización (*Kissinger, H.E., 1957*) como para los de degradación, tanto isoterma como no isoterma. En la mayoría de ellos se representan funciones de la variación de energía frente a funciones de la temperatura.

El equipo utilizado para los análisis de esta tesis, ha sido el de una célula de medida DSC Q1000 de TA Instruments, y un DSC 4000 de Perkin Elmer, ver Figura 32. Las especificaciones técnicas típicas de los DSC se muestran en la Tabla 13.



Figura 32. Izq.) Equipo DSC-Q1000 de TA, drcha.) DSC 4000 de Perkin Elmer. Mediante la técnica de DSC se han obtenido las temperaturas a las que el PP comenzaba a degradarse con y sin los aditivos objeto de este estudio.

Tabla 13. Características del DSC utilizado de TA-Instruments

Características	Especificaciones
Rango de temperatura	hasta 700 °C
Precisión en temperatura	± 0,2 °C
Reproducibilidad temperatura	± 0,1 °C
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta 100 °C min ⁻¹
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T hasta 100 °C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N2 liq)	100 °C hasta -100 °C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	± 2 %
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 100 °C ± 350 mW ◦ 300 °C ± 250 mW ◦ 700 °C ± 200 mW
Resolución	0,04 μW

Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 μl, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. El gas de purga empleado fue nitrógeno 5.0 a un caudal aproximado de 50 ml min⁻¹. Este flujo se estableció teniendo en cuenta que los productos desprendidos no son excesivamente corrosivos y no dañan los sensores. Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de Iridio y Zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos.

Las determinaciones se han realizado tomando como referencia el crisol de aluminio vacío. En todos los ensayos realizados se ha eliminado la historia

térmica previa del material mediante un proceso de calentamiento hasta superar las transiciones necesarias de los componentes del blend teniendo en cuenta de no alcanzar ningún proceso de degradación. A continuación, las muestras fueron enfriadas lentamente para asegurar la estructura lo más relajada posible para su posterior análisis y así disponer de todas las muestras en las mismas condiciones.

3.2.2. Termogravimetría, TGA

Mediante el Thermal gravimetric analysis o thermogravimetric analysis (TGA), se determina el cambio en la masa de la muestra en función de la temperatura o el tiempo bajo la acción de un programa de temperaturas controlado (*Charsley, E.R. and Warrington, S.B., 1992*). La mayoría de los polímeros, cuando se calientan en una atmósfera inerte, sufren una degradación térmica en el rango de temperaturas comprendido entre 300-600°C, experimentando su máxima velocidad de descomposición a una temperatura determinada, que varía con la estabilidad térmica del polímero en cuestión. Si la pérdida de peso correspondiente a la descomposición de los distintos componentes está suficientemente diferenciada, es posible obtener una medida cuantitativa de todos ellos.

La medida de los cambios de peso de la muestra en función de la temperatura se realizan con una termobalanza. Esta es una combinación de una microbalanza electrónica y de un horno con programador de temperaturas. Así, los elementos fundamentales (control de peso y control de temperatura) están adaptados en equipos termogravimétricos comerciales, de que permiten obtener resultados reproducibles con cantidades de muestra de tan sólo unos miligramos y muestras den cualquier fase del proceso industrial, sin necesidad tratamiento previo. Los experimentos se han llevado a cabo en nitrógeno 5.0 para evitar reacciones no deseadas. Los métodos empleados en esta tesis para determinar la resistencia del PP frente a la degradación con y sin aditivos,

fueron mediante el método de isoterma, en la cual la masa de la muestra se registra en función del tiempo a temperatura constante. También se han realizado ensayos dinámicos en una atmósfera inerte con velocidad lineal de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. El TGA se ha utilizado en esta Tesis dado que se trata de una técnica especialmente adecuada para estudiar el curso de los procesos de degradación de materiales poliméricos a través de la identificación de los diferentes procesos que experimenta la muestra y la estimación de los principales parámetros cinéticos (Coats, A.W. and Redfern, J.P., 1965; Horowitz, H.H. and Metzger, G., 1963; Flynn, J.H. and Wall, L.A., 1966). Se ha observado que el análisis cinético no isoterma presenta muchas ventajas sobre el análisis isoterma ya que ha permitido obtener los parámetros cinéticos a partir de una sola curva, como se verá en los resultados obtenidos en esta Tesis. Las ventajas encontradas para determinar los parámetros cinéticos de las formulaciones del PP han sido, (i) la cinética se puede establecer en un amplio intervalo de temperaturas, (ii) ha sido posible obtener gran cantidad de información de una muestra simple, por ejemplo la temperatura de máxima descomposición, o bien los parámetros cinéticos. (iii) La determinación de parámetros cinéticos y térmicos en una sola muestra ha eliminado el problema de la utilización de varias muestras.

Para realizar los ensayos de TGA con el fin de obtener los parámetros de las cinéticas, se ha utilizado una velocidad de calentamiento muy baja (1°min^{-1}) para poder obtener buenas resoluciones. En cualquier caso se han utilizado los modelos matemáticos encontrados en la literatura para una mejor interpretación de los resultados (Gao, X. et al., 1993; Gao, X. et al., 1993; Carrasco, F., 1993). En estudios sobre degradación térmica desarrollados en este tesis, el TGA ha podido servir para conocer el IOT o tiempo de oxidación del PP y las formulaciones ensayadas, frente a la temperatura en una atmósfera rica en oxígeno. Y es que una de las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos de análisis en la ciencia de los polímeros es la determinación de parámetros cinéticos. Existen muchos métodos propuestos

para el análisis de los termogramas y la determinación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica (*Basan, S. and Güven, O., 1986; Cheng, S. and Wunderlich, B.Z., 1988*). Así, se pueden determinar constantes de velocidad, energías de activación aparentes, órdenes de reacción y factores preexponenciales de Arrhenius.

Las técnicas analíticas que con más frecuencia se acoplan con TGA son la espectrometría infrarroja (IR), espectrometría de masas (MS), fotometría, cromatografía de gases (GC) y los métodos electroquímicos. Pero, se deben considerar una serie de factores para el acoplamiento de estas técnicas. Por un lado, la velocidad de calentamiento en TG es relativamente lenta, de tal forma que se deben efectuar algunos ajustes en la técnica acoplada. Además, un análisis termogravimétrico es efectuado habitualmente con un flujo de gas, el cual debe ser elegido cuidadosamente para permitir un completo estudio de la muestra. Por otro lado, para algunas técnicas analíticas como MS, es necesario un alto vacío. El tamaño de la muestra también es un parámetro importante a considerar. Una muestra demasiado grande no puede ser utilizada para algunas técnicas, pero si es excesivamente pequeña no puede ser detectada por otras. Por todo ello se hace necesario un control absoluto de los parámetros del método. Los registros TGA se han realizado con una célula de medida TGA7 perteneciente al conjunto de módulos de análisis térmicos integrables de la serie Perken Elmer. El horno empleado en este equipo es de tipo horizontal, Figura 33, y sus especificaciones se resumen en la tabla 14.

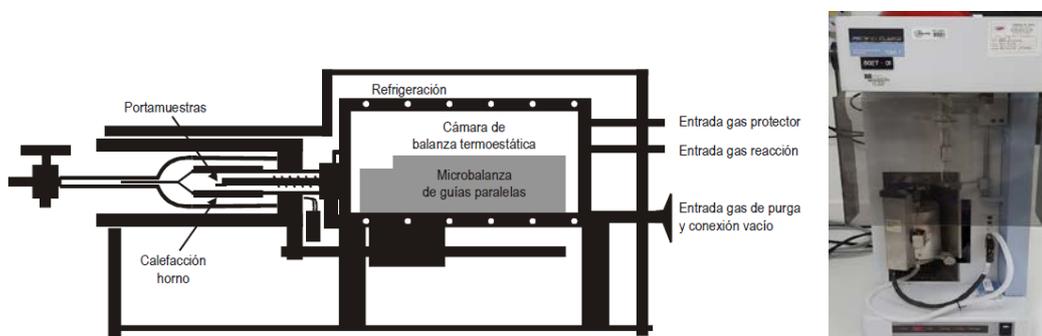


Figura 33. Esquema y fotografía de la termobalanza TGA-7 utilizada para los análisis de tiempos de oxidación (OIT) de las formulaciones del PP ensayadas en esta Tesis.

Características	Especificaciones
Rango de temperatura	hasta 1100 °C
Precisión en temperatura	± 0,25 °C
Reproducibilidad temperatura	± 0,15 °C
Velocidad de calentamiento	hasta 1100 °C en 5 min
Rango de medidas	1 a 5 g
Resolución	1.0 µg
Ruido	0.01 °C
Constante de tiempo de señal	15 s

Tabla 14. Características del TGA-7

Los crisoles portamuestras fueron de grafito ya que el programa térmico empleado se ha situado entre 30 y 700 °C a diferentes velocidades de calentamiento, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de N₂ 80 ml min⁻¹.

Otro equipo utilizado en la EPSA, ha sido el Perking Elmer, con un rango de temperatura va desde la temperatura ambiente hasta 1000°C con una precisión de ± 1°C y velocidad de calentamiento programable desde 0°C hasta 100 °C/min, con reproducibilidad de pesada de 1 microgramo. Otras características destacables de esta termobalanza son: rapidez de enfriamiento (aproximadamente 8 minutos desde 1000°C hasta temperatura ambiente), conexión de flujo de gas para gases inertes y reactivos, con válvula para intercambio programable de gas.

3.3. Cromatografía de gases y líquidos, GC y CL

La cromatografía gaseosa es una de las técnicas más potentes para la identificación de compuestos. Con el uso de esta técnica es posible la separación de los componentes de una muestra mediante el uso de dos fases,

una fase estacionaria (líquida) la cual posee una superficie de exposición muy grande y otra fase móvil, que consiste en un gas que circula en contacto con la fase estacionaria.

En los últimos años la técnica analítica más utilizada para la determinación de los antioxidantes objeto de estudio en este trabajo ha sido la cromatografía de líquidos (CL) por las ventajas que presenta frente a la cromatografía de gases (CG). La CL generalmente no precisa una compleja etapa de limpieza previa a la inyección ni el uso de patrones internos, además se ve afectada por menos fuentes de error y permite obtener mayores recuperaciones absolutas (Quinto-Fernández y col., 2003) siendo aplicable en un mayor número de casos que la CG. Esta última se ve limitada porque muchos aditivos no son volátiles, tienen masa molecular alta y presentan grupos polares que se descomponen a alta temperatura (El Mansouri y col., 1998; Zhou y col. 1999). Así por ejemplo, (Garde y col. 1998) emplearon CG para determinar *Irganox 1076* e *Irgafos 168* pero precisaron del uso de HPLC para el análisis del *Irganox 1010*.

En cuanto al procedimiento seguido, la muestra se vaporiza en el sistema de inyección y es transportada por fase gaseosa mediante el gas de transporte hasta la columna. El reparto o partición de los componentes de la muestra con la fase estacionaria, se basa en sus diferentes solubilidades a una temperatura dada. Por lo tanto, los componentes de la mezcla, solutos o analitos, se separan entre sí en base a sus presiones de vapor relativas y de acuerdo a sus afinidades con la fase estacionaria. Este tipo de proceso cromatográfico se denomina elución. Los principales componentes en un sistema de cromatografía gaseosa son: la fuente de gas portador, el sistema de inyección, el horno que contiene la columna, el detector y el sistema de registro e integración.

La muestra se ha inyectado con una microjeringa, en el inyector que se encuentra a alta temperatura donde se vaporiza y es transportada a la columna, en general de 15 a 30 m de longitud, cubierta en la parte interior por un film de un líquido de alto punto de ebullición, la fase estacionaria. La

muestra se reparte entre la fase móvil y la estacionaria de modo que los componentes individuales se separen en base a su solubilidad relativa en la fase líquida y sus presiones de vapor relativas. En el caso del estudio de materiales poliméricos es común el uso de un pirolizador que permite volatilizar el material y poder realizar análisis sin preparar las pertinentes disoluciones. Los gases formados tras pirolizar la muestra son llevados a la columna siguiendo el mismo proceso que en el caso de inyectarlo con la microjeringa. Tras la columna, el gas y la muestra pasan a través de un detector, donde se mide la cantidad de cada componente y se genera una señal eléctrica. Esta señal se transmite a un sistema de registro e integración, el cual genera un cromatograma que representa un registro del análisis.

El control del flujo del gas de transporte se hizo esencial para lograr una buena eficiencia de separación de la columna y para el análisis cualitativo de las mezclas. La eficiencia de una columna depende de la velocidad lineal del gas, la cual se puede determinar fácilmente cambiando la velocidad de flujo hasta lograr el máximo número de platos y conseguir la mejor resolución.

Mientras que la inyección de la muestra en columnas empacadas normalmente no presenta problemas. Una forma de introducir una cantidad pequeña y definida de muestra en una columna capilar, consiste en utilizar el sistema 'split', es decir que sólo una cierta cantidad de la muestra inyectada llega a la columna. Esta cantidad se determina por la relación de split, la cual normalmente se encuentra en el rango 1:20 a 1:200. Dado que el sistema de 'split-injection' puede provocar discriminación de los componentes de mayor punto de ebullición, no siempre puede ser utilizado con fines cuantitativos.

La decisión más importante en la fijación de los parámetros para un análisis por cromatografía gaseosa, es la selección de la mejor columna o fase estacionaria. La otra decisión importante es la selección de la temperatura de la columna, pero se trata de una decisión menos crítica debido a la amplia posibilidad de programaciones que se pueden seleccionar y ensayar.

III. Experimental y Materiales

La temperatura de la columna se estableció lo suficientemente alta como para asegurar que los componentes de la muestra atravesaran la columna a una velocidad razonable. Sin embargo, no puede ser mayor que el punto de ebullición de la muestra; de hecho fue preferible que la temperatura de la columna se encontrara por debajo del punto de ebullición. La temperatura debe ser mantenida por encima del 'punto de rocío' de la muestra, pero no por encima de su punto de ebullición.



Figura 34. Imagen del sistema de cromatografía de gases acoplado a un masas y un muestreador de purga-trampa en el que se realizaron intentos de analizar las formulaciones de estudio de PP.

Se ha utilizado la combinación del cromatógrafo de gases con el espectrómetro de masas de Agilent Technologies. Por otro lado, el espectrómetro de masas (MSD) perteneciente a la serie 5973N ha posibilitado una gran flexibilidad del control del instrumento, de los datos y de la capacidad analítica. El cromatógrafo de gases (GC System) pertenece a la serie 6890N, y en el que se ha instalado una columna HP-5ms con las siguientes características:

(5%-Phenyl)-methylpolysiloxano	No-polar
Idónea para GC/MS	Excelente estabilidad frente a compuestos activos incluyendo ácidos y bases
Reducción del ruido para mejorar la sensibilidad en el espectro de masas.	Enlaces y entrecruzamientos
Rango de temperatura desde -60° hasta 350 °C	

Los trabajos de Dilettato y Arpino (1989) y Arpino y col. (1990) que utilizan CL en fase normal ponen de manifiesto que esta técnica tiene problemas de falta de resolución para compuestos débilmente retenidos y de acumulación de material polar en la fase estacionaria, lo que disminuye su capacidad de absorción pudiendo llegar a modificarse los tiempos de retención de los compuestos. Nielson (1991, 1993) comparó la utilización de fase inversa y fase normal recomendando la fase normal únicamente para la determinación de ésteres fosfito con el objeto de evitar la posibilidad de hidrólisis de los mismos en la fase móvil polar propia de la CL en fase inversa, o para determinaciones de mezclas muy sencillas ya que la CL en fase normal permite tiempos de análisis menores que la fase inversa.

Aunque en ocasiones algunos autores han utilizado el detector UV combinado con otro de refracción (Haney y Dark, 1980; Munteanu y col., 1987; El Mansouri y col., 1998] o de ELSD (Marcato y Vianello, 2000), la mayoría de los autores generalmente utilizan sólo el detector UV (Vadakkoot y col., 1983; Baylocq y col., 1985; Hirata y Okamoto, 1989; Castle y col., 1995; Macko y col., 1995; Pinto y Taylor, 1998; Spyropoulos, 1998; Salafranca y col., 1999; Zhou y col., 1999; Thilén y Shishoo, 2000; Marcato y col., 2003J. En menor medida se han utilizado otro tipo de detectores, como fluorescencia [Cooper y col., 1998], detector de carbono [Goydan y col., 1990], espectrometría de masas (EM) [Allen y col., 1994; Yu y col., 2000] o el análisis múltiple con varios de estos detectores en serie, como el estudio de Loudon y col. (2002) que emplea UV con red de diodos, IR, RMN- ^1H y EM.

Desde principios de los 2000 se han publicado que emplean cromatografía líquida con columna capilar y temperatura programada con detección UV (Molander y col., 1999; Bruheim y col., 2000), infrarrojo con transformada de Fourier (Bruheim y col., 2000) o ELSD (Molander y col., 2002), técnica que aporta una mayor sensibilidad que la CL tradicional unida a la ventaja de que la temperatura programada elimina el uso de disolventes en la fase móvil en los que muchos aditivos son poco solubles.

Por otra parte se ha aplicado al estudio de aditivos la cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) con dióxido de carbono como fase móvil como alternativa a la CG ya que permite la separación con alta resolución de compuestos no volátiles, lábiles térmicamente y de alta masa molecular y moderadamente polares, y es una técnica de separación compatible con los detectores universales de ionización de llama o espectrometría de masas [Berg y col., 1992, 1993; Dilettato y Arpino, 1989]. Sin embargo, el uso del CL para la determinación de aditivos es mucho más común en el laboratorio que el empleo de SFC como ya se ha dicho, debido a que el tiempo de análisis con esta última técnica puede ser muy elevado, por ejemplo Arpino y col. (1990) emplean SFC capilar-FID y MS para el análisis de antioxidantes obteniendo buenos resultados pero necesitan 72 minutos para eluir el Irganox 1010 frente a tiempos inferiores a 20 minutos alcanzados con CL en fase inversa [Nielson, 1991, 1993).

Por último otras técnicas menos utilizadas son el RMN-H' [Marque y col., 1998] y la electroforesis capilar a las que se ha recurrido como complementarias de la CL para el análisis de los antioxidantes BHA y BHT (Hall III y col., 1994; Summanen y col., 1995).

3.4. Otras técnicas y ensayos

3.4.1. Ensayo de tracción

El comportamiento mecánico a tracción de un material refleja la relación entre el estado o nivel de tensiones que soporta el mismo y su respuesta ante tal perturbación, reflejada a través de una deformación de naturaleza elástica o plástica. Uno de los ensayos mecánicos más importantes para conocer el comportamiento mecánico de un material es el ensayo de tracción que permite obtener el diagrama de tensiones-deformaciones unitarias, a partir del cual se puede extraer información sobre los tramos de deformación elástica y plástica así como algunos parámetros que definen el comportamiento a tracción tales

como el módulo elástico, tensión de rotura y % de alargamiento a la rotura. En el ensayo de tracción se somete una probeta de determinada geometría a la acción de un esfuerzo axial, habitualmente hasta la fractura.

La información que aporta el ensayo de tracción es muy completa en tanto en cuanto permite cuantificar la respuesta elástica y plástica del material a través de sus propiedades resistentes (módulo elástico o de Young y tensión de rotura) y dúctiles (% de alargamiento a la rotura). Las formas de trabajo en un ensayo de tracción son múltiples permitiendo incluso trabajar en condiciones de fatiga. Lo habitual es realizar un control por carrera, es decir estableciendo una velocidad constante de separación de las mordazas, aunque algunos equipos también permiten trabajar con un control por fuerza manteniendo una velocidad de incremento de fuerza constante a lo largo de todo el ensayo.

El área encerrada bajo el ensayo de tracción es útil para estimar la tenacidad de un material, entendida como el trabajo o energía que consume un material en el proceso de deformación y fractura. Para la realización de los ensayos de tracción se ha empleado una máquina universal electromecánica modelo ELIB 30 de Ibertest con células de carga intercambiables de 5 y 30 kN.

3.4.2. Ensayo de dureza

Otra propiedad mecánica de interés es la dureza, que se define como la medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. En las pruebas de dureza se mide la profundidad o tamaño de huella resultante tras la aplicación de una fuerza constante con un vástago, lo cual se relaciona con un número de dureza; cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella y, consecuentemente, menor dureza. Las durezas medidas tienen solamente interés desde el punto de vista relativo (no absoluto); son útiles para comparar comportamientos de diferentes materiales pero no para diseño y cálculo. Para materiales plásticos de dureza intermedia se emplea el durómetro Shore con la escala D ya que la escala A es para

materiales de naturaleza elastomérica muy blandos. Los ensayos de dureza se han realizado con un durómetro Shore con escalas intercambiables tipo A y D.

3.4.3. Ensayo por nanoindentación

Un nanoindentador es un equipo que determina la dureza (H) y módulo elástico (E) o constante de Young, en pequeños volúmenes de material. Dado que las cargas utilizadas son extremadamente bajas, las huellas generadas son muy pequeñas (es posible realizar indentaciones de unos pocos nanómetros de profundidad). Estas cargas extremadamente bajas no permiten determinar el área proyectada de la huella generada mediante microscopía convencional, como en el caso de los durómetros y microdurómetros. De este modo, el cálculo de H y E se realiza mediante el registro y el análisis de las curvas de carga/descarga y la profundidad de indentación. Dado que son sistemas instrumentados con sensores y electrónica para poder registrar la profundidad y carga de ensayo, a estos equipos también se les denomina como *Instrumented Indentation Techniques (IIT)*. De hecho, a diferencia de los durómetros convencionales, la carga se aplica mediante un cabezal o sistema electromagnético (fuerzas magnéticas), mientras que la penetración de ensayo se determina mediante sensores capacitivos. En el caso a estudio, dado que los films de PP eran delgados y las posibles diferencias entre formulaciones fueron más pequeñas que la resolución y sensibilidad necesaria para poder detectarlas mediante indentador Shore, se decidió utilizar el nanoindentador G-200 disponible en el grupo de la UPV. La Figura 35, muestra el equipo utilizado para determinar la dureza y módulo elástico de los films de PP, con el fin de determinar la posible influencia de los aditivos en el comportamiento mecánico resultante. El armario aluminizado es necesario para mantener la estabilidad térmica durante el ensayo.

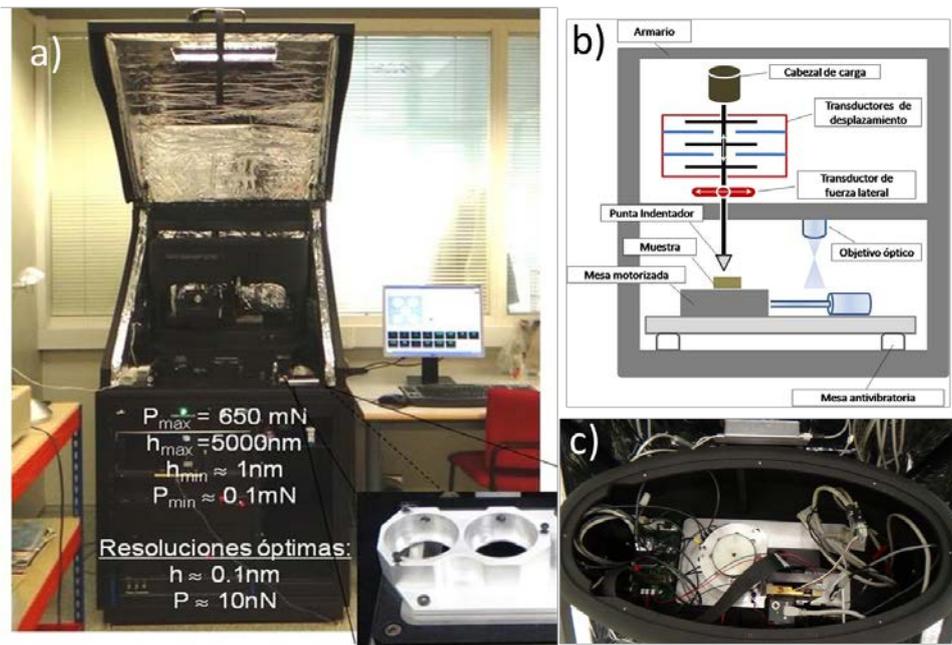


Figura 35. a) Equipo nanoindentador G-200 de Agilent utilizado para determinar la H y E de las diferentes formulaciones de PP. b) esquema gráfico de los componentes del nanoindentador. c) Interior del nanoindentador donde se puede ver el cabezal electromagnético e instrumentación electrónica.

Estos equipos trabajan en un rango de cargas de entre 10^2 a 10^{-5} g (500 mN, máx). Como se ha comentado anteriormente, la técnica se fundamenta en el cálculo de H mediante el registro de las curvas de carga-descarga (curvas $P-h$) del ensayo y la profundidad alcanzada (h_{max}) por el penetrador, de ahí el concepto de *sistema instrumentado*. El registro de la carga (P) y la profundidad de indentación se obtienen con resoluciones amstrómicas. De este modo, al no ser necesaria la observación de la huella para determinar la rigidez del contacto se pueden aplicar cargas tan bajas como las necesarias para calcular la H de unos pocos nanómetros cúbicos de material. La Figura 36 muestra de forma esquemática el rango de cargas utilizado para cada técnica de indentación.

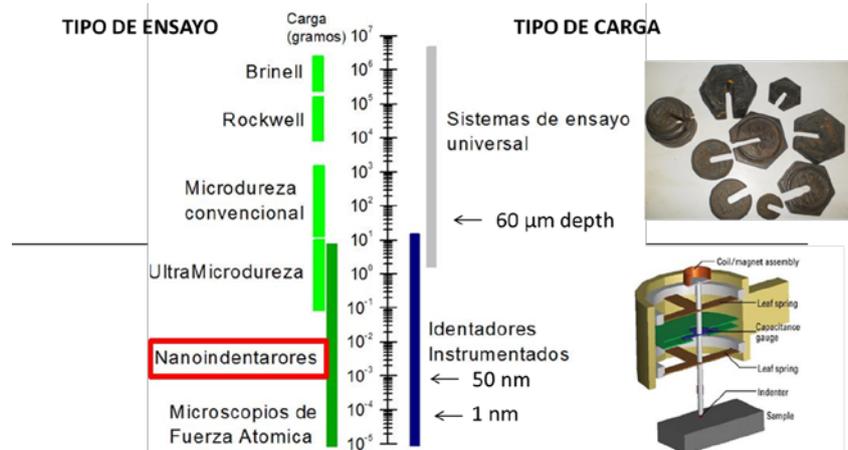


Figura 36. Escala de cargas y tecnología para aplicarlas según el tipo de técnica empleada para determinar la dureza de indentación.

La técnica de nanoindentación ha despertado un creciente interés desde los años 90. En 1992 los doctores Warren Oliver y G.M. Pharr publicaron su famoso trabajo ‘*An improve technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*’. Este fue el estudio que promovió el desarrollo de equipos dedicados exclusivamente a la nanoindentación puesto que los sencillos modelos matemáticos propuestos fueron validados posteriormente como los más precisos y sencillos par a poder ser implementados en los sistemas instrumentados con el fin de calcular la dureza y el módulo elástico a escalas manométricas. Para representar el impacto de este trabajo en el desarrollo de la tecnología de la nanoindentación, tan solo es necesario hacer una búsqueda histórica en bases de datos especializadas. La siguiente Figura 37 muestra un gráfico que representa el histórico del número de publicaciones anuales con el tópico de ‘*nanoindentation*’ en su título, así como las ecuaciones empleadas para la determinación de H y E utilizando los datos registrados del equipo (profundidad de ensayo h , y carga de ensayo P).

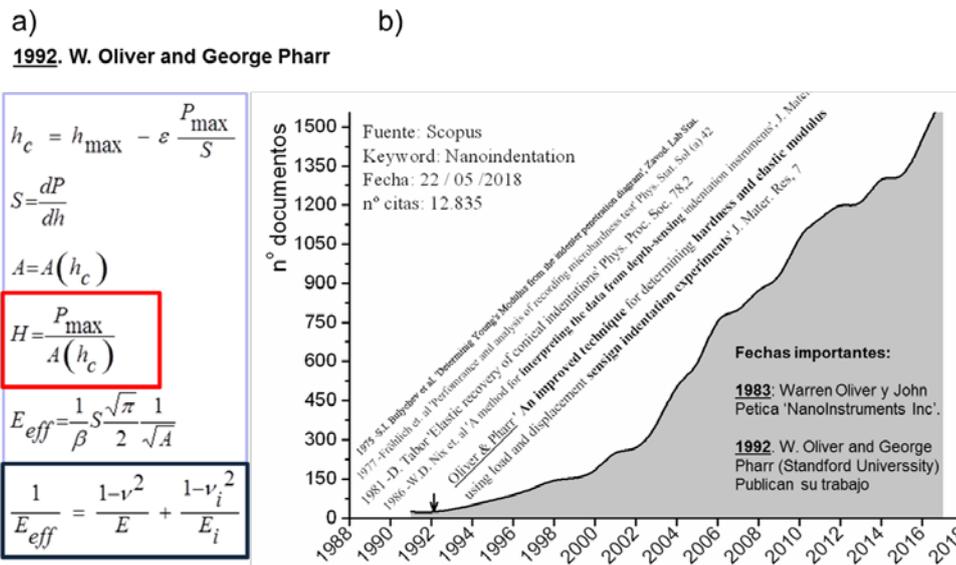


Figura 37. a) ecuaciones utilizadas para determinar H y E del resitro de profundidad de indentación y carga aplicada. B) Evolución del número de publicaciones con el topic 'Nanoindentation' a lo largo de los últimos años.

En un nanoindentador se distingue, según se aprecia en la Figura 35b; (i) una mesa porta-muestras motorizada mediante un motor de palpadores. (ii) Un cabezal electromagnético para aplicar la carga. (iii) Transductores de carga y desplazamiento capacitivos de alta resolución. (iv) La punta del indentador que puede ser de diferentes geometrías. (vi) Objetivo óptico para el posicionamiento de la muestra. Las muestras de PP fueron preparadas utilizando pequeños trozos extraídos de los films de las formulaciones preparadas. Posteriormente, se lavaron en agua jabonosa, agua destilada y finalmente etanol de alta pureza. Después de un secado con nitrógeno 5.0 se pegaron sobre el portamuestras y se dejaron secar por varias horas previo al ensayo de nanoindentación. La siguiente figura muestra la disposición de todas las muestras sobre el porta del nanoindentador.



Figura 38. Muestras extraídas de los diferentes films de PP con sus aditivos sobre el portamuestras del nanoindentador G-200.

La geometría de indentador utilizada por los ensayos de este estudio fue de tipo Berkovich. La geometría Berkovich consiste en una pirámide de tres caras con un ángulo respecto a las caras de $\theta=65.27^\circ$ con la peculiaridad de que este ángulo mantiene el mismo ratio de área (a) respecto a profundidad (δ) independientemente de la carga aplicada. El indentador es de diamante y su función de área fue calibrada sobre silica amorfa antes del ensayo sobre las muestras de PP, asegurando un radio de punta $< 20\text{nm}$.

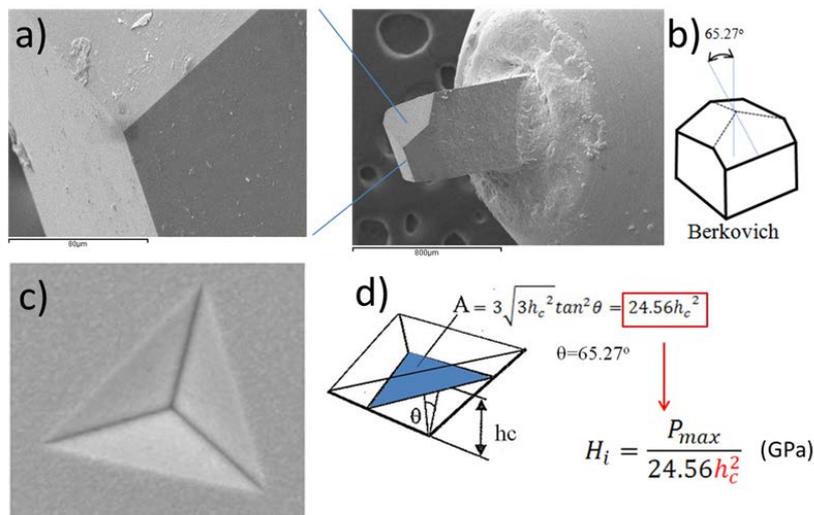


Figura 39. a) Imagen SEM del indentador Berkovich utilizada en el estudio de los films de PP. b) Representación de las geometrías y c) relación geométrica Berkovich entre profundidad y d), área de contacto, necesaria para el cálculo de H y E.

Esta propiedad de semejanza con el eje de simetría conduce a que la deformación es constante y por lo tanto puede calcularse la dureza a cualquier profundidad de penetración. Un indentador Berkovich genera deformación plástica desde los primeros nanómetros de contacto con el material dado su carácter de geometría aguda. Tanto el cálculo de H como el del módulo elástico requieren el valor de la rigidez de contacto (S), del área de contacto (A_c) y de la carga aplicada (P). A su vez, la rigidez de contacto puede ser calculada mediante dos métodos, o mediante el ajuste de la curva de descarga o mediante el método de medida continua o *CSM*. En el caso de los ensayos realizados a los films de PP se utilizó la técnica *CSM* por dotar de mayor información al registrar el perfil de H y E en profundidad. Es posible calcular el área proyectada de un indentador Berkovich conocida la profundidad de contacto:

$$A(h_c) = 24.56h_c^2$$

La profundidad de contacto h_c , es necesario para el cálculo posterior de A_c que a su vez depende de la rigidez del material, S , de este modo, $h_c = h_{max} - h_e$. De la curva $P-h$ se extrae la profundidad alcanzada (h_{max}) a carga máxima (P_{max}) y la rigidez de contacto (S), de modo que:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S}$$

Oliver y Pharr establecieron empíricamente $\varepsilon=0.75$ para un indentador Berkovich. Una vez calculado el área de contacto, la dureza de indentación viene determinada como la presión de contacto

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)}$$

III. Experimental y Materiales

Tanto el indentador como el material sufren deformación bajo carga de modo que el módulo elástico que se puede calcular es el módulo compuesto o módulo efectivo E_f , del modo,

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} S \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{A}}$$

Siendo β un factor de corrección $\beta = 1,034$ para Berkovich. La ecuación siguiente relaciona los módulos implicados en el contacto mediante el valor de Poisson de cada material.

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$$

De este modo se puede calcular el Módulo elástico del material E , introduciendo en la anterior ecuación el módulo E_i y ν_i del material del indentador que normalmente es diamante con $E_i = 1141$ GPa y $\nu_i = 0,07$.

El cálculo de S se obtiene aplicando un método denominado rigidez continua o CSM (Continuous Stiffness Measurement). La mayor ventaja de este método es que permite obtener perfiles de dureza y módulo elástico en profundidad. El método se basa en la superposición de una fuerza de oscilación sinusoidal a la curva de carga. De este modo se genera una oscilación del indentador con una fase y amplitud armónica determinada (45Hz y 2nm), como representa la figura siguiente.

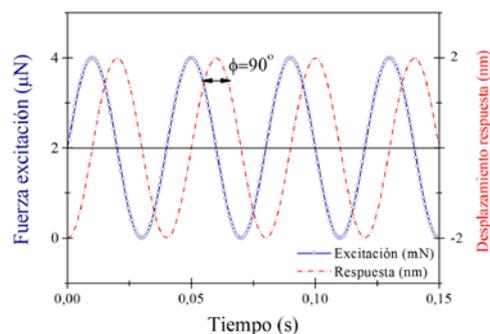
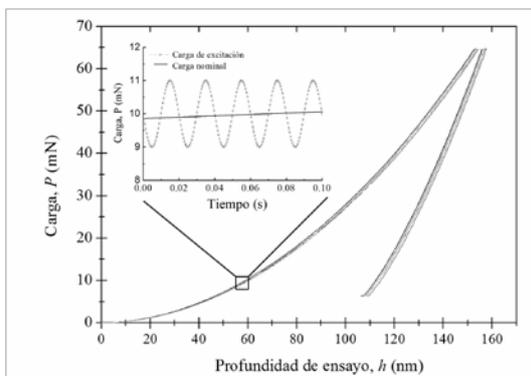


Figura 40. Oscilación superpuesta a la curva de carga según el método de Medida Continua de la Rigidez (CSM) con una frecuencia de 45Hz y una amplitud armónica de 2 nm.

Cuando el indentador está en contacto con la muestra se genera un desfase en amplitud y en tiempo que responde a las características de la rigidez de contacto. La S se calcula mediante durante todo el tramo de la curva de carga según la ecuación:

$$S = \left[\frac{1}{\frac{F_{os}}{h_0} \cos\phi - (K_s - m\omega^2)} - K_f^{-1} \right]^{-1}$$

Siendo, K_s y K_f , factores de amortiguamiento, F_{os} la fuerza de oscilación, $\cos\phi$ el desfase en tiempo entre la señal de excitación y la respuesta en desplazamiento del material, m una constante de ajuste al modelo y ω la frecuencia de oscilación. Mediante el análisis del desfase en tiempo se puede obtener las propiedades viscoelásticas, H y E tanto en profundidad como en un rango de frecuencias preestablecida. Esto significa que se puede hacer un ensayo de respuesta dinámica de materiales viscoelásticos en volúmenes de la nanoescala. Otras ventajas de utilizar este método es que mide los perfiles en profundidad de H y E , es más sensible a la detección del contacto con el material, permite ensayar materiales muy blandos y disminuye problemas de fluencia y/o derivas térmicas. Para el caso de los films de PP se realizaron matrices de 50 nanoindentaciones por cada muestra, separadas entre ellas por 100 μm . Las indentaciones se programaron a una profundidad constante de 1000nm y los cálculos se obtuvieron mediante el método CSM, comentado anteriormente. El software utilizado para la adquisición y tratamiento inicial de los datos fue el TestWorks de MTS Co., mientras que el análisis de los mismos se realizó mediante el software OriginPro 8.0.

3.4.4 Ensayo de impacto

Las técnicas de ensayo de impacto están bien establecidas para caracterizar la fragilidad y fractura de los materiales. Un ensayo de impacto normalizado es el ensayo Charpy, que sirve para medir la resistencia al impacto a través de la resiliencia. La probeta tiene forma de barra de sección cuadrada, en la cual se puede practicar una entalla de diferente geometría con el fin de evaluar el comportamiento del material en presencia de concentradores de tensión. La carga de impacto se aplica de un golpe con un martillo en forma de péndulo preestablecida una altura h . La energía absorbida por la probeta en el proceso de deformación y fractura en el impacto, se determina en base a la diferencia de alturas del péndulo entre el punto inicial antes del ensayo y la altura alcanzada después del impacto. En lo referente a los ensayos de impacto se ha empleado un péndulo tipo Charpy con masas regulables para rangos de energías de 1 y 6 J.

3.5.5. Ensayos de caracterización reológica

El ensayo de fluidez (MFI), como su nombre indica permite evaluar la fluidez de un material, entendida esta como la facilidad que tiene para fluir o desplazarse en estado fundido a través de una boquilla de geometría determinada. Habitualmente, los resultados se expresan en g/10 min o en $\text{cm}^3/10 \text{ min}$.

Es un ensayo muy sencillo que tiene sentido a nivel cualitativo y para comparar diferentes materiales en las mismas condiciones de ensayo pero no puede emplearse con la finalidad de obtener parámetros de procesado. El ensayo consiste en hacer pasar a través de una boquilla de geometría definida un material plástico, que inicialmente se encuentra sólido en el interior de un cilindro calefactor, pero que, por la acción de la temperatura y de un peso aplicado, facilita el flujo plástico del material a través de la boquilla. Es una medida indirecta de la viscosidad del material y suele expresarse como

cantidad de material (en peso o en volumen) que fluye a través de la boquilla en una unidad de tiempo.

3.5.6. Ángulo de contacto

La activación inducida en la superficie de un polímero puede cuantificarse mediante la humectabilidad a diferentes líquidos patrones con distinta polaridad. El concepto humectabilidad, también conocido como mojabilidad, hace referencia a la tendencia de un líquido a extenderse y penetrar en una superficie sólida, y para la mayoría de substratos se mide a través del ángulo de contacto (θ) entre el líquido y la superficie del sólido. La relación entre el ángulo de contacto y la energía superficial es inversamente proporcional: el ángulo de contacto, decrece al aumentar la energía superficial. En otras palabras, para un ángulo de contacto elevado, la energía superficial y la humectabilidad son bajas. Un elevado ángulo de contacto significa que el líquido no se expande sobre la superficie del sólido. Por el contrario si el ángulo de contacto es bajo, significa que el líquido si se expande en la superficie del sólido dando lugar a una elevada humectabilidad y energía superficial.

El equipo utilizado para la medida del ángulo de contacto de las diferentes muestras de LDPE mediante los líquidos de contacto es el EasyDrop Standard modelo FM140, imagen en Figura 41, de la marca Krüss. Dicho modelo consta con un rango de medidas entre 1-180° con una precisión de $\pm 0,1^\circ$. La cámara consta con un zoom de 6x y viene con un software Drop Shape Analysis SW21 DSA1.



Figura 41. Goniómetro óptico utilizado para determinar la humectabilidad de las superficies de las diferentes formulaciones de PP.

En la Figura 41, se muestra el equipo utilizado para la determinación de los ángulos de contacto. El equipo consta principalmente de una cámara con todos sus accesorios (zoom, control de lentes, etc.), con salida de vídeo conectada directamente a un PC y a través de la pantalla se emite la señal captada por esta. Frente a la cámara se distingue la fuente de luz y los elementos electrónicos que integran la unidad, así como la jeringa dosificadora y el porta muestras. Ambos accesorios disponen de toda una serie de ajustes de nivel (horizontales y verticales) con el fin de posicionarlos correctamente alineados, de forma que las imágenes aparezcan centradas en el campo de visión de la cámara.

El procedimiento seguido para calcular el ángulo de contacto de las muestras ha sido el siguiente: Se deja caer una gota mediante una jeringuilla especial el líquido de contacto patrón. Una vez dejada caer una gota se ajustan los parámetros de la cámara para obtener una imagen en el ordenador nítida y focalizada. Con los parámetros de zoom ajustados, se procede a establecer una línea base para calcular el ángulo de contacto. El software del goniómetro utilizado representa una línea base de manera automática aunque se puede modificar manualmente para un mejor cálculo del ángulo.

De cada gota se obtienen mediante el software mencionado 10 medidas. De estas diez medidas se realizará una media de los resultados obtenidos. Para cada muestra y para cada líquido patrón se analizan cinco gotas distintas calculando la media de cada una de ellas. Con los cinco promedios obtenidos de las cinco gotas distintas se obtiene una nueva media que se establece como el resultado final para una muestra y un líquido patrón. Se han aplicado factores estadísticos a la toma de medidas y las medidas finales no poseen una desviación estándar superior al 3%. El procedimiento se ha repetido para los otros tres líquidos patrones, para finalmente obtener cuatro ángulos de contacto, uno por cada líquido patrón y muestra y calcular posteriormente la energía superficial de cada muestra.

3.5.7. Extracción en fase sólida, SPE

La extracción en fase sólida es una técnica de preparación y tratamiento de muestra que se basa en la retención de los compuestos de una muestra o extracto líquido en una fase sólida y su posterior elución con un disolvente adecuado. Esta técnica se utiliza fundamentalmente para la limpieza y preconcentración de muestras, cambio de fase, y conservación o transporte de la muestra. Ha sido utilizada tanto para el análisis medioambiental y/o toxicológico. Se puede realizar en distintos formatos como son discos, cartuchos y jeringas pero el modo de trabajar es común en todos ellos, pudiéndose distinguir 4 etapas fundamentales:

- i. *Acondicionamiento* del adsorbente con el fin de lograr la disposición de los centros activos de la fase estacionaria para la retención.
- ii. *Carga* de la muestra que contiene el analito en una forma química que facilite su interacción con el centro activo de la fase estacionaria.
- iii. *Lavado* con un disolvente o mezcla de disolventes, con el fin de eliminar interferencias procedentes de la matriz pero sin romper las interacciones entre el adsorbente y los analitos a determinar.

iv. *Elución* con disolventes o mezcla de disolventes de adecuada fuerza elutrópico y en volumen optimizado, con el fin de recuperar cuantitativamente los analitos de interés sin provocar un excesivo efecto de dilución, tal y como se indica en el esquema gráfico de la Figura 42.

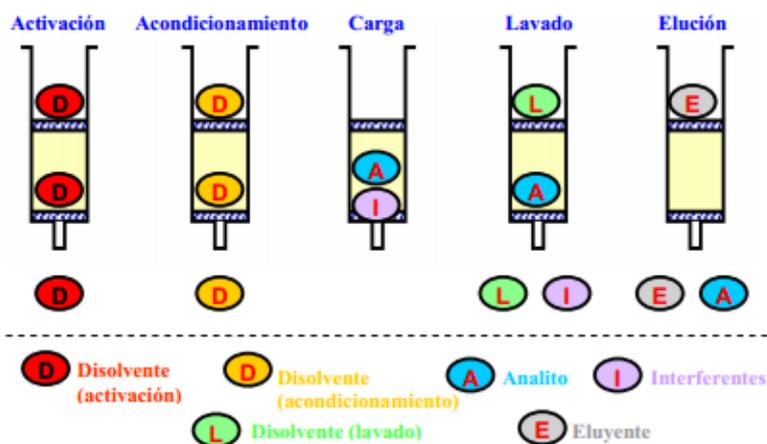


Figura 42. Esquema de procedimiento SPE para purificación

Para su aplicación práctica se emplean dispositivos comerciales que contienen entre 500 y 1000 mg de partículas porosas. Cuando la solución que contiene los analitos pasa a través de adsorbente activado, se produce una retención de estos junto con algunos compuestos interferentes que contiene la muestra.

El tipo de adsorbente comúnmente utilizado para la separación de los AOs son los cartuchos de *C18*, previo acondicionamiento con solución de ácido acético y etanol. (Wei y col 2011; M.S. Dopico-García et al 2007). Estos ensayos son realizados en muestras con matrices simples como agua u otro solvente de alta pureza. Mostrando lo anterior el gran reto analítico, dado que la matriz del presente proyecto es altamente compleja. Se hizo un estudio previo a la experimentación con este método y la información obtenida de la búsqueda bibliográfica ha sido resumida y condensada en la *Tabla 15*. En esta tabla se presentan algunas condiciones de tratamiento de muestras, basados en SPE para la determinación de AOs en diversos tipos de matrices.

III. Experimental y Materiales

Muestra	Adsorbente	Activación	Observaciones	Ref.
Simulante A (agua destilada)	C18 (500mg) (Supelco)	Acondiciona con 5 ml de ACN y luego con 5 ml de agua destilada agua.	- percolan a flujo de aproximadamente 1,0 ml/min.	Wei y col.,2011
Simulante B (acido acético al 3%)			- La elución con ACN y THF.	
Simulante C (etanol al 10%)			- Los LMD y LMC entre 0,09 y 1,72 ug/ml y entre 0,20-5,64 ug/ ml, respectivamente.	
Simulante D (aceite)			- Las recuperaciones en el intervalo de 67,48 a 108,55%, con RSD entre 2.76 y 9.81%,	
Simulantes acuosos	C18 (500mg) (Supelco)		La elución se llevó a cabo (sin de vacío) con MeOH y THF.	M.S. Dopico- Garcia et al., 2007
Simulante A	C18 Sep-Pak Plus (360 mg) (waters)	Los cartuchos se acondicionan con 4 ml de MeOH y después con 4 ml de agua destilada.	- La percolacion fue entre 1-2 ml/ min, el sistema de vacío se ajustó a 970 mbar.	M.S. Dopico- Garcia et al., 2005
Simulante B			- La elución se llevó a cabo (sin de vacío) con metanol y THF.	
Simulante C			- Se observaron recuperaciones entre 78 y 104%, con RSD entre 2.0 y 7.7. - Los LMC son inferiores a 0.24 mg/L	
Películas de PP con simulantes de soluciones farmaceuticas	C18 (25 mg) y 101 (25 mg) en cartuchos de 1 mL.	-MeOH e isopropanol como solventes. - Se equilibran con 2 ml de etanol al 10% en solución acuosa.	- Los adsorbentes se acondicionaron en 1 ml de metanol.	L. Burman et al. (2005)

Tabla 15. Vías para la determinación de AOs utilizando SPE

3.5.8. Determinación de fenoles sustituidos

En los últimos años la técnica analítica más utilizada para la determinación de AOs ha sido la cromatografía de líquidos (CL) por las ventajas que presenta frente a la cromatografía de gases (CG). Esta última se ve limitada porque muchos aditivos no son volátiles, tienen masa molecular alta y presentan grupos polares que se descomponen a alta temperatura.

Estudios cualitativos y cuantitativos realizadas por HPLC por diferentes investigadores y distintas condiciones cromatograficas permitiendo evidenciar límites de detección menores de 1 µg/l y coeficientes de variación inferior al 10%. Es importante recalcar que estos estudios fueron realizados en una matriz limpia o casi pura. Algo completamente diferente a lo que nos enfrentaremos en esta investigación. (*L. Burman et al 2005; M.S. Dopico-Garcia et al 2005; M. Arias et al 2009; S. Beißmann et al 2013*).

La cromatografía de gases acoplada con detector de masas fue utilizada para análisis confirmatorios de AOs y algunos productos de degradación de estos. La extracciones de aditivos en polipropileno y polietileno mostraron excelentes resultados. (*M.L. Marin et al 1998; W.Camachio, S.Karlsson 2001; D.Brocca et al 2002; L.Coulier et al 2007; Hakarainen, M y Alin, J 2011*).

3.5.9. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido SEM, se fundamenta en la emisión de electrones desde un filamento termoionizado o un filamento frío cerámico (en ese caso, Microscopio electrónico de barrido de Emisión de Campo, o Field Emission Microscope, FESEM). Estos electrones son acelerados desde el filamento hacia la muestra por una caída de potencial de entre 1kv a 20kv. El haz de electrones es colimado mediante unas lentes electromagnéticas. Una serie de diferentes tipos de detectores sirven para analizar los electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE), o incluso radiación de rayos X estimulada por la colisión de los electrones con la muestra. Para los

estudios llevados a cabo en esta Tesis, se ha utilizado un FESEM con el fin de estudiar los mecanismos de rotura frágil de las diferentes formulaciones de PP que se han desarrollado en este estudio. Esta observación puede indicar si el mecanismo de fractura es de tipo frágil o dúctil e incluso, gracias a la elevada resolución de este equipo, se pensó en estudiar el grado de miscibilidad entre aditivos y fase matriz del PP. Para esta caracterización se sumergió los films de PP durante varios minutos en nitrógeno líquido. A continuación se golpearon y abrieron con una pinza para provocar su frágil rotura. Las secciones se metalizaron con una aleación de oro-platino mediante sputtering con el metalizador de alto vacío por PVD de la marca Leica-MED020 disponible en el Servicio de Microscopía de la UPV.



*Figura 43. Sputtering de oro-platino utilizado para metalizar las muestras de PP.
Fuente: Servicio de Microscopía de la UPV.*

Posteriormente se observaron con un microscopio FESEM a 1kv para evitar el calentamiento de las muestras. Las imágenes se capturaron mediante electrones secundarios a una distancia de 7mm del detector. El microscopio utilizado fue un FESEM de la casa Zeiss, modelo Ultra 55, correspondiente al de la fotografía de la Figura 44.



Figura 44. FESEM utilizado para el análisis de la criofractura de los films de PP.

3.5.10. Picoindentación mediante AFM-QNM

El Microscopio de Fuerzas Atómicas, AFM, es el instrumento evolucionado de la microscopía de efecto túnel. Al tratarse de una técnica muy implementada en los servicios de caracterización de microscopía y dado el gran abanico de posibilidades y medidas que permite realizar, existe una extensa bibliografía específica y de divulgación que se puede consultar en cualquier foro dedicado a este tema. Aunque queda fuera del alcance de esta memoria explicar en profundidad esta compleja técnica dado la gran cantidad de configuraciones y datos que se pueden obtener de la misma, se describe de manera general, los fundamentos necesarios para entender cómo se ha utilizado el modo QNM con el fin de obtener datos nanomecánicos de los films de PP preparados en esta Tesis. El AFM se fundamenta en el contacto físico, magnético o electrostático de una punta, normalmente de SiC montada sobre una micropalanca flexible de silicio. En un modo estándar de trabajo, esta micropalanca o la muestra montada sobre un piezoeléctrico, recibe un estímulo eléctrico en forma de onda sinusoidal, que le hace vibrar arriba y abajo con una amplitud y frecuencia determinada. Mediante un sistema electrónico de retroalimentación o feedback,

el equipo mantiene la misma distancia (deflexión del cantiléver constante) entre muestra y punta. Mientras tanto, un haz láser se refleja con un ángulo determinado sobre la superficie de la micropalanca para verse reflejada hacia un fotodetector con diferentes cuadrantes. En función de la deflexión del cantiléver, el fotodetector recibe un ángulo determinado de reflexión láser. Utilizando la señal de feedback electrónico de posicionamiento de altura y con la posición del haz sobre el fotodetector se tiene la señal de Z, que se crea cuando la superficie del material es escaneado sobre una superficie específica de un plano XY, obteniendo una imagen tridimensional de la topografía de la muestra. La Figura 45 muestra esquemáticamente este concepto de trabajo. La micropalanca suele deflejar del orden de 500 veces por segundo, mientras el sistema XY permite escanear la superficie del material. En cada 'contacto' entre punta y material, se registra un dato XYZ que corresponde a cada punto de la imagen topográfica del plano analizado.

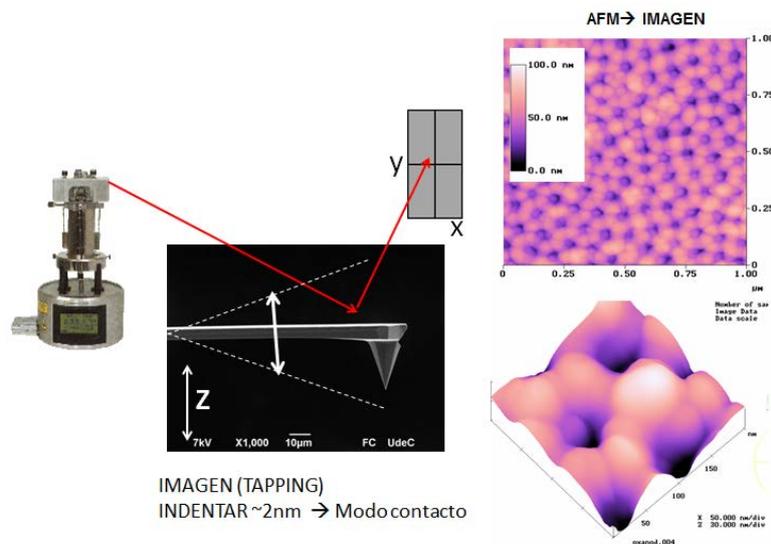


Figura 45. Esquema representativo del funcionamiento de adquisición de imagen mediante un AFM. Cada 'contacto' entre punta y superficie del material genera un punto XYZ que posteriormente se presenta en una imagen tridimensional.

Para el caso comentado, el AFM ejerce fuerzas tan bajas sobre la superficie que la punta montada sobre la micropalanca no llega a tocar físicamente la

superficie del material, siendo las fuerzas electroestáticas de corto alcance, las que ejercen de fuerzas repulsivas o de contacto. Esta explicación es muy básica y obvia otros métodos de contacto real, pero que quedan fuera del objeto de esta descripción. Por otro lado, mediante el método de Quantitative Nanomechanics Measurement, AFM-QNM, el equipo sí que controla la fuerza para que la punta de la micropalanca sea capaz de penetrar del orden de 2 a 10nm en el material. De este modo, mientras la micropalanca oscila sobre la superficie de la muestra, además de registrar puntos XYZ sobre la muestra, también registra las curvas de fuerza necesarias para picoindentar en cada punto de cada contacto. Básicamente, lo que hace el método de AFM-QNM es analizar cada una de estas curvas de carga-descarga requerida por la micropalanca para penetrar 2~10nm del material, con el fin de establecer la rigidez del material en cada punto de contacto. Conocida la rigidez de la micropalanca y analizando las curvas de fuerza de cada picoindentación, se obtiene un valor de módulo elástico en cada punto del área escaneada del material. Esto significa que se pueden obtener mapas de módulo elástico sobre las superficies de los materiales con una gran resolución y sensibilidad, teniendo una representación superficial del módulo elástico (E) o mapas XY-E.

Para el caso de los films de PP de este estudio, esta técnica fue empleada con el fin de revelar una posible inmiscibilidad entre la fase matriz de PP y las partículas de polvo sólidas de cada aditivo. Mediante AFM-QNM fue posible detectar si el mapa de módulo elástico es homogéneo en superficie (lo que indicaría una buena miscibilidad entre matriz y aditivo), o bien, se encuentran miscelas o fase dispersa en el mapa de módulo elástico (lo que indicaría un fallo de miscibilidad entre fases). Este estudio, no se puede llevar a cabo mediante microscopía convencional o AFM en modo imagen, dado que la superficie del material es constante independientemente de la composición de la misma, además de tratarse de resolver dimensiones a escalas nanométricas o submicrométricas.

El equipo utilizado para este estudio fue un AFM con QNM de la casa Bruker modelo Multimode 8, que se encuentra disponible en el servicio de microscopía de la UPV. La siguiente Figura muestra el AFM utilizado. Para la preparación de muestras, se eligieron los mismos trozos obtenidos de cada film de PP utilizados para los ensayos de nanoindentación. Previo al ensayo se lavaron en etanol puro y se secaron con nitrógeno 5.0.

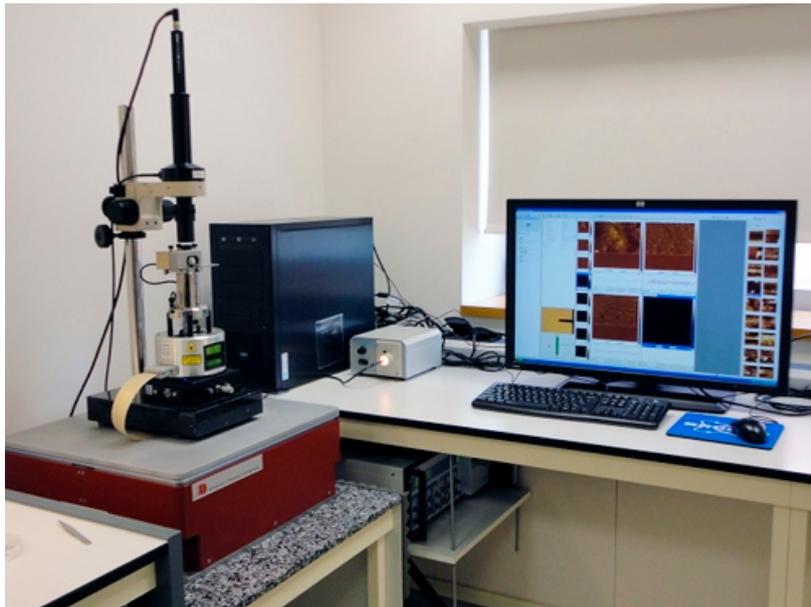


Figura 46. Microscopio AFM-QNM de Bruker Co. modelo Multimode 8, utilizado para analizar el grado de miscibilidad entre la matriz del PP con cada aditivo ensayado.

Después de varias pruebas, se eligió una micropalanca de 5N/m de rigidez por presentar un buen balance entre sensibilidad y rigidez de indentación. El radio de punta r se calibró en una muestra de referencia de PS, revelando un $r = 8\text{nm}$ para una profundidad de ensayo de 5nm. Mediante el control de carga, se estableció una profundidad constante de picoindentación de 2 a 5nm de profundidad. El módulo elástico se calculó utilizando el modelo DMT al comprobar que las curvas de carga descarga presentaban componente adhesivo. El área de escaneo estuvo determinada en función de los resultados que se iban consiguiendo, partiendo siempre de superficies de $10 \times 10 \mu\text{m}$. El posterior análisis y representación gráfica y cuantitativa de los resultados se

obtuvieron utilizando el software libre de Nanoscope Analysis 1.2 de Bruker y el software libre y gratuito Gwyddion 2.7, que sirve para tratar y analizar imágenes de AFM y STEM.

3.5.11. Ensayos micromecánicos

Dado que para obtener la resistencia máxima a la rotura o el alargamiento máximo mediante el ensayo universal a tracción, se requiere de mucha cantidad de muestra de la que no siempre es posible disponer, se intentó realizar los ensayos de tracción en un sistema miniaturizado de microtracción. Se trata de un equipo adecuado para estudiar las propiedades mecánicas de muestras pequeñas, de entre 1 y 5 cm. Este equipo permite realizar ensayos de tracción, compresión y flexión bajo las condiciones de dos células de carga a elegir de 150N o 2000N. Para estos ensayos se utilizó un MicroTest de la casa Deben que es un instrumento pensado para poder analizar las muestras dentro de un SEM, aunque los ensayos de los films de PP se realizaron fuera de la cámara del microscopio. Y es que gracias a su reducido tamaño, la observación de estos ensayos se puede hacer en condiciones ambientales bajo una lupa, adquiriendo imágenes sucesivas o vídeo o también es posible realizarlos dentro de la cámara del microscopio electrónico de barrido, para su observación a elevados aumentos. Como se puede ver en la siguiente figura, se trata de un sistema de dos mordazas que desplazan por un tornillo infinito movido por un motor paso a paso de alta resolución, son capaces de deformar la muestra a medida que se registran los datos de fuerza aplicada y alargamiento en un ordenador. De este modo, se pudo obtener la curva fuerza-alargamiento a la tracción de trozos pequeños de los films de PP.

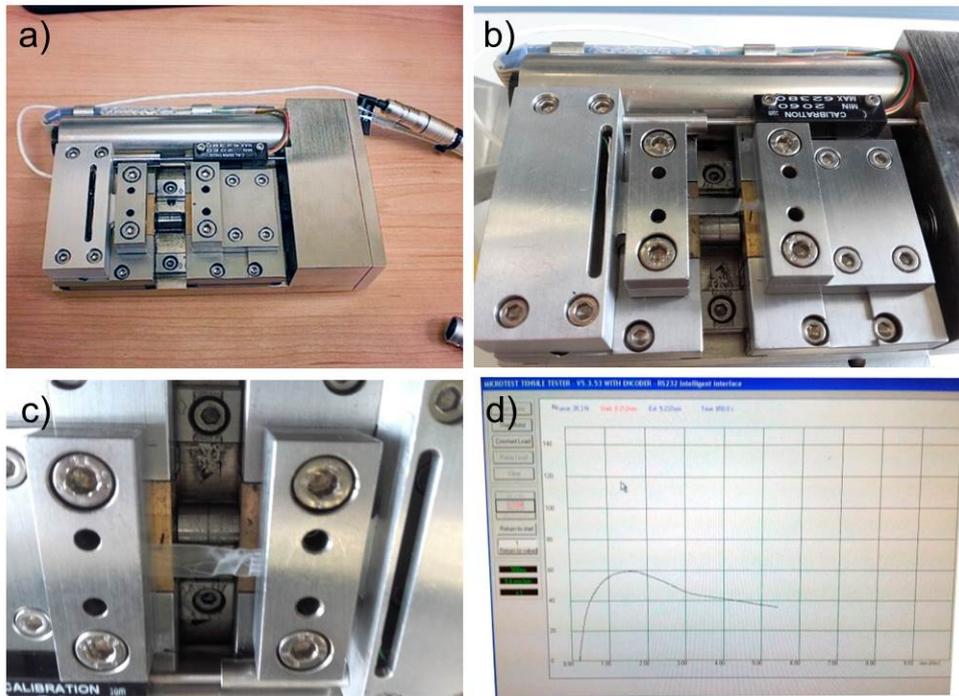


Figura 47. a) Sistema de microtracción utilizado para obtener curvas de fuerza-alargamiento de los films de PP. b) Muestra de PP+Ethanox-330 instalada en las mordazas, c) detalle de la estricción y blanqueamiento por estiramiento de las cadenas poliméricas y d) registro de la curva ingenieril obtenida durante el ensayo.

Para la preparación de las muestras, se cortaron con tijeras 5 muestras rectangulares de cada film de PP a estudio con dimensiones de 1x5cm. Posteriormente se determinó el espesor de cada film con un pie de rey electrónico de alta resolución y estos datos se introdujeron en el software para el cálculo de resistencia máxima y módulo elástico. El ensayo se realizó por quintuplicado con control de velocidad de 500 μ m por minuto.

IV. RESULTADOS

4. CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN EL PROCESO DE DESODORIZACIÓN DEL POLIPROPILENO

4.1. Generación de residuos sólidos y líquidos en la etapa de desodorización.

4.1.1. Descripción general de la operación del desorber

El desorber funciona como un lecho móvil continuo de gránulos, donde los pellets son tratados con una contracorriente de vapor de agua y nitrógeno, a fin de eliminar los residuos volátiles que pueden ser generados en las etapas de polimerización y granulación según la secuencia descrita gráficamente en la Figura 48. La temperatura de los gránulos debe estar por encima de la de condensación del vapor, a fin de evitar presencia de humedad en el PP. Para mantener la temperatura lo más alta posible existen las siguientes relaciones:

- Sí aumenta el tamaño promedio de los pellets, entonces la temperatura de los pellets también aumenta.
- Sí la temperatura del agua aumenta, entonces la temperatura de los pellets también aumenta.
- Sí el flujo de agua de transporte de pellets aumenta, entonces la temperatura de los pellets también aumenta.

La presencia de aire en el sistema es una condición insegura, por lo que se debe evitar a fin de prevenir la ocurrencia de un incendio, explosión u oxidación del polímero en las condiciones presentes en el desodorante.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

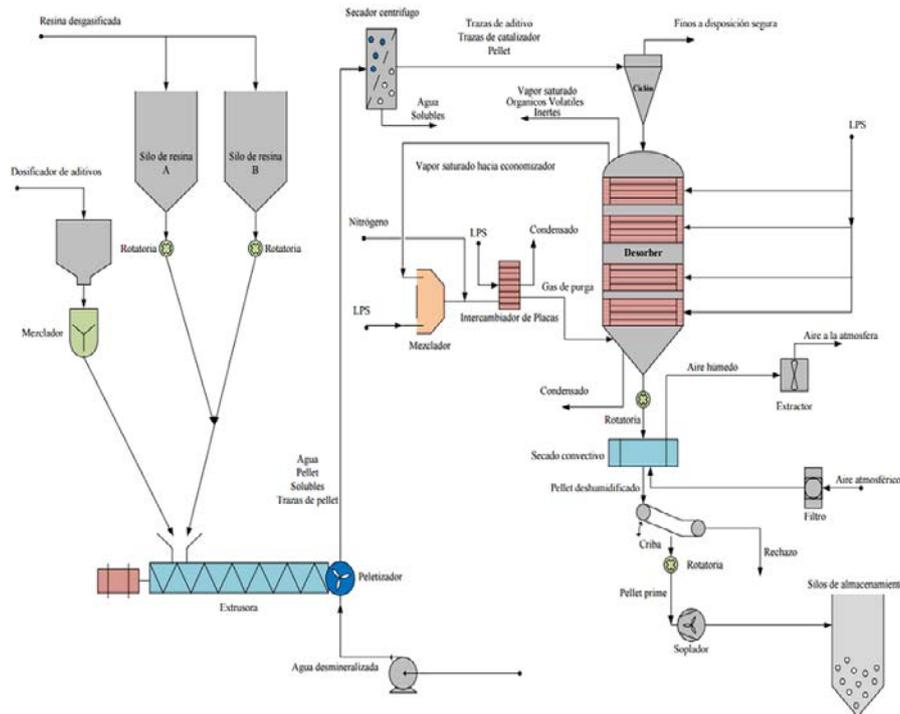


Figura 48. Esquema del proceso general de la desodorización del polipropileno

4.1.2. Residuos sólidos generados y acumulados en el tope del desorber

En el tope del desodorizador se encontraron aproximadamente 2 toneladas de producto degradado, que fue calificado hasta recolectado seis tipos de muestras las cuales debido a la permanencia, dificultad de limpieza o exposición a agentes de degradación se puede visualmente observar cambios de color relacionados con el proceso de degradación. Se ha asignado el número 1 al pellet con menores indicios de degradación, y el 6 al de mayor degradación, siguiendo una escala por la apreciación visual del color y la forma. Lo residuos clasificados se muestran en la Figura 49.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP



Figura 49. Clasificación de los pelles muestreados según su coloración y morfología

4.2. Riesgos asociados

4.2.1. Riesgos asociados a los residuos sólidos

Como en la mayoría de los plásticos, en el proceso de combustión del polipropileno podemos distinguir cinco etapas: Calentamiento, descomposición, ignición, combustión y propagación.

1- *Calentamiento*: La temperatura de los plásticos aumenta hasta alcanzar su temperatura de descomposición (según el tipo de polímero, entre 180 y 500°C)

2- *Descomposición*: Los plásticos se descomponen en productos volátiles, de bajo peso molecular.

3- *Ignición*: Con oxígeno presente y siempre y cuando la temperatura de alguna zona supera el punto de inflamabilidad de los gases producidos durante la descomposición, se tiene llama. En el caso del polipropileno la temperatura de autoignición es de 350°C.

4- *Combustión*: Es la continuación en el tiempo, con velocidades crecientes, de la llama.

5- *Propagación*: En la medida que aumenta la temperatura de los materiales próximos a las primeras llamas, superando su temperatura de autoignición, el incendio se propaga.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

Las poliolefinas arden inicialmente con una llama azul, para estabilizarse en una llama amarilla, que continua después de quitar la fuente de ignición, lo que representa un peligro para la propagación de incendios. En ausencia de oxígeno las poliolefinas comienzan a degradar en torno a los 300 °C. Sin embargo, en presencia de oxígeno, la degradación comienza a los 150 °C, con más facilidad en el polipropileno que en el polietileno, y por esta característica del polipropileno (Zuo,2010), (Qin 2003). En el polipropileno el color cambia desde el blanco hasta el color marrón. La degradación supone una ruptura estadística de la cadena, dando lugar una multitud de cortos, medios y grandes fragmentos de cadena, que corresponden a olefinas, parafinas, hidrocarburos cíclicos y derivados cetónicos. Los fragmentos cortos son volátiles y contribuyen a facilitar la ignición, que puede producirse mecánicamente o acumulación de cargas electrostáticas. Los fragmentos más largos y aquellos generados en la deshidrogenación van a contribuir a la producción de humo. Estas especies y el proceso de generación de estos derivados cetónicos han sido referenciadas en la bibliografía, donde además de las cetonas otros elementos volátiles como metano o acético están referenciados (Carsslon,1969). Hay que tener además en cuenta que la luz solar magnifica y acelera la producción de estos compuestos volátiles. Otras vías de generación de volátiles que ha sido comprobada es la formación de peróxidos (Gisjman, 1993). Como se ha indicado, dentro de las poliolefinas el polipropileno es el menos estable y a temperaturas relativamente bajas el tiempo de inducción de la oxidación es corto, y a 110 °C es de tan solo un día para el polipropileno sin estabilizar (Ritcher,1970).

En el caso del polipropileno esta autooxidación se ve favorecida por la generación de radicales libres que presentan una gran reactividad. Por tanto, se considera muy interesante el proponer mecanismos de reacción que permitan evidenciar la formación de compuestos oxigenados de bajo peso molecular y monitorizarlos en los pellets degradados con el fin de tomar acciones correctivas que eviten riesgos de deflagración.

4.2.2. Riesgos asociados a los residuos líquidos

La preocupación por los residuos de origen industrial, especialmente aquellos de alto volumen de producción, exige la evaluación de su incidencia y disposición en el medio ambiente. La producción anual a nivel mundial de muchos de estos productos se estima en varios cientos o miles de toneladas, las cuales pueden entrar fácilmente al medio acuático y ser considerados como contaminantes orgánicos emergentes (COE). Los COE corresponden, en la mayoría de los casos, a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura dependiendo de sus efectos potenciales sobre la salud y el medio ambiente. Para la mayoría de estos, los datos referentes a incidencia, contribución de riesgo y datos ecotoxicológicos son incompletos o no están disponibles, haciendo difícil medir su impacto sobre los seres humanos y los organismos acuáticos (*Barceló 2003; Stackelberg et al 2004*).

Esta condición ha conllevado que en las últimas dos décadas se hayan desarrollado múltiples investigaciones dirigidas a la identificación, origen, destino y efectos de los COE en aguas, especialmente sobre aquellos identificados como aditivos industriales (Daughton, 2004). Estas sustancias constituyen una parte esencial de los polímeros, a los que se incorporan con el fin de conseguir un efecto técnico en el producto final, ya que en la mayoría de los casos, el polímero no tiene utilidad práctica debido a su termolabilidad, mal aspecto o simplemente no responder a las características necesarias para un uso concreto..

En algunos procesos de producción estos AOs fenólicos pueden estar expuestos a estrés térmico, mecánico y químico, dando como resultado su descomposición y generación de subproductos intermedios como los derivados fenólicos, trayendo como consecuencia una disminución en la protección de las poliolefinas. Los posibles AOs fenólicos de interés para este estudio son los citados en la Tabla 16.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

Tabla 16. Identificación de los AOs fenólicos de interés

Identificación	Nombre químico de los compuesto
Iganox 1010	<i>Tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol</i>
Cyanox 1790	<i>1,3,5-Tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona.</i>
Irganox 1076	<i>Octadecyl-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamate</i>
Ethanox 330	<i>1,3,5-Trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil) benceno</i>
DTF	<i>2,4-di-terbutilfenol</i>

La presencia de estos AOs fenólicos en cuerpos de AIR y sus posibles efectos ecotoxicológicos justifica la necesidad de realizar estudios encaminados a su cuantificación, a fin de evaluar la eficiencia de la operación de los desodorizadores, optimizar los procesos de tratamientos biológicos existentes y el desarrollo de metodologías que permitan su recuperación purificación y posterior aplicación en el PP. Acorde con lo expuesto, este proyecto está orientado al desarrollo y puesta a punto de una metodología analítica dirigida a la determinación de compuestos derivados de fenoles impedidos. El método optimizado será validado de acuerdo con la normatividad europea, y su funcionalidad se evaluará mediante su aplicación en muestras reales. Con ello, se busca iniciar el estado del arte de una parte del sector industrial, en cuanto al nivel de cumplimiento en materia de residuos de AOs.

4.3. Método experimental

Para los ensayos experimentales de este capítulo se utilizaron los instrumentos y accesorios que se resumen en la siguiente tabla y cuyas características y condiciones fueron descritas en el capítulo anterior.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

1. Equipo HPLC Agilent tech. con desgasificación (G 1322 A), bomba cuaternaria (G 1311 A), sistema de automuestreo (G 1313 A), porta columnas (G 1316 A), detector DAD (G 1315 B) y sistema de adquisición de datos Chemstation.
2. Equipo GC Hewlett–Packard 6890 (G 1530 A), con detector de masas de impacto electrónico Hewlett–Packard 5973 N (G 1088 A) y sistema de adquisición de datos Chemstation.
3. Columna DB-1 (100% Dimetilpolisiloxano) (60 m x 0,25 mm x 0,2 µm)
4. Columna Lichrosorb RP-18 (4.6 m x 200 mm x 5 µm)
5. Jeringas de 5 y 10 µL
6. Balanza de precisión- Mettler Toledo
7. Equipo de extracción en fase solida – Phenomenex de 12 puertos
8. Bomba de vacío – Barrington modelo 400-1901
9. Cartuchos SPE Strata-X 33, 500 mg, 6 mL- Phenomenex
10. Mezclador de aspas Prodex Henschel – Modelo 115JSS
11. Extrusora Welex – Modelo 200 24.1
- 12.

En cuanto a los reactivos utilizados, se resumen en la siguiente lista:

1. Acetonitrilo para HPLC - J.T. Baker
2. Agua para HPLC - J.T. Baker
3. Metanol para HPLC - J.T. Baker
4. Tetrakis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] de pentaeritritol (Irganox 1010) - Ciba
5. -1,3,5-Tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencil)-1,3,5-triazina 2,4,6(1H,3H,5H)-triona (Cyanox 1790) - Cytec
6. Octadecyl-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamate (Irganox 1076) - Ciba
7. 1,3,5-Trimetil-2,4,6-tris (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)benceno (Ethanox 330)
8. 2,4-di-terbutilfenol (DTF) – Sigma Aldrich

Para el procedimiento de ensayo, primero se pesaron 50 mg de cada uno de los AOs fenólicos y se diluyeron con ACN hasta 100 ml en un balón aforado.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

Para su preparación se tomaron 2,5 ml de la disolución stock de 500 ppm de la mezcla de AOs y se diluyeron con ACN hasta un volumen final de 50 ml. La obtención del blanco de muestra fue realizado acorde con los siguientes pasos: preparación del PP de trabajo y el diseño de un prototipo que permitiera realizar la simulación del proceso de desodorización. Esta preparación fue realizada mediante la selección de una resina grado reactor (resina sin aditivos) y 10 aditivos de mayor utilización en la planta de Propilco. La resina y los aditivos fueron transferidos a un mezclador de aspas (ver figura 50a) y homogenizados por un tiempo de 15 min. Posteriormente la mezcla fue transferida a la tolva de la extrusora mostrada en la figura 50b y de allí pasada por un bloque caliente entre 220-230 °C donde el producto es fundido, transportado por un tornillo y luego solidificado al pasar por un dado inmerso en agua fría, el sólido obtenido se pasó por una peletizadora, convirtiéndolo en pequeños pellets de forma irregular. Los pellets obtenidos quedaron a una concentración de 1000 ppm en cada uno de los aditivos dosificados.



Figura 50. Molino de aspas y extrusora Welex utilizados en este estudio.

4.3.1. Diseño del prototipo

El prototipo está formado por: (1) un frasco de burbujeo de vidrio templado de 1 litro de capacidad, (2) un cilindro metálico de acero inoxidable de 500 ml de capacidad, (3) una manguera en acero inoxidable de alta presión y una manguera de teflón de alta temperatura. La siguiente Figura muestra unas fotografías del prototipo desarrollado. El cilindro metálico se cargó con 500g de PP. La válvula inferior se conectó a la manguera de acero inoxidable, la cual se

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

unió directamente a la línea de vapor del desodorizador y la válvula superior del cilindro se conectó a la manguera de teflón, que fue unida al frasco burbujeo donde fueron colectados los condensados. La simulación fue realizada durante 4 horas y se busca emular un entorno para el PP igual al obtenido en el proceso.

Para la preparación de una muestra enriquecida de 25 ppm de AOs fenólicos, se tomaron 2,5 ml de la disolución de 500 ppm de la mezcla de AOs y se diluyeron con el blanco de muestra hasta un volumen final de 50 ml. La curva de calibración, se preparó utilizando muestra enriquecidas en el rango de 5 a 100 ppm de AOs fenólicos de interés. En cuanto a la toma y conservación de las muestras, las muestras del efluente líquido del desorber fueron tomadas en el punto de muestreo identificado en la Figura 52. Antes de la toma de la muestra, la tubería fue purgada durante 5 minutos

El muestreo fue posteriormente realizado tomando porciones de 100 ml del condensado cada 30 minutos. El periodo total de muestreo fue de 4 horas, permitiendo coleccionar 8 muestras. Posteriormente, las muestras fueron mezcladas para obtener una muestra compuesta y representativa de la etapa de desodorización. Su almacenamiento se efectúa con una botella de vidrio color ámbar y a una temperatura de 4 °C.

Las condiciones para el ensayo de cromatografía fueron descritas en el punto de condiciones experimentales. La separación fue realizada en una columna Lichrosorb RP 18 (4.6 m x 200 mm x 5 µm) de Phenomenex, con un programación del gradiente que implicó la combinación del solvente A (acetonitrilo) y el B (agua) bajo las siguientes condiciones:

1. 84% A + 16% B (1 min, 1.5 ml min⁻¹)
2. 92% A + 8% B (2 min, 2.0 ml min⁻¹)
3. 96% A + 4% B (3.5 min, 3.5 ml min⁻¹)
4. 100% A + 0% B (8 min, 3.5 ml min⁻¹)

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP



Frasco burbujeador

Colector de condensado con hielo

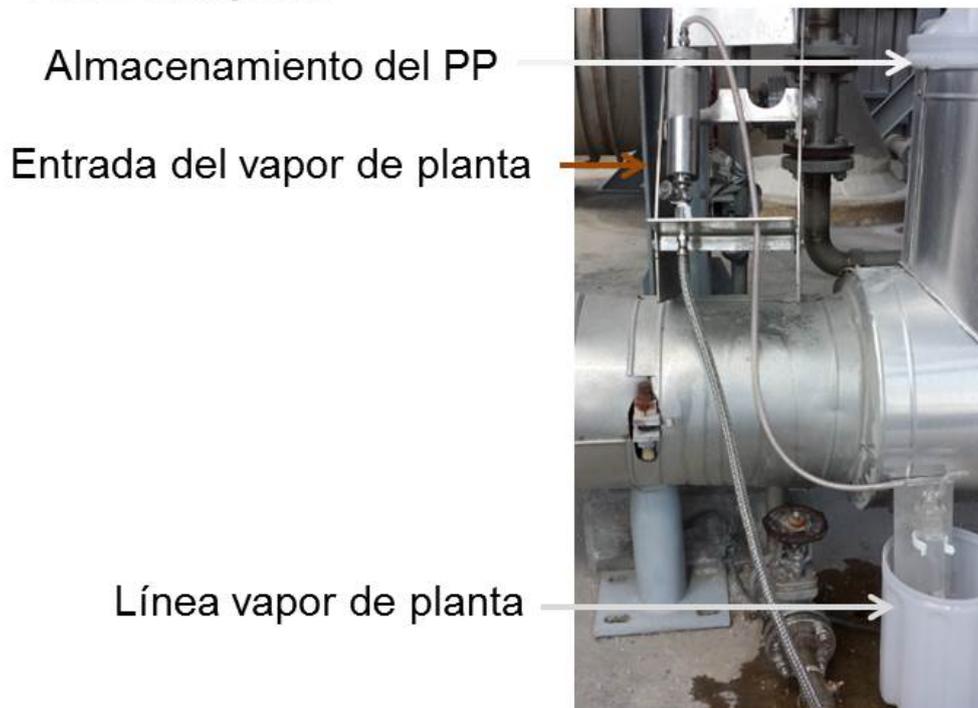


Figura 51. Prototipo desarrollado para realizar el estudio de desodorización

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP



Figura 52. Fotografías del desorber y punto de toma de muestras en la planta piloto.

La temperatura de la columna fue de 50 °C, el volumen de inyección de 20 μ l y una longitud de onda de 200 nm. En cuanto al tratamiento de las muestras fue realizado en 2 pasos: primero se realizó un pretratamiento de las muestras mediante preconcentración y limpieza. El pretatamiento consistió en utilizar 800 ml de la muestra para ser homogenizada y atemperada a 25 °C. Después se tomaron 15 ml y se filtró mediante filtros de teflón de porosidad 0.22 μ m, facilitando la posterior preparación de la muestra.

En cuanto a la etapa de preconcentración y limpieza, se realizó el acondicionamiento de los cartuchos Strata X-33 (6ml, 500 mg) con 5 ml de metanol y luego 5 ml de agua destilada, para posteriormente cargar 15 ml de muestra a una velocidad de 1 ml/min. Una vez percolado todo el volumen de muestra, se lavaron los cartuchos con 3 ml de mezcla MeOH:H₂O, 80%:20% y la elución de los compuestos retenidos en la fase sólida, se realizó con 10 ml de ACN. El eluato se evaporó obtener un sólido seco con una corriente de nitrógeno a una presión de 5 psi. El extracto final se reconstituyó con ACN hasta un volumen final de 1 ml, obteniendo una preconcentración de 10:1. La Figura 53 resume el proceso seguido para obtener la preconcentración óptima para inicial el subsiguiente estudio.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

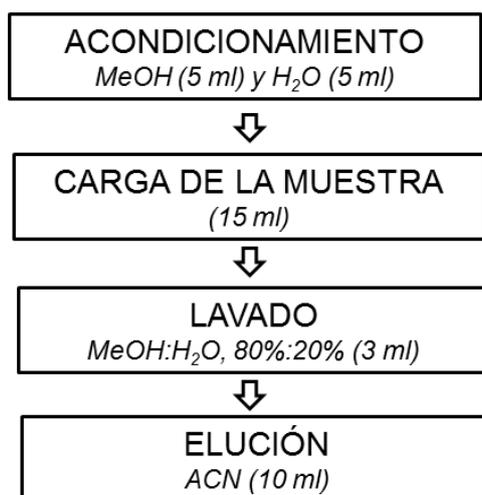


Figura 53. Secuencia seguida en este estudio para obtener la preconcentración óptima de elución.

4.4. RESULTADOS

Sobre estas muestras se realizaron una serie de experiencias con el fin de identificar cuantitativamente el grado de degradación y determinar las especies volátiles que pueden generar un incendio.

4.4.1. Análisis de Infrarrojo

El análisis por FTIR permite determinar la presencia de grupos funcionales en función del rango de longitud de onda a la cual ocurre la absorción. Los grupos carbonilos son característicos de los aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, etc. y su presencia en el polipropileno es un indicio de su degradación por acción del oxígeno. En el análisis de las seis muestras, se puede apreciar, que del 1 al 4 presentaron bandas en el rango de 1740 y 1664 cm^{-1} y absorciones similares, mientras que para 5 y 6 el rango de las longitudes fue mayor (1820 y 1661 cm^{-1}) y su absorción de aproximadamente el triple. Los espectros y la diferencia del contenido de C=O se muestran en la Figura 54, mientras que en la Figura 55 podemos apreciar el área de los picos

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

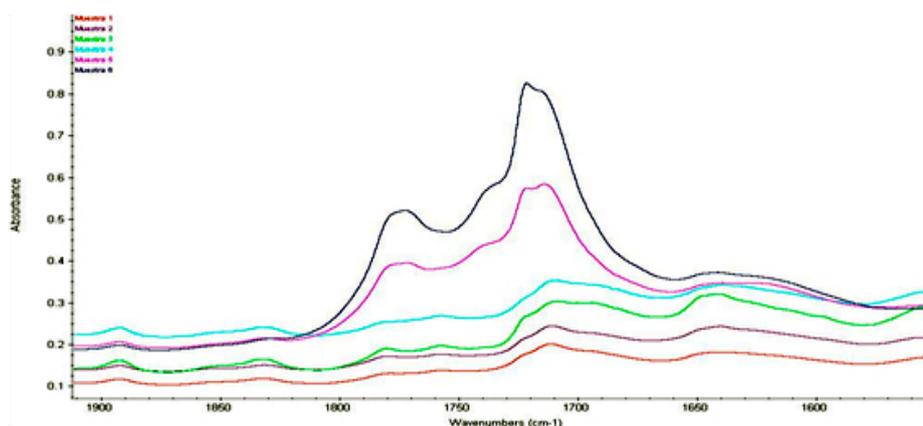


Figura 54. Espectros de FTIR obtenidos para cada una de las muestras y condiciones estudiadas.

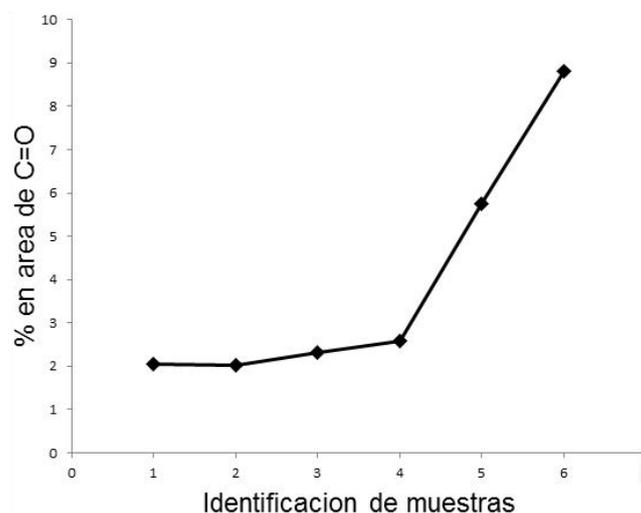


Figura 55. Evolución de la intensidad de absorción correspondiente al grupo carbonilo según la muestra analizada.

4.4.2. Análisis mediante DSC

El análisis térmico por barrido de calor es realizado a cada muestra, con el fin de evaluar su comportamiento individual y grupal. Las muestras 1, 3, 4 y 5, presentaron puntos de fusión en el rango de 161.5 ° a 162.8 °C. Las muestras restantes presentaron dos picos de fusión, siendo 151.9 y 155.7°C, para la muestra 2 y valores de 143.3 y 151.9°C para la muestra 6. Esto se puede observar en los termogramas representados en la Figura 56.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

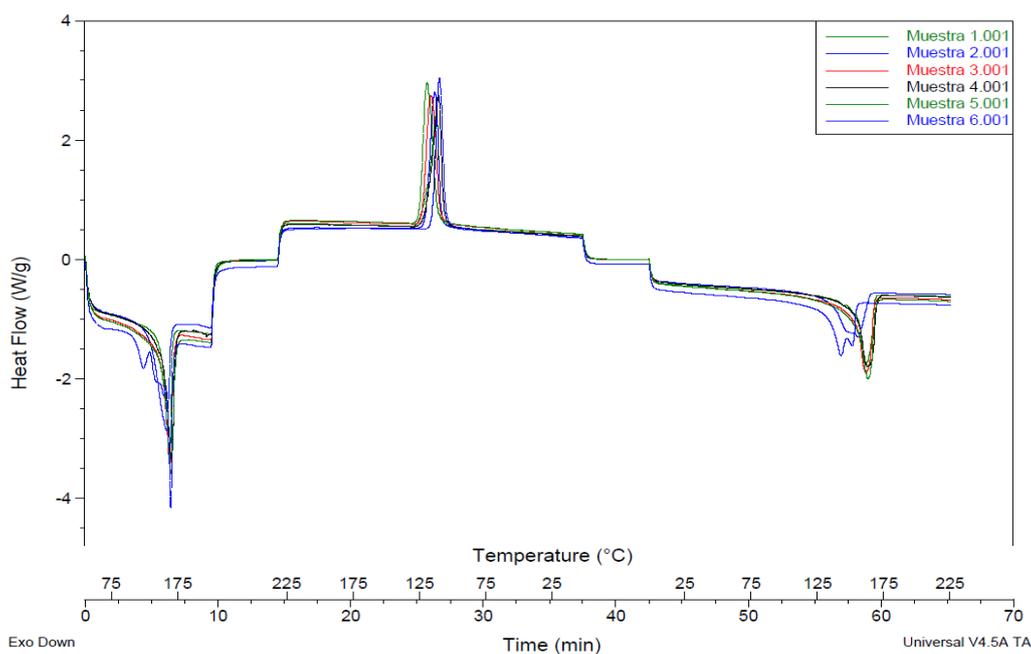


Figura 56. Termogramas obtenidos por DSC de las muestras analizadas en este estudio.

Se ha analizado también el pico de cristalización, observándose con claridad la variación existente entre los picos, que evolucionan desde una temperatura de 121 °C de la muestra 1 hasta los 110 °C de la muestra 6. Estos resultados, junto a los valores de las entalpías se indican en la Tabla 17.

Tabla 17. Resumen de resultados calculados de entalpías de fusión y cristalización

nº muestra	Fusión		Cristalización	
	T _m	ΔH	T _c	ΔH
1	161,9	135,0	120,5	127.1
2	155,8	114,9	114,4	108.2
3	161,5	126,6	117,3	119.2
4	162,7	121,7	112,0	114.7
5	162,8	104.3	112.2	99.0
6	151,9	111,1	110,2	105.6

4.4.3. Tiempo de oxidación Inducido, OIT

La degradación de los diferentes polipropilenos se observa con mayor claridad en el tiempo de inducción a la oxidación. El comportamiento de la degradación se aprecia con claridad en la figura 57.

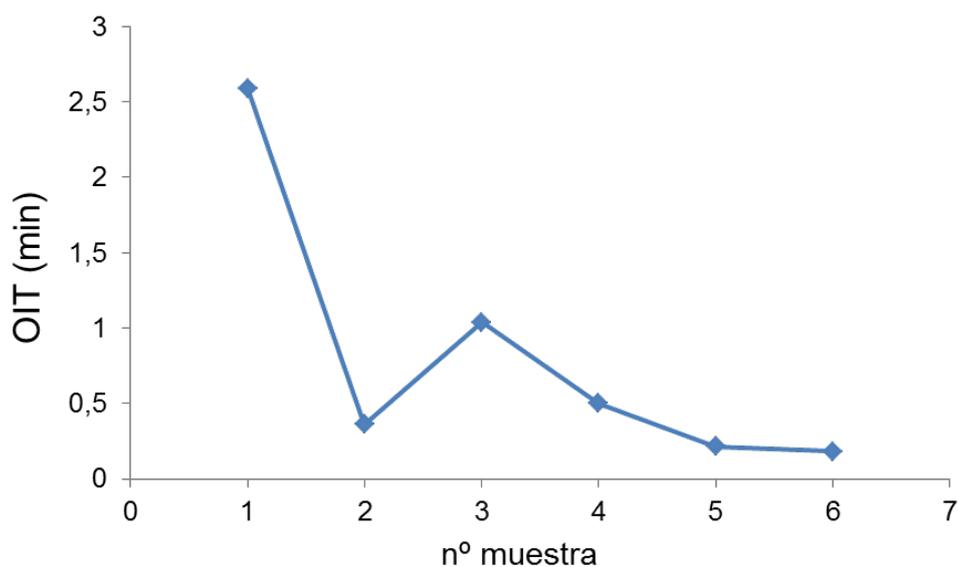


Figura 57. Tiempos de inicio a la oxidación para las 6 muestras analizadas

4.4.4. Termogravimetría, TGA

El análisis termogravimétrico se realizó en atmósfera de nitrógeno y los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 58. Se evidencia la pérdida de peso por degradación en todas las muestras. Este proceso ocurre a diferentes temperaturas, iniciándose en 60°C para las muestras 2 y la 6, 110°C para la muestra 5, 150°C para la muestra 3, 270°C para la muestra 4 y para la muestra 1 a 300°C.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

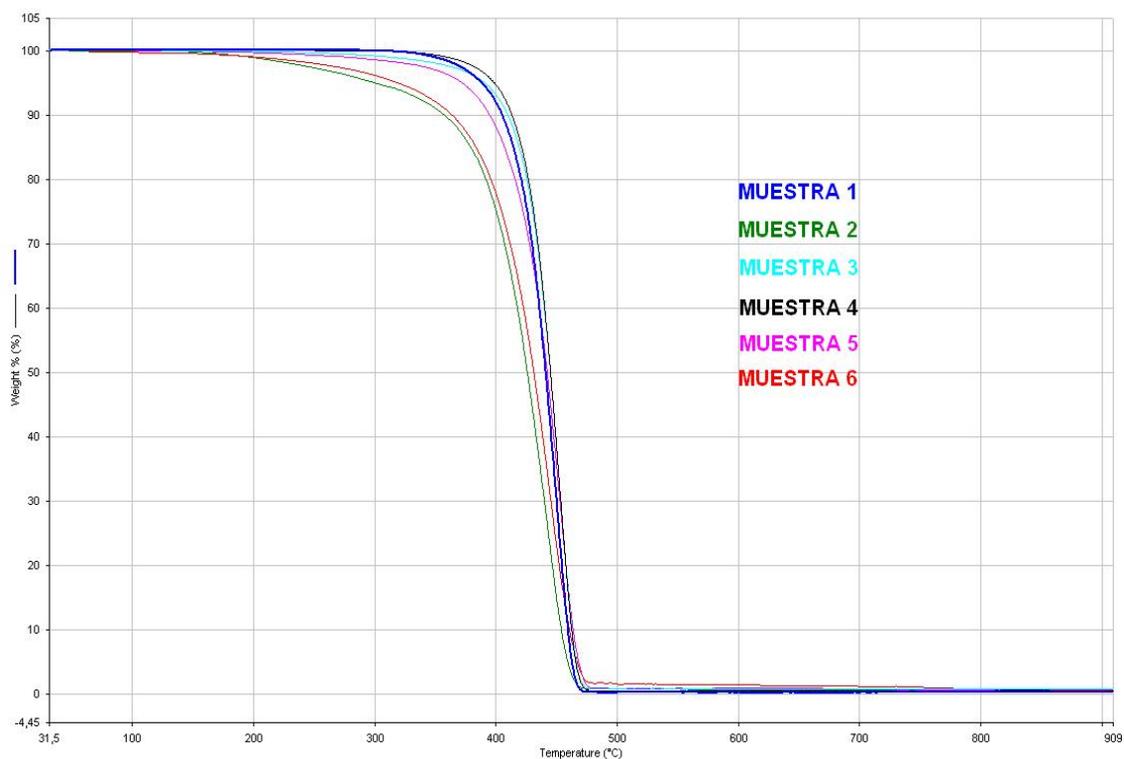


Figura 58. Comportamiento de los termogramas para las 6 muestras analizadas.

Muestra nº	Temperatura inicio de degradación, °C
1	300
2	60
3	150
4	270
5	110
6	60

Tabla 18. Temperaturas de inicio de degradación obtenidas de los termogramas.

4.4.5. Análisis por GC-MS

Los compuestos identificados en la Tabla 19, se caracterizan por tener un bajo punto de inflamación y como consecuencia se puede generar una combustión espontánea en zonas con altas temperaturas y luz solar intensa (siendo el caso de la zona industrial de Mamonal en Cartagena, Colombia). Con estas condiciones de ensayo se procedió al análisis experimental de aquellas especies que se generan en la pirolisis del polipropileno, seleccionando aquellas que por su bajo punto de inflamabilidad producen mayor riesgo de incendio. Entre las especies que se ha buscado su presencia son hidrocarburos de cadena 10-12, con temperaturas de inflamación entre 50-70 °C, alcoholes y ácidos entre 40-80 °C. También se ha detectado la presencia de alcohol etílico, con muy baja temperatura de inflamación e hidrocarburos de 15-20 átomos de carbono que influyen en la generación de humo.

4.4.6. Propuestas de mecanismos de oxidación para la formación de los compuestos de interés.

Los mecanismos de oxidación propuestos, utilizan como fundamento la química de los radicales libres, los cuales son generados por el efecto de los rayos ultravioleta y el calor, sobre el enlace sencillo C-C del carbón terciario de la cadena polimérica. Los radicales formados reaccionan rápidamente con el oxígeno contenido en el aire, para formar compuestos con grupos funcionales propio de los aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos. Permiten conocer la ruta de formación de diferentes compuestos inflamables, que fueron identificados por GC-MS.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

Tabla 19. Compuestos identificados por GC-MS en las muestras de estudio

Compuestos	Inicio de la inflamación °C	Muestras					
		1	2	3	4	5	6
Acetaldehido	-38	-	+	-	-	+	+
Formaldehido	32 - 60	-	+	-	-	+	+
Metanol	12	-	+	+	-	+	+
Alcohol Etilico	13	-	+	-	-	+	+
Ácido Acético	43	-	+	+	-	+	+
Ácido Acrílico	54	-	+	+	-	+	+
Ácido Fórmico	69	-	+	+	+	+	+
Fenol	79	-	+	+	+	+	+
C10	52.8	+	+	+	+	+	+
C11	68.7	+	+	+	+	+	+
C12	74	+	+	+	+	+	+
Ácido Pentanoico	86	+	+	+	+	+	+
C15	-	+	-	-	-	+	+
C20	176	+	-	-	-	+	+

A continuación se establecieron las rutas y mecanismos que pudieron suceder durante los procesos observados. Las siguientes Figuras muestran estas secuencias y rutas químicas propuestas.

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

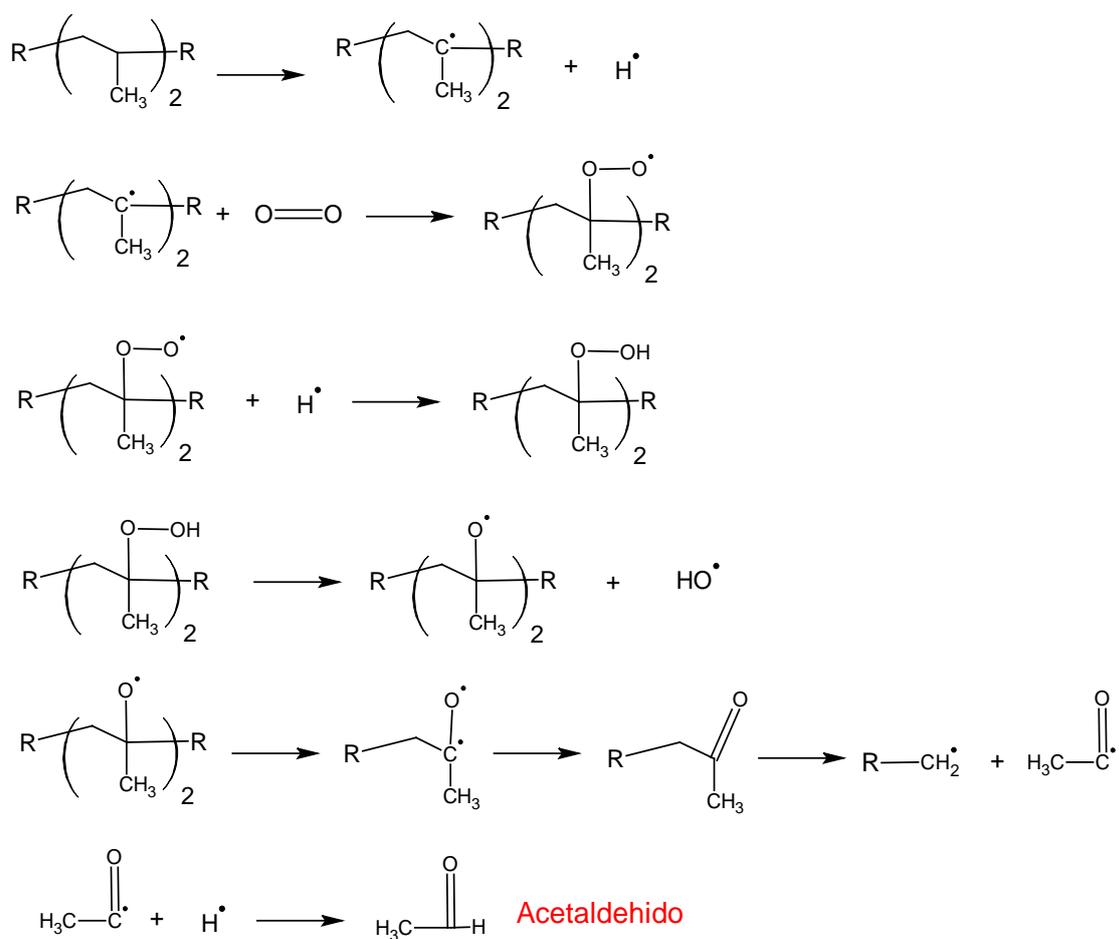


Figura 58. Mecanismo propuesto para la formación del Acetaldehído

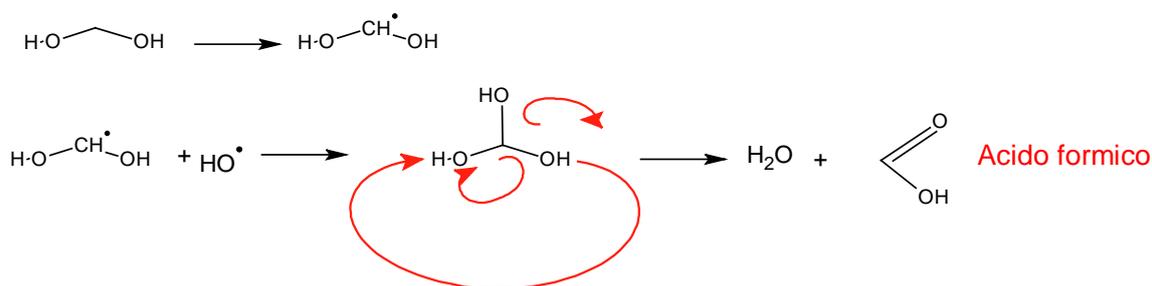


Figura 59. Mecanismo propuesto para la formación del Ácido fórmico

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

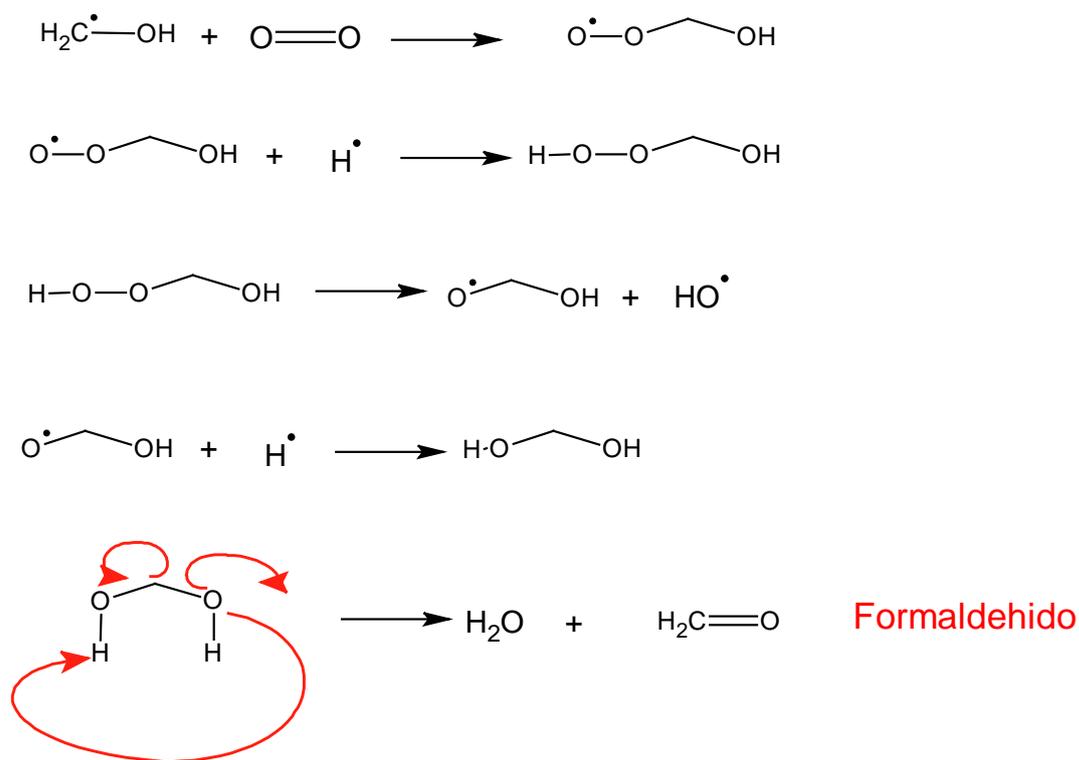


Figura 60. Mecanismo propuesto para la formación del Formaldehido

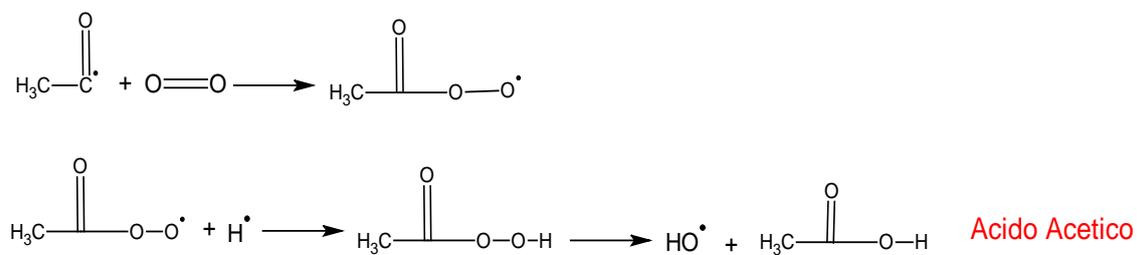


Figura 61. Mecanismo propuesto para la formación del Ácido acético

IV. Resultados: Caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP

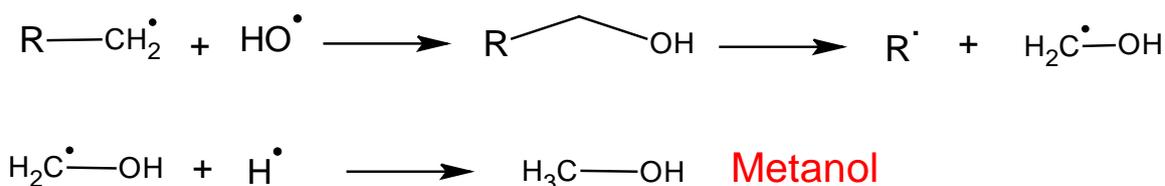


Figura 62. Mecanismo propuesto para la formación del Metanol

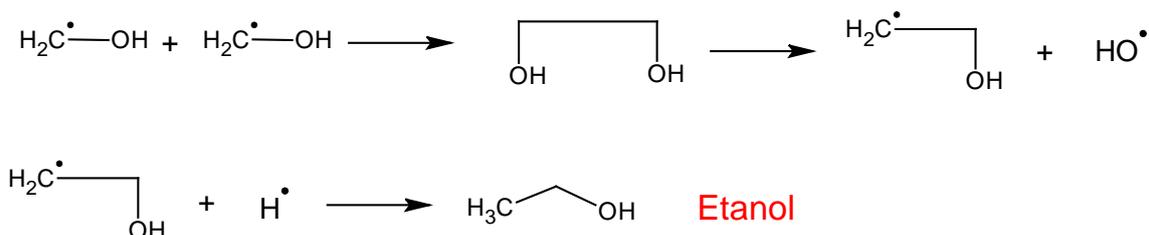


Figura 63. Mecanismo propuesto para la formación del Etanol

4.5. Conclusiones

Se ha propuesto, desarrollado y probado un prototipo para estudiar de los residuos generados en el proceso de desodorización del Polipropileno. Mediante la recogida y tratamiento del material para obtener un sólido concentrado, se establecieron varias concentraciones y mezclas, desarrollando en total 6 muestras diferentes a estudio. Los resultados obtenidos mediante CG, DSC y TGA han servido para establecer el grado de resistencia frente a la degradación e inicio de llama, comprobando importantes diferencias entre las muestras analizadas. Además, este estudio ha servido para proponer diferentes mecanismos y rutas químicas de formación de Etanol, Formaldehído, ácido fórmico, acetaldehído y metanol, que son las moléculas detectadas mediante cromatografía y FTIR.

4.6. Referencias

1. The mechanism of the low-temperature oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 42, Issue 1, Pages 95-105 (1993). Pieter Gijsman, Jan Hennekens, Jef Vincent
2. The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products. DJ Carlsson, DM Wiles - *Macromolecules*, 1969
3. Initiation Process in the Oxidation of Polypropylene. P. Richters. *Macromolecules*, 1970, 3 (2), pp 262–264
4. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites, H. Qin et al. *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004) 807_813
5. Synthesis and Application in Polypropylene of a Novel of Phosphorus-Containing Intumescent Flame Retardant, Jian-Dong Zuo, Shu-Mei Liu and Qi Sheng, *Molecules* 2010, 15, 7593-7602
6. *International Plastics Flammability Handbook. Principles, Regulations, Testing, and Approval.* H. J. Troitzsch. Hanser Publishers. 2004
7. Ziegler K., holzkamp e., brell h., *angewandte chemie international edition*. 67 541,1955.
8. Natta G., *angewandte chemie international edition*. 68 393,1956.
9. Natta G., *angewandte chemie international edition*. 76 553,1964.

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

5. APLICACIÓN A LOS RESIDUOS GENERADOS DURANTE EL PROCESO DE SÍNTESIS DEL POLIPROPILENO. MÉTODOS DE ANÁLISIS CINÉTICOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA

5.1. INTRODUCCION

5.1.1. Justificación

El comportamiento de los materiales plásticos frente a la degradación térmica es un tema de gran interés dentro del campo de investigación de los polímeros y por tanto la Ciencia de los Materiales, debido fundamentalmente a cuatro razones.

- Los materiales plásticos, concretamente los termoplásticos, están sometidos a procesos de transformación que implican el calentamiento del material que puede ser el origen de degradación del material y consiguiente modificación de las propiedades de los materiales. En algunos materiales, como el Polietileno tenemos un amplio margen de maniobra entre la temperatura de transformación y la degradación, pero en otros casos este margen se estrecha, así en el caso del polivinilo de cloruro (PVC) y del polioximetileno (POM) encontramos que temperaturas superiores a los 210-220°C implican la degradación del polímero base, mientras que la transformación se realiza a 200 °C. En casos como estos es necesario la utilización de estabilizantes térmicos, y el conocimiento del mecanismo de degradación nos permitirá diseñar los estabilizantes más adecuados.
- Durante su uso, los materiales plásticos pueden estar están sometidos a posibles efectos de degradación, donde la temperatura es un factor importante, si es combinada con otros factores como pueden ser la luz solar la presencia de agentes reactivos, como por ejemplo el oxígeno atmosférico. Un campo muy relacionado es el comportamiento de los materiales frente al fuego.
- Los polímeros comunes pueden ser empleados como base para la preparación de otros compuestos de mayor valor añadido como pueden ser fibras o polímeros técnicos mediante pirolisis. Se trata en este caso de un proceso de degradación inducida, conducente no a la pérdida de

propiedades sino a la mejora. Relacionado con este campo encontramos en el campo de la investigación aeroespacial el estudio de polímeros que se pirolizan de forma controlada al alcanzar elevadas temperaturas, protegiendo piezas más delicadas.

5.1.2. Objetivos

El objetivo es estudiar y obtener la cinética de degradación los residuos poliméricos que se generan en la síntesis del polipropileno, con el fin de analizar cuál de los diferentes tipos pueden ser recuperados mediante pirolisis o quimiolisis. Al trabajar con estos modelos, podemos encontrarnos una serie de problemas que limitan la utilidad de los mismos.

- Los diferentes modelos no son aplicables a todo el intervalo de degradación, no existiendo un criterio definido sobre cual ese intervalo.
- En general los resultados obtenidos dependen en gran manera del método utilizado y del intervalo en que se aplique.
- En consecuencia, el significado y la información que aporta la aplicación de los diferentes modelos queda limitada a una mera reproducción empírica de los resultados.

Por tanto es interesante replantearse los modelos de degradación térmica, con el fin de obtener una información fiable del proceso.

5.1.3. Metodología

A partir de experiencias propias y de la más reciente bibliografía se verificará los modelos más utilizados en el estudio de la degradación. Como filosofía hemos planteado hipótesis sencillas, realizando experiencias para comprobar dichas hipótesis, y a partir de los resultados ir ajustando las hipótesis e introduciendo grados de complejidad.

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

Es por ello que los resultados, donde se ha comprobado la validez de los modelos teóricos a los datos experimentales y se ha realizado un análisis crítico de modelos clásicos, que son los más utilizados en la actualidad, también por nuestro grupo. (Friedman, Horowitz, etc...) En último lugar se realizará un estudio comparativo entre ellos.

5.1.3. Materiales

Como material de partida se utilizó PP encontrado en el tope del desodorizador. Se han recolectado 6 muestras en diferentes puntos del proceso de síntesis, donde debido a la permanencia, dificultad de limpieza o exposición a agentes de degradación se puede visualmente observar cambios de color relacionados con el proceso de degradación. Se ha asignado el número 1 al pellet con menores indicios de degradación, y el 6 al de mayor degradación, siguiendo una escala por la apreciación visual del color y la forma.

5.1.4. Equipamiento

Como se comentó en el Capítulo III, el Análisis Termogravimétrico se fundamenta en la medida de la variación de peso que experimenta un material en función de la temperatura al ser calentado a velocidad constante (ensayos dinámicos), o en función del tiempo de tratamiento a una temperatura especificada (ensayos isotérmicos). La mayoría de los polímeros, cuando se calientan en una atmósfera inerte, sufren una degradación térmica en el rango de temperaturas comprendido entre 300-600°C, experimentando su máxima velocidad de descomposición a una temperatura determinada, que varía con la estabilidad térmica del polímero en cuestión. En el caso de mezclas de polímeros y/o de productos formulados con distintos componentes, si la pérdida de peso correspondiente a la descomposición de los distintos componentes está suficientemente diferenciada, es posible obtener una medida cuantitativa de todos ellos.

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

La medida de los cambios de peso de la muestra en función de la temperatura se realizan con una termobalanza. Esta es una combinación de una microbalanza electrónica y de un horno con programador de temperaturas. Así, los elementos fundamentales (control de peso y control de temperatura) están adaptados en equipos termogravimétricos comerciales, de que permiten obtener resultados reproducibles con cantidades de muestra de tan sólo unos miligramos y muestras den cualquier fase del proceso industrial, sin necesidad tratamiento previo. Los experimentos suelen llevarse a cabo en atmósfera para evitar reacciones no deseadas. Un esquema de una termobalanza se muestra en la Figura:

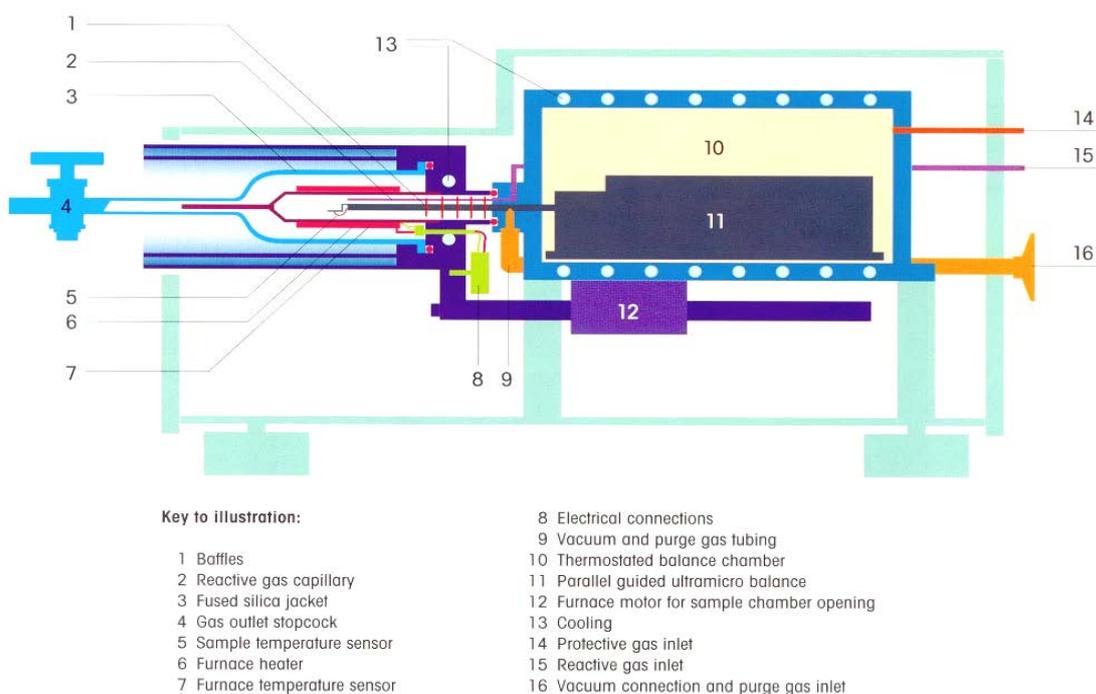


Figura 64. Esquema de la termobalanza utilizada en este estudio.

En cuanto a las características del equipo utilizado, cabe destacar que el rango de temperatura de ensayo se puede programar desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$. La velocidad de calentamiento

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

programable es ajustable desde 0°C hasta 100 °C/min, con reproducibilidad de pesada de 1 microgramo. Otras características destacables de esta termobalanza son: rapidez de enfriamiento (aproximadamente 8 minutos desde 1000°C hasta temperatura ambiente), conexión de flujo de gas para gases inertes y reactivos, con válvula para intercambio programable de gas.



Figura 65. Termobalanza de Perkin Elmer utilizado para la termogravimetría.

5.2. APLICACION DE LOS MODELOS CLÁSICOS

5.2.1. Consideraciones en el estudio termogravimétrico

El Análisis Termogravimétrico es una técnica especialmente adecuada para evaluar el comportamiento de los materiales en un rango determinado de temperatura. Esta técnica permite, a partir de las curvas termogravimétricas conocer los parámetros que caracterizan los procesos de degradación, fundamentalmente la energía de activación aparente (E_a) así como el orden de reacción (n) mediante la aplicación de diferentes modelos (Aranzazu, 2013). No obstante, hay que tener en cuenta una serie de consideraciones en la realización de ensayos termogravimétricos puesto que debido a la naturaleza de la técnica, se pueden obtener señales distintas como consecuencia de fenómenos de adsorción, desorción o evaporación de componentes volátiles en

función de las condiciones de la muestra y del programa utilizado. En este estudio el ensayo se lleva a cabo en atmósfera de evitando los procesos de degradación termo-oxidativa acelerados por la presencia de oxígeno. Por otro lado, el flujo continuo de gas renueva continuamente la atmósfera del horno favoreciendo la eliminación de cualquier componente gaseoso generado durante el proceso de degradación.

Otro aspecto a considerar es la geometría y tamaño de la muestra empleada. Se utilizaron tamaños y geometrías similares (para que la relación superficie/volumen sea lo más semejante posible) y tamaños de muestra entre 6 y 12 mg. La necesidad de utilizar muestras de pequeños tamaños y pesos radica en los procesos de difusión. Tal y como se ha descrito anteriormente, los procesos termo-degradativos que experimentan los polímeros son función directa de la velocidad de difusión de los gases generados y por lo tanto no afectan por igual a la superficie que al interior de la muestra. Si la relación superficie/volumen de la muestra es elevada, es posible despreciar los fenómenos derivados de los procesos de difusión mientras que la utilización de muestras de gran tamaño, con baja relación superficie/volumen son más sensibles a los procesos de difusión que alteran o enmascaran la señal registrada por el equipo.

5.2.2. Estudio de cinéticas de degradación.

Una de las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos de análisis en la ciencia de los polímeros es el seguimiento de los procesos de degradación de materiales poliméricos a través de la determinación de parámetros cinéticos que caracterizan los diferentes procesos asociados. La termogravimetría dinámica es la técnica más usada debido a su simplicidad y a la ventaja de que sólo es necesario un termograma para la determinación de todas las constantes cinéticas. Hay muchos métodos propuestos para el análisis de los termogramas y la determinación de los parámetros cinéticos de

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

la degradación térmica. Se han propuesto una gran cantidad de modelos cinéticos de forma que se puedan obtener los parámetros que caracterizan el proceso de degradación térmica del polímero, tanto basados en métodos diferenciales como integrales. En todos estos métodos se emplean los siguientes símbolos:

E_a	Energía de activación aparente [kJ/mol].
A	Factor preexponencial [min^{-1}].
n	Orden aparente de la reacción.
R	Constante de los gases [8,3136 J/(mol·K)].
T	Temperatura absoluta [K].
t	Tiempo [min].
α	Grado de avance.
β	Velocidad de calentamiento [K/min].
K	Constante de velocidad.

Todos los estudios cinéticos utilizan la ecuación básica de velocidad:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \quad (\text{II.1})$$

que expresa la velocidad de conversión $d\alpha/dt$ a una temperatura constante como función de la concentración de reactivos y la constante de velocidad. En el caso de la degradación de polímeros se supone que la velocidad de conversión es proporcional a la concentración de compuesto que debe reaccionar.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (\text{II.2})$$

La combinación de estas ecuaciones y la ecuación de Arrhenius da la relación siguiente:

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (II.3)$$

Introduciendo la velocidad de calentamiento, β :

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot dT \quad (II.4)$$

Esta es la ecuación fundamental de los métodos analíticos para calcular los parámetros cinéticos en base a los datos del análisis termogravimétrico. Estos métodos se pueden distinguir entre los basados en las medidas del grado de avance, α , y los basados en la velocidad de calentamiento, β .

5.2.3. Métodos basados en medidas del grado de avance.

Es el método más usual de aplicación directa de la ecuación cinética (II.1), y fue el propuesto por Friedman en 1964. Se basa en la comparación de las velocidades de pérdida de peso ($d\alpha/dt$) para una pérdida de peso fraccional, α , determinada usando diferentes velocidades de calentamiento. Este método utiliza la siguiente ecuación diferencial:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad (II.5)$$

Representando $\ln(d\alpha/dt)$ frente a $1/T$ para un valor constante de α , es posible obtener valores para las energías de activación aparentes, órdenes de reacción y factores pre-exponenciales. El método de Friedman es considerado uno de los más directos en la determinación de los parámetros cinéticos ya que no precisa de aproximaciones o simplificaciones sobre la ecuación general que expresa la evolución de la cinética del proceso. En este método es necesario trabajar con un rango de grados de avance α en el que el ajuste lineal sea

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

adecuado. Incluso con la utilización de curvas dinámicas, es posible determinar todos los parámetros cinéticos, de ahí la versatilidad del método.

Para seleccionar el rango de grado de avance apropiado basta con tener en cuenta la expresión general del método, que considera que la $d\alpha/dT$ es función de α . La observación de estas curvas muestra un máximo en torno $\alpha=0.4 - 0.6$, de tal manera que si se pretende obtener un buen ajuste lineal, será necesario trabajar con un rango de α inferior al punto máximo. Este rango coincide con el comienzo de la reacción de degradación y será muy útil en la determinación de los parámetros cinéticos.

Para las composiciones intermedias el comportamiento del sistema es similar, de ahí que pueda emplearse en todo el sistema el mismo rango de grado de avance para el ajuste lineal. Según el método de Friedman, la representación del $\ln(d\alpha/dT)$ en el rango considerado frente a la inversa de la temperatura absoluta ($1/T$), dará una línea recta a partir de cuya pendiente se determinará la energía de activación aparente del proceso. La ordenada en el origen dará el valor de $\ln A + n \cdot \ln(1-\alpha)$, por lo que la representación de sus resultados frente a $\ln(1-\alpha)$, conducirá a un nuevo ajuste de tipo lineal que permitirá la determinación del orden de reacción y del factor preexponencial. Al trabajar con curvas dinámicas, en las que las muestras se someten a un programa térmico con una velocidad de calentamiento (β), es necesario el cambio de la variable tiempo (t) a la variable temperatura (T) para una correcta aplicación del modelo.

Teniendo en cuenta que $\beta = \frac{dT}{dt}$ y sustituyendo en la expresión anterior, se tiene la siguiente relación:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (II.6)$$

,expresión a partir de la cual se puede aplicar el método de Friedman:

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T} + \ln[f(\alpha)] \quad (11.7)$$

A partir de esta expresión y sin conocer la geometría de la $f(\alpha)$, se puede determinar el valor de la energía de activación aparente (E_a) para cada uno de los materiales y velocidades consideradas. A efectos prácticos debemos partir de la gráfica del grado de conversión, obtenida de normalizar el termograma al intervalo estudiado. A partir de aquí debemos obtener la derivada del grado de conversión frente al tiempo o frente a la temperatura, estando ambas relacionadas. Se determinaría a continuación el logaritmo neperiano de la derivada en el paso siguiente paso y por último se representaría ese logaritmo frente a la inversa de la temperatura. Los resultados obtenidos para las muestras de 1 a 6 en orden creciente de permanencia en el extrusor es el siguiente,

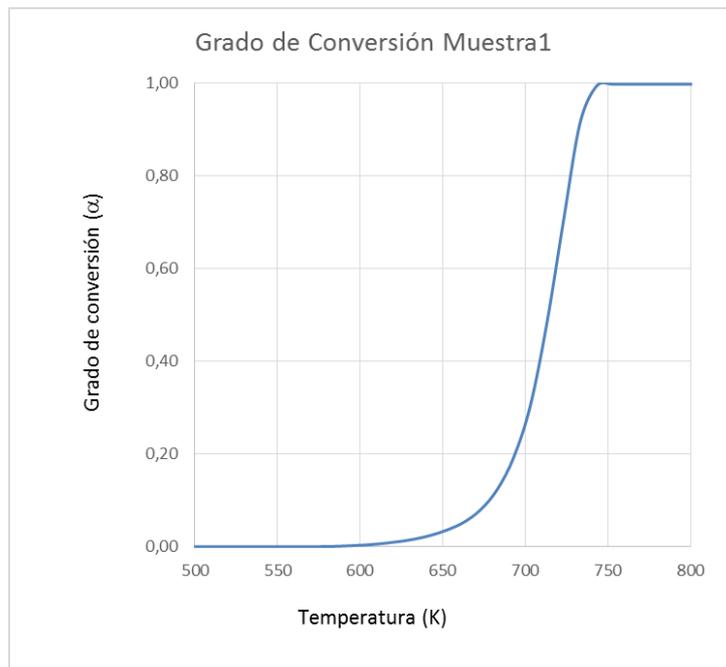


Figura 66. Grado de conversión de la muestra 1 frente a la temperatura

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

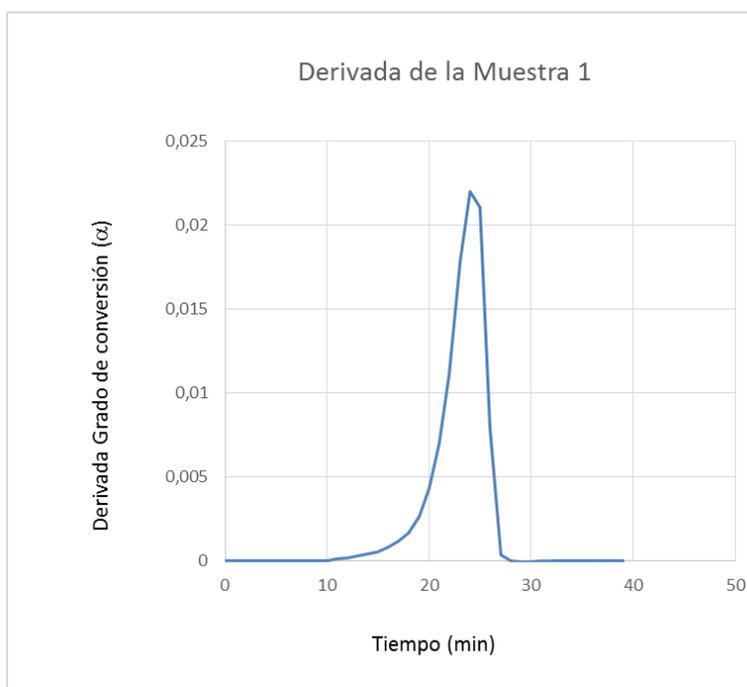


Figura 67. Evolución de la derivada del grado de conversión de la muestra 1 con respecto al tiempo

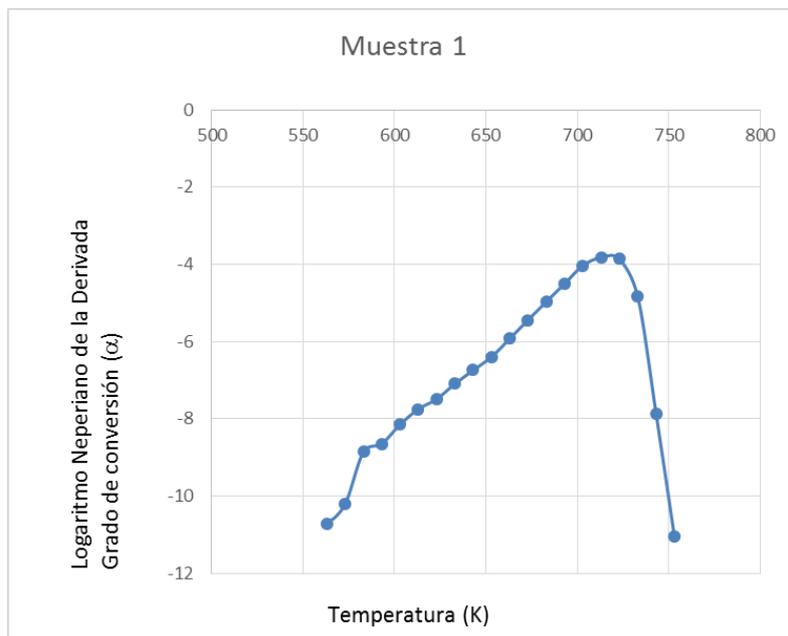


Figura 68. Evolución del logaritmo neperiano frente a la derivada del grado de conversión con respecto al tiempo para la muestra 1

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

El cálculo de la energía de activación aparente (E_a) es independiente de la función que depende del grado de avance (α). No obstante, para calcular el orden de reacción y el factor preexponencial, es necesario proponer una geometría para esta función, geometría que se adapte lo máximo posible a las observadas en la degradación. En los modelos de degradación de sólidos es bastante habitual considerar que la velocidad de degradación de una muestra está directamente relacionada con la cantidad de material que no se ha degradado todavía, de tal manera que es apropiado utilizar una función del tipo $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, siendo n el orden de la reacción. De esta manera, y reajustando los términos de la ecuación general (una vez conocido el valor de la energía de activación aparente (E_a)), es posible determinar el orden de reacción y el factor preexponencial representando los valores de $\ln(d\alpha/dT) + E_a/R \cdot T$ frente a $\ln(1-\alpha)$. Este ajuste debe dar una línea recta cuya pendiente es el orden de reacción y cuya ordenada en el origen es el $\ln(A/\beta)$,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T} + \ln[(1-\alpha)^n] \quad (II.8)$$

Una vez conocida la energía de activación aparente, se pueden determinar el resto de los parámetros cinéticos teniendo en cuenta la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T} + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad (II.9)$$

Chatterjee y Conrad propusieron un método similar al de Friedman utilizando la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \ln \alpha = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (II.10)$$

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

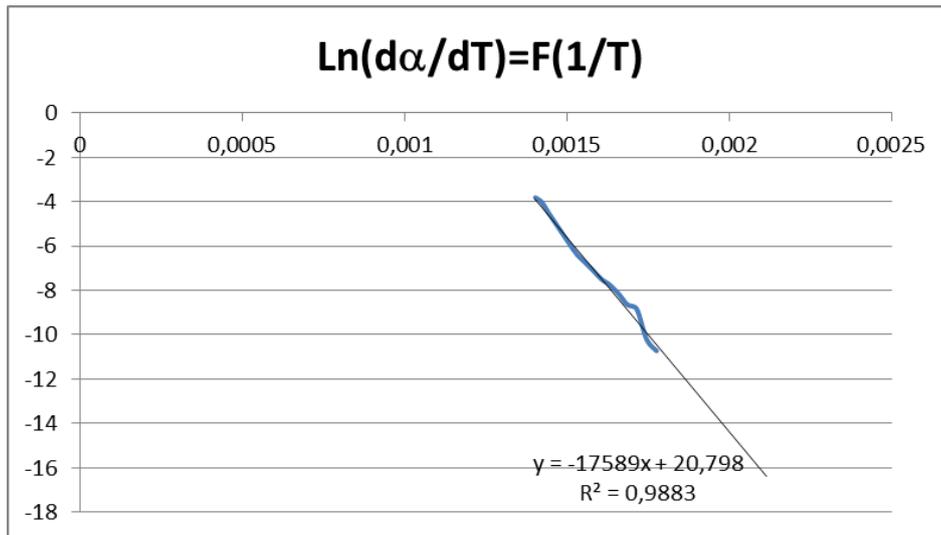


Figura 69. Representación según el modelo de Friedman para la muestra 1 de residuo de Polipropileno, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min

Método de Horowitz y Metzger

Horowitz y Metzger proponen otro método en 1963 para la determinación de las energías de activación aparentes a partir de la pendiente de una línea recta obtenida con la representación de una función del grado de avance frente a la temperatura. Además, permite determinar de una forma sencilla el orden de la reacción de degradación a través de la relación existente entre el grado de avance en el punto de máxima velocidad de descomposición y el orden de reacción. Horowitz y Metzger usan la siguiente expresión:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = \frac{Ea \cdot \theta}{R \cdot T_s^2} \tag{II.11}$$

dónde: T_s es la temperatura a la cual se cumple que $1/(1-\alpha) = e$ y $\theta = T - T_s$.

Este método requiere la definición de una temperatura de referencia para llevar a cabo la integración de los términos de la ecuación general. La temperatura de referencia, T_s es aquella para la que $1/(1-\alpha) = e$, de tal manera que una representación del $\ln[\ln(1/(1-\alpha))]$ frente a la temperatura relacionada a la

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

referencia (θ) permite obtener un ajuste lineal en un amplio rango de grados de avance de la reacción de degradación. Dado el buen ajuste obtenido con este método en un amplio rango de α , se ha seleccionado este método para el ajuste de prácticamente toda la reacción de degradación. El método además propone una forma sencilla para la determinación del orden de reacción, y para ello se basa en la relación entre el grado de avance en el punto de máxima velocidad de degradación y el orden de reacción.

$$\alpha_m = n \frac{1}{1-n} \quad (II.12)$$

De este modo, conocido el grado de avance de la reacción en el punto de máxima velocidad de degradación, es posible intuir el orden de la reacción, tal y como se aprecia en la siguiente Figura 70.

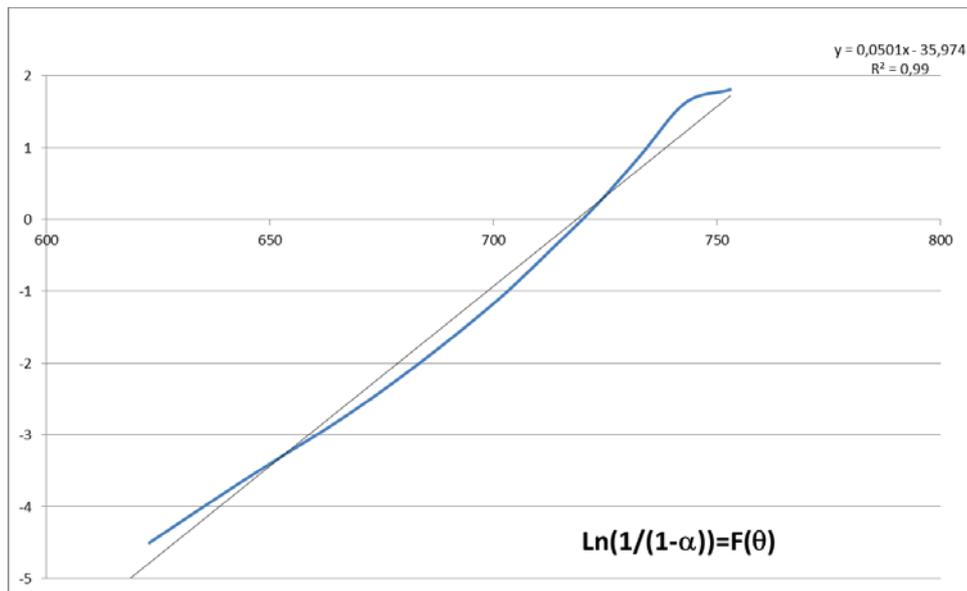


Figura 70. Método de Horowitz y Metzger aplicado a la muestra-1 de residuo de polipropileno, a velocidad de calentamiento de 10°C/min).

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

A partir de este grado de avance máximo y mediante la resolución de la expresión anterior se obtiene el orden de reacción del proceso de degradación.

$$\alpha_m = n \frac{1}{1-n} = 0,469 \Rightarrow n = 1,70$$

En la aplicación de este método destaca el buen ajuste lineal que se aprecia en prácticamente la totalidad del proceso de degradación. Este hecho deberá tenerse en cuenta a la hora de establecer la validez de otros métodos en los que se requiere la selección de un rango de grados de avance inferior para obtener el ajuste apropiado.

Método de Coats y Redfern

Coats y Redfern propusieron en 1965 un método para la determinación de los parámetros cinéticos del proceso de degradación mediante el empleo de las técnicas termogravimétricas a partir de la integración de la expresión general de la cinética de la reacción.

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot dT \quad (\text{II.13})$$

Coats y Redfern utilizan la ecuación obtenida por integración independiente de los dos términos de la expresión (IV.33). Así, si se asume la aproximación:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad (\text{II.14})$$

La integración del término dependiente de la temperatura da una expresión del tipo.

$$\left(\frac{A \cdot R T^2}{\beta \cdot Ea} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{Ea} \right) \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \right] \quad (\text{II.15})$$

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

, igualando términos, queda:

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)}\right] = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot Ea}\right) \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{Ea}\right) - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (II.16)$$

Por ello, una representación de:

$$-\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)}\right] = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (II.17)$$

dará líneas rectas con pendiente $-Ea/2.303 R$. De este modo, se puede calcular fácilmente la energía de activación aparente.

La integración de la parte derecha de la expresión integral, para valores pequeños de α , deja la expresión (IV.49) de la siguiente manera:

$$\alpha = \left(\frac{A \cdot R \cdot T^2}{\beta \cdot Ea}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{Ea}\right) \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)}\right] \quad (II.18)$$

de tal manera que:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot Ea}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{Ea}\right)\right] - \left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (II.19)$$

, expresión que sugiere que la representación del $\ln(\alpha/T^2)$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$) da una línea recta de pendiente $-Ea/R$, suponiendo que el otro término se mantiene constante en el rango de temperaturas considerado. Este método es aplicable con bastante éxito en los resultados obtenidos en aquellos materiales en los cuales no se produce un cambio significativo en el mecanismo en los diferentes rangos de la reacción de degradación. Como se ha comentado anteriormente, el rango más adecuado

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

es el comienzo de la reacción ya que las simplificaciones del modelo son válidas en este rango.

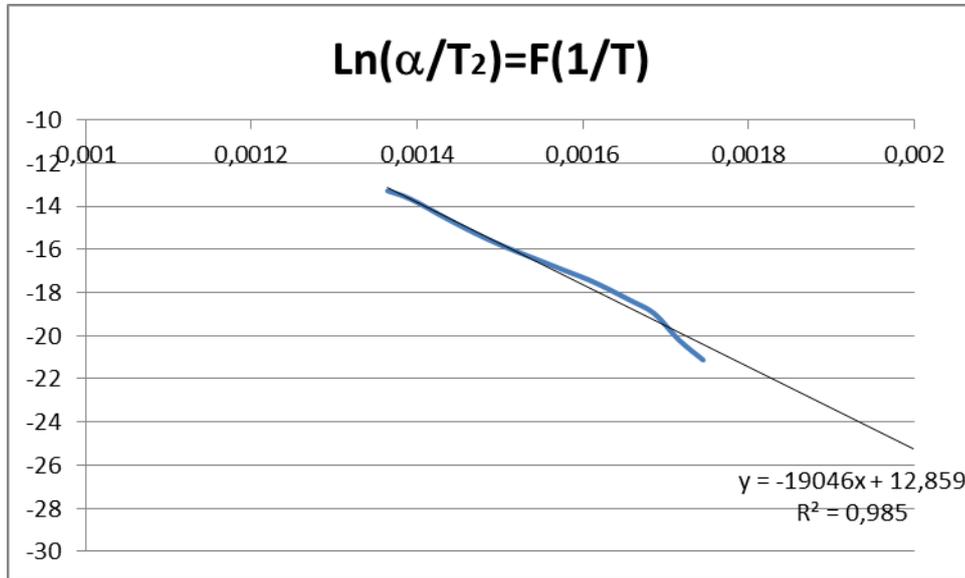


Figura 71. Método de Coats-Redfern aplicado a la muestra1 de residuo de polipropileno, a velocidad de calentamiento de 10°C/min).

Método de Van Krevelen

Van Krevelen y sus colaboradores han propuesto un método para la determinación de la energía de activación aparente del proceso de degradación de los carbones, que en principio es aplicable a la degradación de materiales poliméricos. El método es similar al de Coats y Redfern pero en la integración de los términos se llevan a cabo otras simplificaciones que son adecuadas para los procesos de degradación de los carbones. De acuerdo con este método, a una temperatura fija T_m , se puede medir una velocidad máxima. Suponiendo el rango $0,9 \cdot T_m < T < 1,1 \cdot T_m$ se puede obtener la siguiente ecuación:

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

$$\ln\left[\frac{1}{1-\alpha}-1\right]=\ln\left[\frac{A}{\beta}\cdot\left(\frac{0,368}{T_m}\right)^{\frac{E_a}{R\cdot T}}\cdot\frac{1}{\frac{E_a}{R\cdot T_m}+1}\right]+\left(\frac{E_a}{R\cdot T_m+1}\right)\cdot\ln T \quad (II.20)$$

Así, representando $\ln[\alpha/(1-\alpha)]$ frente a $\ln T$, se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden determinar las energías de activación aparentes y factores preexponenciales.

Otra de las consideraciones del método hace referencia al rango de temperaturas en el cual se desarrolla la reacción de degradación. En particular, el método exige que la reacción tenga lugar entre $0,9\cdot T_m$ y $1,1\cdot T_m$, siendo T_m la temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima. Esta temperatura se corresponde con el pico de la derivada. Es un método poco restrictivo en cuanto a condiciones de aplicación ya que generalmente las reacciones de degradación de materiales poliméricos se dan en el rango de temperaturas anteriormente mencionado, pudiéndose trabajar con la práctica totalidad de la reacción ($0,1 < \alpha < 0,9$).

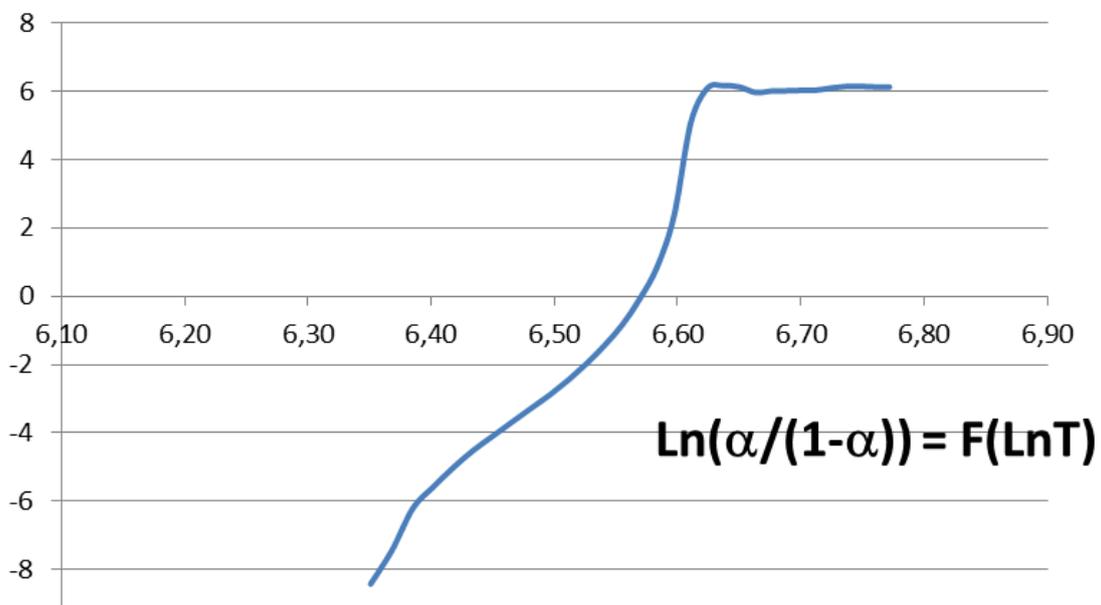


Figura 72. Método de Van Krevelen aplicado a la muestra 1 de residuo de polipropileno, a velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

Los valores de energías de activación aparentes calculados según éste método son sustancialmente diferentes a los obtenidos con la aplicación de los otros métodos, lo cual hace pensar que las premisas en las que se basa el método, si bien son perfectamente válidas para su aplicación a la degradación de los carbones, no son adecuadas en el estudio de los procesos de degradación de materiales poliméricos. De cualquier forma, si bien los resultados en valor absoluto no aportan una información fiable, desde el punto de vista de su tendencia mantienen buena coherencia con los resultados observados en la aplicación de otros métodos, en lo referente a la dependencia de la energía de activación aparente con la velocidad de calentamiento, lo cual hace pensar que efectivamente, los mecanismos de degradación de ambos materiales van por caminos distintos.

5.2.3. Otros métodos

Métodos basados en las medidas de velocidades de calentamiento.

Método de Flynn & Wall

El método de Flynn & Wall, propuesto en 1966, ha sido el método integral más utilizado en la determinación de parámetros cinéticos en muestras de muy diverso tipo obteniendo resultados adecuados. En este método, la energía de activación aparente para un grado de avance, α , determinado, se puede obtener a partir de una representación de una función de la velocidad de calentamiento $\log(\beta)$, frente a la inversa de la temperatura absoluta ($1/T$), tal y como se muestra en la Figura . La pendiente de dichas curvas está relacionada con la energía de activación aparente mediante la expresión $(-0,457 \cdot E_a/R)$. De este modo, se puede obtener la siguiente ecuación:

$$\frac{d(\log \beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 0,457 \cdot \frac{E_a}{R} \quad (II.21)$$

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

En consecuencia, representando $d(\lg \beta)$ frente a $d(1/T)$, se puede calcular la energía de activación aparente. La principal limitación de este método radica en que no puede evaluarse la influencia de la velocidad de calentamiento en el proceso de degradación, aspecto que adquiere especial relevancia en materiales que presentan una fuerte dependencia de la energía de activación aparente con la velocidad de calentamiento. En cambio, el método permite calcular las E_a en diferentes momentos de la reacción (para diferentes grados de avance). Se obtienen rectas de cuya pendiente se puede calcular la energía de activación aparente del proceso. Este método aporta información útil en aquellos procesos de degradación cuya cinética o mecanismos no se modifican apreciablemente a lo largo del proceso, no obstante en este caso hemos considerado suficiente los métodos empleados c por lo que no se ha aplicado.

Modelo autocatalítico

Hasta ahora, todos los modelos que se han considerado contemplan una función $f(\alpha)$ que es directamente proporcional a la fracción en peso de material que todavía no se ha degradado, es decir $(1-\alpha)^n$ y han dado buenos resultados en su aplicación a la degradación de materiales poliméricos y sus mezclas. Este es el punto de partida de cualquier estudio de cinética de degradación de materiales poliméricos y, como se ha podido comprobar en la aplicación de los métodos anteriores, es posible la obtención de los parámetros cinéticos de una forma relativamente sencilla mediante el empleo de ajustes lineales. Una forma más compleja de la ecuación de la cinética de degradación de un material polimérico, es la que se conoce como modelo autocatalítico utilizado en los últimos años para el estudio de cinéticas, y que nuestro grupo de investigación ha colaborado en su desarrollo, que tiene por expresión:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m \quad (II.22)$$

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

Donde n y m se consideran los órdenes de reacción. La aplicación de este modelo permite ajustar, en algunos casos, el comportamiento frente a degradación del material polimérico. La expresión general queda:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m \quad (II.23)$$

y aplicando logaritmos, se tiene:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) + \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) + n \cdot \ln(1 - \alpha) + m \cdot \ln(\alpha) \quad (II.24)$$

Una vez conocida la energía de activación aparente a partir de la representación de $\ln(d\alpha/dT)$ frente a la inversa de la temperatura absoluta ($1/T$), es posible calcular el término de la izquierda de la expresión anterior y mediante un ajuste no-lineal utilizando un programa matemático, es posible determinar simultáneamente, a través de un proceso de iteración, los valores de $\ln(A/\beta)$, n y m. Este método aporta información útil en aquellos procesos de degradación cuya cinética o mecanismos presentan procesos de ruptura de cadenas autocatalítica, no obstante en este caso hemos considerado suficiente los métodos empleados por lo que no se ha aplicado.

Tabla 20. Resumen de los métodos cinéticos empleados.

Método	Expresión	Pendiente	Ord. Origen
Friedman	$\text{Ln}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$\frac{-Ea}{R}$	$\text{Ln}A - n \cdot \text{Ln}(1 - \alpha)$
Horowitz-Metzger	$\text{Ln}\left(\text{Ln}\left[\frac{1}{1 - \alpha}\right]\right) = f(\theta)$	$\frac{-Ea}{R \cdot T_s^2}$	----
Coats-Redfern	$-\log\left(\frac{1 - (1 - \alpha)}{T^2}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$\frac{-Ea}{2,303 \cdot R}$	----
Van Krevelen	$\text{Ln}\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) = f(\text{Ln}[T])$	$\left(\frac{-Ea}{R \cdot T_m}\right) + 1$	----

5.2.4. Comparación de los modelos

Se han analizado los métodos que son equivalentes, aquellos basados en el grado de avance a diferentes velocidades a diferentes polímeros. Estos métodos son los de Friedman, Horowitz, Coats y Van Krevelen. Este procedimiento de utilizar varios modelos permite determinar qué modelo es el más adecuado para obtener los parámetros de degradación (Benavides 2010), (Sanchez-Jimenez 2010). Básicamente se busca la coincidencia o discrepancia de los resultados obtenidos en los siguientes aspectos;

- Valor Absoluto de las Energías obtenidas y límites entre los diferentes métodos.
- Correlación entre los diferentes métodos.
- Comparación con otros métodos.

En la bibliografía encontramos una gran discrepancia en los valores obtenidos según para diversos materiales y Jiménez y colaboradores describen un

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

análisis similar al realizado en el presente trabajo para el polivinilcloruro (Jimenez,1993). En las energías obtenidas a priori los valores numéricos son dispares, pero un análisis más profundo nos aporta información tanto de la validez de los métodos como del estado de degradación de las diferentes muestras. En general el método de Van Krevelen da mayores valores de energía de activación, seguida de Horowitz, pero los valores obtenidos según los métodos de Friedman y Coats son similares para todas las muestras.

Los resultados obtenidos para las muestras analizadas, nos permiten diferenciar el comportamiento de los diferentes residuos. La muestra 1 es la que presenta mayor valor de energía de activación, lo que indicaría que es la que menor degradación presenta frente al proceso de pirolisis o ruptura de cadenas. Sin embargo, la muestra número 4, aunque con menor valor que la muestra 1, también en todos los modelos presenta un valor de energía elevada, lo que indicaría que tampoco se ha iniciado el proceso de escisión de cadenas. Por el contrario en las muestras restantes, con diferentes valores, encontramos valores de energía de activación bajos, lo que indicaría que en estos residuos la ruptura de cadenas es un proceso ya iniciado.

Muestra	Friedman	Horowitz	Coats	VanKrevelen
1	146,0	215,0	158,0	308,5
2	71,0	149,5	41,0	110,2
3	100,0	218,8	90,0	160,5
4	141,0	222,8	147,0	242,7
5	94,0	134,2	81,0	151,2
6	72,0	113,9	39,0	119,4

Tabla 20. Valores de energías de activación obtenidos según el método aplicado (kJ/mol)

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

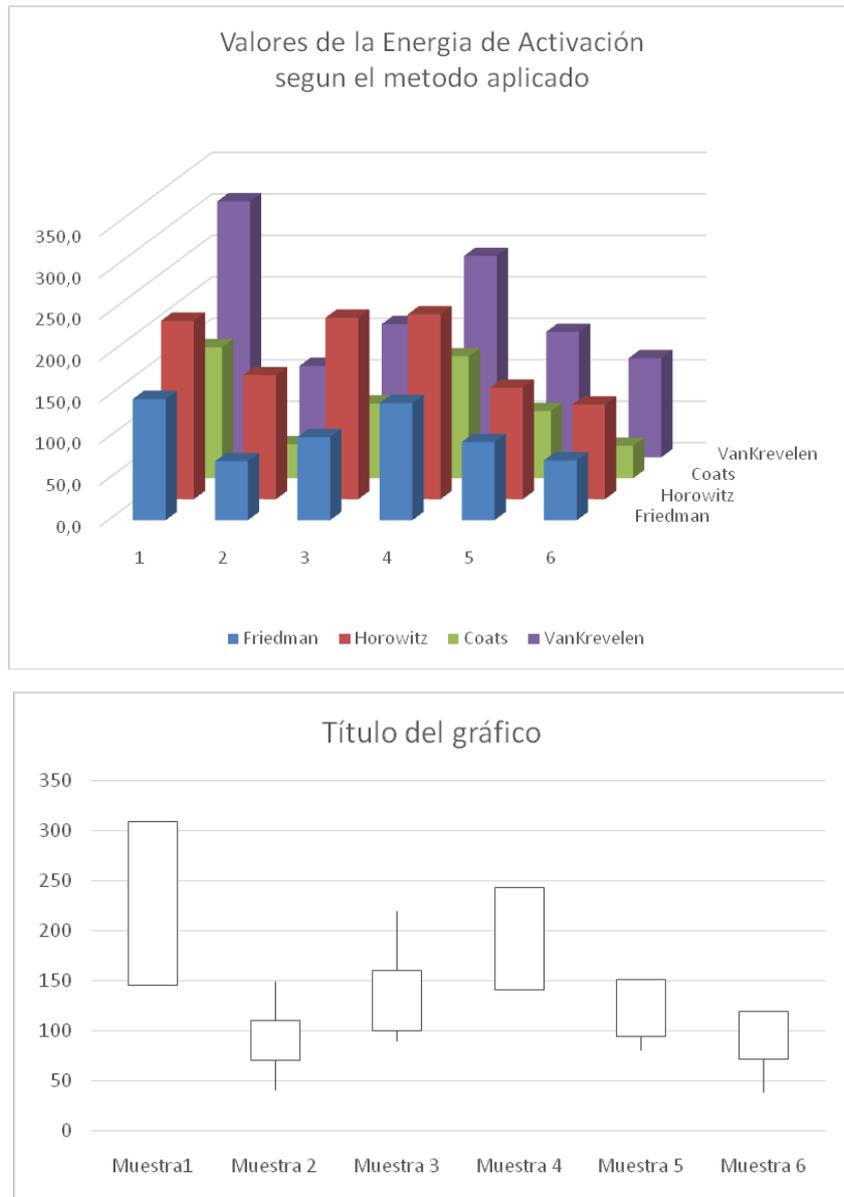


Figura 74 y Fig. 75. Valores de E_a calculados para cada muestra y comparado para cada modelo estudiado.

5.2.5. Comparación con otros parámetros de degradación

Bien con parámetros obtenidos directamente de las propias gráficas, bien con otros parámetros de degradación obtenidos mediante otras técnicas, como es el tiempo de oxidación. Los resultados obtenidos utilizando las cinéticas de degradación o mediante otro tipo de evidencias y ensayos, parecen indicar una

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

correlación lógica entre tiempos de inducción cortos y energías bajas de activación, tal como parece observarse en la representación gráfica. Sin embargo la muestra 4 presenta un comportamiento anómalo, lo cual parece indicar que se puede producir o iniciar un proceso de degradación relacionado con la termooxidación pero que no afecta a la estabilidad de las cadenas

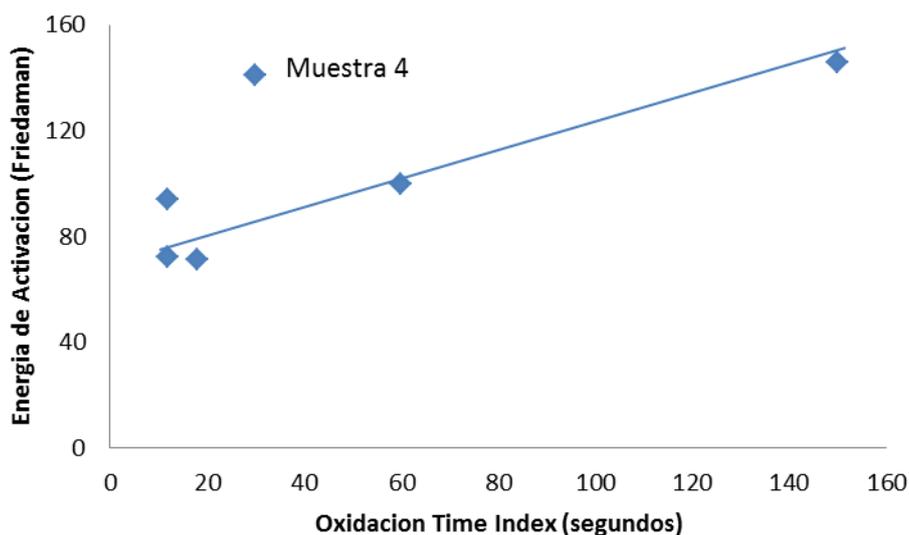


Figura 75. E_a obtenidas para cada muestra según el tiempo de oxidación requerido.

5.3. Conclusiones

Como conclusión del análisis de la degradación de los diferentes residuos en atmósfera inerte encontramos que las muestras, con independencia de su aspecto se pueden dividir en dos grupos. Aquellas muestras (1 y 4) cuya energía de activación obtenidas fueron elevadas, se comprueba que que no se ha iniciado el proceso de ruptura de las cadenas polimericas. En el resto de las muestras la energía de activación es menor indicativo de que el proceso de ruptura de las cadenas se ha iniciado. Desde un punto de vista práctico implicaría que para la muestra 1 y cuatro todavía es posible un reciclado mecánico, pero para los residuos restantes sería aconsejable la utilización de un sistema de recuperación basado en la pirolisis, proceso además que ya se ha iniciado en las muestras.

5.4. Bibliografía

1. Patricia Arrieta, Marina; Parres-Garcia, Francisco J.; Lopez-Martinez, Juan; et al. Source: Dyna Volume: 87 Issue: 4 Pages: 395-399 Published: 2012.
2. Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: una revisión Aranzazu Ríos, Laura María; Cárdenas Muñoz, Paula Victoria; Cárdenas Giraldo, Juan Manuel; et ál.. Revista Ingenierías Universidad de Medellín Volumen: 12 Número: 23 Páginas: 113-129 Fecha de publicación: 2013
3. Degradación térmica de fibras naturales procedentes de la calceta de plátano (estudio cinético). S Betancourt, P Gañán, A Jiménez, LJ Cruz. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; S1(1): 215-219
4. Degradación térmica de mezclas de residuos plásticos y lignocelulósicos: caracterización cinética. AE Grimm, PR Bonelli, AL Cukierman. Avances en Energías, 2001.
5. Estudio cinético de degradación isotérmica de la quitina y el quitosano obtenidos a partir del camarón *Heterocarpus vicarius* por medio de análisis termogravimétricos (TGA). Denis A. Viquez-Murillo, José R. Vega-Baudrit, María R. Sibaja Ballesteros. Revista Iberoamericana de Polímeros, ISSN-e 0121-6651, 11, 2, 2010 , págs. 118-133.
6. Thermal oxidative degradation of polypropylene-containing pro-oxidants. Carvalho, C. L.; Rosa, D. S.. J. Thermal analysis and calorimetry 115 : 2 Páginas: 1627-: 2014
7. A study of the controlled degradation of polypropylene containing pro-oxidant agents. de Carvalho, Celso Luis; Silveira, Alexandre F; Rosa, Derval Dos Santos. SpringerPlus Volumen: 2 623 : 2013
8. Z. Gao, T. Kaneko, I. Amasaki, M. Nakada. A kinetic study of thermal degradation of polypropylene. Polym Degrad Stab, 80 (2003), pp. 269–274
9. E.A. Turi. Thermal characterization of polymeric materials. Academic Press, New York (1997)

V. Resultados: Aplicación y métodos cinéticos de degradación térmica mediante termogravimetría

10. T.M. Kruse, H.-W. Wong, L.J. Broadbelt, Mechanistic modeling of polymer pyrolysis: polypropylene. *Macromolecules*, 36 (2003), pp. 9594–9607
11. H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller, Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *J Anal Appl Pyrol*, 48 (1999), pp. 93–109
12. R.P. Lattimer. Pyrolysis field ionization mass spectrometry of polyolefins, *J Anal Appl Pyrol*, 31 (1995), pp. 203–225
13. M.S. Rabello, J.R. White, Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene Chemi-crystallization, *Polymer*, 38 (26) (1997), pp. 6379–6387
14. Effect of crystalline structure of polypropylene random copolymers on mechanical properties and thermal degradation kinetics, Papageorgiou, Dimitrios G.; Bikiaris, Dimitrios N.; Chrissafis, Konstantinos, *Thermochimica Acta* 543 288-294, 2012
15. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polypropylene/halloysite nanocomposites, ecouvet, B.; Bourbigot, S.; Sclavons, M.; et ál., *Polymer Degradation and Stability* 97 : 1745-1754, 2012.
16. Thermal degradation kinetics of isotactic and atactic polypropylene. Kumar, R; Madras, G, *Applied Polymer Science* 90, 8 2206. 2003
17. Kinetics of thermal degradation of waste polypropylene and high-density polyethylene, Kim, HT; Oh, SC, *J. Industrial and Engineering Chemistry* 11 648-656, 2005-
18. The thermal degradation kinetics of polypropylene .3. Thermogravimetric analyses. Por: Chan, JH; Balke, ST. *Polymer Degradation and Stability* 57, 2 , 135-149, 1997

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

6. ESTUDIO DE LA RESISTENCIA DEL PP FRENTE A LA DEGRADACIÓN TÉRMICA UTILIZANDO ADITIVOS ANTIOXIDANTES NATURALES

6.1. INTRODUCCIÓN

6.1.1. Introducción y justificación

Uno de los objetivos de esta tesis es el de proponer, probar y ensayar diferentes aditivos antioxidantes de origen natural para aumentar la resistencia del PP frente a la termoxidación. Como se comentaba en los capítulos anteriores, el estudio se justifica por el interés de utilizar sustancias de origen natural como método de reducir los problemas de toxicidad de las migraciones al medio, propios de los aditivos sintéticos. En este sentido, ya existen diferentes trabajos donde se reporta el uso de antioxidantes naturales para proteger diferentes poliolefinas de la degradación termo-oxidativa que puede suceder durante el procesamiento de las mismas. Las publicaciones que más abundan en este sentido, suelen estar enfocadas al uso de aditivos fenólicos derivados de sustancias flavonoides y por lo que se ha podido comprobar, su efecto es evidente en concentraciones muy bajas, del orden del 0.1 al 0.3 % en peso. Anteriormente, investigadores del propio grupo de investigación donde se realiza esta tesis, han conseguido demostrar las propiedades antioxidantes de la quercitina como aditivo del PP, con resultados similares a los obtenidos con aditivos convencionales como el Ethanox y el Irganox.

En este estudio se probó de mejorar las propiedades del PP frente a degradación por oxidación térmica con el uso de aditivos como el ácido cafeico, el ácido chlorogenico, el ácido transferrulico y el ácido p-coumarico, además de otras sustancias naturales como flavonas y 3-hydroxiflavonas. Como se verá mas adelante, se estableció una concentración de aditivado de tan solo el 0.1 % en peso para todas las mezclas. Esta concentración, como se comenta mas adelante, fue elegida en base a criterios de estudios previos y efectivamente, se podrían utilizar otras concentraciones en futuros estudios, en todo caso, pensamos que sirve como material de partida para proponer y a la vez descartar los aditivos aquí propuestos en futuros proyectos de investigación, en

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

función de los resultados que se han ido obteniendo. Como se podrá ver, todos los resultados que se muestran en este capítulo han sido siempre comparados y contrastados con los obtenidos para el PP sin aditivar y con tres mezclas de aditivos sintéticos comerciales a la misma concentración como son el Ethanox 330, el Irganox 1010 y el Irganox 1076. En este estudio, no solo se ha pretendido comprobar la resistencia frente a la oxidación térmica a temperaturas normales de procesado, sino que también se ha puesto un especial énfasis en las posibles desviaciones de coloración por ser una característica muy importante pensando en las aplicaciones finales del polímero aditivado. Además, se hace un profundo estudio de propiedades mecánicas para estudiar el posible efecto de aditivado, utilizando la técnica de nanoindentación y microscopía de fuerza atómica. Se ensayaron además otras técnicas novedosas de microtracción y análisis a la fractura de las mezclas preparadas. En cuanto a las propiedades de resistencia frente a la degradación se han realizado estudios mediante FTIR, TG y DSC con el fin de obtener el Melt Flow Index (MFI) y los tiempos de degradación y por tanto la cuantificación de la resistencia frente a la termoxidación conseguida. Como se verá en los resultados obtenidos en este capítulo de tesis, el ácido cafeico y el ácido ferulico son dos aditivos naturales del PP que presentan características muy interesantes frente a la degradación térmica aunque en las condiciones ensayadas tienden a colorear al PP. Además, se descubre que el cafeico disminuye la rigidez del PP a diferencia del ácido ferulico que parece aumentar la resistencia de la matriz. A continuación se describen las condiciones experimentales utilizadas así como los resultados obtenidos. Finalmente, se intenta poner en contexto y de relieve el impacto de lo que se ha pretendido conseguir así como un listado de las conclusiones mas relevantes del mismo.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

6.1.2. Formulaciones de PP con aditivos naturales

Por localización geográfica del lugar de trabajo del doctorando, se utilizó un polipropileno de la empresa colombiana Propilco en forma de polvo y sin aditivos. Los aditivos sintéticos utilizados fueron de un 98% de pureza, también suministrados por una empresa colombiana, Ciba Chemicals. Por otro lado, los antioxidantes naturales fueron suministrados por Sigma Aldrich con la excepción del ácido clorogenico que lo suministró Acros Organics. Todos los aditivos se mezclaron con el PP al 0.1% en peso. La siguiente figura muestra las estructuras químicas de los aditivos utilizados.

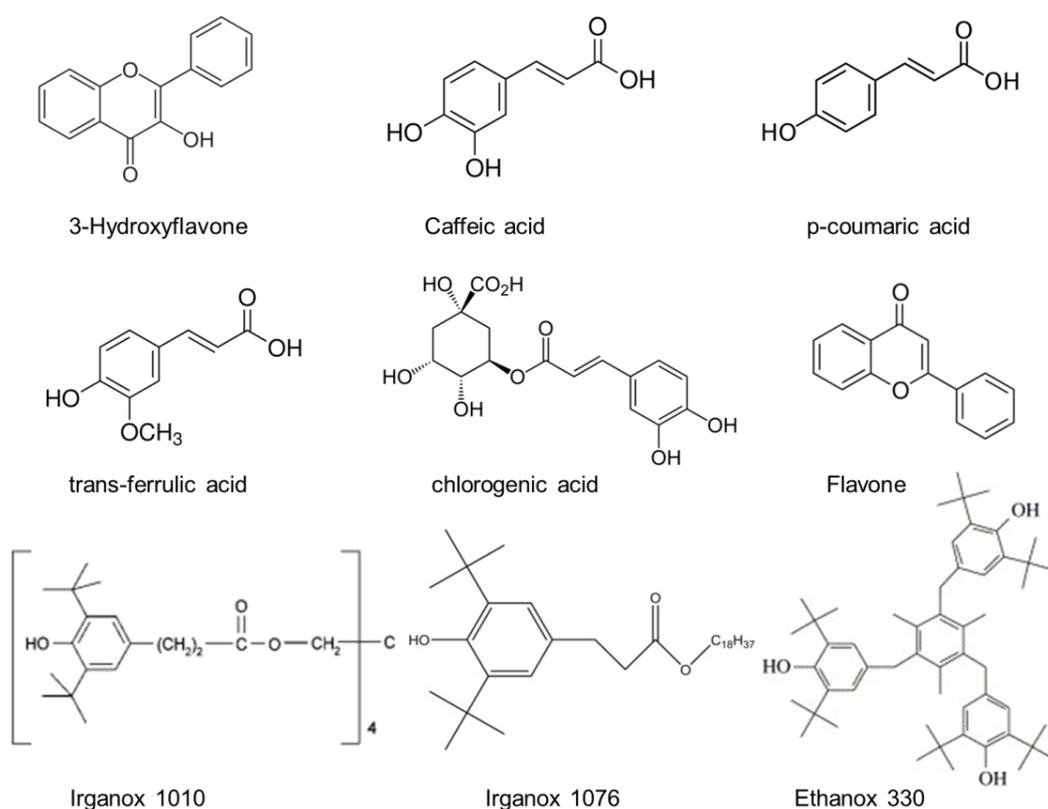


Figura 76. Estructura molecular de los aditivos antioxidantes utilizados.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

Las diferentes formulaciones se obtuvieron premezclando cada aditivo con el polvo de PP mediante una mezcladora estandarizada a 800 r.p.m. a temperatura ambiente durante 7 minutos. Por otro lado, el mezclado se consiguió mediante extrusión con una extrusora de pasos de temperatura de 190 °C, 195 °C, 200 °C, 210 °C and 220 °C. Finalmente el material fue de procesado por compresión para formar discos de láminas de 300 mm de diámetro con un grosor aproximado de ~1mm. Del mismo modo, se termoconformó una lámina de PP sin aditivar para los estudios comparativos. La siguiente figura muestra la mezcladora y extrusora utilizada para desarrollar las formulaciones y films de este estudio.

6.2. RESULTADOS

6.2.1. Propiedades ópticas

Como se puede apreciar en la fotografía de la Figura 77, el material procesado aún siendo en forma de lámina delgada, presenta en algunos casos una notable coloración. Lo primero que se puede ver es que todos los films presentan elevada transparencia para las condiciones de preparación utilizadas, característica importante dado que esta característica es una de los requerimientos mas importantes como criterio de aceptación en muchas aplicaciones del PP. Como se aprecia, la mezcla con cafeico y 3-hydroxiflavona son las que mas coloración presentan.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

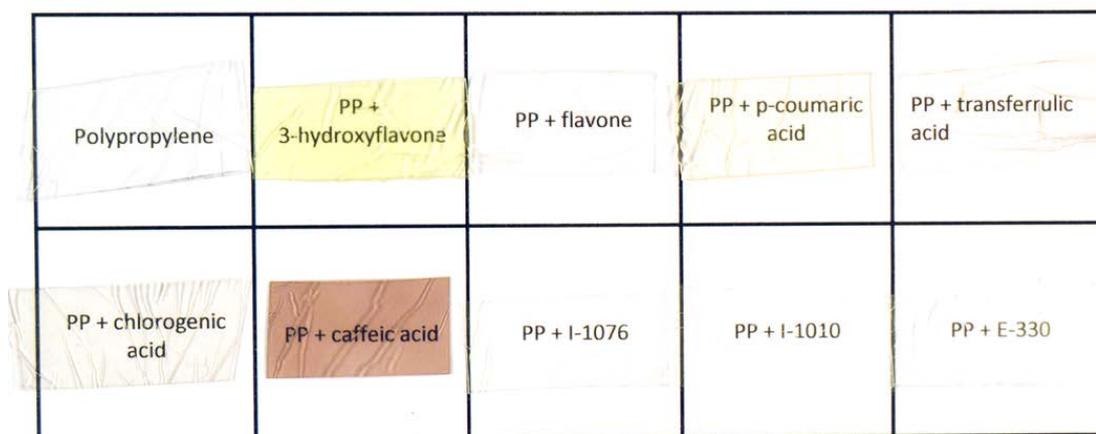


Figura 77. Fotografía de los films de las diferentes formulaciones preparadas.

Con el fin de cuantificar la coloración obtenida, se hizo un estudio mediante espectroscopía UV-Vis. Se utilizó un pequeño espectrómetro de la casa StellaNet Inc., utilizando luz en el espectro de 700-250nm. Adicionalmente, los cambios de color se midieron mediante coordenadas CieLab mediante un colorímetro Minolta KONICA previamente calibrado mediante las muestras de referencia que suministra el equipo. La Figura 78 muestra los espectros UV-vis de los films de este estudio. Como era de esperar, todos los blends mostraron una elevada transmisión en la región 400-700nm. Además, algunos antioxidantes como el ácido p-coumarico, el chlorogenico y el cafeico, así como la formulación con 3-hydroxiflavona, mostraron opacidad en la región del ultravioleta (280-315 nm) que coincide con la región del espectro más energético y por lo tanto, con las longitudes de onda coincidentes con las energías de los enlaces de esas moléculas con los que entra en resonancia. Las regiones de absorción que estamos observando son propias de cada uno de los grupos cromóforos de esos aditivos en la matriz del PP. Estas bandas de absorción en el UV conduce a pensar que sería un polímero más sensible a la degradación por luz solar. De este modo, estas formulaciones promoverían la degradación del polímero una vez sea material de desecho sin lixiviar sustancias nocivas al entorno, mientras que por otro lado, puede tener

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

iguales o mejoradas propiedades de resistencia frente a la termooxidación interesantes en su etapa de conformado, como se verá más adelante.

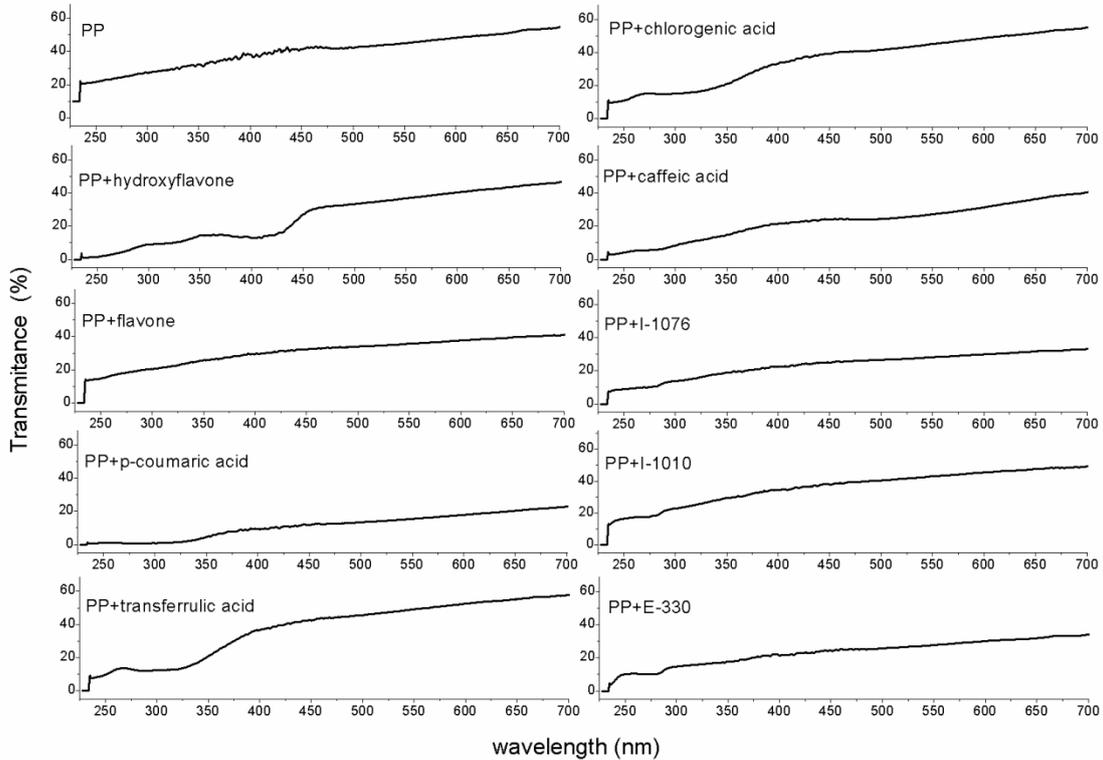


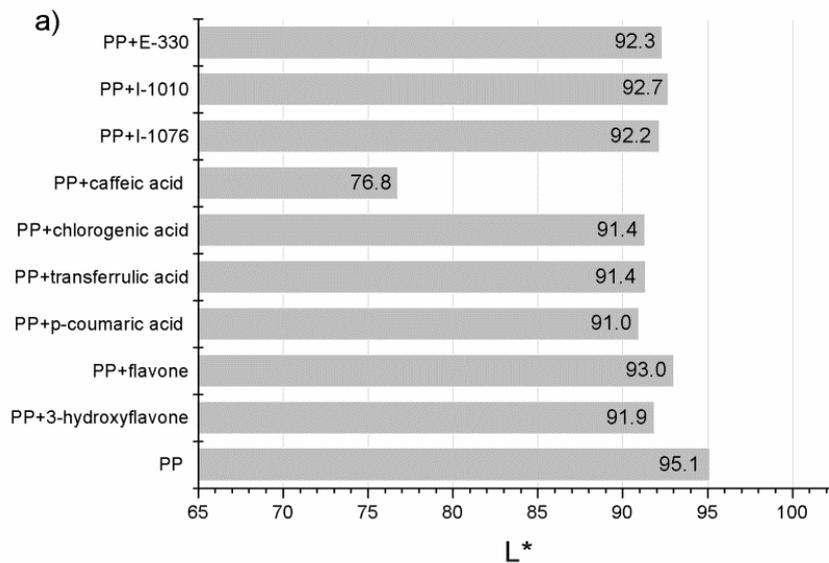
Figura 78. Espectros UV-VIS obtenidos en cada una de las formulaciones de este estudio.

En cuanto a la influencia de cada aditivo en la colorimetría resultante se estudió los indicadores de espacio de color tridimensional CieLab siendo L^* la luminosidad de negro a blanco, a^* la tonalidad que va de rojo a verde y b^* , un indicador del gradiente hacia el azul. La Tabla 21 resume todos los datos registrados y calculados obtenidos del ensayo de colorimetría. Para una mejor comprensión y discusión de resultados, se representan a modo de gráficos en las siguientes figuras los tres parámetros comentados.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

Formulación	YI E313						
	L*	a*	b*	X	Y	Z	(D65/10)
PP virgen	95.13	-0.93	0.52	82.88	87.92	93.58	0.29
PP +0.1% flavona	93.03	-1.15	1.72	78.15	83.03	86.68	2.44
PP + 0.1% Irganox 1010	92.69	-0.96	1.04	77.52	82.27	86.82	1.28
PP + 0.1% Etanox 330	92.32	-1.21	1.77	76.61	81.43	84.92	2.52
PP + 0.1% Irganox 1076	92.16	-0.94	1.59	76.39	81.06	84.77	2.39
PP + 0.1% 3-hidroxiflavona	91.87	-12.07	28.89	70.45	80.41	51.99	39.67
PP + 0.1% ácido trans-ferrulico	91.37	-0.55	3.3	74.92	79.31	80.63	6.04
PP + 0.1% ácido clorogenico	91.34	-0.72	3.49	74.77	79.23	80.3	6.27
PP + 0.1% ácido p-coumarico	90.97	-1.42	4.17	73.67	78.43	78.57	7.05
PP + 0.1% ácido cafeico	76.77	6.03	4.74	50.71	51.14	50.15	16.3

Tabla 21. Resultados de colorimetría obtenidos para cada una de las formulaciones preparadas.



VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

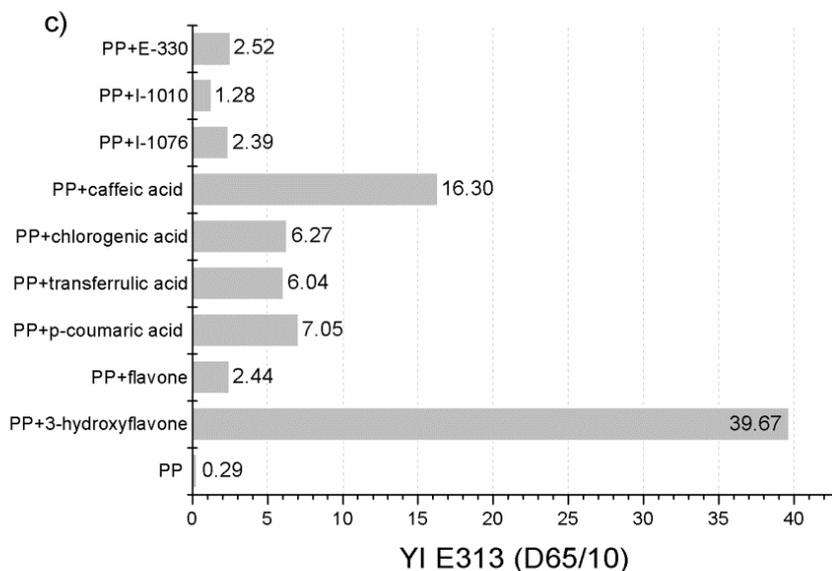
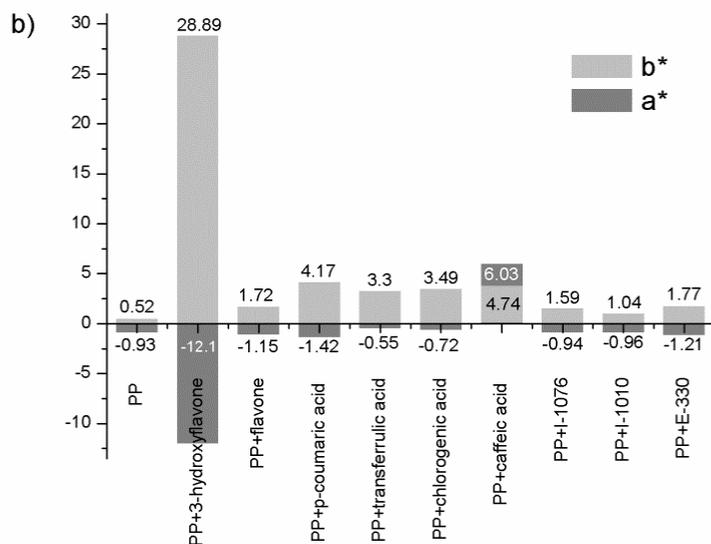


Figura 79. Parámetros de color de los films de PP preparados en el espacio CieLab. A) Luminancia (L), b) coordenadas a* y b* y c) índice de amarilleamiento (YI).

De los resultados de colorimetría se puede destacar primero, que mientras que el PP es la formulación con mayor índice de luminosidad, como cabía esperar, el PP con ácido cafeico mostró el índice de luminosidad más bajo, coincidiendo

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

con la apariencia visual observada para este film. En general, los films mostraron valores negativos de la coordenada a^* , incluso la del PP sin aditivo, sugiriendo una levísima desviación hacia el verde. Sin embargo, la formulación con hidroxiflavona mostró valores mayores de a^* lo que indica un aumento de la tendencia hacia el verde que además se acompaña de un importante amarillamiento, según se desprende de la coordenada b^* y del índice YI. Por otro lado, el ácido cafeico fue el único antioxidante que produjo una desviación importante hacia el rojo, mostrando valores positivos de a^* , acompañado de una importante coloración al amarillo (valores positivos de b^* e YI).

6.2.2. Propiedades de resistencia frente a la degradación térmica

El estudio de las propiedades térmicas del PP es muy importante, no solo desde el punto de vista de procesado, sino también porque los cambios de las propiedades térmicas hay que tenerlos en cuenta en los procedimientos posteriores de reciclaje una vez el polímero ha llegado al fin de su vida útil. Uno de los efectos más importantes por influir en procesos de fundido es la alteración del Melt Flow Index (MFI) de las formulaciones.

Para realizar este estudio y siguiendo el esquema y equipamiento discutido en anteriores secciones, se analizan las formulaciones con aditivos con el Plastometer (Tinius Olsen modelo MP600). Al igual que en anteriores estudios se siguió la norma ISO con ensayos realizados a 230 °C bajo 2.16 kg de carga. Los resultados obtenidos para cada una de las formulaciones estudiadas se resumen en la siguiente tabla y son representados en el siguiente gráfico para una mejor comprensión y discusión de resultados.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

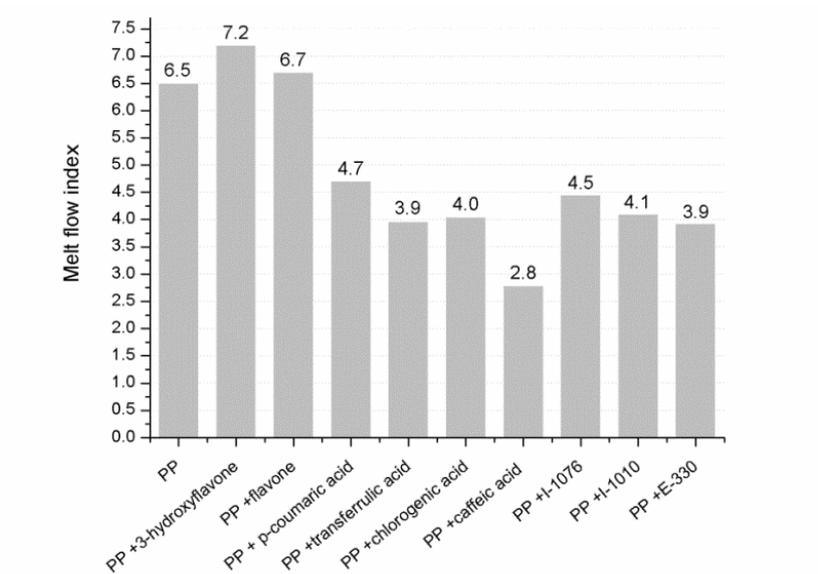


Figura 80. Valores del melt flow index (MFI) obtenido para cada formulación de PP

Se pudo ver que en la mayoría de las muestras analizadas, el valor de MFI se reduce al aditar el PP con los antioxidantes utilizados. Estos resultados preliminares revelan un efecto positivo en la estabilización de la matriz de PP excepto para el caso de las flavones que principalmente mantienen el valor de MFI e incluso lo incrementan ligeramente. El valor de referencia del PP sin aditivos mostró un MFI de 6.5, mientras que el PP mezclado con los aditivos comerciales sintéticos, el Ethanox 330, Irganox 1010 e Irganox 1076, mostraron valores de MFI en el rango de 3.92 a 4.45. Por otro lado, los aditivos naturales ácido transferrulico y el chlorogénico, revelaron valores de 3.96 y 4.04, respectivamente, indicando que tienen mucho potencial como antioxidantes del PP en sustitución de los primeros. El polipropileno con ácido p-coumarico mostró un valor MFI similar al PP con Irganox 1076, pero en cambio fue mayor que el Ethanox 330 y el Irganox 1010. Como valor a destacar, fue el ácido cafeico en la concentración de 0.1% en peso, el que redujo considerablemente el valor de MFI hasta 2.78, siendo el antioxidante ensayado en el PP con la mayor capacidad de reducir este parámetro.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

Con el fin de obtener información sobre la habilidad de los antioxidantes naturales ensayados a la hora de proteger al polipropileno, se realizaron los estudios por calorimetría diferencial de barrido bajo la estrategia descrita en capítulos anteriores para determinar el oxidation induction time, IOT para cada muestra. Para estos ensayos en concreto, se utilizó un DSC de Perkin Elmer modelo 400. Para este fin se obtuvo muestras de 5 a 10 mg por cada formulación. Inicialmente el DSC se programa bajo un modo isotérmico a 60 °C durante 5 minutos. Seguidamente, el material fue calentado con una rampa de 60 a 200 °C a 20 °C/min, utilizando nitrógeno 5.0 como atmósfera de ensayo. En ese momento, la temperatura se mantuvo a 200°C durante 15 min, que es la temperatura normal de procesado para el PP. Finalmente, la entrada de gas fue conmutada a una atmósfera de aire para generar condiciones de oxidación a un flujo de 50 ml/min, manteniendo la temperatura a 200 °C durante 30 minutos. La siguiente figura muestra el programa de DSC ensayado, mientras que en figuras consecutivas se muestra el tramo de isoterma a 200°C donde se indica el momento en el que entra la atmósfera oxidativa. En el momento en que comienza a purgarse con aire comienza la medición del OIT para cada film de PP. También se representa en detalle la transición endotérmica con respecto a temperatura obtenido en el primer calentamiento.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

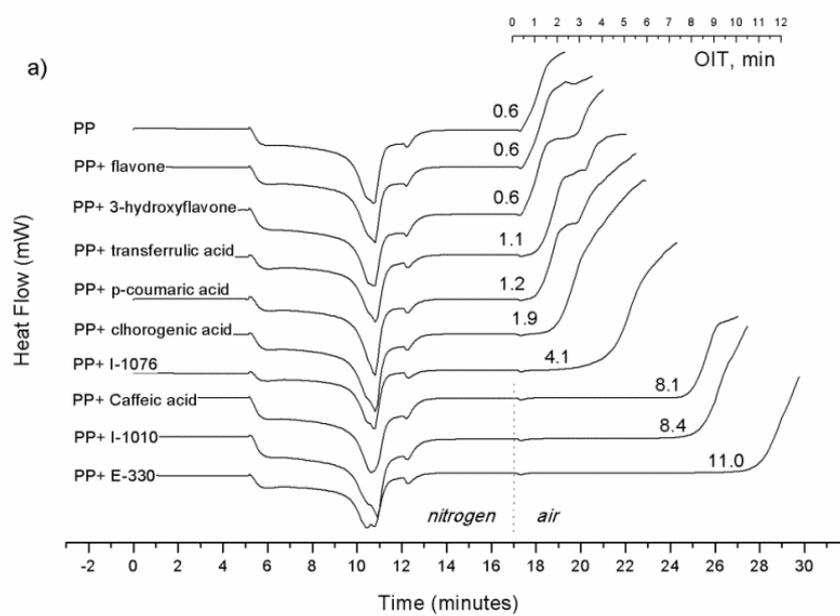


Figura 81. Curvas isotérmicas DSC a 200°C obtenidas para cada formulación del PP.

Los resultados que se obtuvieron de estos DSC isotérmicos a 200°C, evidenciaron al conmutar a una atmósfera oxidativa, que la degradación se ve retardada cuando se utilizan los aditivos comerciales sintéticos, pero también por la mayoría de los antioxidantes naturales dado que tiempos mayores de OIT indican que esas formulaciones son más estables. La tabla siguiente resume los datos de OIT obtenidos para cada formulación para una mejor discusión de los resultados.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

Formulación	OIT (min).
<i>Polipropileno</i>	0.6
PP + 3-hydroxiflavona	0.6
PP + flavona	0.6
PP + ácido p-coumarico	1.1
PP + ácido transferrulico	1.2
PP + ácido chlorogenico	1.9
PP + ácido I-1076	4.1
PP + ácido cafeico	8.1
PP + ácido I-1010	8.4
PP + ácido E-330	11.0

Tabla 23. Valores obtenidos de OIT calculados de las curvas de DSC para cada formulación de PP ensayada.

Además, se puede ver como el OIT es notablemente diferente para cada formulación. El OIT para el polipropileno sin aditivo resultó en 0.6 minutos, mientras que valores similares fueron obtenidos para el PP con 3-hydroxiflavona y con flavona, indicando que las flavononas no son capaces de proteger al PP frente a la termo-oxidación. Ligeramente mayor fueron los valores de OIT encontrados para el PP cuando los aditivos fueron el ácido p-coumarico, el ácido transferrúlico y el clhorogénico, resultando en 1.1 min, 1.2 min y 1.9 minutos, respectivamente. La mayor diferencia se encontró para el PP con ácido cafeico, 8.1 minutos (0.6 min. para el PP sin aditivo). En este sentido, Cerruti et al., consiguió estabilizar el PP con antioxidantes naturales extraídos del tomate y de uva, comprobando su potencial como sustituyentes de aditivos del PP comparándolos con Irganox-1010. Precisamente en este estudio, de entre los aditivos naturales propuestos el ácido cafeico ha sido el

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

que reveló el mayor valor de OIT (8.1 min.), estando por encima del obtenido para el I-1076 (4.1 min.), y similar al también comercial I-1010 (8.4 min.) Por otro lado, hay que reconocer que todos esos valores de OIT quedaron aún por debajo del polipropileno aditivado con E-330 (11.0 min), para la misma concentración de 0.1%. Aun así, hay que destacar que precisamente por el origen natural y más económico del ácido cafeico con respecto al E-330, se puede incrementar su concentración para conseguir el valor deseado de OIT sin sacrificar en coste o impacto medioambiental. Estos ensayos quedarían emplazados para futuras investigaciones.

En cuando a los mecanismos implicados en la protección contra la degradación por termoxidación del PP de los aditivos antioxidantes, dependen en gran medida de la configuración y número total de grupos hidroxilo. Por ejemplo, la estructura del ácido cafeico es el que muestra más grupos activos -OH en los anillos en comparación con los otros aditivos naturales ensayados, lo que justificaría los buenos resultados obtenidos como antioxidante del PP. La capacidad de eliminación de radicales libres se atribuye principalmente a la alta reactividad de los sustituyentes hidroxilo que participan en las reacciones. Por otro lado, también hay que tener en cuenta la conjugación de los enlaces dobles C-C y C-O del grupo carboxílico. Con todo esto, se espera una influencia de los antioxidantes en la temperatura de fusión del PP. Es por ello, que se realiza un estudio de la temperatura de fusión según el antioxidante utilizado en este estudio. La siguiente figura muestra la evolución de temperatura en la fusión de cada formulación, obtenido en un calentamiento por DSC.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

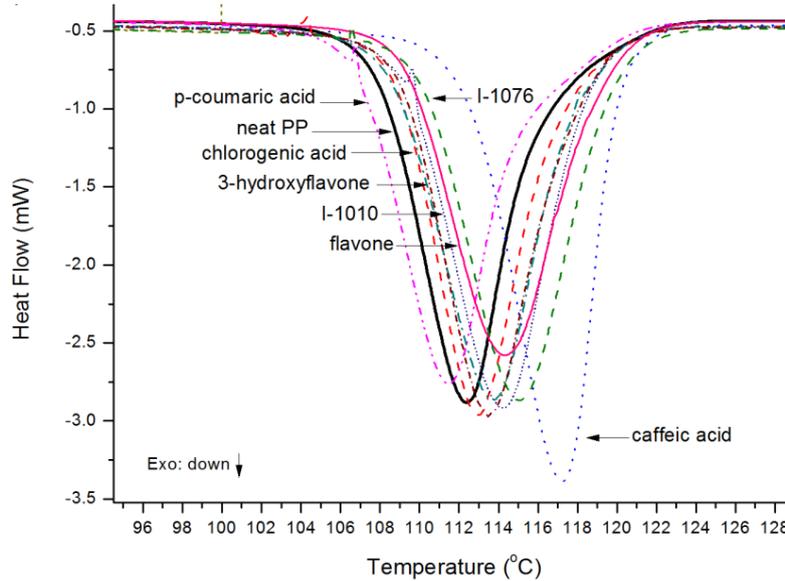


Figura 82. Curvas de DSC dinámico obtenido durante el primer calentamiento para cada film de PP.

En la figura anterior no se aprecian cambios significativos en la temperatura de fusión excepto en el caso del cafeico. En este caso, se desplaza la temperatura de fusión de 112°C para el PP a 117°C cuando es mezclado con 0.1% en peso de cafeico.

Con el objeto de seguir comprendiendo en nivel de estabilización del polímero conseguido por los aditivos, se continuó con un estudio mediante TGA. Este estudio se realizó porque en la literatura encontramos varias publicaciones sobre diferentes materiales y condiciones que se podían replicar en este mismo estudio. Sobre todos los parámetros cinéticos que contempla la ecuación de Arrhenius, la energía aparente (E_a) es el indicador más indicativo en cuanto a la degradación térmica del material. Como se comentó en capítulos anteriores, se ha usado el método de Horowitz and Coats por darnos información bastante ajustada y a la vez simple sobre los procesos de degradación por mecanismos de termoxidación. Se hicieron los TGA y el posterior análisis por los métodos comentados sobre el PP no estabilizado y las formulaciones con antioxidantes. Los análisis termogravimétricos se realizaron con flujo de nitrógeno y con el

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

equipamiento descrito en capítulos anteriores. Para este caso en concreto las muestras se calentaron de 30° a 700 °C a 10 °C/min. En la siguiente figura se muestra el tramo de interés de las curvas TGA y su derivada obtenidas de las muestras de este estudio.

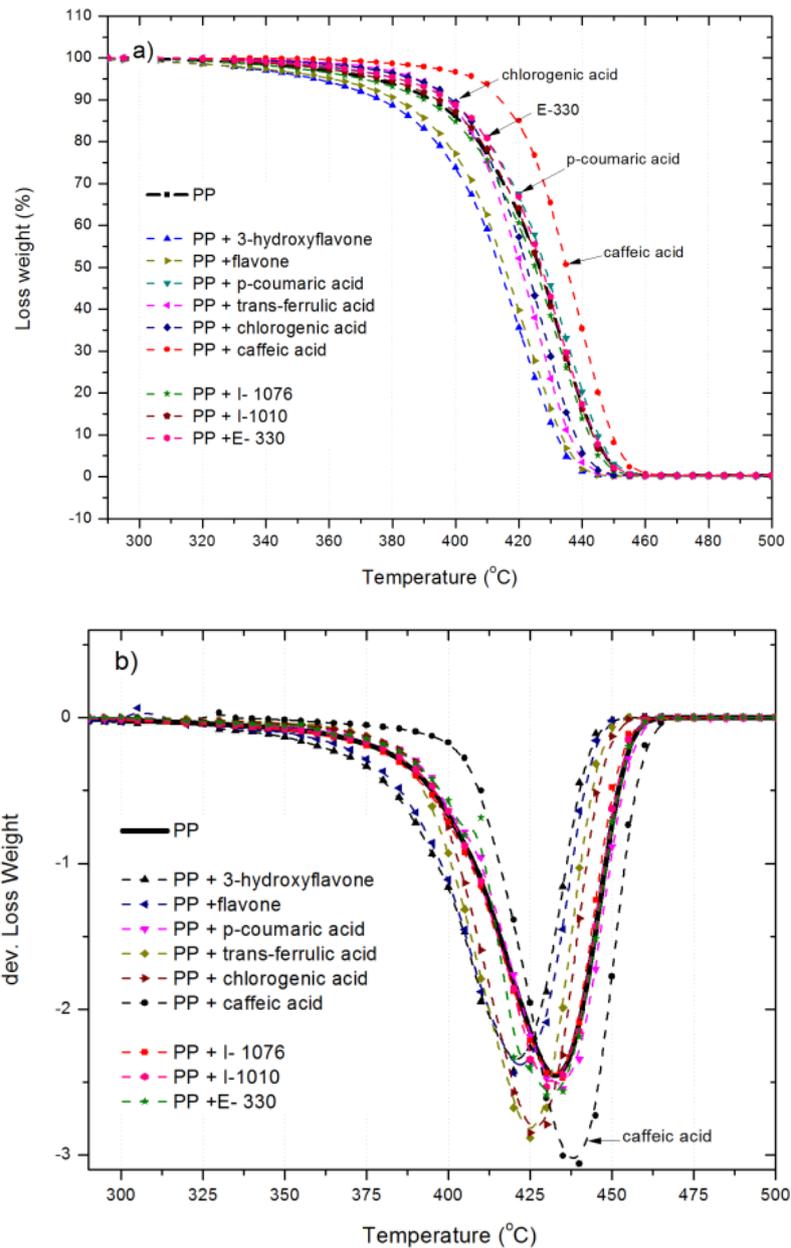


Figura 83. Curvas TGA y DTG de los films analizados en este estudio.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

Como se comentó en el capítulo anterior, se utilizaron los modelos de Horowitz-Metzer y el de Coats-Redfern para la determinación de los parámetros de las cinéticas que nos servirán para estimar el ciclo de vida y el grado de degradación de las formulaciones preparadas. Se recuerda que las ecuaciones utilizadas para el cálculo bajo ambos modelos son, para el de Horowitz-Metzer:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right] = \frac{E_a \cdot \theta}{R \cdot T_s^2} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde, θ es la diferencia entre temperaturas, T_s es la temperatura actual, E_a es la energía de activación aparente que deseamos calcular (kJ mol^{-1}), R es una constante ($8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) y α es otra constante de reacción. Por otro lado, recordar que el modelo Coats-Redfern se basa en la integración de la curva TG obtenida durante la degradación utilizando la ecuación:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E_a}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a}\right)\right] - \left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{Ec. 2}$$

siendo, T la temperatura, A , un término exponencial, β el valor de velocidad de calentamiento y α el valor dado por la relación de pesos, esto es, $\alpha = (W_0 - W_t)/(W_0 - W_f)$. La identificación de pesos son, W_0 ($w=\text{weight}$) es el peso inicial de la muestra, W_t corresponde al peso residual de la muestra a la temperatura medida y W_f el peso final de la muestra después del proceso de degradación. Ambos métodos han sido utilizados a lo largo de la tesis como se comentaba en capítulos anteriores, pero se ha creído interesante recordarlo aquí para estar en contexto con los resultados mostrados. La tabla siguiente resume los valores obtenidos para los rangos de entre 250 a 350 °C y de 250 a 400 °C.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

Tabla 24. Temperaturas onset de degradación calculadas a la temperatura de 5% de pérdida de peso ($T_{5\%}$), y la temperatura máxima de degradación (T_{max})

Formulación	$T_{5\%}$	T_{max}	% pérdida a 350°C	% pérdida a 400°C
Polipropileno	373	460	2.5	14.0
PP + 3-hydroxyflavona	355	450	1.6	11.2
PP + flavona	361	450	2.0	13.0
PP + p-coumarico	382	460	2.7	15.4
PP + transferrulico	388	450	0.2	3.4
PP + Chlorogenico	386	454	0.9	11.9
PP + cafeico	406	465	1.7	11.0
PP + I-1076	370	460	1.1	10.6
PP + I-1010	377	460	4.3	26.3
PP + E330	382	460	3.6	22.9

Analizando los resultados obtenidos, se puede determinar que mientras que las flavononas desplazaron ligeramente la temperatura onset de degradación del PP hacia valores más bajos, de nuevo el ácido cafeico reveló ser el aditivo del PP que aumentó significativamente la temperatura de degradación, confirmando su poder de estabilización. Se piensa que mientras en las flavononas los radicales libres formados durante la termoxidación no fueron capaces de actuar en la oxidación esperada, y por lo tanto no bloquearon la degradación de la fase matriz de PP. Estos resultados confirman los resultados de MFI y del OIT. Además, el PP con ácido cafeico perdió menos peso, indicando un efecto de degradación menor que el estudiado con antioxidantes sintéticos comerciales analizados. Los ácidos transferrulico, chlorogénico y p-coumarico, también demostraron una menor pérdida de peso en el rango de temperaturas de 250-350°C, aunque su comportamiento se

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

desplomó sobre los 350°C, en concordancia con los resultados obtenidos de OIT. También habría que destacar, que mientras que el ácido cafeico da la mayor protección antioxidante al PP, los aditivos 3-hydroxyflavona and flavononas mostraron los peores resultados, alcanzando un 26% de pérdida de peso en el rango de 250-400°C frente al 14% del PP no estabilizado. Estos resultados evidenciaron de nuevo que las flavononas permiten la degradación del PP y por lo tanto fallan como estabilizadoras de la matriz polimérica del PP.

En cuanto a los valores de energía de activación, E_a obtenidos de cada formulación, son representados gráficamente en la siguiente Figura 84. Un análisis de estos resultados, corrobora que el PP con ácido cafeico, chlorogénico y con el transferrulico, fueron las formulaciones que mostraron mayores valores de E_a . De hecho, exceden a los valores de otros antioxidantes de tipo fenólico. Por otro lado, el PP aditivado con ácido p-cumarico, flavona y con 3-hydroxiflavona, mostraron valores menores de E_a en comparación con los antioxidantes sintéticos industriales. Aunque es cierto que se observaron desviaciones en los valores de E_a según el modelo utilizado, la tendencia sí que ha sido siempre comprobada.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

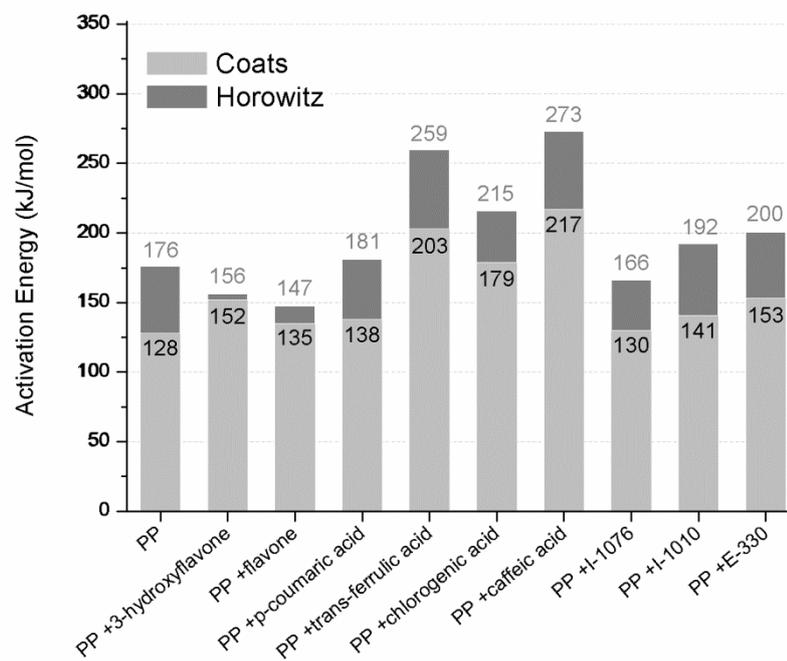


Figura 84. Valores obtenidos de E_a calculados por con los modelos de Coats y Horowitz.

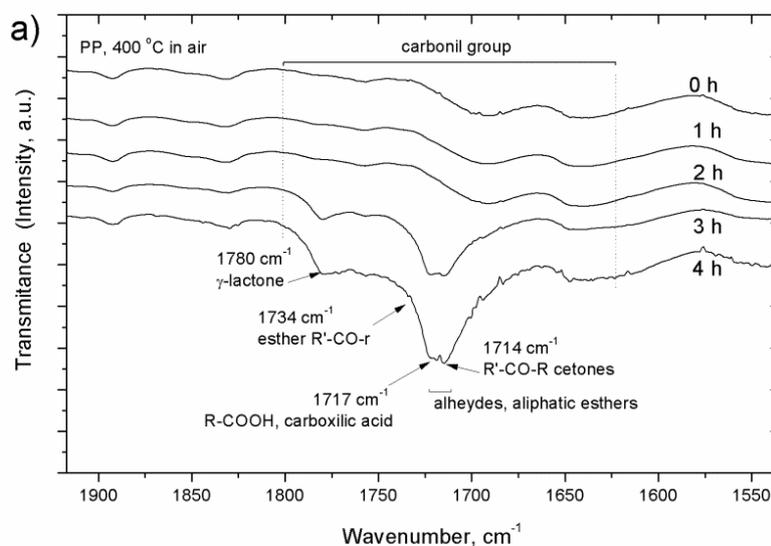
Con el fin de estudiar los cambios estructurales de los cambios ocurridos durante el calentamiento en las muestras de PP formuladas en este estudio, los films fueron expuestos a temperaturas por encima de las normales de procesado en presencia de oxígeno. Seguidamente, las muestras de PP fueron analizadas mediante FT-IR después de 1, 2, 3, y 4 h de exposición a 400 °C en atmósfera de aire. Se utilizó un espectrómetro de FTIR Nicolet-6700 (Thermo Scientific)., en el rango normal de medida de 4000 y 600 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} en modo reflexión. La degradación molecular obtenida en cada caso fue estimada mediante el análisis de índice carbonilo o carbonyl index (CI), el cuál fue obtenido mediante la relación:

$$CI = \frac{A_C}{A_R} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde A_C es el área de absorción (1850–1650 cm^{-1}) y A_R corresponde al área de la banda de 841 cm^{-1} , que es la del C-C en la muestra sin aditivo del PP. La

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

siguiente figura muestra el espectro FTIR obtenido a diferentes tiempos de calentamiento a 400°C correspondiente al PP sin aditivo y para el PP con ácido cafeico como antioxidante. La región representada está centrada en la banda del grupo carbonilo (1600-1800 cm^{-1}). La muestra no estabilizada de PP sí que reveló cambios en la banda asociada al grupo carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$) después de estar expuesta a 400°C durante 3 h, evidenciando la degradación térmica del PP. Es sabido que la termodegradación produce subproductos secundarios caracterizados como cetonas ($\text{R}'\text{-CO-R}$), que en este caso son encontradas en 1714 cm^{-1} . Además se detecta otro subproducto como el ácido carboxílico (R-COOH) en 1717 cm^{-1} . Por otro lado, a mayores tiempos de exposición se pudo observar una banda en 1734 cm^{-1} que corresponde a grupos ésteres ($\text{R}'\text{-CO-O-R}$) y aldehídos (R-CO-H), característicos de un nivel de degradación más avanzado del PP. Por otro lado, se representa el espectro FTIR para el PP estabilizado con ácido cafeico, que se representa gráficamente por ser el estabilizador que mejores propiedades presenta frente a la termoxidación según los datos obtenidos previamente. Aquí se observa que la banda de carbonil se mantiene invariable, corroborando la buena protección del ácido cafeico ante la termo-oxidación del PP.



VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

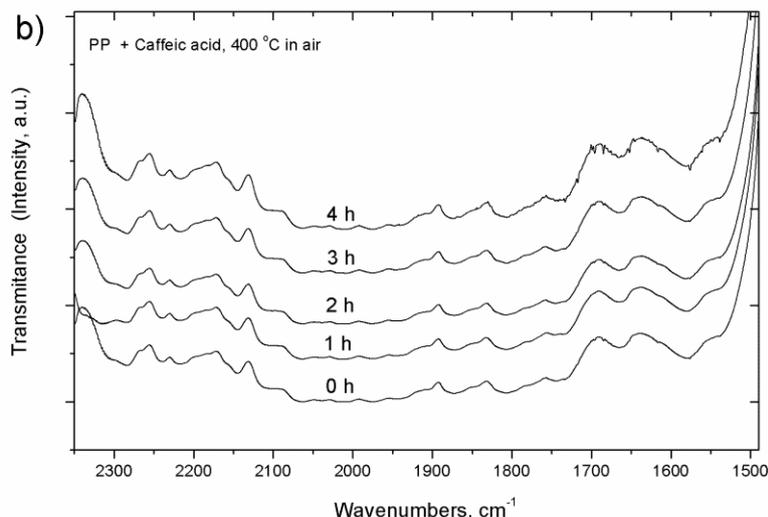


Figura 85. Espectro de FT-IR obtenido en a) polipropileno no estabilizado b) PP estabilizado con ácido cafeico a tiempos de calentamiento de 0, 1, 2, 3 y 4 horas a 400 °C en atmósfera aire.

Una vez comprobado que el FTIR es una técnica útil para determinar la degradación, se realizó el mismo ensayo en cada una de las muestras formuladas para los mismos tiempos de degradación a 400°C. Finalmente, todas las curvas fueron analizadas tomando como referencia la banda del carbonilo. La Tabla 25, resume todos los datos y cálculos realizados para cada formulación de PP.

En cuanto al resto de formulaciones analizadas por FTIR, se hace notable que la termodegradación se ve bloqueada al menos hasta las 3 horas de exposición a 400°C, por todos los antioxidantes naturales, dando el peor resultado la hidroxiflavona desde la primera toma de datos ante el calentamiento. En todo caso, se parte de la base de que los antioxidantes bloquean el proceso de termodegradación cuando sus grupos funcionales reaccionan con los radicales libres generados en la matriz polimérica como consecuencia del inicio del proceso de termodegradación.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

Tabla 25. Evolución del índice de carbonilo para cada formulación de PP estudiada, después de 0, 1, 2, 3 y 4h de exposición a 400 °C en presencia de oxígeno.

Muestra	área de la banda carbonilo				
	0 horas	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
Polipropileno (PP)	-	0.7	0.9	38.2	49.5
PP +3-hydroxiflavona	-	1.3	1.4	1.4	6.4
PP +flavona	-	-	0.1	0.2	0.3
PP + ácido p-coumarico	-	-	0.1	0.2	0.3
PP + ácido trans-ferrulico	-	0.4	0.5	0.5	0.6
PP + ácido chlorogenico	-	-	0.1	0.1	0.1
PP + ácido caffeico	-	-	-	-	0.3
PP +I-1076	-	0.4	0.4	0.4	0.4
PP +I-1010	-	-	-	0.2	0.6
PP +E-330	-	-	0.1	0.1	0.1

De este modo, aunque se haya comprobado con MFI, DSC y TGA que la flavona no fuera capaz de incrementar la estabilidad térmica del PP, por otro lado, se revela mediante FTIR que la estructura se mantiene estable en cuanto al análisis del grupo carbonilo, lo que parece algo contradictorio. La explicación podría ser que, mientras la flavona no es capaz de proteger a la matriz de PP de la degradación térmica en un primer momento a temperaturas de procesado (~200°C), en temperaturas más elevadas (~400°C) sí comienza a ser un antioxidante activo y por lo tanto comienza a bloquear la degradación del PP. Es decir, parece que es un estabilizador que funciona mejor a elevadas temperaturas. En este punto, se reconoce que no se puede descartar la flavona como antioxidante, y por lo tanto, sería interesante probar nuevas formulaciones para encontrar la concentración de flavona óptima en la matriz de PP para mejorar su funcionalidad. Finalmente, la 3-hydroxiflavona mostró un

elevado valor de CI después de cuatro horas de exposición a alta temperatura, aunque fue notablemente más bajo que el PP sin aditivo. Su efecto es de tipo retardante. Con todo esto, los resultados obtenidos para las flavononas están en concordancia con el valor ligeramente mayor de E_a obtenido para estos films como reveló anteriormente el análisis por el método de Coats.

6.2.3. Propiedades de humectabilidad. Ángulo de contacto.

Pareció interesante determinar la actividad superficial de las superficies por medida del ángulo de contacto. Aunque la humectabilidad de las superficies no es un fenómeno de transferencia de masa, sí que es relevante en materiales cuyas aplicaciones pueden ser de envase de alimentos, lonas agrícolas o incluso medicina, dado que se determina la afinidad del agua por los films. Los ángulos de contacto de las muestras se determinaron por un sistema estándar de medida de ángulo de contacto, el Easydrop FM140 (Krüss GmbH). El ángulo de contacto se determinó mediante la captura fotográfica de la gota sobre la superficie de la muestra utilizando un software dedicado, el DSA1 de la misma compañía y suministrado con el equipo, que permite medir el ángulo de contacto de la gota a diferentes tiempos. En nuestro caso de estudio, los resultados obtenidos de las medidas se resumen en las siguientes tablas y gráfica.

Comentar que el polipropileno es por definición un material hidrofóbico. En los resultados de este trabajo, la capacidad hidrófoba del PP fue en general reducida con la adición de los antioxidantes, particularmente con 3-hidroxi flavona, aunque aún sigue mostrando ángulos de contacto elevados (65°) lo que implica seguir teniendo una superficie altamente hidrofóbica. Es un resultado algo sorprendente por el hecho de que las hidroxiflavonas presentan baja solubilidad al agua. Por otro lado, con el PP aditivado con Ethanox-330 ocurrió el caso contrario, incrementándose la capacidad hidrofóbica de la

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

superficie, así como con la flavona y transferrúlico que es lo esperado por la baja solubilidad en agua de estos aditivos.

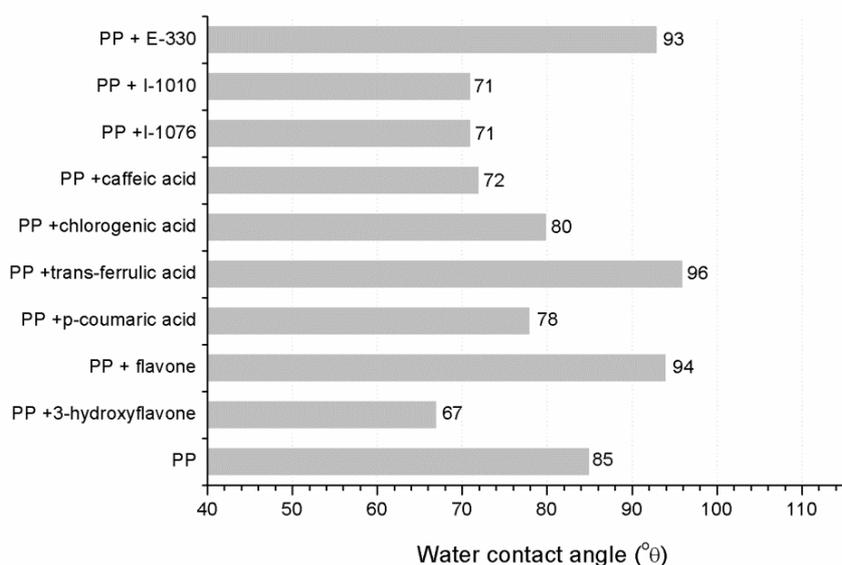


Figura 86. Ángulo de contacto del agua sobre la superficie de los films.

Finalmente, se estudiaron las propiedades mecánicas de los films. Para este estudio se utilizaron varias técnicas, dado que no fue sencillo analizar la resistencia de unos films sin además mucha cantidad de muestra, por lo que las técnicas elegidas fueron nanoindentación, AFM con QNM (Atomic Force Microscopy con Nanomechanical Measurement, microtracción y observaciones de criorrotura por FESEM.

6.2.4. Caracterización mecánica de los films

Las propiedades resistentes y mecánicas del PP pueden verse afectadas por la adición de antioxidantes. De este modo, se realizó un estudio mediante la técnica de nanoindentación, bajo las condiciones descritas en el Capítulo III, con el fin de analizar la influencia del aditivo en las propiedades resultantes de dureza (H) y módulo elástico de los films. La Figura 87a muestra los valores

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

obtenidos de E y H para cada formulación de PP. Como se puede ver, aunque la concentración de los aditivos antioxidantes fue muy baja (0.1% en peso), las propiedades mecánicas resultantes fueron visiblemente diferentes para cada formulación. El mayor valor de módulo elástico se obtuvo en el PP sin aditivo. ($E = 2.26$ GPa), que fue cercano al valor obtenido en el PP aditivado con 0.1%wt E-330 ($E = 2.22$ GPa) y el ácido transferrulico ($E = 2.16$ GPa). Por otro lado, el resto de aditivos disminuyó este valor, alcanzando el mínimo valor de E en el caso de PP con 3-hydroxyflavone ($E = 1.67$ GPa), probablemente debido a la degradación térmica previamente mencionada que debió de ocurrir en este film. La degradación, habría disminuido la longitud de las cadenas poliméricas produciendo un efecto plastificador. El ácido cafeico ($E = 1.87$ GPa) y el p-coumarico ($E = 1.81$ GPa), también mostraron una considerable disminución de este valor con respecto al PP sin aditivo, pero en cambio fue similar al observado para el I-1076 ($E = 1.85$ GPa). Las medidas de dureza siguieron la misma tendencia que la del módulo elástico, mostrando en general una disminución de las propiedades mecánicas. Los resultados del análisis nanomecánico, indicaron que los aditivos utilizados, aunque en concentraciones muy bajas, reducen las propiedades mecánicas del PP. Alguno de esos aditivos como el ácido cafeico y el 3-hydroxyflavona, evidenciaron un efecto notable. but all the experimented formulations reveal this effect.

La dispersión observada en los valores de H y E, podrían sugerir que la distribución del antioxidante en la fase matriz del PP hubiera resultado heterogénea. Otra posible causa podría ser la pérdida de miscibilidad entre el PP y los aditivos antioxidantes. Por esa razón, y para comprobar esas hipótesis, se procedió a realizar ensayos mediante AFM.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

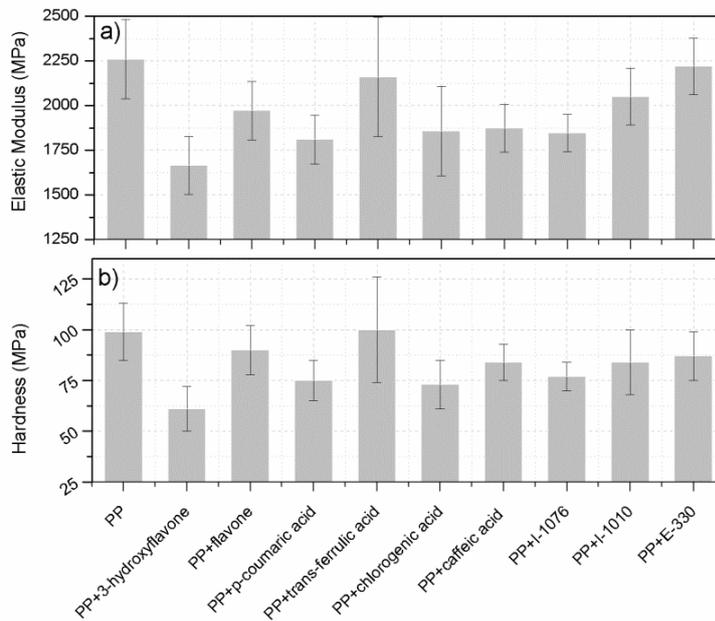


Figura . 87. Dureza y Módulo Elástico de las diferentes formulaciones del PP con aditivos naturales, obtenidos mediante la técnica de nanoindentación.

De este modo, mapas del módulo elástico fueron también obtenidos mediante el Método Quantitative Nanomechanical con un AFM-QNM realizando ensayos de picoindentación. Dado la gran cantidad de tiempo que se requiere para analizar superficies de decenas de micras con esta técnica, el AFM-QNM se utilizó solo para la formulación con ácido cafeico por mostrar la mejor protección frente a la degradación del PP y a modo comparativo, con los aditivos comerciales analizados en este estudio (PP+E-3300, PP+I-1010 and PP+I-1076). La Figura 88 muestra los mapas de módulo elástico obtenidos para las muestras analizadas.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

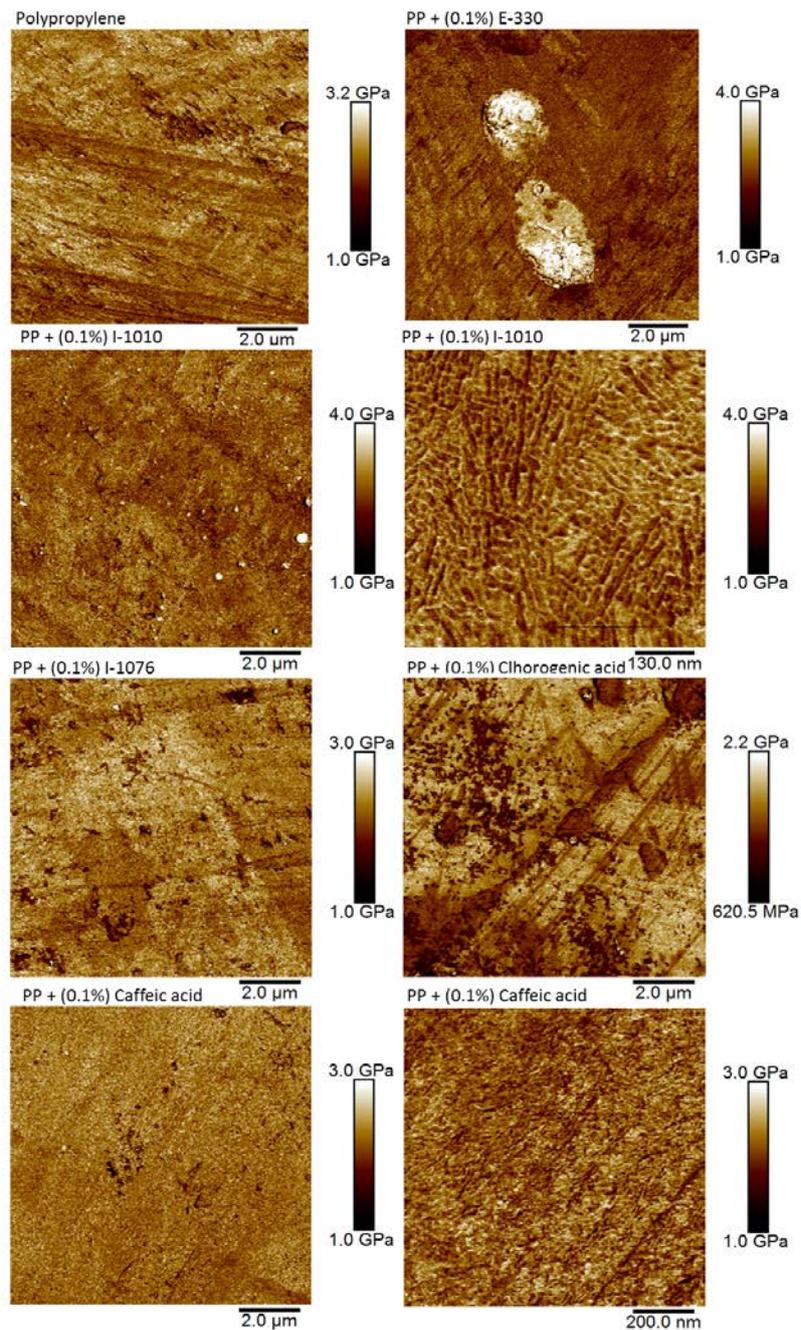


Figura 88. Mapas de Módulo Elástico obtenidos mediante AFM-QNM sobre las formulaciones estudiadas de PP

Como era de esperar, el PP sin aditivo mostró un mapa de características homogéneas. Por otro lado, los mapas de PP con aditivos comerciales (I-1076, I-1010 y E-330), revelaron pequeñas partículas. En el caso de los films de PP+I-

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

1010 y PP+E-330, esas partículas fueron descritas por la presencia de pequeñas partículas de aditivo que no fueron totalmente miscibles con la matriz de PP (regiones brillantes en las imágenes AFM del PP+I-1010 y PP+E-330). También se observaron, pero con menor rigidez (puntos más oscuros) partículas en el caso del PP+I-1076. Sin embargo, el film de PP+ácido caféico mostró un mapa con características homogéneas, sugiriendo que un con este aditivo se obtuvo una mayor miscibilidad con la fase matriz de PP para la concentración analizada.

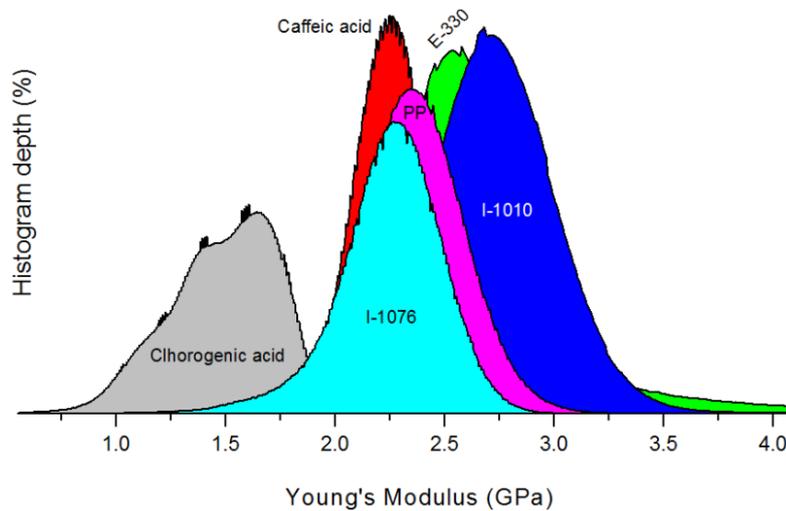


Figura 89. Distribución del Módulo Elástico obtenido de la Figura 88.

LA Figura 89 muestra la distribución de los valores de módulo elástico obtenido de todos los puntos registrados para cada mapa de cada muestra. La distribución de valores de E para el PP sin aditivo está centrada en 2.2GPa, coincidiendo con valores previamente reportados para este material por C. Subramani et al., mediante indentación instrumentada. Sin embargo, en esas muestras que se observaron partículas inmiscibles, (PP+I-1010 and PP+E-330) el módulo elástico fue desplazado hacia valores más altos debido a la presencia, precisamente de esas partículas, resultando 2.6 and 2.8GPa,

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

respectivamente. En el caso opuesto, la muestra de PP con cafeico mostró un desplazamiento a menores valores de E. Es necesario mencionar que el efecto de refuerzo que deberían producir las partículas, no pudo ser observado por nanoindentación dado que el volumen de muestra analizado es elevado con respecto al del tamaño de la partícula, quedando el valor de E , camuflado por la fase matriz menos rígida. Con todo eso, se puede concluir que algunos aditivos como el ácido cafeico, presentan una mejor miscibilidad con la fase matriz de PP que otros aditivos antioxidantes comerciales estudiados aquí. Además, parece ser que la técnica propuesta de AFM-QNM es útil para el estudio de miscibilidad entre aditivos y fase matriz del PP aún en concentraciones de 0.1% en peso.

Estas diferencias en la respuesta mecánica de la matriz del PP influenciada por cada aditivo utilizado, deberían de responder a un comportamiento macro donde se mostrase una mayor ductilidad o menor rigidez del material. Se intentó llevar a cabo roturas enfriando los films durante varios minutos en nitrógeno líquido para después, fracturarlos de manera frágil. Las secciones transversales de cada rotura se observó mediante FESEM obteniendo las imágenes de la Figura 91. Como se puede ver, alguna de las fracturas sí presentan cierto comportamiento plastificador, como el caso de los aditivos comerciales Irganox y Ethanox, sin embargo en el resto de muestras la fractura tuvo un componente más rígido, quizás debido al mayor efecto de miscibilidad conseguido entre aditivo y fase matriz. Futuras investigaciones deben de realizarse en este sentido para intentar correlacionar los resultados de la escala nano así como el grado de miscibilidad obtenido en cada formulación.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

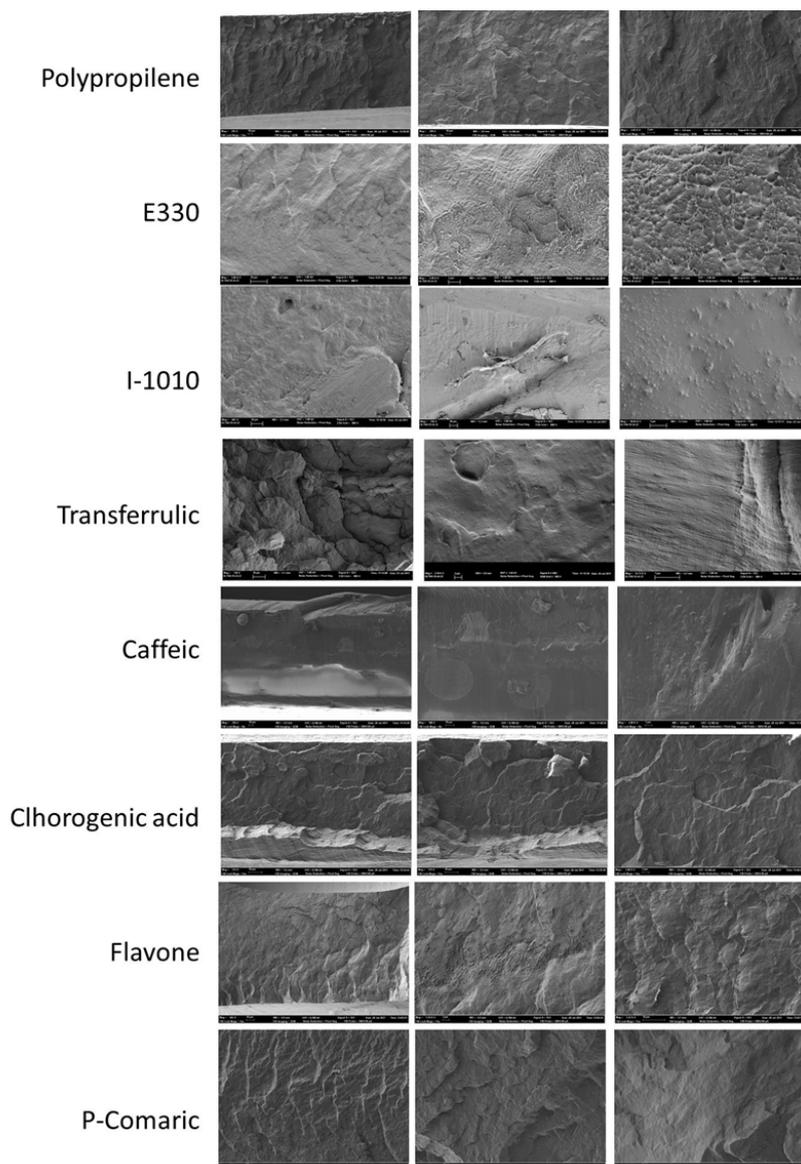


Figura 91. Imagenes FESEM de la sección de rotura de los films de PP con los diferentes aditivos ensayados.

6.3. Conclusiones

Varios antioxidantes naturales (AN) han sido propuestos y probados como aditivos del PP en concentraciones de 0.1% en peso, con el fin de protegerlo contra la degradación en su procesado. Los films de PP obtenidos, mostraron transparencia, mientras que alguno de los aditivos como el ácido cafeico,

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

produjo una tonalidad ámbar, aunque manteniendo la transparencia. Algunos antioxidantes mostraron un efecto bloqueador frente a la región UV-B. Los films de PP fueron caracterizados en térmicos de sus propiedades de Resistencia térmica. Se pudo comprobar que los aditivos naturales antioxidantes, reducen el MFI del PP, a excepción de las flavonas las cuales no fueron capaces de proteger al PP de la degradación térmica durante su procesado. El film de PP con ácido cafeico, mostro el mayor nivel de estabilización térmica, según revelaron los resultados de DSC. Además, el efecto positivo del ácido cafeico en la protección del PP frente a la degradación térmica, mostró mejores resultados incluso que el comercial y ampliamente utilizado Irganox-1076.

Los resultados de TGA confirmaron la efectividad del ácido cafeico como el mayor estabilizador del PP, aumentando la temperatura de degradación del PP en 30°C positivos. El ácido cafeico y el ácido transferrulico mostraron los mayors valores de Energía de activación E_a , que fue calculada mediante el método de Coats y Horwits. El ácido transferrúlico, reveló el mayor ángulo de contacto con el agua, comparable solo con el observado para la formulación de PP+E330. Por otro lado, el resto de antioxidantes redujo el ángulo de contacto de agua con el film del PP. Aunque la respuesta mecánica se mantuvo para el ácido transferrulico, manteniendo los valores de E y H con respecto al PP sin aditivo, el ácido cafeico junto con el coumarico, sin embargo, redujeron ambos valores. Además, los resultados de AFM-QNM revelaron que el ácido cafeico presenta mejor miscibilidad que el observado para los aditivos comerciales normalmente utilizados. Se puede concluir, que el PP puede ser estabilizado con diferentes antioxidantes naturales, como por ejemplo el ácido cafeico, pensando en un amplio campo de aplicaciones industriales. La selección de los antioxidantes naturales, dependerá de los requerimientos exigidos al material en cuanto a transparencia, humectabilidad y propiedades mecánicas. En este sentido, se puede concluir que el PP+ ácido transferrulico resultó ser el film más transparente, mientras que el PP+ ácido cafeico resultó la formulación más hidrofóbica y menos flexible.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

6.4. Referencias

M.D. Samper, M.P. Arrieta, S. Ferrándiz, J. López, Influence of biodegradable materials in the recycled polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (2014).

[2] A.B. Mathur, G.N. Mathur, Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene film: Structural changes and its correlation with properties, *Polymer*, 23 (1982) 54-56.

[3] R. Gensler, C.J.G. Plummer, H.H. Kausch, E. Kramer, J.R. Pauquet, H. Zweifel, Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS, *Polymer Degradation and Stability*, 67 (2000) 195-208.

[4] E. Gauthier, B. Laycock, F.J.J.M. Cuoq, P.J. Halley, K.A. George, Correlation between chain microstructural changes and embrittlement of LLDPE-based films during photo- and thermo-oxidative degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 98 (2013) 425-435.

[5] G. Zhang, C. Nam, T.C.M. Chung, L. Petersson, H. Hillborg, Polypropylene Copolymer Containing Cross-Linkable Antioxidant Moieties with Long-Term Stability under Elevated Temperature Conditions, *Macromolecules*, 50 (2017) 7041-7051.

[6] O. Fenollar, D. Garcia-Sanoguera, L. Sanchez-Nacher, J. Lopez, R. Balart, Effect of the epoxidized linseed oil concentration as natural plasticizer in vinyl plastisols, *Journal of materials science*, 45 (2010) 4406-4413.

[7] M.D. Samper, E. Fages, O. Fenollar, T. Boronat, R. Balart, The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (2013) 1707-1716.

[8] M. Peltzer, R. Navarro, J. López, A. Jiménez, Evaluation of the melt stabilization performance of hydroxytyrosol (3, 4-dihydroxy-phenylethanol) in polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010) 1636-1641.

[9] J. Pospišil, Z. Horák, J. Pilař, N. Billingham, H. Zweifel, S. Nešpůrek, Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 82 (2003) 145-162.

[10] M.P. Arrieta, J. López, D. López, J.M. Kenny, L. Peponi, Effect of chitosan and catechin addition on the structural, thermal, mechanical and disintegration properties of plasticized electrospun PLA-PHB biocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 132 (2016) 145-156.

[11] M.P. Arrieta, M.D.M. Castro-López, E. Rayón, L.F. Barral-Losada, J.M. López-Vilariño, J. López, M.V. González-Rodríguez, Plasticized poly(lactic acid)-poly(hydroxybutyrate) (PLA-PHB) blends incorporated with catechin intended for active food-packaging applications, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62 (2014) 10170-10180.

[12] J.M. España, E. Fages, R. Moriana, T. Boronat, R. Balart, Antioxidant and antibacterial effects of natural phenolic compounds on green composite materials, *Polymer Composites*, 33 (2012) 1288-1294.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

- [13] M. Peltzer, J.R. Wagner, A. Jiménez, Thermal characterization of UHMWPE stabilized with natural antioxidants, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (2007) 493-497.
- [14] M.P. Arrieta, L. Peponi, Polyurethane based on PLA and PCL incorporated with catechin: Structural, thermal and mechanical characterization, *European Polymer Journal*, 89 (2017) 174-184.
- [15] A. Jimenez, V. Berenguer, J. Lopez, J. Vilaplana, New mathematical model on the thermal degradation of industrial plastisols, *Journal of Applied Polymer Science*, 60 (1996) 2041-2048.
- [16] M.P. Arrieta, J. López, S. Ferrándiz, M.A. Peltzer, Effect of D-Limonene on the stabilization of poly (lactic acid), *Acta Horticulturae*, 2015, pp. 719-726.
- [17] ISO 1133, Determination of the Melt Flow Rate (MFR) and the Melt Volume Rate (MVR) of Thermoplastics., 2005.
- [18] P. Cerruti, M. Malinconico, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, C. Carfagna, Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) 2095-2100.
- [19] A. Jimenez, V. Berenguer, J. Lopez, A. Sanchez, Thermal degradation study of poly (vinyl chloride): kinetic analysis of thermogravimetric data, *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (1993) 1565-1573.
- [20] A.W. Coats, J. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature*, 201 (1964) 68.
- [21] C. Subramani, S.T. Mhaske, A.A. Kathe, P.V. Varadarajan, P. Virendra, V. Nandanatham, Functional behaviour of polypropylene/ZnO-soluble starch nanocomposites, *Nanotechnology*, 18 (2007) 385702.
- [22] E. Rayón, V. Bonache, M.D. Salvador, J.J. Roa, E. Sánchez, Hardness and Young's modulus distributions in atmospheric plasma sprayed WC-Co coatings using nanoindentation, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2011) 4192-4197.
- [23] E. Rayón, S. Ferrandiz, M.I. Rico, J. López, M.P. Arrieta, Microstructure, mechanical, and thermogravimetric characterization of cellulosic by-products obtained from biomass seeds, *International Journal of Food Properties*, 18 (2015) 1211-1222.
- [24] D. Garcia-Garcia, E. Rayón, A. Carbonell-Verdu, J. Lopez-Martinez, R. Balart, Improvement of the compatibility between poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ϵ -caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide, *European Polymer Journal*, 86 (2017) 41-57.
- [25] H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications, *Surface science reports*, 59 (2005) 1-152.
- [26] M.P. Arrieta, V. Sessini, L. Peponi, Biodegradable poly(ester-urethane) incorporated with catechin with shape memory and antioxidant activity for food packaging, *European Polymer Journal*, 94 (2017) 111-124.
- [27] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An overview of polylactides as packaging materials, *Macromolecular bioscience*, 4 (2004) 835-864.

VI. Resultados: Estudio de la resistencia del PP frente a la degradación térmica utilizando aditivos naturales

- [28] M.P. Arrieta, L. Peponi, D. López, M. Fernández-García, Recovery of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue for the development of PLA-based bionanocomposite films, *Industrial Crops and Products*, 111 (2018) 317-328.
- [29] F. Parres, R. Balart, J. López, D. García, Changes in the mechanical and thermal properties of high impact polystyrene (HIPS) in the presence of low polypropylene (PP) contents, *Journal of materials science*, 43 (2008) 3203-3209.
- [30] M.P. Arrieta, E. Fortunati, N. Burgos, M.A. Peltzer, J. López, L. Peponi, Chapter 7 - Nanocellulose-Based Polymeric Blends for Food Packaging Applications, *Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements*, William Andrew Publishing 2016, pp. 205-252.
- [31] V. Fombuena, J. Balart, T. Boronat, L. Sánchez-Nácher, D. Garcia-Sanoguera, Improving mechanical performance of thermoplastic adhesion joints by atmospheric plasma, *Materials & Design*, 47 (2013) 49-56.
- [32] A. Hambleton, M.J. Fabra, F. Debeaufort, C. Dury-Brun, A. Voilley, Interface and aroma barrier properties of iota-carrageenan emulsion-based films used for encapsulation of active food compounds, *Journal of Food Engineering*, 93 (2009) 80-88.
- [33] M. Badea, R. Olar, V. Uivarosi, D. Marinescu, V. Aldea, S.F. Barbuceanu, G.M. Nitulescu, Thermal behavior of some vanadyl complexes with flavone derivatives as potential insulin-mimetic agents, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105 (2011) 559-564.
- [34] J. Giro-Paloma, E. Rayón, J.J. Roa, M. Martínez, A.I. Fernández, Effect of the filler on the nanomechanical properties of polypropylene in contact with paraffinic phase change material, *European Polymer Journal*, 63 (2015) 29-36.

VII. CONCLUSIONES FINALES

Del estudio realizado sobre la caracterización y aplicación de los residuos generados en el proceso de desodorización del PP, se ha conseguido proponer, desarrollar y probar, un prototipo de desorber con el fin de producir PP a pequeña escala simulando las condiciones industriales. Con este sistema, se ha obtenido mediante desodorización los residuos de PP que era uno de los objetivos de esta investigación. Se ha propuesto y probado con éxito un procedimiento para obtener un sólido concentrado. Se prepararon varias formulaciones desarrollando en total 6 muestras diferentes a estudio. Los resultados obtenidos mediante CG, DSC y TGA han servido para establecer el grado de resistencia frente a la degradación e inicio de llama, comprobando las importantes diferencias encontradas entre las muestras analizadas. Además, este estudio ha servido para proponer diferentes mecanismos y rutas químicas de formación de productos secundarios como el Etanol, formaldehído, ácido fórmico, acetaldehído y metanol, que son las moléculas detectadas mediante cromatografía y FTIR.

Por otro lado, del estudio comparativo de los modelos de cinéticas de degradación mediante TGA puestos a prueba para el PP, se ha podido determinar que del análisis de la degradación de los diferentes residuos en atmósfera inerte, las muestras con independencia de su aspecto se pueden dividir en dos grupos. Aquellas muestras cuya energía de activación obtenidas fueron elevadas, se comprueba que no se ha iniciado el proceso de ruptura de las cadenas poliméricas. En el resto de las muestras la energía de activación son menores, dando a pensar que se ha iniciado el proceso de ruptura de las cadenas. En cuanto a los modelos puestos a prueba, se revela que el mejor ajuste ocurre para el modelo de Horowitz. Con este método se consigue una cinética de degradación del PP ajustada al modelo matemático incluso en un amplio rango de temperatura. Cumplido este objetivo, se ha seleccionado el método de Horowitz para el ajuste de prácticamente toda la reacción de degradación.

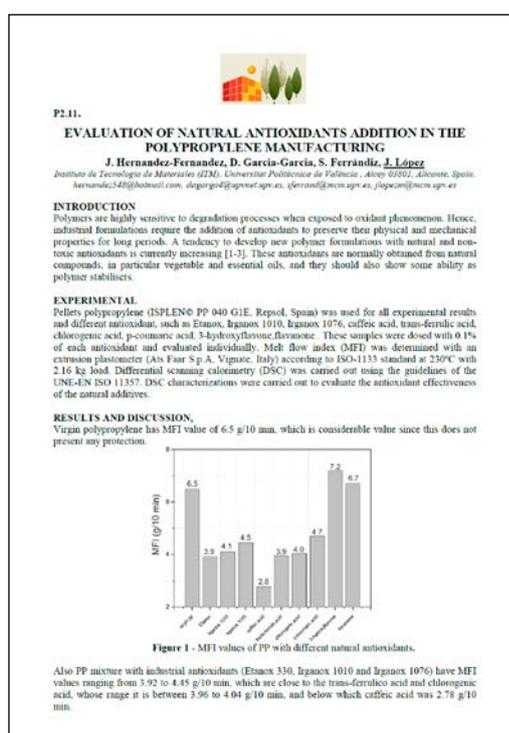
Este método propone además una forma sencilla para la determinación del orden de reacción, y para ello se basa en la relación entre el grado de avance en el punto de máxima velocidad de degradación y el orden de reacción.

Finalmente, varios antioxidantes naturales han sido propuestos y probados como aditivos del PP en concentraciones del 0.1% en peso. Los films de PP obtenidos con las formulaciones ensayadas mostraron transparencia. Algunos de los aditivos como el ácido cafeico, mostraron una tonalidad ámbar, o el PP+3hydroxyflavona que presentó cierto grado de amarilleamiento, pero siempre con transparencia. Los films de PP fueron caracterizados para determinar la resistencia térmica conseguida por cada aditivo. Se pudo comprobar que los aditivos naturales antioxidantes reducen el MFI del PP, a excepción de las flavonas que no fueron capaces de proteger al PP de la degradación térmica durante su procesado. El film de PP con ácido cafeico, mostró el mayor nivel de estabilización térmica, según revelaron los resultados de calorimetría y FTIR. Además, el efecto positivo del ácido cafeico en la protección del PP frente a la degradación térmica, mostró mejores resultados incluso que el comercial y ampliamente utilizado Irganox-1076. De este modo, se puede concluir que el ácido cafeico es un aditivo natural con buenas propiedades para ser utilizado como estabilizador del PP frente a la degradación de oxidación térmica, si bien el aspecto del polímero se verá afectado por un cambio de tonalidad. Futuras investigaciones deberían de ir encaminadas a encontrar la concentración óptima de los aditivos para conseguir un balance óptimo entre propiedades antioxidantes con el resto de propiedades ópticas y resistentes.

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

1.- Tipo: Ponencia y Artículo en congreso., *III Congreso I+D+i Campus de Alcoi: Creando sinergias*. 14/07/2015. ISBN/ISSN: 978-84-942655-8-7. Pág. 113-116.

2.- Tipo: Ponencia en congreso., *5th International Conference on Biobased and Biodegradable Polymers (BIOPOL 2015)* 09/10/2015. Título de la participación: *Evaluation of natural antioxidants addition in the polypropylene manufacturing*.



3.- Ponente en V Congreso de Nuevas Tecnologías y Expotecnología. 5 y 6, noviembre en Cartagena de Indias, Colombia, 2015

4.- Ponente en XV Congreso Latinoamericano de cromatografía y técnicas afines. Cartagena de Indias, Colombia, 29 de octubre de 2014



Artículo enviado a Revista: 'En proceso de revisión'. Journal of Degradation and Stability. Título: *Enhancing the thermal stability of polypropylene by blending with natural antioxidants*, fecha de envío: 5 de julio de 2018.

Manuscript
Click here to view linked References

1 **Enhancing the thermal stability of polypropylene by blending with natural**
2 **antioxidants**
3 J. Hernández-Fernández^{a,b}, E. Rayón^a, J. López^a, M.P. Arrieta^{c,*}
4
5 ^aInstituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de
6 València (UPV), Plaza Ferrándiz y Carbonell s/n, E-03801 Alcoy (Alicante),
7 Spain
8 ^bEsentia by Propilco, zona industrial mamonal, km 8, Cartagena, Colombia
9 ^cInstituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP-CSIC), Juan de la
10 Cierva 28006, Madrid
11
12 **Corresponding authors:** Emilio Rayón, Marina P. Arrieta
13 **E-mail:** emraen@upvnet.upv.es; marrieta@ictp.csic.es
14
15 **Abstract**
16 In this work six natural antioxidant substances were added as
17 sustainable additives to protect polypropylene (PP) polymeric matrix against
18 thermo-oxidative degradation. Thus, PP was melt-blended with caffeic,
19 chlorogenic, trans-ferrulic and p-coumaric acids, and also with flavone and 3-
20 hydroxyflavone at 0.1%wt. Neat PP as well as PP blended with three traditional
21 antioxidants were prepared for comparison. The obtained films were
22 characterized by different techniques in order to study their thermal stability.
23 Results evidence that ferrulic acid and particularly caffeic acid increased the
24 thermal stability, showing also the highest values of activation energy.
25 Moreover, the structural changes of PP based films due to the polymer thermal

Elsevier Editorial System(tm) for Polymer
Degradation and Stability
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Enhancing the thermal stability of polypropylene by blending with natural antioxidants

Article Type: Research Paper

Keywords: Polypropylene; natural antioxidant; thermal stability

Corresponding Author: Dr. Marina Patricia Arrieta, PhD

Corresponding Author's Institution: CSIC

First Author: Joaquin Hernández Fernández, PhD student

Order of Authors: Joaquin Hernández Fernández, PhD student; Emilio Rayón, PhD; Juan López, PhD; Marina Patricia Arrieta, PhD

Abstract: In this work six natural antioxidant substances were added as sustainable additives to protect polypropylene (PP) polymeric matrix against thermo-oxidative degradation. Thus, PP was melt-blended with caffeic, chlorogenic, trans-ferrulic and p-coumaric acids, and also with flavone and 3-hydroxyflavone at 0.1%wt. Neat PP as well as PP blended with three traditional antioxidants were prepared for comparison. The obtained films were characterized by different techniques in order to study their thermal stability. Results evidence that ferrulic acid and particularly caffeic acid increased the thermal stability, showing also the highest values of activation energy. Moreover, the structural changes of PP based films due to the polymer thermal degradation at high temperature was followed by FTIR. The wettability and the mechanical performance of such films was also studied to get information regarding the industrial application of such films. While caffeic acid provided a more flexible material, ferrulic acid produced higher water resistant to PP matrix.