



**Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales**

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**



**Tesina de Master**

**“ Caracterización termogravimétrica de las operaciones de reprocesado de poli(tereftalato de etileno) (PET) “**

**José David Badia Valiente**

**Tutora: M<sup>a</sup> Dolores Salvador Moya**

**Master en Ingeniería Mecánica y Materiales**

**2006-2007**



A Mireia, a la família i als meus amics,  
perquè són els primers a qui els  
furtes el temps de compartir,  
i els primers en rebre't  
amb un somriure.



## **Agraïments**

M' agradaria agrair a la Dra. Amparo Ribes i Greus, per la seua labor com a directora de la meia tèsi doctoral, on es troba enmarcada esta tèsi de màster. Per haver-me iniciat al mon de la investigació, per la seua paciència i confiança en el meu treball.

Tanmateix, agrair a la Dra. Lola Salvador i Moyà per la supervisió d' esta tèsi de màster, així com per els seus consells i ajudes.

Especial menció per al programa de Beques d' Excelència UPV06, promogut per l' Universitat Politècnica de València, així com al Ministeri d' Educació i Ciència, per la concessió d' una beca FPU, que m' han permés involucrar-me al mon de la investigació i poder realitzar la meua tesi doctoral.

A Catalana de Polimers S.A., per proveir-nos amb el material necessari per a l' estudi, i a AIMPLAS, per haver-lo processat per a obtenir les mostres de treball.

Al Dr. Vicent Amigò i Borràs, per la seua funció tutora dins d' este el primer any del Master d' Enginyeria Mecànica i Materials, per tractar de donar-me sempre una resposta als meus dubtes.

A tots aquells professors del Master d' Enginyeria Mecànica i Materials que s' han esforçat per aportar coneixement als seus alumnes i importància a les seues matèries.

Als companys de desventures (Carlos, Emilio, Lluci, Oscar, Lisa, Eva, Vicente...) del màster, pels moments d' esplai, riure i suport.

Als meus companys de feina (Amparo, Laura, Fran, Alf, Rosana i Lauri). A tots sense distinció, per haver-me involucrat tant dins del vostre grup, per ajudar-me sempre que ho he necessitat i per fer del lloc de treball un espai agradable i harmoniós.

A totes eixes persones que han fet possible este treball.



## **“Caracterización termogravimétrica de las operaciones de reprocesado de poli(tereftalato de etileno) (PET)”**

### **Resumen**

El tratamiento de los residuos de origen poliméricos proveniente de la industria del envasado y en concreto, de la industria de transformación del poli(tereftalato de etileno) (PET) ha suscitado creciente interés en los últimos años, por la problemática existente en el colapso de vertederos por el gran volumen de residuos de esta naturaleza. Para conseguir el objetivo de alargar el tiempo de vida útil de los materiales poliméricos dentro de un rango de propiedades acotadas y de calidad, se requiere conocer con certeza las variables tecnológicas de transformación del plástico y, en concreto, los efectos que tienen estas operaciones de reprocesado sobre las características del polímero.

En el presente trabajo se ha planteado el conocimiento y caracterización mediante análisis termogravimétricos, de las propiedades térmicas y cinéticas de un PET que ha sido sometido a dos ciclos sucesivos de inyección, con el propósito de simular la acción de reprocesado sobre el material, e investigar los efectos de los agentes degradativos de carácter termo-mecánico-oxidante inherentes a la operación de procesado sobre sus características térmicas. Asimismo, se ha propuesto, aplicado y evaluado una estrategia de análisis cinético que sugiere dos líneas de investigación diferentes mediante la combinación de diversas metodologías de análisis cinético.

Se ha conseguido modelizar la evolución de las diferentes propiedades térmicas y cinéticas por efecto de la aplicación sucesiva de dos etapas de inyección. Asimismo, se aporta una interpretación a nivel estructural de la variación de las características estudiadas para el PET. Finalmente, se sugiere la validez de una de las líneas de investigación propuestas en la estrategia de análisis cinético, por su eficacia en la caracterización individual de los materiales virgen y reprocesados; y por su fiabilidad en la monitorización de los efectos del reprocesado sobre las propiedades térmicas y cinéticas del PET.





## **“Caracterització termogravimètrica de les operacions de reprocessat de poli(tereftalat d’etilé) (PET)”**

### **Resum**

El tractament dels residuus d’ origen polimèric provinent de la indústria de l’ envasament i en concret, de la indústria de transformació del poli(tereftalat d’etilé) (PET) ha suscitat creixent interès als darrers anys, per la problemàtica existent pel col·lapse dels abocadors pel gran volum de residuus d’ esta naturalesa. Per a aconseguir l’ objectiu d’ allargar el temps de vida útil dels materials polimèrics dins d’ unes propietats acotades i de qualitat, es requereix del coneixement certer de les variables tecnològiques de transformació del plàstic i en concret, dels efectes que estes operacions de reprocessat tenen sobre les característiques del polímer.

Al present treball s’ha plantejat el coneixement i caracterització mitjançant l’ anàlisi termogravimètric, de les propietats tèrmiques i cinètiques d’ un PET que sigut sotmés a dos cicles successius d’ injecció, amb el propòsit d’emular l’ acció del reprocessat sobre el material, i investigar els efectes dels agents degraadants de caràcter termo-mecànic-oxidant inherents a l’ operació de processat sobre les seues característiques tèrmiques. Tanmateix s’ha proposat, aplicat i avaluat una estratègia d’ anàlisi cinètic que sugereix dues línies d’ investigació diferents, mitjançant la combinació de diverses metodologies d’ anàlisi cinètic.

S’ ha aconseguit modelitzar l’ evolució de les diferents propietats tèrmiques i cinètiques per l’ efecte de l’ aplicació successiva de dues etapes d’ injecció. De la mateixa forma, s’ aporta una interpretació a nivel estructural de la variació de les característiques estudiades per al PET. Finalment, es sugereix la validesa d’ una de les línies d’investigació proposades a l’estratègia d’ anàlisi cinètica, per la seua eficàcia a la caracterització individual dels materials verge i reprocessats; i per la seua fiabilitat en la monitorització dels efectes del reprocessat sobre els propietats tèrmiques i cinètiques del PET.



## **“Thermogravimetric characterization of the reprocessing operations of poly(ethylene terephthalate) (PET)”**

### **Abstract**

The management of polymeric residues incoming from the packaging industry and especially from the transformation poly(ethylene terephthalate) (PET) industry has raised in interest during the last years, due to the existent problematic at the disposal dumps provoked by the large volume of this kind of residues. In order to achieve the aim of enlarging the service life of the polymeric materials, in terms of quality and well-known-bounded properties, it is essential to identify the technologic variables of the transformation of plastics, and even forward, the reprocessing operations effects over the polymer characteristics.

At the present work, the knowledge and characterization of the thermal and kinetic properties of PET submitted to two successive injection steps have been focused, by means of thermogravimetric analyses, with the objective of simulating the reprocessing action on the material, and to investigate the effect of the thermo-mechanical degradative agents, inherent to the reprocessing operation unit, over its thermal characteristics. Likewise, a kinetic analysis strategy has been proposed, applied and verified. This strategy combines two different investigation lines by means of some kinetic models of study.

The thermal and kinetic properties evolution has been possible to be modelled through the two successive injection steps. Besides, a structural interpretation of the studied parameters for PET has been contributed. Finally, the validity of one the investigation lines of the kinetic analysis strategy has been suggested, due to its efficacy at the individual characterization of the virgin and reprocessed material, as well as for its reliability in monitoring the effects of the reprocessing operation unit on the thermal and kinetic properties of PET.



## Índice de Contenidos

---

<b>0. Resumen.....</b>	<b>28</b>
<b>I. Introducción.....</b>	<b>36</b>
<b>1. La aparición del plástico en la sociedad.....</b>	<b>38</b>
<b>2. Situación del sector plástico en España.....</b>	<b>42</b>
2.1. Mercados consumidores de materiales plásticos.....	42
2.2. Mercados productores de materiales plásticos.....	44
<b>3. El reciclaje .....</b>	<b>45</b>
3.1. El plástico como problema.....	45
3.1.1. Limitaciones técnicas para reciclar plásticos.....	46
3.1.2. Acciones legislativas.....	50
3.2. Las técnicas de reciclado.....	51
3.2.1. Reciclado en la fuente.....	52
3.2.2. Reciclado mecánico.....	53
3.2.3. Reciclado químico.....	53
3.2.4. Valorización energética.....	54
3.3. Balance energético y Análisis del Ciclo de Vida.....	55

<b>4. El Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)</b> .....	<b>58</b>
4.1. El nacimiento del PET en la historia de los plásticos.....	58
4.2. Síntesis, estructura y propiedades.....	58
4.3. Tecnologías de transformación del PET.....	63
4.4. El entramado industrial y tecnológico de PET en España.....	64
4.4.1. Consumo de PET.....	64
4.4.2. Red empresarial.....	64
4.5. El sector del envase y embalaje: el impulsor del PET.....	67
4.6. El reciclaje de PET.....	70
<b>5. Bibliometría</b> .....	<b>83</b>
5.1. Fuentes de información consultadas.....	83
5.1.1. Funciones de búsqueda empleadas.....	85
5.2. Análisis de la documentación.....	88
5.2.1. Estudio estadístico por tipo y año de publicación.....	88

## **II. Herramientas de Análisis Térmico.....92**

<b>1. Calorimetría Diferencial de Barrido</b> .....	<b>97</b>
1.1. Fundamentos de la técnica DSC.....	97
1.2. Parámetros de caracterización de una curva DSC.....	98
<b>2. Análisis Termo-Mecánico-Dinámico</b> .....	<b>102</b>
2.1. Fundamentos de la técnica DMTA.....	102
2.2. Parámetros de caracterización de las curvas de DMTA.....	102
<b>3. Análisis Termogravimétrico</b> .....	<b>104</b>

3.1. Fundamentos de la técnica TG.....	104
3.2. Interpretación clásica de una curva termogravimétrica.....	106
3.3. Análisis cinético de medidas termogravimétricas.....	108
<b>4. El índice de fluidez de masa fundida (MFR).....</b>	<b>116</b>
4.1. Fundamentos de la técnica MFR.....	116

### **III. Objetivos.....118**

<b>1. Investigaciones previas.....</b>	<b>120</b>
1.1. Resultados más relevantes.....	121
1.2. Consideraciones a la Tesina de Master.....	125
<b>2. Objetivos de la Tesina de Master.....</b>	<b>128</b>
<b>3. Planificación de la Investigación.....</b>	<b>130</b>

### **IV. Experimental.....134**

<b>1. Materiales.....</b>	<b>135</b>
1.1. Poli(tereftalato de etileno).....	135
<b>2. Preparación de las muestras.....</b>	<b>137</b>
2.1. Secado.....	137
2.2. Procesado.....	138



2.3. Granulado.....	138
<b>3. Realización de ensayos analíticos.....</b>	<b>140</b>

## **V. Análisis y discusión de resultados.....142**

### **1. Caracterización termogravimétrica y análisis cinético del poli(tereftalato de etileno) virgen.....144**

1.1. Caracterización de las curvas TG y DTG del PET virgen.....	144
1.2. Estrategia de análisis cinético para el estudio de los mecanismos de degradación térmica del PET.....	148
1.3. Caracterización cinética de la degradación térmica del PET virgen.....	152
1.3.1. Investigación cinética principal para la degradación térmica del VPET.....	152
1.3.2. Investigación cinética alternativa a la degradación térmica del PET virgen.....	157

### **2. Influencia de las operaciones de reprocesado sobre los parámetros termogravimétricos de la termo-degradación del PET.....162**

### **3. Análisis cinético de los mecanismos de degradación térmica de los PET reprocesados.....172**

3.1. Línea de investigación cinética principal de la termodegradación de los materiales reprocesados RPET-1 y RPET-2.....	172
3.2. Línea alternativa de investigación cinética de la termo-degradación de los PET reprocesados RPET-1 y RPET-2.....	179

<b>4. Influencia de las operaciones de reprocesado sobre los parámetros cinéticos de la degradación térmica del PET.....</b>	<b>184</b>
4.1. Evolución de la tripleta cinética del PET con las operaciones de reprocesado.....	184
4.2. Evolución del término pre-exponencial y de la energía de activación del PET.....	185
<b>5. Evaluación de la estrategia analítica de análisis cinético empleada.....</b>	<b>187</b>
5.1. Consideraciones previas. Comparación de resultados.....	187
5.1.1. Criterios de evaluación.....	187
5.1.2. Comparación de resultados de ambas líneas de investigación..	188
5.2. Discusión de las metodologías de análisis cinético.....	191
<b>VI. Conclusiones.....</b>	<b>194</b>
<b>VII. Direcciones futuras.....</b>	<b>200</b>
<b>VIII. Referencias.....</b>	<b>206</b>

# **ANEXOS**

## **ANEXO 1. Resultados ajuste Friedman**

- 1.1. Resultados ajuste de Friedman para el VPET
- 1.2. Resultados ajuste de Friedman para el RPET-1
- 1.3. Resultados ajuste de Friedman para el RPET-2

## **ANEXO 2. Resultados ajuste Flynn-Wall-Ozawa.**

- 2.1. Resultados ajuste de Flynn-Wall-Ozawa para el VPET
- 2.2. Resultados ajuste de Flynn-Wall-Ozawa para el RPET-1
- 2.3. Resultados ajuste de Flynn-Wall-Ozawa para el RPET-2

## **ANEXO 3. Resultados ajuste Coats-Redfern**

- 3.1. Resultados ajuste de Coats-Redfern para el VPET
- 3.2. Resultados ajuste de Coats-Redfern para el RPET-1
- 3.3. Resultados ajuste de Coats-Redfern para el RPET-2

## **ANEXO 4. Resultados ajuste Criado**

- 4.1. Resultados ajuste de Criado para el VPET
- 4.2. Resultados ajuste de Criado para el RPET-1
- 4.3. Resultados ajuste de Criado para el RPET-2

## **ANEXO 5. Resultados ajuste Broido**

- 5.1. Resultados ajuste de Broido para el VPET
- 5.2. Resultados ajuste de Broido para el RPET-1
- 5.3. Resultados ajuste de Broido para el RPET-2

## **ANEXO 6. Resultados ajuste Hirata**

- 6.1. Resultados ajuste de Hirata para el VPET
- 6.2. Resultados ajuste de Hirata para el RPET-1
- 6.3. Resultados ajuste de Hirata para el RPET-2

## **ANEXO 7. Apéndices**

7.1. Índice de figuras

7.2. Índice de tablas.

7.3. Glosario de acrónimos y símbolos



## Resumen

### Justificación

La **industria de envases y embalajes** es un sector que ha registrado una tasa de crecimiento muy elevado en las últimas décadas. Los recipientes fabricados con materiales poliméricos presentan unas propiedades excelentes debido a su alta estabilidad, resistencia mecánica, baja densidad, propiedades de barrera y bajo coste [1]. Sin embargo, la rápida expansión de estos materiales ha ido pareja a la creciente acumulación de residuos [2, 3]. Gestionar correctamente estos residuos son los objetivos marcados por las directivas europeas 1999/31/EC [4] y 2004/12/EC [5], referentes a la recuperación y eliminación de residuos.

Tradicionalmente, se han empleado en la industria del envasado polímeros de origen petroquímico y aún hoy se siguen utilizando. Muestra clara de ello es el uso ampliamente extendido del poli(tereftalato de etileno) (PET) como materia prima. El PET es un poliéster de condensación, termoplástico, semicristalino, al que la técnica de soplado biaxial orientado ha convertido hasta la actualidad en el **material líder en el envasado de líquidos**, desbancando al PVC de esta posición. Las macromoléculas de PET tras alinearse, confieren al producto final transparencia, fuerza y poca densidad, resistiendo las presiones de bebidas carbonatadas sin deformarse y aislando el contenido de ataques exteriores. Finalmente, la enorme **reciclabilidad** que presenta el PET conlleva a que un envase ya empleado y desechado puede convertirse de nuevo en un envase de PET sin pérdida considerable de sus propiedades [6, 7].

Sin embargo, el uso masivo de PET conlleva dos grandes **inconvenientes** que se deben resolver a medio plazo: su procedencia de una fuente no renovable y su baja biodegradabilidad. De este modo, deben hallarse soluciones a nivel medioambiental e industrial tales como la **mejora de las técnicas de reciclaje**, para optimizar al máximo la reutilización de PET; y la búsqueda de polímeros alternativos que tuvieran origen renovable, como los biopolímeros.

En la primera línea de investigación se centra este estudio. Las diferentes técnicas de reciclado se emplean en los polímeros sintéticos no biodegradables con los propósitos de reducir el volumen de residuos plásticos en los vertederos y alargar la vida útil del material polimérico, para no tener que extraerlo de las fuentes

petrolíferas, que se agotan gradualmente. En este sentido, el **Grupo de Degradación y Reciclaje de Materiales Poliméricos**, enmarcados en el Instituto de Tecnología de Materiales, asociado a la Universidad Politécnica de Valencia, tiene entre sus líneas de investigación dos dedicadas a la reducción de desechos poliméricos, una enfocada desde el punto de vista de la degradación y otra que analiza la problemática desde el punto de vista del reciclaje. Ambas líneas, complementarias entre sí, se están llevando a cabo con éxito en el estudio de la degradación [8-10] y reciclaje [11-13] de diversos materiales poliméricos. El grupo destaca por su experiencia en las distintas técnicas de análisis térmico, que se emplean en la caracterización de materiales poliméricos y en el estudio de los efectos de diferentes modelos de degradación sobre los mismos.

El estudio del reprocesado de PET se enmarca dentro de una Tesis Doctoral que investiga los procesos de biodegradación y reciclaje como soluciones al problema ambiental de materiales poliméricos producidos de la industria del envasado.

## **Objetivos**

La investigación se centra en el análisis del PET virgen y reprocesado en dos ciclos consecutivos de inyección, con el objetivo principal de establecer un modelo de variación en sus propiedades térmicas y cinéticas. En este sentido, el estudio plantea el potencial de la técnica de análisis termogravimétrico para caracterizar y monitorizar los efectos de las operaciones de reprocesado sobre el comportamiento térmico del PET.

Para este propósito, se ha estructurado la investigación en las diferentes **etapas**:

1) Obtención de los materiales reprocesados bajo condiciones de operación ajustadas y conocidas, de modo que se asemejen sus propiedades a aquellas que presentan los productos comerciales de PET, y emitir de este modo conclusiones aplicables tecnológicamente.

2) Caracterización del material de partida, desde el punto de vista térmico y cinético, para conocer las condiciones de partida y a partir de las cuales se referencia la evolución de las distintas propiedades de los materiales reprocesados.

3) Proposición, aplicación y evaluación de una estrategia de análisis cinético, en virtud de las distintas metodologías estudiadas en la revisión bibliográfica referente a este tema.

4) Caracterización de los materiales reprocesados y presentación de la evolución de los parámetros térmicos y cinéticos de análisis. Modelización del efecto del reprocesado sobre las características principales del PET.

## Experimental

El material estudiado es PET semicristalino comercial SedaPET SP-04, suministrado en forma de granza por la empresa Catalana de Polimers S.A., del grupo La Seda, sita en El Prat del Llobregat, en Barcelona. El PET virgen VPET se introdujo en un ciclo comprendido por las operaciones de secado-inyección-granulado. Este ciclo se repitió en dos ocasiones para obtener los materiales reprocesados RPET-1 y RPET-2.

La caracterización termogravimétrica se llevó a cabo estudiando muestras entre de entre 3 y 4 mg en un Analizador Termogravimétrico TGA/SDTA 851<sup>o</sup> Mettler Toledo (OH, USA), desde 25 °C hasta 750 °C, empleando diversas rampas de calentamiento a 5, 10, 15, 20, 25 y 30 °C/min, bajo un flujo de 50 mL/min de atmósfera inerte de Argon.

## Resultados

La aplicación de la técnica termogravimétrica es una ***herramienta muy potente*** para la caracterización térmica del PET y de sus reprocesados, y por tanto, ha permitido la monitorización de los efectos de los agentes degradativos termo-mecánicos-oxidantes inherentes a la operación de inyección sobre las propiedades térmicas y cinéticas del PET. Se ha establecido la validez de los siguientes parámetros para monitorizar la reprocesabilidad del PET: Temperatura de degradación ( $T_{deg}$ , temperatura del máximo de la curva derivada termogravimétrica DTG), Temperatura de inicio de la degradación ( $T_0$ , indicador del inicio de la pérdida de masa en la curva termogravimétrica TG), Temperatura final de degradación ( $T_f$ , indicador del final del proceso de pérdida de masa en la curva TG), el término pre-exponencial ( $A$ , que determina la mayor o menor influencia de la temperatura en la velocidad de descomposición térmica del ensayo) y la Energía de activación ( $Ea$ , que informa de la



energía necesaria para activar la degradación térmica del polímero, y se relaciona con la estructura del mismo). Asimismo, se ha obtenido la función cinética  $f(\alpha)$  que determina el modelo del mecanismo de degradación térmica tanto del PET virgen como de los PET reprocesados. Estos tres últimos parámetros conforman la terna conocida como **tripleta cinética**. Por el contrario, se ha rechazado el parámetro de **pérdida de masa** como indicador, debido a la oscilación y aleatoriedad que presenta su evolución. Finalmente, se ha establecido la dependencia de las variables mencionadas con el método de ensayo termogravimétrico, en concreto, con la velocidad de calentamiento  $\beta$  ensayada.

Para el estudio de las propiedades cinéticas de la termo-degradación de los materiales analizados se ha propuesto una **estrategia de análisis cinético** que combina dos líneas de investigación diferentes. La **línea principal** combina las metodologías desarrolladas por Friedman [14] y Flynn-Wall-Ozawa [15, 16] con los métodos de Coats-Redfern [17] y Criado [18]. A priori, esta línea de investigación es costosa de realizar operacionalmente y tiene un tratamiento de la información más tedioso y complicado, pero ofrece buenos resultados, según la bibliografía consultada. La segunda **línea alternativa** de investigación cinética emplea los métodos descritos por Broido [19], Hirata [20] y Kissinger [21], mucho más sencillos de aplicar y evaluar, y que ofrecen buenos resultados en ciertos materiales poliméricos, como en el caso de las olefinas. De este modo, se estudia la viabilidad de la aplicación de estos métodos al caso de la degradación térmica del PET y de sus reprocesados.

Se ha obtenido que las metodologías de **Friedman** y **Flynn-Wall-Ozawa**, en combinación con la metodología de **Coats-Redfern**, que componen la línea de investigación cinética principal, proporcionan resultados consistentes que permiten evaluar los efectos de la operación de inyección sobre las propiedades del PET, a través del estudio cinético de cada uno de los materiales reprocesados, en comparación con el del PET virgen. Asimismo, se concluye que la línea alternativa de investigación cinética, compuesta por los métodos de Broido, Hirata y Kissinger no es aplicable al estudio que este trabajo conlleva, pues no aporta buenas soluciones ni en valores ni en tendencias de los parámetros cinéticos de estudio.

La **influencia del ensayo de medida sobre los resultados** obtenidos se ha evaluado a partir de los efectos que el empleo de diferentes rampas de calentamiento tiene sobre la curva termogravimétrica. El hecho de emplear rampas de calentamiento cada vez mayores entre 5 y 30 °C/min, se traduce en una desviación de los

parámetros de evaluación térmica ( $T_{deg}$ ,  $T_0$  y  $T_f$ ) hacia temperaturas mayores, de modo que en caso de necesitar una única experiencia para la caracterización termogravimétrica del PET o cualquier otro material polimérico se debería establecer una velocidad de calentamiento estándar, con el propósito de obtener buenos resultados, consistentes y reproducibles, para que se puedan comparar. En este sentido, se ha escogido la velocidad de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , pues es la, en principio, representa las transiciones de la degradación térmica el PET con menor interferencia del ensayo de medida.

El **efecto del reprocesado de PET sobre sus propiedades térmicas ( $T_{deg}$ ,  $T_0$  y  $T_f$ ) y cinéticas ( $\ln A$  y  $E_a$ )** se traduce en un comportamiento por etapas en el cual, tras la escisión de cadenas resultante de la acción termo-mecánico-oxidante de la inyección sobre la estructura del PET, éste puede comportarse de dos modos competitivos entre sí, en función de la aparición de efectos de escisión de cadenas y posteriores entrecruzamientos de las mismas.

→ Los resultados sugieren que, tras el **primer reprocesado**, la recombinación de cadenas del polímero da lugar a una distribución de cadenas mucho más diferenciada (estrechamiento de la campana de distribución DTG) alrededor de zonas de longitud de cadena más larga, pero sin fuertes anclajes por efecto de entrecruzado. Esto se refleja en la disminución del rango de temperaturas de inicio y final de la degradación ( $T_0 - T_f$ ), en un aumento de la propia temperatura de degradación  $T_{deg}$ , y en una disminución de la energía de activación  $E_a$ .

→ Asimismo, tras aplicar un **segundo ciclo de inyección**, la evolución de los parámetros indica que la distribución de longitudes de cadena se ha diferenciado todavía más ( $T_f - T_0 \downarrow$ ), lo cual sugiere que el efecto de la escisión de cadenas es superior. Las nuevas cadenas seccionadas se distribuyen alrededor de cadenas poliméricas más largas (entrecruzamiento), pero de menor longitud que en el caso del primer reciclado ( $T_{deg} \downarrow$ ). Sin embargo, presentan una mayor resistencia cooperativa al inicio de la degradación térmica ( $E_a \uparrow$ ), por efecto de procesos de entrecruzamiento en la estructura del polímero.

→ En ambos casos, tras aplicar los ciclos de inyección, el incremento del término pre-exponencial indica que la influencia de la temperatura sobre la velocidad de descomposición del polímero es mayor, y por tanto la termo-degradación del polímero ocurre a mayor velocidad.

## Aportaciones propias

En el conocimiento de los efectos de las operaciones de inyección para reprocesar PET, se ha aportado una **caracterización** de cada uno de los materiales estudiados. Asimismo, el estudio de la **evolución** de cada una de las propiedades térmicas y cinéticas propuestas ha dado lugar a una **interpretación** a nivel estructural de los cambios inducidos por los agentes degradativos de carácter termo-mecánico-oxidativo inherentes a la operación de reprocesado.

En el tratamiento de la información obtenida de los ensayos termogravimétricos, se ha aportado la **introducción de una estrategia de análisis cinéticos**, mediante dos líneas de investigación diferenciadas, a partir de las metodologías empleadas por otros autores y que se hallan en la bibliografía. La evaluación de los resultados obtenidos ha permitido evaluar la estrategia y evaluar la validez de las diferentes metodologías en los dos frentes de estudio de este trabajo: la caracterización individual de cada uno de los materiales (PET virgen y reciclados) y la monitorización cualitativa de los efectos de las operaciones de reprocesado sobre las propiedades cinéticas del PET. Esta **evaluación** ha permitido descartar la validez de la línea alternativa (compuesta por los métodos de Hirata, Broido y Kissinger) y resaltar la idoneidad de emplear la línea de investigación principal, mediante el empleo de los métodos de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa para determinar la energía de activación de la degradación térmica de cada material, junto al método de Coats-Redfern, para completar la tripleta cinética del mismo.

## Referencias

---

1. ANARPLA, *Generación, Reciclado y Mercados de los residuos plásticos en España*. 2001.
2. CEP, *El sector de los plásticos reciclados en España: Estadísticas, Situación y Perspectivas*. 2006: CEP.
3. PlasticsEurope, *The compelling facts about plastics. An analysis of plastics production, demand and recovery for 2005 in Europe*, PlasticsEurope, Editor. 2007.
4. *Directiva Europea 99/31/EC sobre envases y residuos de envases*.
5. *Directiva Europea 2004/12/EC sobre residuos de vehículos y la Directiva Europea 2002/96/EC sobre residuos de equipamiento eléctrico y electrónico (WEEE)*.
6. PCI (PET Packaging, R.R.L.), *PET Recycling Business Report*. 2005.
7. PETCORE, *PET collection statistics*. 2005.

8. Contat-Rodrigo, L., Ribes-Greus, A., *Thermal and Viscoelastic Properties of some commercial Starch products*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. 88: p. 1242-1251.
9. Contat-Rodrigo, L., Ribes-Greus, A., Imrie, C.T., *Thermal Analysis of High-Density Polyethylene and Low-Density Polyethylene with Enhanced Biodegradability*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. 86: p. 764-772.
10. Santonja-Blasco, L., et al., *Thermal characterization of polyethylene blends with a biodegradable masterbatch subjected to thermo-oxidative treatment and subsequent soil burial test*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. Pending of publication.
11. Vilaplana, F., A. Ribes-Greus, and S. Karlsson, *Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, 2006. 91(9): p. 2163-2170.
12. Vilaplana, F., A. Ribes-Greus, and S. Karlsson, *Analytical strategies for the quality assessment of recycled high-impact polystyrene: A combination of thermal analysis, vibrational spectroscopy, and chromatography*. Analytical Chimica Acta, Available online 27 April 2007 In Press, Corrected Proof.
13. Badia, J.D., Vilaplana, F., Karlsson, S., Ribes-Greus, A., *Effect of recycling simulation by multiple processing on the thermal and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) using thermal analysis*. . Manuscript in preparation, 2007.
14. Friedmann, H., Journal of Polymer Science, 1965. 50: p. 183.
15. Flynn, J.H.W., L.A., J.Res.Nat.Bur.Standard, 1966. 70(A): p. 487.
16. Ozawa, T., Journal of Thermal Analysis, 1970. 2: p. 301.
17. Coats;Redfern, Nature, 1964. 68(201): p. 4914.
18. Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A.;Ortega, A., *Development of master curves for discriminating the mechanism of solid-state reactions from experimental-data obtained by using the cyclic and controlled-rate thermal analysis*. Journal of Thermal Analysis, 1994. 41(6): p. 1535-1541.
19. Broido, J. of Apply. Polym. Sci., 1969. Part A-2(7): p. 1761.
20. Hirata, T.W., K.E., J. of Apply. Polym. Sci., 1987. 33: p. 1533.
21. Kissinger, H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical Chemistry, 1957. 29(11): p. 1702-1706.



# I. Introducción



# 1. La aparición del plástico en la sociedad

El **desarrollo del plástico** surge cuando se descubrió que las resinas naturales podían emplearse para elaborar objetos de uso práctico. Estas resinas como el betún, la gutapercha, la goma laca y el ámbar, son extraídas de ciertos árboles, y se tienen referencias de que ya se utilizaban en Egipto, Babilonia, la India, Grecia y China. En América se conocía otro material utilizado por sus habitantes antes de la llegada de Colón, conocido como hule o caucho.

El hule y otras resinas presentaban algunos inconvenientes y, por lo tanto, su aplicación resultaba limitada. Sin embargo, después de muchos años de trabajos e investigaciones se llegaron a obtener resinas semisintéticas, mediante tratamientos químicos y físicos de resinas naturales.

Se puede decir que la primera resina semisintética fue el **caucho vulcanizado**, obtenida por Charles Goodyear en 1839 al hacer reaccionar azufre con la resina natural caliente. El producto obtenido resultó ser muy resistente a los cambios de temperatura y a los esfuerzos mecánicos.

A mediados del siglo XIX, el inventor inglés Alexander Parkes obtuvo accidentalmente **nitrocelulosa**, mediante la reacción de la celulosa con ácido nítrico y sulfúrico, y la llamó "Parkesina", que con aceite de ricino se podía moldear. Sin embargo debido a su inflamabilidad, no tuvo éxito comercial.

Alrededor de 1860, en los Estados Unidos surgió el primer plástico de importancia comercial gracias a un concurso para encontrar un material que sustituyera al marfil en la fabricación de las bolas de billar (en esa época se utilizaban tanto marfil, que se sacrificaba 12,000 elefantes anualmente para cubrir la demanda). Casualmente los hermanos Hyatt trabajaban con el algodón tratado con ácido nítrico, siendo un producto muy peligroso que podía utilizarse como explosivo. Aprovechando la idea de Parkes, sustituyeron el aceite de ricino por alcanfor y al producto obtenido le llamaron **celuloide**, el cual hizo posible la producción de varios artículos como peines, bolas de billar y películas fotográficas.



En 1899 Leo H. Bakelan, descubrió una resina considerada totalmente sintética, la **baquelita**, la cual se obtienen mediante la reacción del fenol con formaldehído.

Aunque en el siglo XIX se observó en diversos laboratorios que, por acción de la luz o del calor, muchas sustancias simples, gaseosas o líquidas se convertían en compuestos viscosos o incluso sólidos, nunca se imaginó el alcance que tendrían estos cambios como nuevas vías de obtención de plásticos.

El siglo XX puede considerarse como el inicio de "La Era del Plástico", ya que en esta época la obtención y comercialización de los plásticos sintéticos ha sido continuamente incrementada y el registro de patente se presenta en número creciente. La consecución de plásticos sintéticos se originó de la Química Orgánica que se encontraba entonces en pleno auge.

En 1907 salió al mercado la resina fenólica "Baquelita", mientras Staudinger trabajaba en la fabricación de **poliestireno** y Otto Rhom enfocaba sus estudios al **acrílico**, y en 1930 ya se producían industrialmente. Por su parte el **PVC**, aunque había sido sintetizado desde 1872 por Bauman, no fue hasta 1920 cuando Waldo Semon, mezclándolo con otros compuestos, obtuvo una masa parecida al caucho, iniciándose así la comercialización del PVC en 1938.

El químico Herman **Staudinger**, premio Nóbel de 1953 con sus trabajos revolucionarios iniciados en 1920, demostró que muchos productos naturales y todos los plásticos, contienen macromoléculas. Este descubrimiento hizo que se considerara como el "Padre de los Plásticos". Muchos laboratorios de Universidades y grandes Industrias Químicas concentraron sus esfuerzos en el desarrollo de nuevos plásticos, aprendiendo las técnicas para encausar y dirigir casi la voluntad las reacciones químicas.

Poco tiempo después, entre 1929 y 1937, los estudios llevados a cabo por **Wallace, Hume** o **Carothers** sobre la polimerización dieron un nuevo impulso al conocimiento de los plásticos y su fabricación, se sintetizaron un gran número de ellos, entre los que cabe destacar el primer **caucho sintético** en 1930 y el nylon en 1937.

A partir de 1937, **P. Flory** (Premio Nobel en 1974) consigue incluir el estudio de los polímeros como una rama de la ciencia, gracias al establecimiento de sus bases teóricas y argumentaciones científicas.

Entre los años de 1930 y 1950, debido a la II Guerra Mundial surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales que cumplan con mejores propiedades, mayor resistencia, menor costo y que sustituyeran a otros que escaseaban. Es en este período, cuando surgieron plásticos como el **Nylon**, Polietileno de Baja densidad (**LDPE**) y el **Teflón** en un sector de gran volumen, y la industria química adquirió el papel de suministrador importante de materiales.

Otro momento exitoso dentro de la historia de los plásticos fue en 1952, cuando **K. Ziegler**, premio Nóbel en 1964 junto con **G. Natta**, descubren que el etileno en fase gaseosa resultaba muy lento para reaccionar. Ambos logran su **polimerización** de manera más rápida por contacto con determinadas sustancias catalizadas a presión normal y temperatura baja. Por su parte, G. Natta descubrió en 1954 que estos **catalizadores** y otros similares daban lugar a las macromoléculas de los plásticos con un alto ordenamiento.

La década de los sesenta se distinguió porque se lograron fabricar algunos plásticos mediante nuevos procesos, aumentando de manera considerable el número de materiales disponibles. Dentro de este grupo destacan las llamadas "**resinas reactivas**" como: Resinas Epoxi, Poliésteres Insaturados, y principalmente Poliuretanos, que generalmente se suministran en forma líquida, requiriendo del uso de métodos de transformación especiales. En los años siguientes, el desarrollo se enfocó a la investigación química sistemática, con atención especial a la modificación de plásticos ya conocidos mediante espumación, cambios de estructura química, copolimerización, mezcla con otros polímeros y con elementos de carga y de refuerzo.

En los años setenta y ochenta se inició la producción de plásticos de altas propiedades como la **Polisulfonas**, **Poliariletercetonas** y **Cristales Líquidos**. Algunas investigaciones en este campo siguen abiertas. Las tendencias actuales van enfocadas al desarrollo de catalizadores para mejorar las propiedades de los materiales y la investigación de las mezclas y aleaciones de polímeros con el fin de combinar las propiedades de los ya existentes.

Los plásticos se han constituido como un material imprescindible en la sociedad actual. Para comprobarlo, basta con observar los objetos de cualquier entorno cotidiano y darse cuenta de que están presentes en la mayoría de los bienes y productos: nuestra vestimenta lleva incorporada un alto porcentaje de fibras plásticas; el acabado estético de multitud de elementos se logra gracias al recubrimiento de materiales plásticos como pinturas y barnices; gran parte del mobiliario es de plástico, o bien está recubierto por láminas de melamina; los envoltorios y embalajes de muchos productos son, o llevan incorporado, material plástico; las carcasas u otras estructuras que no deban soportar cargas o esfuerzos muy elevados, suelen ser enteramente plásticas.

La gran profusión del empleo de materiales plásticos se debe fundamentalmente a que su **precio** es muy **competitivo**, y a que sus **propiedades específicas** son muy ventajosas respecto a otros materiales a los que sustituyen; incluso, han sido imprescindibles para el desarrollo de algunos procesos técnicos.

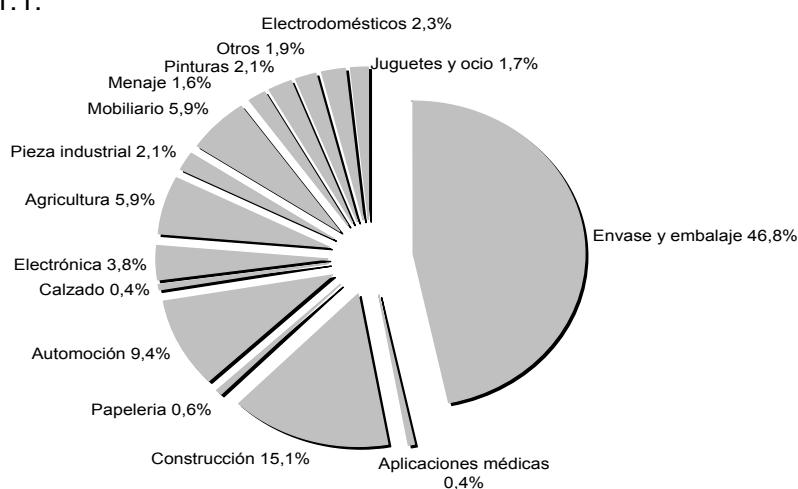
En definitiva, la gran mayoría de los objetos que diariamente encontramos a nuestro alrededor están fabricados entera o parcialmente por componentes de plástico: televisores, carpetas, bolígrafos, mecheros, calculadoras, ordenadores, discos, equipos hi-fi, electrodomésticos, coches, aviones; y así podría hacerse una interminable lista de cosas para las que la tecnología actual recurre al empleo de plásticos.

## 2. Situación del sector plástico en España

Según los datos expuestos por el Centro Español de Plásticos en su estudio estadístico, **“El sector de los plásticos reciclados en España: Estadísticas, Situación y Perspectivas”** [1] se exponen a continuación diferentes cifras referentes al mercado del plástico en términos de consumo y producción.

### 2.1. Mercados consumidores de materias plásticas

El consumo de materiales plásticos durante el año 2005 por parte de los mercados consumidores ha ascendido a 4.019.050 toneladas, que supone un incremento del 1,9% respecto al ejercicio precedente. Considerando la evolución de reciclados, plastificados, cargas y refuerzos, así como el comercio exterior la demanda total del ejercicio analizado ha alcanzado las 4.889.360 toneladas, que representa un pequeño crecimiento del 1,0%. El **sector de envase y embalaje** continúa siendo el principal mercado por lo que respecta a la demanda de materias plásticas, y con una participación del 46,8% respecto al total de los plásticos consumidos por la industria transformadora en España durante 2005, ha sido el destino de 1.881.200 toneladas, creciendo un 5,8% respecto al último ejercicio. El segundo mercado consumidor ha sido el de la **construcción**, que ha supuesto un 15,1% respecto al total y ha incrementado su consumo en un 1,7%. Estos dos mercados por si solos han significado el **61,9%** de la demanda total de materias plásticas en España. Tras estos mercados, destaca un segundo grupo de mercados con la distribución que se muestra en la figura 1.1.



**Figura 1.1. Distribución de productos plásticos por sectores productivos [1]**

Asimismo, en la tabla 1.1 adjunta se muestran los datos de evolución anual (2004/05) del mercado de plásticos.

**Tabla 1.1. Consumo anual estimado, porcentaje de participación y variación respecto al ejercicio anterior. Toneladas [1]**

Mercados	2004	2005	% total	05/04% var.
Envase y embalaje <sup>I</sup>	1.778.175	1.881.200	46,8	5,8
Construccion	549.990	604.907	15,1	1,7
Automocion	397.455	378.134	9,4	-4,9
Mobiliario	235.495	237.790	5,9	1,0
Agricultura	235.483	236.802	5,9	0,6
Electronica	155.850	151.620	3,8	-2,7
Pinturas <sup>II</sup>	108.445	108.830	2,7	0,4
Electrodomesticos	96.520	94.160	2,3	-2,4
Pieza Industrial	82.820	82.470	2,1	-0,4
Juguetes Y Ocio	76.454	68.304	1,7	-10,7
Menaje	64.710	65.930	1,6	1,9
Articul. Papeleria	25.360	23.660	0,6	-6,7
Calzado	19.000	14.900	0,4	-21,6
Aplicac. Medicas <sup>III</sup>	16.800	16.900	0,4	0,6
Sin Clasificar <sup>IV</sup>	56.571	53.443	1,3	5,5
<b>Total <sup>V</sup></b>	<b>3.934.627</b>	<b>4.019.050</b>	<b>100,0</b>	<b>1,9</b>

Notas a la tabla:

I) Los datos recogen todos los materiales destinados a envase y embalaje aunque se utilicen en otros mercados analizados. II) Se incluyen todos los materiales, prescindiendo de su utilización en mercados determinados. III) Incluidos todos los tipos de monturas de gafas. IV) Aquellos materiales que no se puede determinar o se desconoce con exactitud el mercado de destino. V) En las cifras que se señalan en el cuadro, no quedan recogidas las importaciones, exportaciones, materiales reciclados, cargas y refuerzos ni plastificantes. Teniendo en cuenta estas magnitudes, el mercado de plásticos o ventas interiores se estima en **4.889.360 toneladas**. En la especificación de los distintos mercados que se realiza a continuación, **se expresa el consumo real de los distintos mercados** no se efectúa una estimación del total de ventas interiores correspondientes a cada mercado, para lo cual es necesario especificar el total de reciclados, así como otros materiales consumidos y la parte correspondiente al comercio exterior.

De estos datos se destaca el crecimiento en el sector del envase y embalaje de un 5.8%. Por el contrario, los siguientes sectores: calzado, juguetería y automoción, han disminuido sus mercados. Este descenso puede resultar un poco engañoso en las

cifras, ya que si bien podría indicar un declive en los mercados mencionados, también puede deberse a la necesidad de menos material por la creación de nuevos diseños en los productos que requieran de menor masa para producirlos.

## **2.2. Mercados productores de materias plásticas**

Del mismo informe empleado en el apartado anterior se extraen las siguientes conclusiones:

La **producción** de primeras materias plásticas en el año 2005, presentaron un crecimiento del 1,6%, hasta las 3.958.162 toneladas. Los resultados oscilaron entre un incremento del 10,6% en el caso de los plásticos técnicos, del 0,1% para el grupo de los termoplásticos de gran consumo, y un descenso de los encuadrados en el grupo de termoplásticos, que se cifra en el 0,2%. Respecto al **nivel de precios**, el valor de la producción del año 2005 fue superior en un 7,8% al dato del ejercicio precedente, suponiendo un claro indicador del fuerte incremento que se ha experimentado. En cuanto al **comercio exterior**, las importaciones expresadas en toneladas han crecido un 2,0%, mientras que las exportaciones han descendido un 0,4%. La tasa de cobertura del comercio exterior se ha situado en el 79,3%, con un saldo negativo de 553.409 toneladas, que mantiene la tendencia en cuanto a deterioro de la balanza comercial que ya se viene experimentando en los últimos años. Esta misma tasa, analizada en valor, se ha situado en el 76,7%. Finalmente, cabe indicar que el **consumo aparente** de productos plásticos en España creció el 2,8% en toneladas (7,7% expresado en valor), que también refleja la recuperación de precios. El consumo medio de primeras materias plásticas en España por habitante y año se situó en los 102,3 Kg en 2005.

## 3. El reciclaje

### 3.1. El plástico como problema

Una conclusión muy clara se desprende de los datos mostrados tanto de producción como de consumo del sector plástico. El mercado de bienes plásticos se encuentra en una situación de crecimiento sostenido, que se deriva en una amplia diversificación del producto y unas tasas de utilización de elementos plásticos muy elevada. Sin embargo, muchas de las ventajas de los productos plásticos se convierten en una desventaja en el momento en que son desechados. Si bien los plásticos podrían ser reutilizados o reciclados en su gran mayoría, lo cierto es que hoy estos desechos son un problema de difícil solución, fundamentalmente en las grandes ciudades. La acumulación de residuos sólidos es un problema que tiene planteado la sociedad, creciente en importancia en razón a la disminución de espacios libres para vertederos y fuertes presiones ecológicas. Dentro de estos desechos los plásticos tienen una importancia relevante como consecuencia de su baja densidad que los hace especialmente ligeros y voluminosos. Es realmente una tarea costosa y compleja para los municipios encargados de la recolección y disposición final de los residuos ya que a la cantidad de envases se le debe sumar el volumen que representan. Por sus características **los plásticos generan problemas en la recolección, traslado y disposición final**. Algunos datos nos alertan sobre esto. Por ejemplo, un camión con una capacidad para transportar 12 toneladas de desechos comunes, transportará apenas 6 ó 7 toneladas de plásticos compactado, y apenas 2 de plástico sin compactar [2]. Dentro del total de plásticos desechables que hoy van a la basura se destaca en los últimos años el **aumento sostenido de los envases de PET**, proveniente fundamentalmente de botellas desechables de aguas de mesa, aceites y bebidas tanto alcohólicas como no alcohólicas.

Las empresas, buscando reducir costos y amparadas en la falta de legislación, empezaron sustituyendo los envases de vidrio por los de plástico retornables en un comienzo, y no retornables posteriormente. Esta decisión implicó un permanente cambio en la composición de la basura. Este proceso se ha acelerado desde mediados de 1996, agravándose luego, cuando además, muchos envases retornables de vidrio se transformaron en vidrio desechable. [1]

Según el informe **“Análisis del consumo y recuperación de plásticos en Europa”**, publicado en verano de 2004 por la Asociación Europea de Fabricantes de Plásticos (PlasticsEurope) [3], el consumo de polímeros en Europa occidental alcanzó en 2003 la cifra de 39,71 millones de toneladas, con un incremento del 5,6% en los años comprendidos entre 2001 y 2003. Este incremento continuo del consumo de materiales plásticos es responsable de un **aumento paulatino de la generación de residuos plásticos post-consumo**.

Es necesaria, por tanto, la máxima **diversificación** en cuanto a la **gestión** de los **residuos** con el fin de minimizar el volumen destinado a vertederos controlados y conseguir hacer frente al crecimiento del volumen de plásticos consumidos y de residuos generados. Se ha comprobado que tanto el reciclaje como la recuperación energética por sí solas son insuficientes para lograr estos retos, y se requiere una eficaz combinación de ambas para alcanzar la solución más efectiva para la gestión de los residuos. Según el mencionado estudio, la recuperación de residuos plásticos ha sufrido un crecimiento equiparable al incremento del consumo total. Aunque existe una enorme diversidad entre las distintas áreas geográficas, se ha conseguido un **excelente progreso en cuanto a la recolección para reciclaje mecánico**, con un aumento del 24% entre los años 2001 y 2003, mientras que la recuperación energética creció en un 3,6%. De este modo, la recuperación total de residuos a partir de la totalidad de residuos plásticos se situó en el 39% en 2003, creciendo un 2% en el período entre 2001 y 2003, lo que manifiesta la progresiva separación entre el consumo de plásticos y el volumen de residuos asociados destinados a vertedero (que pasaron del 63% en 2001 al 61% en 2003).

### **3.1.1. Limitaciones técnicas para reciclar plásticos**

Para reciclar cualquier material presente en los residuos, tiene que poder ser procesado en una materia prima viable y limpia. Esta materia prima debe transformarse después en un producto. Este producto tiene que comercializarse y distribuirse, hay que encontrar clientes y convencerles para comprar y seguir comprando dicho producto fabricado con materiales residuales [2]. Por tanto, el reciclaje requiere cuatro elementos:

- Recolección.
- Selección de materias primas.



- Recuperación de la materia prima para fabricar el producto.
- Mercados y clientes que compren el producto.

Hoy es técnicamente posible reciclar gran variedad de plásticos: todos los comerciales (PE, PP, PS, PVC y PET) y también otros de tipo técnico y gran consumo como las poliamidas o el policloruro de vinilideno. Incluso existen métodos para reciclar los termoestables y especialmente los reforzados. Sin embargo, aparecen ciertas dificultades que deben salvarse. Se introducen a continuación algunas de ellas:

### **A) Proceso de selección y recuperación de plásticos**

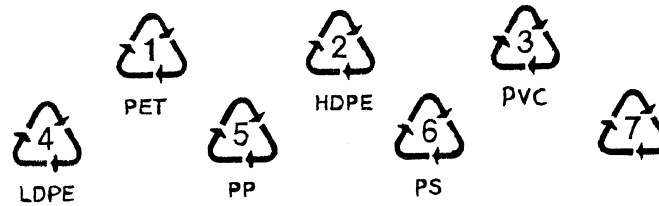
El problema reside en la **separación selectiva de residuos**. En el caso de residuos industriales dicha separación es relativamente fácil ya que cada industria suele producir diversos tipos de residuos determinados y conocidos. Sin embargo, cuando se trata de residuos post-consumo, la separación selectiva constituye la etapa limitante para la reutilización de plásticos. Es imprescindible separar los diferentes polímeros antes de su reciclado para poder obtener regenerados de mayor calidad y mayor valor económico. Cualquier impureza, provocada por otro plástico o sustancia distinta redonda en perjuicio de las características de los nuevos productos obtenidos a partir de materiales reutilizados.

El reciclaje implica procesar las basuras en componentes finitos para que cada componente pueda encajar en su propio espacio de mercado como materia prima; de la misma forma, para maximizar el valor de los plásticos, lo idóneo sería dividirlos lo máximo posible. Las **tecnologías** para separar los plásticos post-consumo en sus componentes entran en una de estas categorías [4]:

- Macroselección de componentes.
- Microselección de componentes.
- Selección molecular de los componentes.

→ La **macroselección** implica tomar los artículos desechados y separarlos en diferentes componentes manipulando cada artículo individual. Un ejemplo excelente sería la separación de las botellas PET para refrescos de las botellas PE-HD para leche. Esto se puede realizar mediante una operación manual o automática. La macroselección permite la separación de un amplio número de materiales. La identificación del polímero se ha solucionado en parte gracias a la codificación

establecida por la Sociedad de la Industria del Plástico (SPI) que se muestra en la figura 1.2.



**Figura 1.2. Codificación SPI de los plásticos comerciales más comunes**

→ La **microselección** implica la separación de los polímeros por tipos, después de haber sido triturados y cortados en pequeños trozos de, aproximadamente, 3-6 mm de diámetro. Las tecnologías que se emplean para llevar a cabo este tipo de selección son tan diversas como:

- Flotación
- Empleo de hidrociclones
- Trituración criogénica

→ Una tercera categoría de separación es la que se denomina **separación molecular**, la cual consiste en separar distintos tipos de polímeros mediante la **disolución** de todos ellos aprovechando la temperatura de disolución para cada polímero. Una de las ventajas de la tecnología de separación molecular es que permite la recuperación de los polímeros individuales de un envase con múltiples capas. Otro tipo de selección molecular consiste en **despolimerizar** el polímero en su monómero original. Algunos esteres polímeros, como, por ejemplo, el polietileno tereftalato (PET) y los metil-metacrilatos, se prestan a esta aproximación.

## **B) Degradación de los plásticos**

En la degradación molecular de los plásticos por efecto de la luz (radiación ultravioleta), el calor, los agentes químicos, mecánicos, etc., las roturas y reticulaciones de las cadenas moleculares se traducen en una gran **merma de sus cualidades**[5, 6]. En la primera fabricación o fabricación de materias primas y debido a las condiciones de la misma (solicitaciones mecánicas, térmicas, etc.) se produce la primera degradación, lo que exige la correcta formulación posterior en función del uso que vaya a tener. En la segunda transformación o consumo (fabricación de objetos)

vuelve a sufrir una nueva degradación que se corrige en parte con la **aditivación** adecuada, y esto agrava el problema de las incompatibilidades entre plásticos en el momento de estudiar la viabilidad de su reciclaje. El plástico sufre una tercera degradación durante su uso como objeto útil, y la cuarta cuando se abandona, que puede ser muy grande si se mezcla con las basuras y permanece largo tiempo con ellas. En los casos de compostaje sin separación previa de los plásticos, la degradación aumenta debido al calor, pues se alcanzan hasta 70 °C en el montón de compost. Por todo ello, el reciclador debe conocer la **"historia" técnica** del plástico a reciclar (fases de transformación, uso que tuvo, aditivos que tiene y su porcentaje exacto) y tras el conocimiento del destino que tendrá la granza por él fabricada, reformular de nuevo el polímero corrigiendo los déficits de estabilizantes, plastificantes, etc. que haya lugar.

Normalmente, el consumidor de granza recuperada intenta subsanar en parte los problemas de la degradación molecular **mezclando la granza con material virgen o fabricando artículos con menores requerimientos técnicos, mecánicos y estéticos**, como bolsas de basura, perchas, envases industriales, postes, etc. Un correcto proceso de aditivación, si bien no evita que la degradación continúe, contribuye a mantenerla dentro de unos límites.

### **C) Mezcla de plásticos**

Las **incompatibilidades** entre familias de plásticos, pues cada tipo de plástico posee unas características propias, exigen una selección rigurosa de los mismos antes de proceder a reciclarlos. Una mezcla indiscriminada de diferentes tipos de plásticos puede producir no sólo una granza de pésima calidad sino incluso averías importantes en la máquina de procesado (extrusión, inyección, etc...)

### **D) Presencia de impurezas**

Además de las heterogeneidades producidas por la propia degradación del material polimérico durante su procesado y vida en servicio, en los residuos y en los plásticos reciclados existen otro tipo de impurezas introducidas de forma externa. Estas impurezas suelen estar presentes en muy bajas concentraciones, pero se acumulan de forma irreversible en los residuos plásticos y posterior material reciclado. Entre estas impurezas introducidas cabe señalar las sustancias derivadas de los propios **aditivos** incorporados al plástico durante su procesado y utilización, pero

también aquellas sustancias que han migrado a la estructura del plástico por contacto con el **ambiente** (residuos de catalizadores de polimerización, ácidos grasos, retardantes de llama, restos de aditivos...) La **detección y cuantificación** de estos contaminantes en los residuos plásticos y material reciclado es necesaria para garantizar su utilización en aplicaciones específicas.

### **E) Dificultades económicas y de mercado**

La demanda de plástico recuperado es alta, pero el coste de recuperación también es elevado y como el criterio presente en la recuperación de residuos en las plantas de tratamiento de basuras es exclusivamente económico, la recuperación que se obtiene está por debajo de la lograda considerando otras ventajas [2].

***Un aumento de la recuperación del plástico no podría ser totalmente absorbido por el mercado de objetos de plástico actual***, dado que la alimentación y gran parte de la picecería industrial no lo demandaría aunque fuera barato y de calidad, y porque el volumen de fabricación de los demás objetos de plástico tiene un límite difícil de aumentar. Debería dirigirse hacia la fabricación de otros objetos que hoy se producen a base de materiales más escasos, no reciclables o de potencial utilización para fines más cualificados, como la madera, ciertos metales, etc. Países de gran tradición recicladora como Italia, Japón, los Estados Unidos, etc. así lo están haciendo y en ellos se produce una amplia gama de artículos para la construcción, jardinería, obras públicas (firmes para asfaltar carreteras, mezclados con alquitranes), agricultura, etc. a base de granzas de recuperación.

#### **3.1.2. Acciones legislativas**

El problema de la reutilización y reciclaje de los residuos plásticos es un tema que cada vez requiere mayor atención por parte de los países industrializados. Por ello se creó en 1990 la Asociación Europea de Fabricantes de Plásticos (PlasticsEurope) y el Centro Europeo de los Plásticos y el Medio Ambiente (PWMI), organismo dedicado a promover la correcta gestión de los residuos plásticos. Por otra parte, desde la Unión Europea se han impulsado diferentes propuestas con tal de minimizar la producción de residuos plásticos y fomentar el reciclaje [6]. Así, cabe mencionar la **Directiva Europea 94/62/EC sobre envases y residuos de envases** [7], que estableció una cuota del 15% para el reciclaje mecánico de los residuos de envases para el año 2001, porcentaje que se prevé que aumente hasta el 22.5% para el 2008. Posteriormente,

fueron aprobadas la **Directiva Europea 2000/53/EC sobre residuos de vehículos** y la **Directiva Europea 2002/96/EC sobre residuos de equipamiento eléctrico y electrónico (WEEE)** [8], con el fin de impulsar la reutilización, reciclaje y otras formas de recuperación de dichos residuos.

### 3.2. Las técnicas de reciclado

Cuando el material ha sido seleccionado y separado del resto de materiales que podrían actuar como contaminantes son diversos los métodos que pueden aplicarse para poder valorizar (esto es, obtener beneficio) el plástico. Las técnicas de reciclaje son, por tanto, aquellos procesos que permiten reducir la cantidad de residuos plásticos a vertedero, e impulsan la reutilización del material en la cadena de producción de bienes de consumo. Para poder llevarse a cabo, se emplean diversas metodologías:

#### 3.2.1. Reciclado en la fuente

La reducción en la fuente se refiere directamente al diseño y a la etapa productiva de los productos, principalmente envases, antes de ser consumidos, dentro de las ideas de la corriente denominada **“diseño para el reciclaje”**. Es una manera de concebir los productos con un nuevo criterio ambiental; generar menos residuos. Y esto es aplicable a todas las materias primas: vidrio, papel, cartón, aluminio y plásticos. Reducir en la fuente significa referirse a la investigación, desarrollo y producción de objetos utilizando menos recursos (materia prima). De ahí su denominación porque se aplica a la faz productiva. **Al utilizar menos materia prima se producen menos residuos y además se aprovechan mejor los recursos naturales**. En este sentido, el Instituto Tecnológico del Embalaje, Transporte y Logística (ITENE) está promoviendo la implantación y certificación de la **Norma de Ecodiseño** UNE 150301:2003 [9], que focaliza su empeño en la reducción de residuos con criterios medioambientales en cada uno de los procesos productivos que se muestran en la siguiente figura:

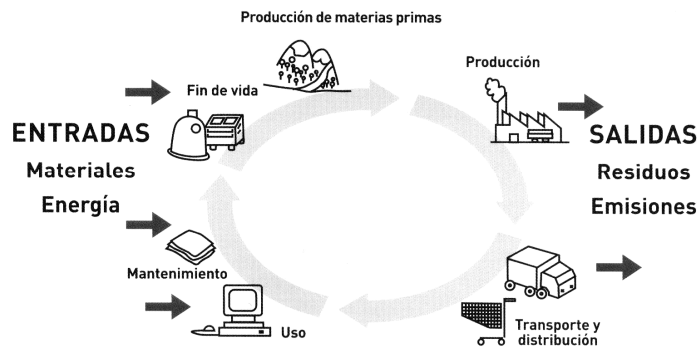


Figura 1.3. Objetivos de estudio del Ecodiseño

### 3.2.2. Reciclado mecánico

El reciclado mecánico es el más difundido. Sin embargo este proceso es insuficiente por sí solo para dar cuenta de la totalidad de los residuos. El reciclado mecánico es un proceso físico mediante el cual el plástico post-consumo (desde **RSU**) o el industrial (**scrap**) es recuperado, permitiendo su posterior utilización. El scrap es más fácil de reciclar porque está limpio y es homogéneo en su composición, ya que no está mezclado con otros tipos de plásticos. Algunos procesos de transformación (como el termo-conformado) generan el 30-50% de scrap, que normalmente se recicla.

Aquel reciclaje que actúa sobre el scrap se denomina también reciclado primario, mientras que para los RSU se denomina reciclado secundario, pues los materiales de entrada ya han sufrido un proceso de vida útil. De entre los RSU también se distinguen:

- Residuos plásticos de tipo simple: han sido clasificados y separados entre sí los de distintas clases.
- Residuos mixtos: los diferentes tipos de plásticos se hallan mezclados entre sí.
- Residuos plásticos mixtos combinados con otros residuos: papel, cartón, metales.

En resumen, consiste en el tratamiento de los residuos plásticos recuperados tras su vida en servicio por medio de la **presión** y el **calor** para volver a darles forma y conseguir otros objetos plásticos iguales o distintos de los iniciales. El reciclaje

mecánico implica la fusión del residuo plástico sin alterar la composición del polímero que lo constituye, incorporándolo de nuevo al proceso de fabricación. Sólo los termoplásticos pueden ser recuperados de esta forma.

En cuanto a la tecnología necesaria, la aparición de las técnicas de **coinyección** y **coextrusión** han permitido relanzar el mercado de aplicaciones de materiales poliméricos reciclados. Estas técnicas, de uso muy extendido en la industria transformadora, permiten fabricar hoy en día piezas u objetos de capas múltiples de modo que el material reciclado queda oculto o protegido por el material virgen que proporciona una capa exterior más resistente mecánica y químicamente y de mejor acabado.

### **3.2.3. Reciclado químico**

Mientras en el reciclado primario o secundario la transformación de los residuos se efectúa mecánicamente, en el reciclado terciario o químico los residuos sufren una transformación química cuyo objetivo es la obtención de los monómeros iniciales, para poder ser utilizados nuevamente como materias primas en plantas petroquímicas, pudiéndose obtener otros polímeros que den lugar a nuevos artículos. Destacan los siguientes procesos:

#### **Procesos petroquímicos**

Las tecnologías empleadas en la industria del refino para transformar fracciones petrolíferas de alto peso molecular en otras más ligeras son una alternativa válida para el reciclado de los materiales plásticos, sobre todo si éstos co-alimentan a las unidades de refinería junto con sus cargas tradicionales.

Una de las posibles clasificaciones de la gran variedad de procesos utilizables atiende al uso o no de agentes catalíticos. Los procesos meramente **térmicos**, que no emplean catalizador, tales como el cracking térmico, la pirólisis y la termólisis, se llevan a cabo, con o sin adición de oxígeno, a temperaturas de operación entre 400-800 C bajo presión reducida o en atmósfera inerte generalmente en un lecho fluidizado de arena. Los hidrocarburos producidos pueden ser tratados en refinería o utilizados como combustibles. Por otro lado, en los procesos de **cracking** o hidrocracking catalítico, la transformación de los residuos tienen lugar en presencia de zeolitas,

aluminosilicatos o catalizadores superácidos, originando como productos fracciones de hidrocarburos de diferente composición y uso: C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> para gasolina C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> para lubricantes sintéticos u oligómeros que se pueden emplear como depresores del punto de congelación o mejoradores del índice de viscosidad de aceites lubricantes.

### **Hidrogenación**

En este caso los plásticos son tratados con hidrógeno y calor. Las cadenas poliméricas son rotas y convertidas en un petróleo sintético que puede ser utilizado en refinerías y plantas químicas.

### **Gasificación**

En la gasificación tiene lugar la oxidación parcial de los hidrocarburos que produce gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) que puede utilizarse como combustible para la generación de electricidad, materia prima para la fabricación de metano, amoníaco de alcoholes oxo- o, incluso, como agente reductor para la producción de acero en altos hornos. Presenta la ventaja, frente a otros procedimientos de reciclado químico, de poder admitir como alimentación toda la corriente de residuos municipales, sin necesidad de separar previamente los plásticos.

### **Quimiolisis**

Este proceso se aplica a poliésteres, poliuretanos, poliacetales y poliamidas. Requiere altas cantidades separadas por tipo de resinas. Consiste en la aplicación de **procesos solvolíticos** como hidrólisis, glicólisis o alcoholólisis para reciclarlos y transformarlos nuevamente en sus monómeros básicos para la repolimerización en nuevos plásticos. Entre ellos, un proceso de gran importancia es la metanólisis que se aplica al PET para obtener las materias primas de partida, el cual se explicará más adelante.

#### **3.2.4. Valorización energética**

Es la recuperación de la energía contenida en los plásticos a través de procesos térmicos. La valorización energética, también llamada “reciclaje cuaternario” se diferencia de la incineración por **utilizar los residuos plásticos como**



**combustible en la producción de energía eléctrica.** En cambio, la simple incineración no aprovecha la energía de los materiales.

Los plásticos usados pueden ser aprovechados como combustible por su elevado poder calorífico (véase tabla 1.2.); por ejemplo, un kilogramo de polietileno produce la misma energía que un kilogramo de fuelóleo o gas natural. De esta forma, además de reducir considerablemente el volumen que ocupan, se logra recuperar una parte de la energía consumida en su fabricación. Dicha recuperación de energía permite una utilización racional de los recursos petrolíferos. En comparación con otros residuos domésticos, los plásticos requieren mayor exceso de aire y proporcionan altas temperaturas de llama, contribuyendo a la estabilidad de la combustión.

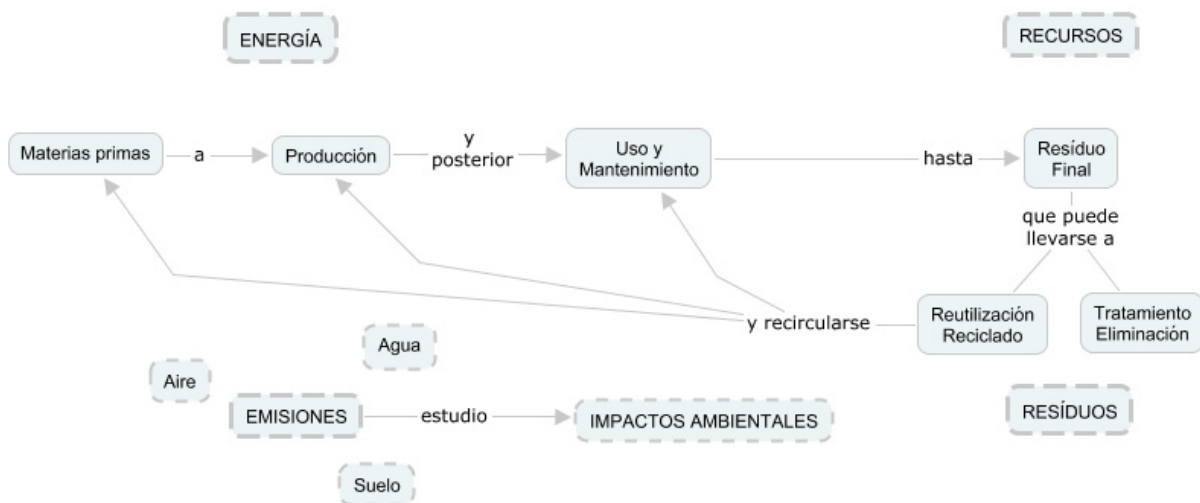
**Tabla 1.2. Poder calorífico de distintos plásticos en comparación con el del fuelóleo, el papel o la basura [4]**

<b>Material</b>	<b>Poder calorífico (MJ/Kg)</b>
<i>Poliestireno (PS)</i>	<b>46.0</b>
<i>Polietileno (PE)</i>	<b>46.0</b>
<i>Polipropileno (PP)</i>	<b>44.0</b>
<i>Policloruro de vinilo (PVC)</i>	<b>18.9</b>
<i>Gas natural</i>	<b>48.0</b>
<b>Fuelóleo</b>	<b>44.0</b>
<i>Papel</i>	<b>16.8</b>
<i>Basura doméstica</i>	<b>8.0</b>

### **3.3. Balance energético y Análisis del Ciclo de Vida**

Estos dos conceptos, estrechamente unidos e introducidos recientemente, permiten afrontar de una forma más lógica y racional el problema planteado por los desechos de la sociedad de consumo y, es particular, por los plásticos. El impacto medioambiental de un determinado bien debe plantearse desde una perspectiva global, desde que nace el plástico hasta que muere, teniendo en cuenta su contribución ecológica (ecobalance) durante el transcurso de toda su vida. Así, en la 1.4 se han representado de una forma esquemática las diferentes etapas que integran las auditorías de estudio del **ciclo de vida para los plásticos**, incluyendo las posibles vías de reciclado para dar salida al residuo.

Los métodos utilizados para realizar estas auditorías medioambientales están bien contrastados y establecidos. La primera fase en el **Análisis de Ciclo de Vida** (ACV) de un producto consiste en definir su sistema de producción, considerando todas las operaciones que lo integran encerradas en una caja hermética que marca sus límites y los separa del medio ambiente, que actúa como suministrador de todas las entradas y receptor de todas las salidas del sistema. En la siguiente fase se cuantifican los flujos de materia y energía a lo largo de sus límites. El ACV no es un fin en sí mismo sino un **procedimiento que genera** una serie de **información** (consumos de materias primas, agua, energía, emisión de agentes contaminantes, etc...) que se pueden utilizar con diferentes objetivos tales como la selección de materias primas o procesos de fabricación óptimos para un determinado producto o para la selección, entre las diferentes opciones del sistema de manejo o recicla idóneo para los residuos generados.



**Figura 1.4. Esquema general del Análisis del Ciclo de Vida de un producto**

Esta forma global de analizar el problema, frente a la anterior idea de prestar atención simplemente al destino de los materiales de deshecho, muestra en muchos casos que los plásticos son más favorables que otros materiales (acero, vidrio, papel) utilizados para los mismos fines. Así, por ejemplo, en la Universidad Victoria (Canadá) decidieron hacer un ACV con el objetivo de demostrar la necesidad, en principio obvia desde un punto de vista ecológico de cambiar los vasos de poliestireno por otros de papel. El informe final para sorpresa de los propios investigadores, mostraba que en la

fabricación de los vasos de papel se consumía más del doble de su propio peso en madera aproximadamente el 40% de la cantidad de petróleo utilizado en la manufactura de los vasos de poliestireno, 15 veces más de agua de refrigeración y unas 170 veces mas de agua de proceso. **[10]**

Por tanto, la importancia de aplicar las directrices del ACV en el estudio de las operaciones de reciclado plástico se justifica por los objetivos de minimización de residuos e impacto energético y ambiental.

## 4. El politereftalato de etileno (PET)

### 4.1. El nacimiento del PET en la historia de los plásticos

El PET, también conocido como tereftalato de polietileno o politereftalato de etileno, fue patentado como un polímero para fibra por J. R. Whinfield y J. T. Dickson en 1941. Para obtenerlo, emplearon una **transesterificación** de DMT (dimetil-tereftalato) y el glicol en una relación 1:2.4, destilando el metanol liberado en la mezcla reactiva a medida que tenía lugar la síntesis. Esta síntesis fue realizada a 200-290 °C en presencia de  $\text{SbO}_3$  como catalizador. Más adelante, la aportación de W.K. W. Birtwhistle y C.G. Ritchiey, les llevó a lanzar la primera fibra comercial: el **Terileno** (primera producción de Industria Química Imperial o ICI). La segunda fibra de poliéster fue el Dacrón de DuPont. Desde entonces, el PET ha presentado un continuo desarrollo tecnológico hasta lograr un alto nivel de sofisticación basado en el crecimiento de la demanda del producto a escala mundial y a la diversificación de sus posibilidades de uso. A partir de 1976 se comenzó a usar el **PET** para la fabricación de envases ligeros, transparentes y resistentes principalmente para bebidas, sin embargo el PET ha tenido un desarrollo extraordinario en el sector de envase y embalaje. A lo largo de los más de 20 años que lleva en el mercado, el PET se ha diversificado en múltiples sectores sustituyendo a materiales tradicionalmente implantados o planteando nuevas alternativas de envasado impensables hasta el momento. Esta diversificación tan importante ha originado que el PET haya experimentado un gran crecimiento en su consumo y que siga siendo el material de embalaje que actualmente presenta las mayores expectativas de crecimiento a nivel mundial.

### 4.2. Síntesis, estructura y propiedades

El proceso de síntesis sigue una **polimerización de condensación**, que implica una reacción de aglomeración en la cual los dos grupos funcionales de los monómeros iniciales reaccionan uno con otro para eliminar una molécula neutra pequeña, normalmente el agua. En esta polimerización se puede controlar el límite de longitud de la cadena dando lugar a polímeros de bajo peso molecular. El

Politereftalato de etileno (PET) es un polímero poliéster que puede obtenerse de dos modos:

### A) Síntesis a partir de Etilénglicol y Acido Tereftálico

El PET se obtiene a partir de etilenglicol y ácido tereftálico mediante **policondensación**. Las etapas por las que se obtiene son:

- **Obtención del etilenglicol.** Se logra a partir de **óxido de etileno**, que genera a partir del etileno mediante una reacción que se lleva a cabo en fase gaseosa, haciendo pasar el etileno y el oxígeno por una columna con un catalizador a base de sales de plata dispersas en un soporte sólido.

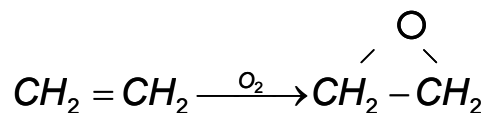


Figura 1.5. Obtención de óxido de etileno

Sus aplicaciones como materia prima son innumerables, siendo su derivado más importante el **etilenglicol**, que se obtiene mediante la adición de agua al óxido de etileno.

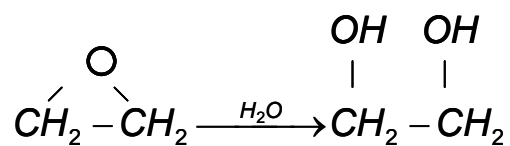


Figura 1.6. Obtención de etilenglicol

Este producto tiene dos aplicaciones principales. Una es como anticongelante en el circuito de refrigeración de los motores y otra como diol para la obtención de poliésteres, entre éstos el más importante es el **Politereftalato de etileno (PET)**.

- **Obtención del ácido tereftálico (TA).** Se logra a partir de **p-xileno**, recuperado del petróleo crudo y producido mediante reacciones de oxidación. (Figura 1.7)

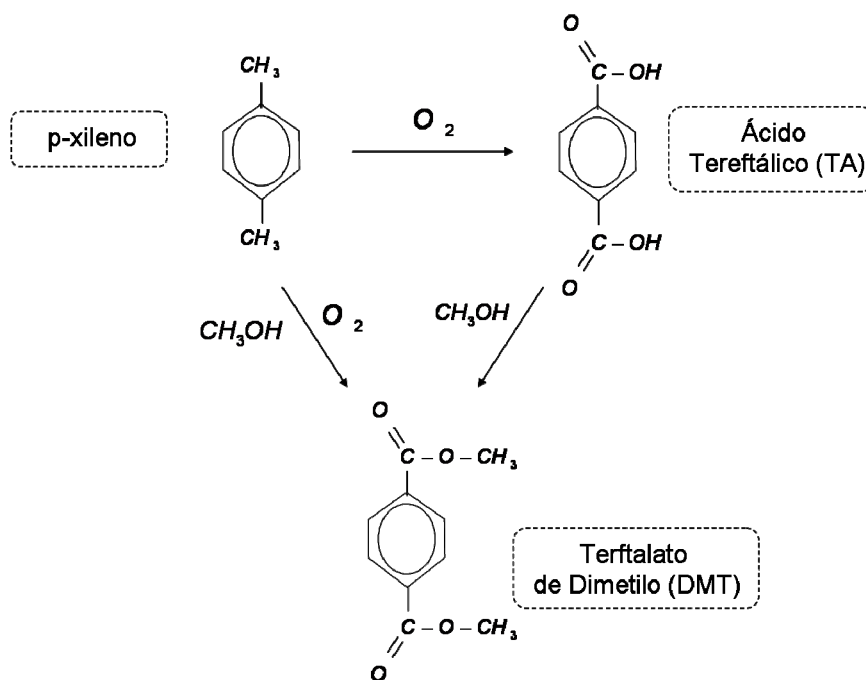


Figura 1.7. Obtención de Ácido Tereftálico y Tereftalato de Dimetilo

- **Obtención del PET.** Esta reacción es una reacción típica de esterificación Fisher en la cual un ácido reacciona con un alcohol siguiendo el mecanismo usual de la reacción. El hecho de que cada molécula sea difuncional produce un polímero por la reacción. (Figura 1.8)

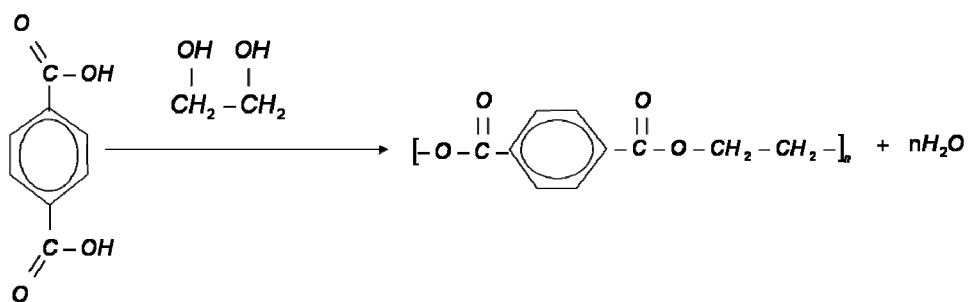


Figura 1.8. Obtención de Tereftalato de Etileno (monómero del PET) a partir de TA

## B) Síntesis a partir de Etilénglicol y Tereftalato de Dimetilo

Como se ha mostrado, el p-xileno recuperado del aceite crudo es uno de los materiales de partida para la síntesis del PET. El otro compuesto necesario es el etileno que se recupera del petróleo crudo refinado. Sin embargo, es necesario derivatizar tanto el p-xileno como el etileno para producir los monómeros necesarios para la reacción de polimerización que producirá PET. En este caso, las etapas necesarias para la obtención de PET son muy parecidas, salvo algunas diferencias:

- Obtención de Etilénglicol
- Obtención de Ácido Tereftálico.
- **Obtención de Tereftalato de Dimetilo.**

Primero el p-xileno es oxidado para producir el Acido Tereftálico (TA) que es posteriormente esterificado a Tereftalato de Dimetilo (DMT). Esto se logra mediante una secuencia de dos pasos en donde la oxidación es llevada a cabo por un catalizador de cobalto en presencia de metanol (Figura 1.7.) El DMT producido en el primer paso debe someterse a una columna de destilación de cinco pasos para producir material puro suficiente para ser usado en las reacciones de polimerización.

- **Obtención de PET.**

Entonces, el PET se produce mediante una reacción de polimerización de estos dos monómeros - el Etilénglicol y el Tereftalato de Dimetilo.

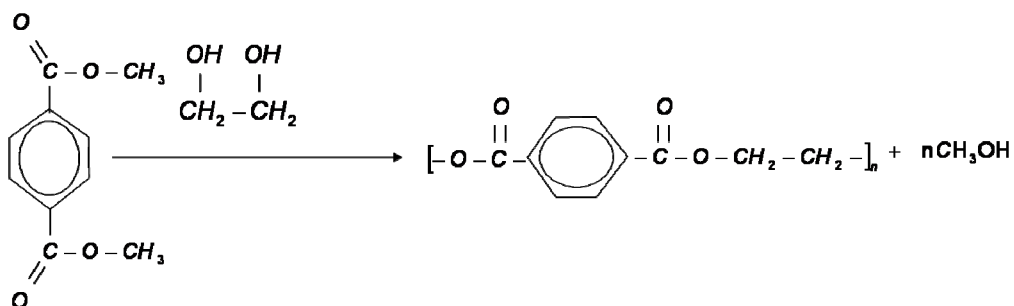


Figura 1.9. Obtención de Tereftalato de Etileno (monómero del PET) a partir de DMT

## **Estructura y Propiedades**

La estructura del PET se compone de grupos etileno y grupos tereftalato. Los enlaces éster en la cadena de poliéster son polares, donde el átomo de oxígeno del grupo carbonilo tiene una carga negativa y el átomo de carbono del carbonilo tiene una carga positiva. Las cargas positivas y negativas de los diversos grupos éster se atraen mutuamente. Esto permite que los grupos éster de cadenas vecinas se alineen entre sí en una forma cristalina y debido a ello, den lugar a fibras resistentes.

Las **características** de los materiales vienen íntimamente ligadas al proceso de transformación al que han sido sometidos. En el caso del PET, existe como polímero amorfo (transparente – grado botella) y semicristalino (opaco y blanco). Generalmente presenta buenas propiedades como:

- Cristalinidad y transparencia, aunque admite cargas de colorantes.
- Buen comportamiento frente a esfuerzos permanentes (fluencia).
- Buena resistencia, ductilidad, rigidez y dureza.
- Alta resistencia al desgaste.
- Muy buen coeficiente de deslizamiento.
- Buena resistencia química a grasas minerales, solventes y ácidos, aunque no a bases.
- Buenas propiedades térmicas. Alta capacidad de termo-deformación.
- Muy buena barrera a CO<sub>2</sub>, aceptable barrera a O<sub>2</sub> y humedad.
- Totalmente reciclable.
- Esterilizable con óxido de etileno y radiación gamma.
- Aprobado para su uso en productos que deban estar en contacto con productos alimentarios.

## ***Desventajas***

Asociado a sus propiedades, existe una serie de desventajas que deben tenerse en cuenta a la hora de trabajar con el polímero:



- **Higroscopía elevada:** Como todo poliéster, tiene que ser secado a fin de evitar pérdida de propiedades. La humedad del polímero al ingresar al proceso debe ser como máximo 0.005%.
- **Coste de equipamiento asociado:** Los equipos de inyección-soplado con biorientación suponen una buena amortización en función de gran producción.

### 4.3. Tecnologías de transformación del PET

El PET habitualmente se transforma mediante procesos de **inyección-estirado-soplado** con el objeto de producir "cuerpos huecos" o bien mediante procesos de **termoconformado** si lo que se trata de producir es lámina y por lo tanto envases "planos". En menor grado, el PET también puede ser sometido a procesos de extrusión y de inyección pura requiriendo en estos casos generalmente variedades de PET modificado químicamente. Durante estos procesos, las moléculas del polímero se biorientan en dos direcciones distintas. En el caso de los envases la orientación tiene lugar según una dirección longitudinal, paralela al eje del envase, y según una dirección transversal al mismo. Es precisamente esta propiedad, conocida como **biorientación**, la que confiere el PET una elevada resistencia mecánica, lo que unido a su **transparencia**, hace que resulte un material idóneo para el envasado de productos líquidos. En el caso de los envases obtenidos por termoconformado, la lámina presenta una estructura reticular casi perfecta que además de su resistencia y baja permeabilidad dota al envase de una gran transparencia. De hecho, las bebidas suaves carbonatadas pueden generar presión dentro de la botella que alcanza los 6 bar. Tan alta presión es permitida sin embargo en la botella gracias a la alineación de macro-moléculas (cristalización) ocurriendo ambos durante el proceso de hilado de la resina y el soplado-moldeado, de modo que la presión no es capaz de deformar la botella ni de hacerla explotar.

## 4.4. El entramado industrial y tecnológico de PET en España

### 4.4.1. Consumo de PET

En las tablas 1.3. y 1.4. se muestran los datos de consumo de PET y PVC, respectivamente, en el sector del envase y embalaje [11]. De la observación de los datos que presentan, se puede deducir el abrumador descenso de la producción de PVC para embotellado de aguas y aceites, a favor de un incremento considerable de PET para estas aplicaciones. Los datos pues, reflejan la **sustitución del PVC por el PET para aplicaciones de envasado**, sector donde mayor ha sido el impulso para este material.

### 4.4.2. Red empresarial

Con relación a la cadena de transformación industrial y si se analiza someramente la situación en el mercado nacional, el mercado que se mueve alrededor del PET se haya diversificado de la siguiente forma (ANEP) [12]:

- **Producción de resina de PET**

La producción nacional de las empresas productoras de resina se destina principalmente al consumo interior y una parte menor a la exportación. Mientras que en 1997 la producción nacional de resina de PET fue de 95.000 tm, en el año 2002 la capacidad instalada es superior a las 350.000 tm, estimándose el consumo interior global superior a las 250.000 tm.

- **Equipos de transformación de PET**

Aunque la mayor parte de los equipos de transformación son de origen extranjero, se ha desarrollado una industria nacional de proveedores de equipos relevante y con mayor peso cada día. En el 2002 aproximadamente el 10-15 % de la capacidad instalada de producción de envases pertenece al campo de producción nacional.

**Tabla 1.3 Producción de PET con uso en el sector del envase y embalaje en España. Valores en toneladas. Fuente: CEP [1]**

Uso / Año	1997	2001	2003	2004
<b>Film embalaje</b>	2100	3300	3500	4000
<b>Botellas</b>	<b>Bebidas con gas</b>	49500	125000	166500
	<b>Agua</b>	18500	75000	98000
	<b>Aceite</b>	9500	33400	41000
<b>Otros envases</b>	7350	16500	22500	22500
<b>TOTAL</b>	86950	253200	331500	370000

**Tabla 1.4. Producción de PVC de uso en el sector del envase y embalaje en España. Valores en toneladas. Fuente: CEP [1]**

Uso / Año	1997	2001	2003	2004
<b>Film PVC rígido</b>	18460	22700	23500	17000
<b>Film PVC plastificado</b>	22810	26100	22000	15000
<b>Cuerpos huecos</b>	<b>Agua</b>	45000	800	10
	<b>Aceite</b>	14000	200	10
	<b>Limpieza</b>	1100	1700	500
	<b>Otras aplicac</b>	200	250	220
	<b>Otros envases</b>	50	70	80
<b>TOTAL</b>	102470	51820	46320	32660

○ **Fabricantes de envases de PET**

El sector empresarial fabricante de envases de PET al que nos referimos tiene una vida muy corta (no alcanza los 25 años) y las sociedades pioneras fueron POLIESA, IBERPLÁSTICOS, HOLANPLAST y CAIBA. Más tarde fueron surgiendo otras compañías. En la actualidad sólo algunas empresas pioneras continúan su andadura mientras que la mayor parte han pasado a integrarse dentro de importantes grupos de embalaje con carácter multinacional.

La capacidad de transformación para producir "envases huecos" (tal y como se explicará posteriormente) en el mercado español ha evolucionado paralelamente al mercado, existiendo actualmente una situación de sobrecapacidad dada la

estacionalidad que presenta el mercado y al desarrollo tecnológico de los equipos de producción. Así de esta forma, en 1995 la capacidad de transformación era de una 90.000 tm, en el año 98 en unas 189.000 tm. Y en el 2002 de unas 240.000 tm.

En el 1995 el número de compañías transformadoras era de 37. En el año 98 se duplicó esta cifra hasta las 70 compañías. Alcanzando en el 2002 más de 160 compañías involucradas en la transformación de PET. Hay que hacer constar que la mayoría de estas empresas son envasadores que soplan sus botellas en línea mientras que únicamente una veintena son fabricantes puros de envases.

- ***Envasadores / transformadores en PET***

La evolución tecnológica del envase con la aparición del pie "petaloide" (como se demostrará más adelante) frente al inicial de fondo esférico que demandaba el uso de un "base cup" de HDPA encolado al PET, así como el aumento de capacidad de producción de las sopladoras de envases ha supuesto un desarrollo fundamental en el mercado de este material. Dicha evolución ha permitido que lo habitual sea encontrar en la cabecera de las líneas de envasado equipos, generalmente de soplado que permiten producir botellas de PET en línea a partir de preformas suministradas desde el exterior. Como alternativa a estos equipos de soplado en línea, existen máquinas integradas que, igualmente ubicadas en línea o bien contra silo, producen envases a partir de la resina de PET. Esta versatilidad industrial hace que en general los propios envasadores se hayan convertido en los mayores productores de envases apoyados desde el exterior por los suministradores de resina de PET o por fabricantes de preformas.

- ***Recicladores de PET***

A partir de 1998 se comienza a desarrollar la industria del reciclado coincidiendo con la puesta a disposición del mercado de las primeras balas de botellas provenientes de las primeras plantas de selección. Hasta la actualidad se ha producido un desarrollo industrial muy relevante dentro del mundo del reciclado. El volumen de las inversiones realizadas y la consiguiente capacidad instalada (superior a 50.000 Tm/año) permite confirmar que existe un grupo de empresas sólidas y

tecnológicamente desarrolladas capaces de procesar, con lo más exigentes niveles de calidad, el material procedente de las plantas de selección españolas.

#### **4.5. El sector del envase y embalaje: el impulsor del PET**

A lo largo de la historia del PET, la evolución tecnológica de los procesos y de los materiales ha originado una mejora continuada en el envase que se ha traducido en una **mejora de su impacto medioambiental, junto a una reducción considerable en el coste económico**. Así de esta forma la evolución tecnológica en este sector ha permitido el desarrollo de las siguientes etapas:

- Sustitución de otros materiales y evolución del peso del envase de PET.
- Evolución de materiales constituyentes o relacionados con el envase.
- Impacto en la logística - distribución
- Desarrollo de la industria y de la tecnología de Reciclado.
- Desarrollo de mercados usuarios de RPET

##### **A) Sustitución de otros materiales y evolución del peso del envase de PET**

Como se ha introducido previamente, los primeros envases de PET aparecen en el mercado español en 1980-81. Desde su aparición hasta la actualidad, el envase de PET ha supuesto una revolución en el mercado y se ha convertido en el envase ideal para la distribución moderna. De esta forma, el PET se ha convertido en el envase mayoritario en el mercado de bebidas refrescantes, en las aguas minerales, en el aceite comestible y en el mundo de los detergentes. Igualmente hoy está desarrollando otros mercados tales como alimentación (láminas para barquetas, envases de salsas, etc...), farmacia, cosmética, licores, etc.

Distintos estudios han demostrado que **el envase de PET es muy competitivo en el consumo de energía y en la generación de residuos** en comparación con otros materiales [12]. Igualmente, el PET tiene una **gran versatilidad tecnológica** y dependiente del producto a envasar, de las condiciones del mercado (climatología, temperatura, humedad, nivel de automatización y de la calidad del envasado,

condiciones de almacenamiento, etc..) y de su diseño, lo que permite optimizar el peso del envase y adecuarlo a las necesidades requeridas.

La tecnología de producción de envases ha permitido esta **optimización en el peso de los envases** sin detrimento de poner en el mercado una amplia colección de diseños atractivamente comerciales.

**Tabla 1.5. Evolución tecnológica de los envases realizados con PET [12]**

MERCADO	Vol. (l.)	Evolución del peso (gr.)			Situación
		1980-1990	1990-2000	2000-2010	
Refrescos	2,0	69-64	57-52	48-44	en el límite tecnológico de la mejora
	1,5	57-50	48-44	44-42	
	1,0		42-36	36-34	
	0,5		26-23	23-22	
Agua Mineral	2,0		51-48	46-44	en el límite tecnológico de la mejora
	1,5	36-32	32-31		
	0,5		25-23	22-21	
	0,3		17-15	14-13	
Aceite Comest.	5,0	110-105	100-95		en el límite tecnológico de la mejora
	1,0	34-31	29-26	26-24	

Las evoluciones tecnológicas en la producción de envases de PET se han debido primordialmente a dos factores determinantes: mejoras en el diseño y reducción de la masa compatible con propiedades mecánicas específicas aceptables. Como se muestra en la tabla 1.5., en los sectores relevantes se ha alcanzado ya el límite y no tiene sentido pensar en nuevas optimizaciones del peso.

### **B) Evolución de materiales constituyentes o relacionados con el envase de PET**

En cuanto a los principales aspectos referidos a aquellos elementos que pueden definirse como complementarios del material o bien correspondientes a otros materiales secundarios o terciarios puede indicarse lo siguiente:

**Tabla 1.6. Evolución en el diseño de envases realizados con PET [12]**

	1980-1990	1990-2000	2000-2010	Comentario
Boca	d 38 mm – d 28 mm	d 28 mm		
Tapón	Metal / HDPE 5 gr.	HDPE / PET 3 gr.		PET, 3 gr
Base-cup	HDPE, 20 gr	-		-
Etiqueta	- papel con cola caliente	- papel con cola soluble en agua - PP con poca cola - HDPE retractil		- princ. PET
Packaging	- HDPE, caja 2,5 Kg	- bandeja cartón + film HDPE/PVC		- princ.film PET
Barrera	-		- Nylon, Eval, Evox, sílice, carbono.	- materiales complejos en bajas cantidades

De acuerdo a los datos mostrados en la tabla, dentro de este apartado se pueden destacar las siguientes **mejoras**:

- Desaparición del base-cup y sustitución por un **fondo petaloïdal**.
- Política de **homogeneización de materiales** que completan el envase de forma que el tapón, la etiqueta, el embalaje externo sea básicamente de PET o de materiales compatibles con el PET. Este proceso actualmente en desarrollo supone un esfuerzo tecnológico relevante y una actualización de equipos y maquinarias.
- La **sustitución de otros materiales de embalaje por el PET** conlleva un doble efecto:

→ Sustitución de otros materiales complejos o combinaciones de materiales y una reducción fundamental en el caso de sustitución del vidrio.

→ Combinación del PET con pequeñas cantidades de otros materiales barrera lo cual añade una complejidad especial al reciclado del PET.

Tecnológicamente los procesos de reciclado de estos materiales están desarrollados y algunos de ellos (los industrialmente más comunes, “viables”) se encuentran ya en fase industrial.

### **C) Impacto en la logística y la distribución**

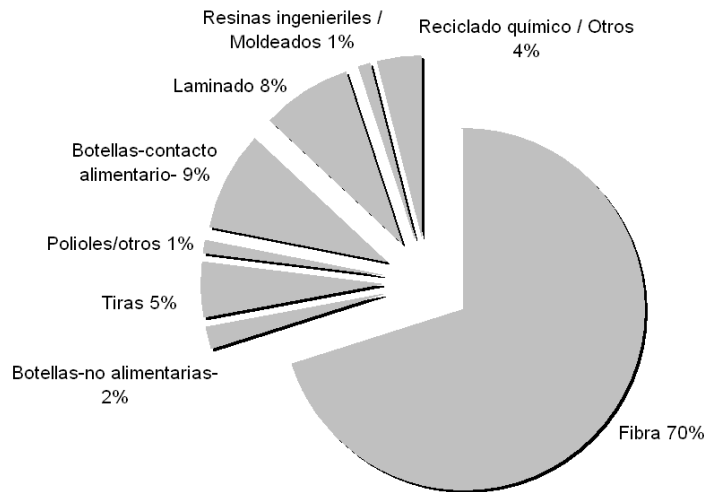
El desarrollo tecnológico de la industria del PET es muy interesante para el sector de la logística y la distribución, debido principalmente a los siguientes aspectos [12] :

- Debido a su **ligereza**, un camión puede transportar, en el caso de sustitución del vidrio, un "60% más de contenido y un 80% menos de envase", lo que supone un ahorro en combustible y la consiguiente contaminación atmosférica del 10%.
- El **balance energético** en la fabricación del envase es ampliamente **favorable** al PET frente a otros materiales que tienen puntos de fusión, reblandecimiento, corte, etc. muy superiores.
- El **soplado de los envases** suele hacerse como una unidad más **en la línea de envasado** suponiendo un ahorro energético absoluto ya que evita el transporte de envase vacío.
- La manipulación del producto envasado en los almacenes de los mayoristas, distribuidores y despacho al público se simplifica enormemente lo que supone igualmente un **gran ahorro** energético.

#### **4.6. El reciclaje de PET**

El empleo de PET post-consumo se encuentra cada vez más arraigado en el sector industrial, produciendo bienes de consumo con calidades y propiedades más ajustadas a las necesidades del consumidor. (Figura 1.10). El efecto de estas cifras demuestra la reciclabilidad que el PET muestra a nivel industrial proporciona un mercado atractivo y de una considerable variedad en cuanto a la diversificación de productos.





**Figura 1.10. Aplicaciones y porcentaje de mercado mundial de PET post-consumo reciclado en el año 2005. [13]**

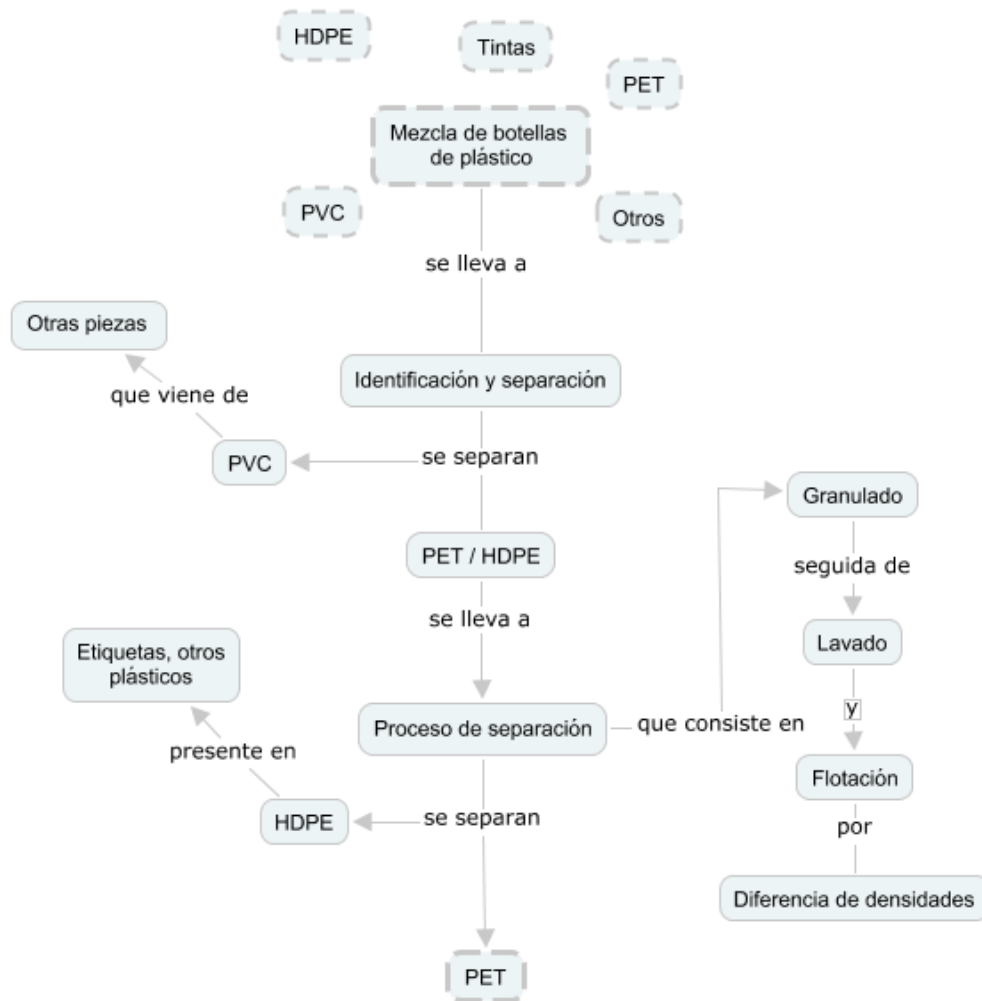
A lo largo de este apartado se muestran ciertos aspectos alrededor del reciclaje de PET, desde la llegada a la planta de separación de residuos hasta la incorporación de nuevo al mercado, intentando de este modo aplicar los conceptos del Análisis de Ciclo de Vida de un modo global.

### **A) Separación en el origen**

Como en el caso de otros materiales, actualmente el principal problema que limita un mayor crecimiento de la producción de PET reciclado radica en la recuperación de los envases post-consumo. Hay que tener en cuenta que en los principales países consumidores de PET: Italia, Francia, Reino Unido y España, los sistemas de recogida selectiva de envases aún se encuentran en una etapa relativamente incipiente. Así, en Italia se recupera un 10% del consumo total de PET, mientras que en los otros tres países las cifras son aún más modestas, entre el 1 y el 3%. Comparativamente estas cifras están muy lejos del 35% que se alcanza en Estados Unidos, o de porcentajes cercanos al 90% de reciclado que se consiguen en Holanda, Suiza y Suecia. [3]

Tanto la directiva 94/62 como las distintas legislaciones nacionales están impulsando el **establecimiento de sistemas de recogida selectiva de envases** en cada vez un mayor número de municipios en toda Europa. Esto se traducirá en un aumento significativo de las cantidades recuperadas, que servirán para abastecer a la

industria recicladora, y en consecuencia determinará el futuro incremento de su producción. En línea con esta tendencia europea, en nuestro país también está creciendo la recogida selectiva de envases, aunque aún cubre un porcentaje de población reducido. Cabe esperar que la futura legislación, junto con el establecimiento de **sistemas integrados de gestión de residuos de envases**, propicie la generalización de su recuperación en la mayor parte de los municipios.



**Figura 1.11. Separación en origen de una mezcla de plásticos PVC / HDPE / PET [6]**

Para la **recuperación de los envases de PET**, existen diferentes sistemas de recogida selectiva comunes a otros materiales, tales como contenedor o iglú, contenedores individuales para cada domicilio, puntos limpios, sistemas de depósito,

etc. Los envases, depositados por el ciudadano en estos contenedores, se recogen y son transportados a las plantas de clasificación de residuos, donde se separan los distintos materiales reciclables. La mayor parte de las **operaciones de separación** empleadas están basadas en las diferencias de densidad de los distintos materiales, de ahí la importancia de no incluir entre los componentes del envase materiales con densidad similar a la del PET. El producto final de las plantas de reciclado mecánico es un material en forma de escamas o de granza, susceptible de ser utilizado en la mayor parte de las aplicaciones del PET, a excepción de aquellas que supongan contacto directo con un alimento. En la figura 1.11 se muestra un ejemplo de separación de una mezcla de plásticos de tipo PVC/ HDPE / PET.

### **C) Posibilidades de reciclado de PET**


Los sistemas de aprovechamiento del PET post-consumo se corresponden con los siguientes tres grupos: reciclado mecánico, reciclado químico y valorización energética.

#### **→ Valorización energética**

El PET tiene un **poder calorífico de 23 MJ/kg**, similar al del carbón. Al estar compuesto únicamente por C, H y O su combustión es limpia y puede utilizarse eficazmente como sustituto de los combustibles fósiles en la producción de energía. Por tanto la valorización energética constituye una opción digna de tenerse en cuenta, ya que contribuye al ahorro de fuentes de energía no renovables.

#### **→ Reciclado químico**

El reciclaje químico permite obtener los ingredientes básicos del PET, esto es, ácido tereftálico y etilenglicol en forma de pureza química. Se han desarrollado distintos procesos de reciclado químico, algunos de ellos a escala industrial, entre los que cabe mencionar los de metanólisis, hidrólisis, glicólisis, y saponificación. Básicamente consisten en la despolimerización del material mediante distintos agentes químicos, con la finalidad de romper las cadenas poliméricas para volver a obtener los monómeros de partida. Los productos obtenidos, de elevada pureza, se vuelven a



polimerizar para fabricar de nuevo PET básicamente igual al material virgen, por lo que pueden utilizarse para las mismas aplicaciones, incluido el contacto con alimentos. El proceso más extendido es el de metanólisis. En este trabajo se muestra el **proceso PETRETEC [14-17]** (Tecnología de Recuperación del Poliéster), desarrollado por la multinacional Dupont®, según el diagrama de la figura 1.13. Esta tecnología elimina la base de poliolefina de las botellas de PET y el tapón antes de proceder al granulado de material ya limpio. Se han desarrollado por otra parte, sistemas electrostáticos y de flotación que separan los diferentes componentes de los envases y se grancea el PET para su posterior reutilización. Cualquier PET que contenga metales, tintes u otros materiales que interferirían en el reciclado, son separados y destinados al reciclado mecánico, vertido o incineración.

Posteriormente, el PET remanente se disuelve en DMT a temperaturas por encima de los 220°C, formándose una disolución de desecho de PET en DMT. En una reacción de transesterificación despolimerizante, el PET reacciona con metanol para producir los monómeros originales del polímero. La reacción se lleva a cabo a escala industrial en un reactor de metanólisis a 260-300°C, y una presión de 340-650 kPa. Del reactor de metanólisis, el DMT y el etilenglicol (EG), mezclados con un exceso de metanol se pasan a través de una columna de eliminación de metanol. El metanol eliminado de esta manera se recicla en el proceso. El DMT y el EG forman un azeótropo que impide su separación por destilación. Para conseguir esto, se añade p-toluato de metilo (MPT) en este punto del proceso Petretec. Con ello se forma un azeótropo de MPT y EG, que permite la separación del DMT de los otros dos componentes. El destilado MPT/EG forma una solución de dos capas. La superior está enriquecida con MPT y puede reciclarse en el proceso. El DMT sigue una destilación fraccionada para aumentar su pureza.

La **reacción de despolimerización**, que es el centro de la tecnología Petretec produce DMT y etilenglicol, las moléculas de las que está hecho el PET, y no trozos de poliéster, que son el resultado del reciclado mecánico. La enorme ventaja de esto es que se reproducen monómeros idénticos a aquellos empleados como material de partida en la reacción de polimerización. Por consiguiente, no existen límites en los usos del PET hecho a partir de ellos. Esto supone una reducción en la dependencia de los productos petroquímicos para la producción.

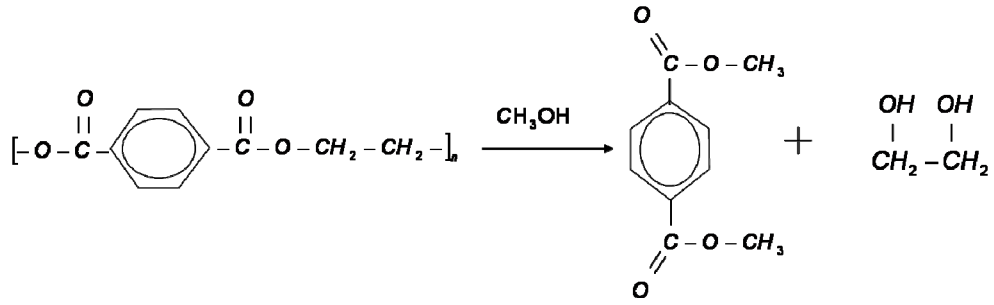


Figura 1.12. Depolimerización de PET por metanólisis

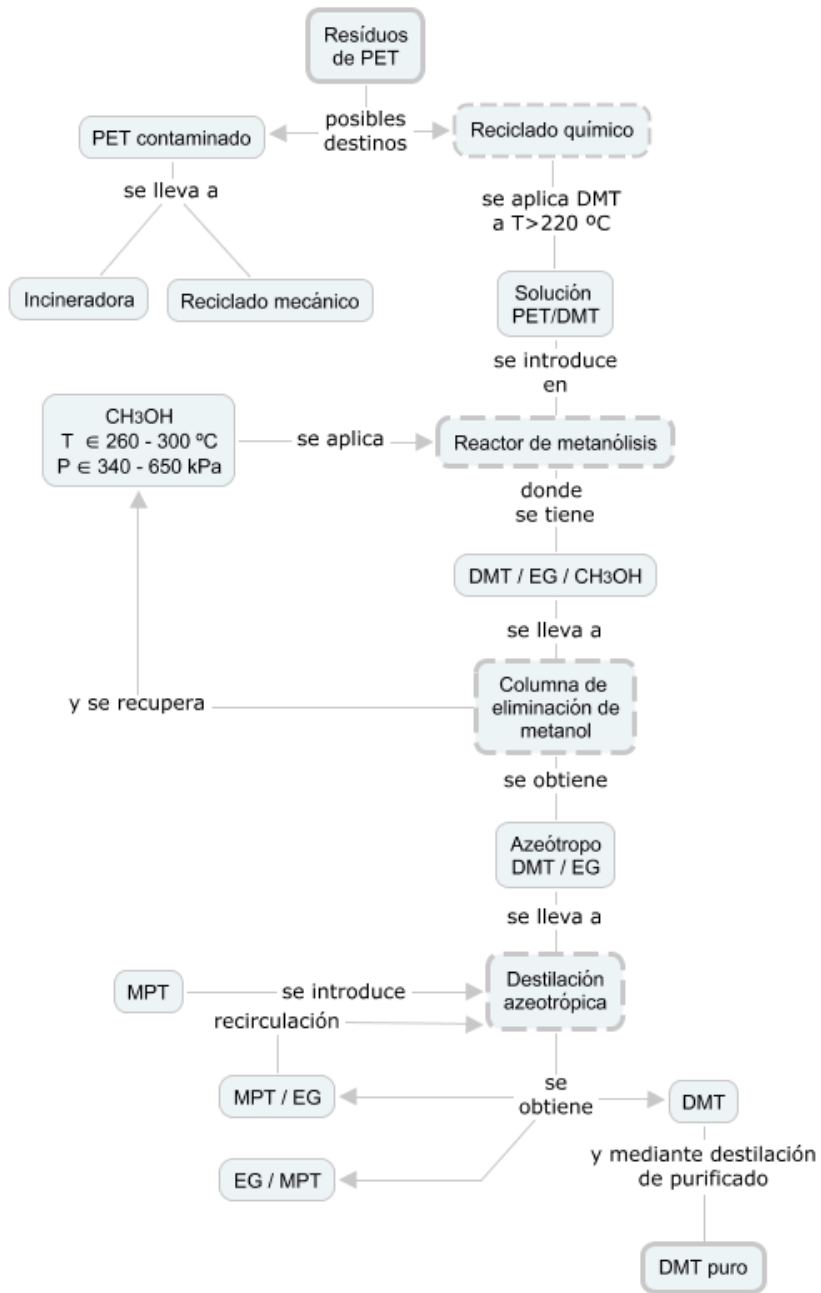


Figura 1.13. Esquema proceso Petretec de Dupont® [15]

## → Reciclado mecánico

El reciclado mecánico de PET es, con mucho, el sistema más empleado para la transformación botella-botella. Según estadísticas de Petcore [18], el 35% de todas las botellas producidas en 2005 fueron recicladas, lo que supuso un crecimiento del 3% en estos valores. En tonelaje, significó un incremento de 0.8 millones de toneladas. Este aumento de recogida supone una disminución considerable del volumen de residuos acumulados en vertederos. En el siguiente apartado se muestran las propiedades características de los materiales reciclados por vía mecánica. Sin embargo, antes de abordarlo, cabe mencionar el gran problema que los recicladores de PET tienen: la *higroscopía*.

El control cuidadoso del secado del material es un requisito esencial para el proceso de transformación de la resina de PET. El gránulo de PET absorbe humedad del medio ambiente (semejante a un desecante). De este modo, durante el almacenaje, la resina de PET absorberá humedad hasta alcanzar el equilibrio. Dependiendo de las condiciones de almacenado, este valor puede ser tan alto como un 0,6% en peso pero, en la práctica, el polímero no absorbe niveles de humedad mayores a 0,2% en peso si se mantiene en un lugar cubierto y durante cortos periodos de tiempo.

En el caso del PET, la humedad contenida no sólo se encuentra en la superficie sino también absorbida por el grano al introducirse en el interior de éste por difusión. Es por ello que el secado del PET difiere de otros procesos en los que sólo la humedad superficial tiene que ser eliminada. Debido a esta *penetración de humedad*, se requiere un tiempo relativamente largo de secado a temperaturas elevadas. La velocidad de absorción depende de cuatro factores para un tamaño específico de recorte. Estos son: tiempo, temperatura, humedad atmosférica (punto de rocío) y la cristalinidad del recorte (a mayor grado de cristalinidad se reduce la velocidad de absorción de humedad por parte del polímero).

Una de las condiciones necesarias para fabricar un buen producto de PET es *reducir el contenido de humedad a menos de 0,004% (40 ppm) [19-22]* antes de procesar el material. El motivo es que, a temperaturas superiores al punto de fusión, el agua presente hidroliza rápidamente el polímero reduciendo el peso molecular y

variando sus propiedades. La velocidad de hidrólisis del polímero aumenta con el incremento de la temperatura.

Existe, sin embargo, un **límite de temperatura máxima de secado** sin causar una caída excesiva de viscosidad intrínseca. En la práctica, las mejores condiciones de secado se alcanzan entre 165°C y 170°C de temperatura y tiempo de residencia entre 4 y 6 horas. Una precaución adicional es evitar el contacto del PET seco caliente con aire ambiental porque éste puede ganar humedad a una velocidad de 5 a 10 ppm por segundo. [19]

### C) Propiedades del PET reciclado

Debido a que durante el proceso del reciclado se produce una disminución de viscosidad [22], el PET reciclado (de los valores de botella ~ 0.75) tiene fácil aplicación para la obtención de fibras (viscosidad ~0.65). Este proceso de disminución de viscosidad se incrementa por la presencia de contaminantes como PVC, colas y humedad. Las escamas lavadas y secadas pueden reprocesarse mediante tecnologías como la extrusión (entre otras) para obtener granza que se pueda inyectar. Los trabajos que se efectúan para facilitar la utilización de PET reciclado van encaminados al uso de equipos que realicen una buena extracción de humedad residual y a la utilización de compuestos que reaccionen con el PET, produciendo un aumento en su peso molecular y una disminución del contenido en ácidos terminales de las cadenas moleculares. En la siguiente tabla se muestra una comparativa (según datos de ANARPLA) entre las propiedades de un PET virgen con un PET reciclado:

**Tabla 1.7. Comparación de propiedades entre un PET virgen y un PET reciclado [23]**

PROPIEDAD	PET VIRGEN	PET RECICLADO
Índice de viscosidad	0.72-0.84	0.46-0.76
Temperatura de fusión (°C)	244-254	247-253
Módulo de Young (MPa)	1890	1630
Fuerza de rotura (MPa)	47	24
Resistencia al impacto (J·m <sup>-1</sup> )	12	20

Puede observarse pues, que el PET reciclado comparado con el PET virgen puede ser más dúctil, motivado por la diferencia de cristalinidad y de copolímeros.

#### **D) El reciclado de PET en España**

Según datos de ANEP [12], tradicionalmente la industria de reciclado de plásticos, muy numerosa y atomizada en España, se ha dedicado en sus instalaciones a procesar una gran variedad de plásticos entre los que el PET no ha sido el más relevante. Sin embargo, en los dos o tres últimos años se ha producido la aparición en España de una serie de empresas de reciclado de plástico dedicadas específicamente al reciclado de PET y esto ha supuesto un gran desarrollo de este mercado. En la actualidad la capacidad de reciclado instalada en España) a través de los miembros recicladores pertenecientes a ANEP alcanza las **50.000 Tm / año**.

Paralelamente a la aparición de recicladores se ha producido de igual forma un importante **desarrollo en la tecnología de reciclado de PET** basada principalmente en:

- Desarrollo de medios de separación de otros materiales mediante detección electrónica / óptica. Así de esta forma se consigue la eliminación de contaminantes del PET tales como el PVC, la separación de colores, etc ...
- Desarrollos de sistemas de lavado automatizados
- Desarrollo de sistemas de depuración de las aguas de lavado mediante sistemas de filtrado, neutralización de productos de limpieza, intercambios iónicos, floculaciones, etc...
- Desarrollo de procesos de "terminación" del producto final dando origen a escamas de alta calidad mediante procesos de recristalización, aplicación de tecnologías de extrusión para obtener granzas que abren un amplio abanico de nuevas aplicaciones, procesos de reciclado "químico" que permiten su uso para fabricación de nuevos envases alimenticios en los que el PET reciclado puede estar en contacto con el alimento.



De igual forma en España y con el objeto de cumplir la legislación europea y su transposición a la legislación española, se han desarrollado las **sistemas de recogida y selección de basuras** y así de esta forma en el 2002 se puede indicar que aproximadamente 60 plantas de residuos ya seleccionaba, realizándose una estimación para el año 2007 en el que el número de plantas aumentaría a 200 aproximadamente.

Con respecto a la **reutilización**, los envases rellenables de PET se vienen comercializando con notable éxito en distintos países europeos y latinoamericanos. Estos envases pueden reutilizarse un mínimo de 20 veces. Recientemente se han introducido en el mercado alemán botellas rellenables que pueden lavarse en caliente, lo que las hace especialmente adecuadas para envasar productos muy sensibles a los aromas residuales, como el agua mineral.

En conclusión, el PET post-consumo es un material particularmente interesante de reciclar debido a sus numerosas aplicaciones. Hoy en día se recicla en mayor o menor medida en todos los países desarrollados, incluido naturalmente España. Por último, su elevado poder calorífico permite su valorización mediante el aprovechamiento de su contenido energético.

La estimación de crecimiento de toneladas de PET puesto a disposición de los recicladores, según este estudio, se refleja a continuación:

**Tabla 1.8. Producción de reciclado de PET [12]**

KTm		1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005
<b>ADHERIDAS</b>		<b>117,7</b>	<b>138,2</b>	<b>143,2</b>	<b>172,8</b>	<b>193,7</b>	<b>215,3</b>	<b>235,0</b>	<b>250,0</b>
<b>RECICLADO</b>	<b>SELECTIVA</b>	0,6	2,1	5,9	11,8	18,2	24,3	30,5	35,5
	<b>COMPLEMENTARIAS</b>	0,2	0,6	1,0	3,6	5,5	11,5	19,5	27,0
	<b>Total</b>	0,8	2,7	6,9	15,4	23,7	35,8	50,0	62,5
	<b>%</b>		1,9	4,8	8,9	12,2	16,6	21,3	25,0
	<b>ENERGETICO</b>		8,1	16,2	20,1	23,4	28,4	34,1	37,5
	<b>%</b>		5,9	11,3	11,6	12,1	13,2	14,5	15,0
	<b>TOTAL</b>		10,8	23,1	35,5	47,1	64,2	84,1	100,0
	<b>%</b>		7,8	16,1	20,5	24,3	29,8	35,8	40,0

### **E) Desarrollo del mercado de consumidores de PET reciclado**

Un punto clave para el buen funcionamiento del sistema y que permita cerrar el ciclo de vida del PET es desarrollar mercados capaces de absorber el PET reciclado (RPET) producido. La demanda de PET reciclado ha hecho que se incremente de forma importante la capacidad y el número de las plantas de reciclado, especialmente a partir de 1994. Los principales mercados y su situación se reflejan a continuación:

- **Fibra Textil:** Principalmente en forma de:
  - Artículos de relleno de productos tales como sacos de dormir, anoraks, nórdicos, cojines, almohadillas y otros accesorios.
  - Fibras para correas, tejeduras, cinchas y almohadillas de limpieza y fregado.
  - Fibras para alfombras, fabricación de moquetas y suelos sintéticos, tejidos para tapizados, entretelas, camisetas y otras prendas.
- **Flejes:** Cintas de ligar y atar, principalmente para balas, cajas rígidas o artículos voluminosos sobre palets.
- **Láminas:** Blisters, bandejas, envases ligeros y flexibles, barquetas para la comercialización de frutas.
- **Piezas/Productos Industriales:** Obtenidas mediante procesos de inyección para lo que **se demanda una alta calidad de escama o mejor en forma de granza**. Su utilización principal se halla en:
  - la industria de la electrónica ( carcasas de TV, radio, cajas de CD, carcasas de pequeños electrodomésticos, cajas y conectores eléctricos .... )
  - la producción de piezas para la automoción ( retrovisores, piezas de los equipos de audio, de los equipos de climatización ..... )
  - producción de tapones para carbónicas, aceites, detergentes .....

- **Envases:** Según la legislación de cada país el RPET puede ser utilizado o no para la fabricación de envases que estén en contacto con los alimentos. En la UE sólo en España e Italia está prohibido su uso para estas aplicaciones aunque en ambos países y de acuerdo con las directivas europeas al respecto que recomiendan su uso para la fabricación de envases, se están procediendo a desarrollar proyectos encaminados a la modificación legal de esta norma. De cualquier forma puede considerarse que dentro de este sector se han de tener en cuenta **dos aplicaciones fundamentales:**

→ producción de envases multicapas en las que la capa de RPET no está en contacto con el alimento pero dota de rigidez y estructura al envase.

→ producción de envases en los que el RPET puede estar en contacto con el alimento. En este sentido, la ANEP se encuentra en la actualidad dirigiendo y desarrollando un proyecto encaminado a conseguir que la legislación española se adecue a la existente en la mayoría de los países europeos y permita el uso del RPET para la fabricación de envases y que esté en contacto con alimentos.

Tal y como se ha indicado la posibilidad del uso del RPET para cada unos de estos mercados está muy condicionada, además de por la calidad de la tecnología del reciclado, por la calidad del material puesto a disposición de los recicladores siendo por lo tanto de vital importancia la dedicación de esfuerzos encaminados a la mejora de la calidad de la recogida y selección de los envases de PET. La existencia de mercado final plástico es una **salida natural para el PET reciclado**. En el momento en que el material logra una calidad, cantidad y frecuencia constantes, existe una salida. En el caso del sector de envase y embalaje, según el tipo de envase y su mercado de procedencia los procedimientos de reciclado y la aplicación de los diferentes son diferentes.

**Tabla 1.9. Botellas de PET y salidas más frecuentes [12]**

	Procedencia	Salida comercial	Proceso
PET Puro Incoloro	Beb. refrescantes Aguas	Fibra Lámina	Reciclado Mecánico
PET Puro Incoloro	Aceites Vinagres	Fibra Lámina	Reciclado Mecánico
Azul ligero PET Puro	Aguas	Fibra Lámina (Poliolos, compuestos)	Reciclado Mecánico Reciclado Químico
Verde PET Puro	Aguas Beb. refrescantes	Fleje	Reciclado Mecánico
Colores intensos, opacos, negro y otros. Puro PET	Detergentes, Perfumes, etc ...	Poliolos (Compuestos)	Reciclado Químico (Reciclado mecánico)
Botellas barrera de color,Pa,Evoh,PET ...	Cerveza, Zumos de fruta, Etc ...	Botellas (Compuestos)	Reciclado Químico (Reciclado mecánico)

## 5. Bibliometria

Ante cualquier investigación de carácter científico, se plantea como primera acción el estudio de los trabajos previos a partir de la documentación publicada por otros investigadores de la misma área disponible. Este paso previo se considera de vital importancia a la hora de plantear la viabilidad del estudio a realizar y de establecer las vías pertinentes para proponer y alcanzar unos objetivos alcanzables y acordes a la realidad científica del tema a investigar. Por ello, como paso previo al desarrollo del trabajo, se ha realizado en el presente estudio una revisión bibliográfica referente tanto al análisis del PET reciclado como de la aplicación de las técnicas de análisis termogravimétrico en materiales poliméricos, con el fin de conseguir una base documental sólida que sirva de apoyo y consulta a lo largo del desarrollo de la investigación.

### 5.1. Fuentes de información consultadas

Con el desarrollo de la plataforma Internet, en la actualidad la numerosa cantidad de **bases de datos** disponibles y la accesibilidad a la información disponible digitalmente permiten la realización rápida y sencilla de búsquedas bibliográficas.

Para acceder a estos contenidos se ha empleado el motor de búsqueda bibliográfica de la Universidad Politécnica de Valencia, el **PoliBuscador**, bajo los módulos de búsqueda Ingeniería y Física y Química que recogen la información que ofrecen los siguientes recursos on-line:

- **Current Contents Search** : Boletín de sumarios multidisciplinar.
- **Web of Science**: De las diversas bases de datos destacan por su volumen de datos las bases que se integran en los "Citation Index", comprendida en tres series de bases de datos multidisciplinarias que abarcan todas las ramas de la ciencia, las ciencias sociales, las humanidades y las artes. En la actualidad, todas las series de los "Citation Index" se hallan enmarcadas dentro de la denominada **Web of Science**. A su vez esta base de datos engloba en

una plataforma denominada "**Web of Knowledge**". Permite la búsqueda de artículos científicos, comunicaciones en congresos y enlaza con diferentes capítulos de libros de carácter científico.

- **Scencedirect (Elsevier)**: Junto con el anterior conforman la fuente más importante de recursos bibliográficos. También aporta información acerca de artículos científicos, libros de texto o comunicaciones en congresos.
- **ISI proceedings**: aborda las distintas comunicaciones que se han presentado desde 1990 en distintos congresos internacionales de ciencia y tecnología.
- **Analytical abstracts**: aporta los resúmenes de distintos trabajos de investigación en el área de la química analítica.
- **IOP electronic journals**: base de datos que ofrece acceso a distintas publicaciones del área de la física.
- **Scitation**: base de datos que aporta información de carácter científico publicados en artículos o divulgados en congresos.
- **Compendex e Index (de Ei Village)**: permite la búsqueda de artículos científicos de carácter científico, tecnológico e ingenieril.
- **Libros electrónicos del catálogo de la biblioteca UPV.**

Junto a estos recursos, cabe destacar las siguientes bases de datos en español y catalán que recogen diferentes publicaciones (tesis doctorales principalmente):

- **Residuos**: base de datos sobre residuos y aguas residuales que recoge artículos de publicaciones científicas, monografías, tesis, congresos, informes técnicos españoles y latinoamericanos.
- **ICYT**: base de datos bibliográfica elaborada por el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) que recoge la literatura

científica contenida en publicaciones españolas de ciencia y tecnología. Analiza revistas, informes, congresos, libros colectivos, etc. publicados desde 1979 hasta la actualidad.

- **Teseo**: base de datos de tesis doctorales gestionada por el Ministerio de Ciencia Educación y Cultura, donde se recoge y permite recuperar información de las tesis doctorales leídas y consideradas aptas en las Universidades españolas desde 1976.
- **TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)**: base de datos que recoge las tesis doctorales publicadas en algunas universidades del litoral cantábrico y mediterráneo de levante.

#### **5.1.1. Funciones de búsqueda empleadas**

Como se ha introducido, se han realizado diferentes búsquedas a partir de la combinación de diferentes palabras clave para poder abordar una visión lo más completa posible de las publicaciones realizadas hasta el momento tanto en los estudios sobre PET reciclado como sobre el análisis termogravimétrico aplicado tanto al PET como otros polímeros. Con el fin de ajustar los parámetros de búsqueda y la cantidad de información se ha hecho uso del operador booleano “and” en la plataforma PoliBuscador.

De este modo, para la búsqueda de información bibliográfica referente al reciclaje y reprocesado de PET se han empleado las siguientes palabras clave: “**recycling**”, “**chemical recycling**”, “**mechanical recycling**”, “**poly(ethylene terephthalate) (PET)**” o “**scrap PET**”, , mientras que para el tema de análisis termogravimétrico, las funciones de búsqueda utilizadas fueron “**thermogravimetry (TG)**”, “**isoconversional**”, “**model-free**”, “**kinetics**” y “**degradation kinetics**”, acompañadas también de la palabra clave “**PET**”. Como se puede observar, se ha utilizado principalmente la lengua inglesa dada su estandarización en el mundo científico, para la búsqueda y tratamiento de la información. Estas búsquedas aportan gran cantidad de artículos, tal y como se recoge en las tablas 1.10 y 1.11 para las dos temáticas principales de interés y las dos fuentes más recurridas y accesibles, la **Web**

*of Science* y *Elsevier*. Hay que tener en cuenta que muchos de estos artículos aparecen duplicados, pues un artículo puede aparecer en dos búsquedas distintas.

**Tabla 1.10. Búsqueda bibliográfica inicial acerca del reciclado de PET**

Tema / Fuente	Web of Science	Elsevier
Recycling+PET	344	582
Chemical recycling + PET	101	31
Mechanical Recycling + PET	85	12
Recycling+scrap PET	8	0

De la lectura de esta tabla se muestra la gran cantidad de información referente a estudios sobre PET reciclado o del proceso de reciclaje del PET. Hay que tener cuidado al realizar la búsqueda con el término PET, pues puede llevara a confusión debido a la coincidencia de acrónimos con la técnica Positron Emission Tomography, que se emplea en la rama de la ciencia de la Medicina. Destaca el **review** acerca del reciclado de PET publicado por Awaja y Pavel [24]. Se resalta del mismo modo una mayor cantidad de información acerca de los procesos químicos de reciclaje del PET, frente a los de tecnología de reciclaje mecánico. En cuanto al proceso de inyección, la enorme cantidad de información disponible requiere que se acote la búsqueda con palabras clave mucho más específicas. Por el contrario, los estudios termogravimétricos sobre reprocesado de residuo de PET industrial (scrap) no son tan numerosos, por lo que este trabajo tiene su cabida en el panorama científico actual.

**Tabla 1.11. Búsqueda bibliográfica inicial acerca de la caracterización termogravimétrica del PET**

Tema / Fuente	Web of Science	Elsevier
Thermogravimetry + PET	33	61
Kinetics + PET	1644	3447
Degradation kinetics + PET	106	25
Isoconversional + PET	6	1
Model-free + PET	4	29

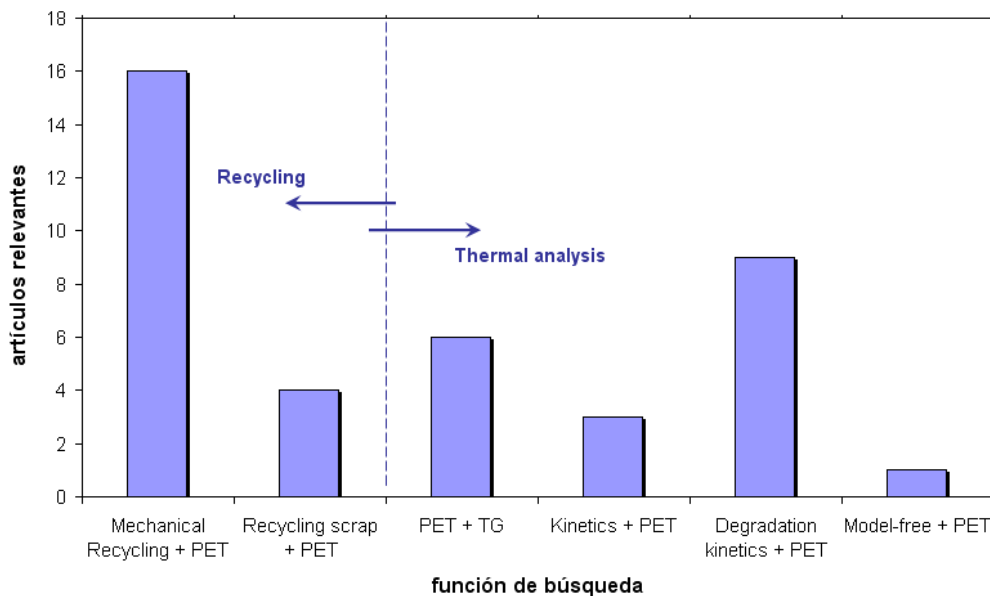
La información relativa al estudio termogravimétrico del PET y sobre las cinéticas de degradación térmica que son objeto de estudio en este trabajo no es muy abundante si se tiene en cuenta la existente en lo referente a la aplicación de otras técnicas de análisis térmico (ver capítulo II) al estudio del PET. El término “kinetics”



abarca un campo muy grande de posibilidades, de modo que ha centra el estudio a “degradation kinetics”, para abarcar solamente aquellos artículos basados en las cinéticas de degradación del PET. En cuanto a las búsquedas “isoconversional” o “model-free” se refieren a las metodologías de tratamiento de resultados que se emplean en el análisis cinético y que se explican en el capítulo posterior. La segunda función de búsqueda aporta un mayor número de soluciones.

Al combinar ambas temáticas de búsqueda, es decir, la búsqueda de información referente al estudio termogravimétrico de PET reprocesado por inyección, tan sólo se han encontrado tres artículos [22, 25, 26] que abordan estos estudios. Por esto, se justifica la opción de realizar este estudio, como nueva aportación científica al conocimiento de la influencia de las operaciones de reprocesado sobre las características termogravimétricas del PET.

En la figura 1.14 se muestran los resultados de las funciones de búsqueda más importantes, después de haber realizado una criba y escogido aquellos artículos más relevantes como referencia para la investigación de este trabajo.

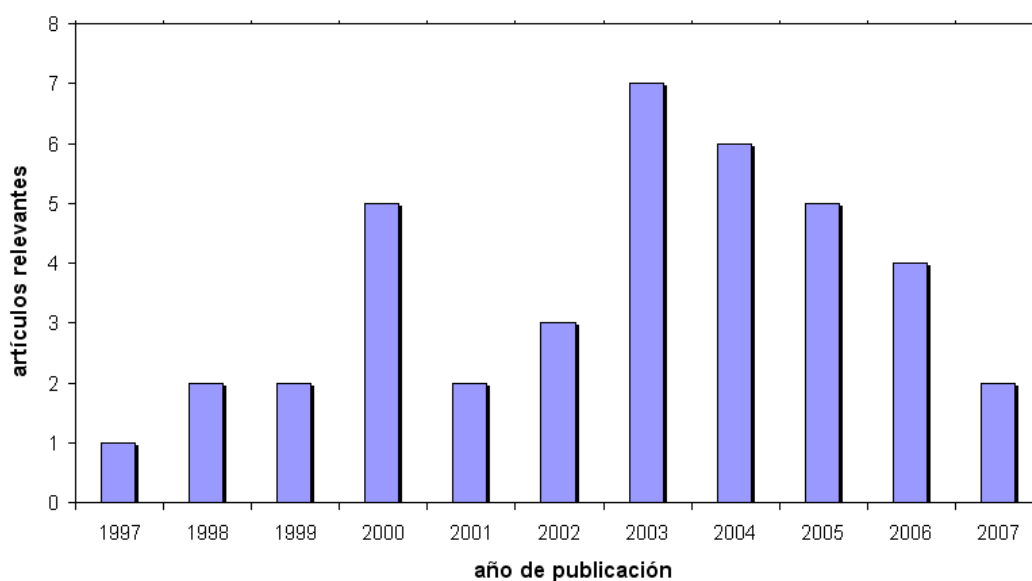


**Figura 1.14. Artículos más relevantes obtenidos para diferentes funciones de búsqueda**

## 5.2. Análisis de la documentación

Una vez realizada la búsqueda de trabajos acerca del PET reciclado, y analizados los resultados obtenidos, se ha encontrado abundante documentación relacionada con este tema. Tal como se comentó en el apartado anterior, los resultados son diferentes dependiendo de la función de búsqueda utilizada. Una vez analizados los resultados obtenidos y eliminados los trabajos repetidos y no relevantes en el campo de conocimiento de este trabajo, tan solo 120 de los artículos están relacionados de forma directa con el reciclado de PET. Si además se incluye el estudio termogravimétrico, el número de artículos relacionados se queda en 39.

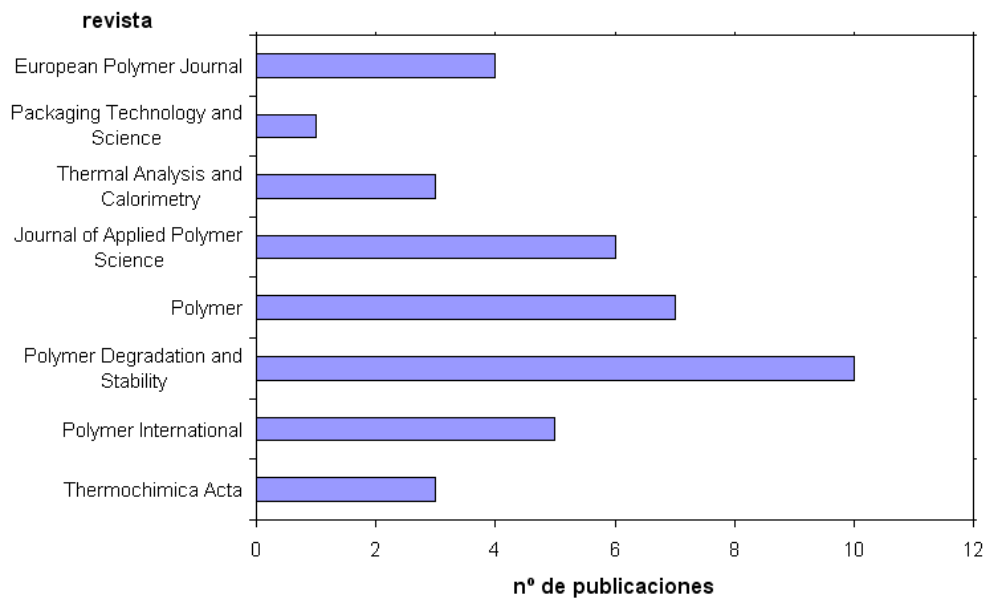
El **año de publicación** de un artículo científico es un dato significativo que muestra la evolución del interés en el reciclado del PET. Esto ayuda a conocer el interés de un tema durante un periodo y prever una tendencia en la investigación en los próximos años.



**Figura 1.15. Número de artículos relevantes publicados en la última década**

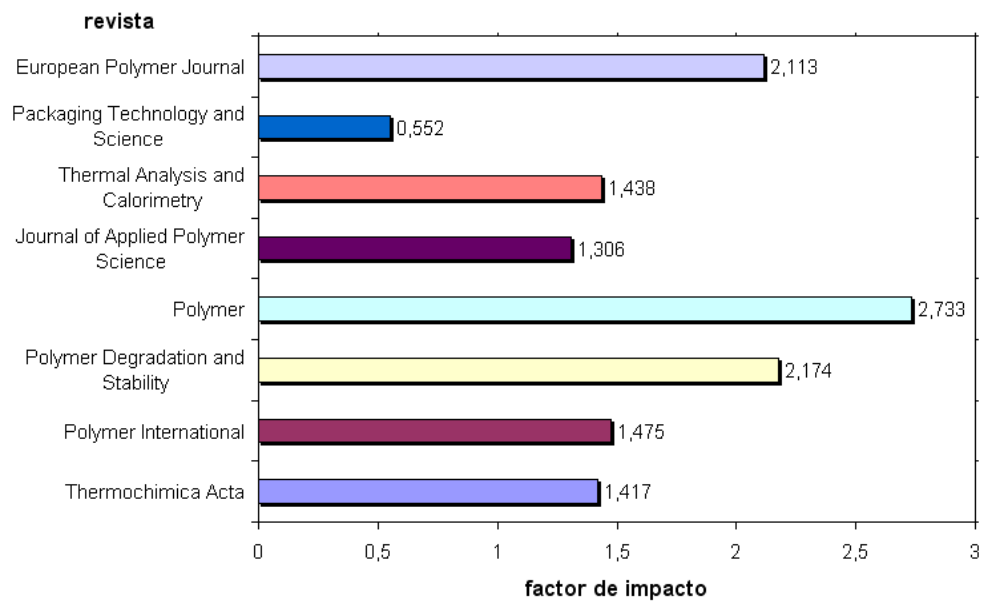
Puede observarse como ha sido en los últimos años en los que más se está incidiendo sobre el estudio termogravimétrico para caracterizar el reciclado de PET. Cabe tener en cuenta que este trabajo se presenta en el año 2007, por lo que no todas las publicaciones del presente año han podido ser consideradas. En la línea del número de investigaciones publicadas, puede asegurarse el interés y el aporte a la ciencia de este trabajo.

Las **revistas y publicaciones de carácter científico y técnico internacional** más importantes en el campo del conocimiento de los polímeros son las que recogen los artículos más interesantes sobre el estudio del reciclado de PET. En la figura 1.16 se muestra la cantidad de información relevante obtenida de cada una de las fuentes consultadas. Por otro lado, en la figura 1.17 se muestra el factor de impacto de cada una de las revistas, que muestra la importancia de cada publicación en referencia al resto de publicaciones científicas.



**Figura 1.16. Publicaciones relevantes obtenidas de cada revista internacional**

De todas las publicaciones consultadas se destaca la importancia de la revista **Polymer Degradation and Stability**, donde más publicaciones referentes a la caracterización de poli(tereftalato de etileno) reciclado se escriben. También se resaltan las publicaciones **Polymer** y **Journal of Applied Polymer Science**, revistas de alto factor de impacto, así como el **European Polymer Journal**, donde se publican resultados referentes al análisis térmico del PET. La revista **Thermal Analysis and Calorimetry** proporciona diversas publicaciones de carácter en las que se aplican diversas técnicas de análisis cinético a la degradación de materiales poliméricos, caracterización que se realiza en este trabajo para el análisis de la degradación térmica del PET reprocesado.



**Figura 1.17. Factor de impacto de cada publicación consultada**



## II. Herramientas de análisis térmico



El **Análisis Térmico** está definido por la I.C.T.A. (Confederación Internacional para el Análisis Térmico) como un conjunto de técnicas mediante las cuales una propiedad física o química de un material, se mide en función de la temperatura, al mismo tiempo que la muestra es sometida a un programa controlado de temperatura. El resultado de cada uno de estos métodos es una curva, en algunos casos llamada **termograma**, que describe el comportamiento de la sustancia en términos de la propiedad física específica. Evaluando y caracterizando los cambios que en la propiedad física elegida tienen lugar, es posible obtener información acerca de los procesos microscópicos que ocurren en la muestra sometida a análisis. Dada la importancia que presenta el comportamiento térmico de los materiales poliméricos, resulta interesante profundizar en un conjunto de técnicas que aportan gran cantidad de información sobre los fenómenos y procesos térmicos que se producen en estos materiales y que aportan gran cantidad de información sobre sus prestaciones.

Bajo el concepto de Análisis Térmico se agrupan **diferentes técnicas experimentales** que permiten evaluar determinadas propiedades físicas y químicas por sometimiento a la muestra de un efecto térmico. Su importancia radica en que no solamente son herramientas analíticas, sino que también son importantes para la ingeniería.

El análisis térmico puede emplearse con **finés cualitativos** o **cuantitativos**. Las muestras pueden ser identificadas y caracterizadas mediante investigación cualitativa de su comportamiento térmico. Los resultados cuantitativos se obtienen a partir de los cambios de peso y entalpía a medida que la muestra es calentada. Las técnicas más importantes se muestran a continuación a modo de tabla-resumen en la página siguiente:

Las técnicas de análisis térmico adquieren especial relevancia en el estudio y caracterización de materiales plásticos puesto que aportan una información muy interesante para, entre otras **aplicaciones**:

- ⊙ Identificación del tipo de plástico
- ⊙ Intuir las condiciones de operación y transformación del polímero
- ⊙ Análisis de la vida en uso de los plásticos
- ⊙ Evaluar las posibilidades de reciclado de los diferentes materiales



⊙ Profundizar en los procesos de degradación

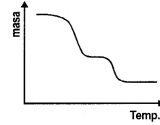
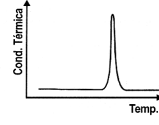
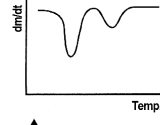
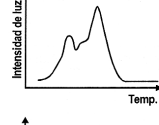
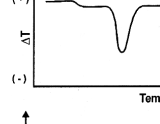
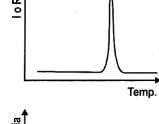
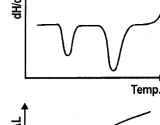
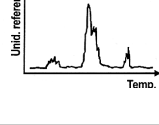
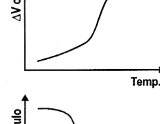
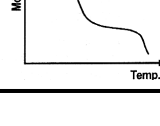
Técnica	Variable medida	Gráfico característico	Aplicaciones	Técnica	Variable medida	Gráfico característico	Aplicaciones
Termogravimetría (TGA)	Pérdida de masa		Pérdida de volátiles. Cinéticas de degradación. Estabilidad térmica. Pérdida de humedad. Presencia de cargas.	Análisis de gases desprendidos (EGD)	Conductividad térmica de los gases desprendidos		Cinéticas de degradación. Estabilidad térmica.
Termogravimetría diferencial (DTG)	Velocidad de pérdida de masa		Cinéticas de degradación. Estabilidad térmica.	Termooptometría; Oxoluminiscencia (OL)	Intensidad de luz emitida		Estabilidad térmica
Análisis térmico diferencial (DTA)	Diferencia de temperatura entre muestra y referencia inerte		Transiciones térmicas (fusión, Tg, cristalización) Identificación de mezclas. Compatibilidad de blends. Diagramas de fases.	Conductimetría	Variación de la intensidad de corriente o resistividad eléctrica		Estudios de conductividad o resistividad eléctrica
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	Diferencia de entalpia entre muestra y referencia inerte		Transiciones térmicas (fusión, Tg, cristalización) Identificación de mezclas. Compatibilidad de blends. % cristalinidad.	Termosonometría	Intensidad de sonido		Procesos de fractura. Construcción diagramas de fases. Comportamiento del sólido
Análisis termomecánico (TMA)	Variaciones en volumen o longitud		Estabilidad dimensional. Curado de resinas.				
Análisis dinámomecánico (DMA)	Cambios en el módulo elástico o de cortadura		Estabilidad mecánica. Transiciones térmicas (Tg y fusión) Rangos de temperatura de uso.				

Figura 2.1. Resumen de las principales técnicas de análisis térmico [27]

En particular, las técnicas experimentales de análisis térmico más relevantes para el estudio de materiales poliméricos son: el **Análisis Termogravimétrico** (Thermogravimetric Analysis, **TGA**), la **Calorimetría Diferencial de Barrido** (Differential Scanning Calorimetry, **DSC**) y el **Análisis Termo - Mecánico - Dinámico** (Dynamic-Mechanical-Thermal Analysis, **DMTA**).

En resumen, el análisis térmico plantea un conjunto de herramientas basadas en la **aplicación de programas térmicos** (calentamientos, enfriamientos, isothermas, estados tensionales,...) aplicados a materiales, que permiten identificar las transiciones más relevantes a consecuencia directa de la temperatura. En el caso de los plásticos, la elección de la técnica dependerá de la propiedad objetivo a medir. En este sentido, se plantea en la siguiente tabla un resumen sobre la buena utilización del análisis térmico de polímeros:

**Tabla 2.1. Buena utilización de las técnicas de análisis térmico [27]**

Característica	DSC	TG	DMTA
Temperatura de fusión	++		++
Calor de fusión	++		
Cristalinidad	++		
Comportamiento a fusión, fracción fundida	++		+
Temperatura de cristalización	++		
Calor de cristalización	++		
Cristalización fría	++		+
Polimorfismo (cambio de modificación cristalina)	++		++
Transición vítrea	++		++
Reblandecimiento			++
Evaporación, deserción, vaporización	++		
Descomposición térmica (pirólisis, etc..)	+	++	+
Estabilidad térmica	+	++	+
Degradación oxidativa, estabilidad a la oxidación	++	++	+
Análisis composicional		++	
Capacidad calorífica específica	++		
Módulo elástico y viscosidad			++
Comportamiento viscoelástico			++
Expansión y entrecruzamiento			++
Expansividad (coeficiente de expansión lineal)			+

De entre todas las técnicas de análisis térmico, puede deducirse que la calorimetría diferencial de barrido (**DSC**) es la técnica más versátil, pues son muchos los aspectos cubiertos por esta, tales como la identificación cualitativa y cuantitativa de materiales, estudios de degradación, estudio de los procesos térmicos previos acumulados por el material, etc. En el caso del análisis termo - mecánico - dinámico (**DMTA**), se trata de una herramienta muy importante para obtener información de las propiedades mecánicas y viscoelásticas de los polímeros. Finalmente, y no por ello menos importante, la termogravimetría (**TGA**) se erige como una técnica muy potente a la par que simple, de gran valor científico, por la cantidad de información que aporta a nivel de estabilidad térmica o caracterización de las cinéticas de degradación (para cualquier tipo de agente degradante) a partir de sencillas experiencias.

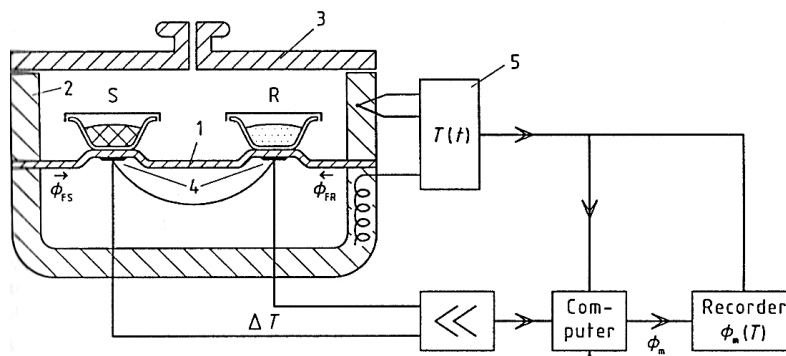
# 1. Calorimetría Diferencial de Barrido

Esta técnica de Análisis Térmico se emplea en la determinación de las **propiedades morfológicas (cristalinidad) y térmico-energéticas** de los materiales en función de un programa de temperaturas controlado. La información que aporta es vital tanto desde el punto de vista de la estructura del material como desde el punto de vista del comportamiento durante su ciclo de vida.

## 1.1. Fundamentos de la técnica DSC

Los materiales poliméricos son susceptibles de experimentar transiciones que involucran tanto a transformaciones físicas como químicas. Las primeras corresponden a transformaciones entre un estado vítreo y otro amorfo (la transición vítrea), o bien a transiciones en las que participa un orden cristalino (procesos de fusión, cristalización, transiciones cristal-cristal). Cuando se producen estas transiciones se absorbe o libera energía en forma de calor. Muchos de estos cambios físicos o químicos se ven favorecidos al aumentar la temperatura de dichos materiales.

El Análisis Térmico basado en la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) consiste en someter a la muestra problema a un programa controlado de temperatura **y se miden las diferencias de energía absorbidas o desprendidas por dicha muestra respecto a otra de referencia.**



**Figura 2.2. Sistema de medida DSC tipo disco. 1: Disco, 2: Horno, 3: Tapa, 4: termopar/es diferencial, 5: Programador y Controlador [28]**

En la actualidad es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de materiales poliméricos[29, 30]. Esta técnica, además de permitir la identificación de

plásticos, permite estudiar diferentes propiedades de un material cuando se somete a un programa térmico.

## 1.2. Parámetros de caracterización de una curva DSC

En este apartado se muestran los parámetros de caracterización básica para evaluar las diferentes transiciones térmicas que aparecen en las curvas calorimétricas. Las **transiciones térmicas** características típicas de un material [31] termoplástico, como es el PET, identificadas en una curva DSC son las siguientes:

### A) Transición vítrea

Es un fenómeno comúnmente asociado a la fusión, aunque esta apreciación no es correcta. La transición vítrea no es lo mismo que la fusión. La fusión es una transición que se manifiesta en los polímeros cristalinos. Ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. Se identifica la transición vítrea como un salto respecto de la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica del material, ya que la capacidad calorífica aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea del material [31].

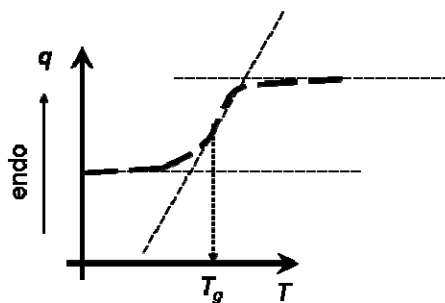


Figura 2.3. Obtención de la Temperatura de Transición Vítrea ( $T_g$ )

La **temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )**, es **característica de las zonas amorfas** de un polímero y hace referencia a la movilidad de las cadenas poliméricas. Por debajo de esta temperatura, las cadenas presentan escasa movilidad, de modo que el material es más consistente y presenta altas propiedades de resistencia, de dureza o tensión de rotura, a costa de un pobre comportamiento a impacto. Por encima de la temperatura de transición vítrea, las cadenas poliméricas presentan

mayor capacidad para moverse y el material se presenta más blando, dúctil y con baja resistencia.

Asimismo, se puede apreciar que el cambio no ocurre repentinamente, sino que **tiene lugar a través de un rango de temperaturas**. Esto hace que resulte un poco complicado escoger una  $T_g$  discreta, pero generalmente se toma como  $T_g$  el punto medio de la región inclinada.

## B) Cristalización

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Se contonean, se retuercen y nunca permanecen en una misma posición durante mucho tiempo. Cuando alcanzan la temperatura adecuada, han ganado la suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada (cristales). Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, **liberan calor** (proceso **exotérmico**), de modo que el módulo DSC no tiene que suministrar más calor para hacer que la temperatura del crisol aumente. Esta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva calorimétrica:

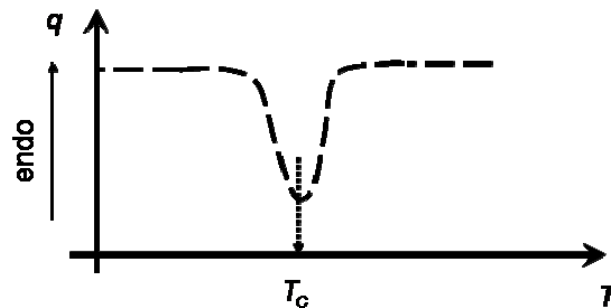


Figura 2.4. Cristalización y temperatura de cristalización

La temperatura en el punto más bajo de la depresión, se considera generalmente como la **temperatura de cristalización** del polímero, o  $T_c$ . También puede medirse el área de la depresión, lo cual nos dará la **energía latente (entalpía) de cristalización** del polímero. Pero, lo que es más importante aún, esta depresión informa de la capacidad de cristalización del polímero. Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, se dice que la cristalización es una transición **exotérmica**.

### C) Grado de cristalinidad

Para determinar cuán de cristalino es un polímero, se emplea la siguiente ecuación a partir de la curva de fusión [27], donde el grado de cristalinidad se obtiene dividiendo la entalpía de fusión específica (área bajo la curva de fusión, referida a la masa ensayada) entre el valor de fusión de un polímero 100% cristalino, valor teórico que se encuentra en la bibliografía:

$$\% \chi_C = \frac{\Delta h_{m\_medido}}{\Delta h_{m\_teórico}} \times 100 \quad (2.1)$$

### D) Fusión

Si se sigue calentando el polímero más allá de su  $T_c$ , finalmente se llega a otra transición térmica que se denomina fusión. Cuando se alcanza la **temperatura de fusión** del polímero, o  $T_m$ , los cristales poliméricos comenzarán a separarse, es decir, se funden. Las cadenas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Existe un **calor latente (entalpía) de fusión**, como así también se ve un calor latente de cristalización. Cuando los cristales poliméricos funden, deben absorber calor para poder hacerlo (proceso **endotérmico**). Recuérdese que la fusión es una transición de primer orden. Esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. O sea que el pequeño calefactor que está debajo del platillo-crisol de la muestra, deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en nuestra curva de DSC, similar a éste:

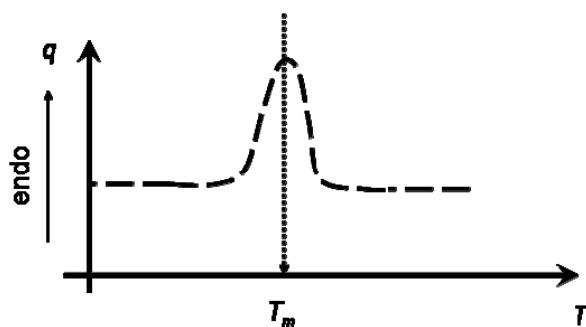


Figura 2.5. Fusión y temperatura de fusión

Característico de los termoplásticos semicristalinos. A menudo se observa que la temperatura de fusión en los polímeros no ocurre a una única temperatura sino que se produce en un amplio rango de temperaturas, dependiendo del peso molecular, la polidispersidad, las ramificaciones, etc.

### **E) Distribución de espesores lamelares**

Cuando una muestra cristalina presenta cristales de tamaños finitos, la temperatura de fusión medida  $T_m$  siempre es menor que la temperatura de equilibrio teórico  $T_m^0$ , temperatura a la cual un polímero se encuentra en su fase más estable, es decir, formando un único cristal:

$$\Delta G_C = \Delta G_m - T \cdot \Delta S_m \xrightarrow{\Delta G_C=0(\text{equilibrio})} T_m^0 = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (2.2)$$

Así, la temperatura  $T_m$  dependerá del **espesor  $\lambda$  de la lamela cristalina**, según la ecuación de Gibbs-Thomson, que se deduce a partir del cambio energía libre, dada por:

$$T_m = T_m^0 \cdot \left[ 1 - \left( \frac{2 \cdot \sigma_e}{\Delta H_v \times \lambda} \right) \right], \quad \text{donde:} \quad (2.3)$$

- $T_m^0$ : temperatura de fusión de equilibrio (K)
- $\sigma_e$ : energía libre interbasal ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ )
- $\Delta H_v$ : Entalpía de fusión volúmica ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ )
- $\lambda$ : espesor lamelar (comúnmente expresado en Å)

## 2. Análisis Termo-Mecánico-Dinámico

Esta técnica de Análisis Térmico se basa en la determinación de las **propiedades mecánicas** (módulo) de los materiales en función de un programa de temperaturas y cargas alternantes controlado. La información que aporta es básica tanto desde el punto de vista de la estructura del material y específicamente desde el punto de vista del diseño y cálculo.

### 2.1. Fundamentos de la técnica DMTA

Los materiales poliméricos, y en particular los termoplásticos, presentan un comportamiento que depende en gran medida de la duración del estado tensional. Para tiempos cortos, muestran un comportamiento de sólido elástico que precisamente se tiene en cuenta para utilizarlo como material de ingeniería, pero por otro lado para tiempos largos, manifiesta un comportamiento de líquido viscoso (muy útil desde el punto de vista de su transformación), de ahí que se dice que los plásticos presentan un **comportamiento viscoelástico**.

En los **experimentos dinámicos**, tanto las tensiones como las deformaciones son variables en el tiempo y tienen un carácter **sinusoidal**, de manera que su relación debe ser descrita por una variable compleja.

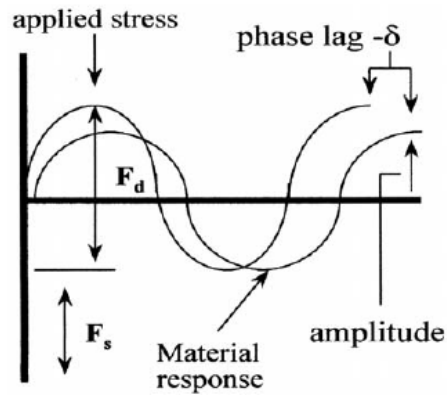
### 2.2. Parámetros de caracterización de las curvas de DMTA

Para describir el comportamiento viscoelástico de los polímeros se definen dos módulos:  **$E'$**  (módulo de almacenamiento) que es la parte real de la variable compleja, y se halla relacionado con el almacenamiento de energía en forma de energía potencial, y su liberación durante la deformación periódica; y  **$E''$**  (módulo de pérdidas) que representa la parte imaginaria, caracterizando la respuesta viscosa del material y se corresponde con la pérdida de energía debida a los movimientos internos.

La reacción retardada de un polímero a la tensión y deformación afecta también a sus propiedades dinámicas. Si una tensión armónica simple de frecuencia angular  $\omega$  se aplica a la muestra, la deformación se retrasa respecto de la tensión en



un ángulo de fase  $\delta$ , cuya tangente ( $\tan \delta$ ) mide la relación entre  $E''$  y  $E'$ , y por tanto, el cociente entre la energía disipada (en forma de calor) y la energía almacenada por ciclo.



**Figura 2.6. Respuesta tensión-deformación en un experimento DMTA en función de la frecuencia [32]**

El comportamiento mecánico del material en condiciones dinámicas varía en función de la frecuencia de los esfuerzos aplicados y la temperatura de tal manera que la respuesta del material puede ser muy distinta.

### 3. Análisis Termogravimétrico

Esta técnica de Análisis Térmico se basa en la determinación de la pérdida de masa de los materiales en función de un programa de temperaturas controlado. Los resultados que aporta son muy apropiados en el **estudio de la degradación y comportamiento en servicio de materiales**. Aunque a primera vista pueda resultar la técnica más simple, el potencial de información que ofrece es muy grande y la casuística de ensayos muy variada.

#### 3.1. Fundamentos de la técnica TG

La Termogravimetría o Análisis Termogravimétrico está definido por la I.C.T.A. como una técnica en la cual la **masa** de una sustancia determinada se mide como **función de la temperatura**, mientras dicha sustancia se somete a un programa controlado de temperaturas.

##### A) Elementos de un analizador termogravimétrico

Los elementos fundamentales son el **control del peso** de una muestra sometida a ensayos y el riguroso **control de temperaturas**.

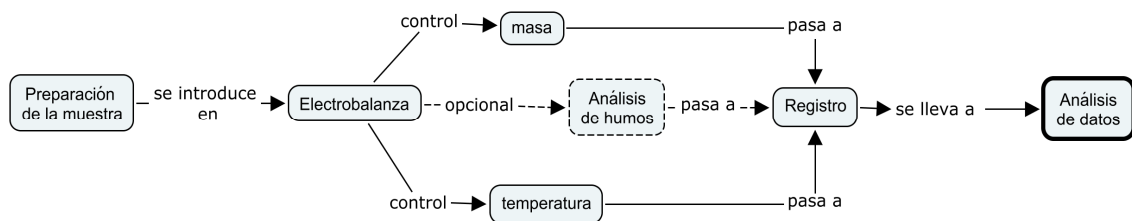


Figura 2.7. Esquema clásico de ensayo termogravimétrico

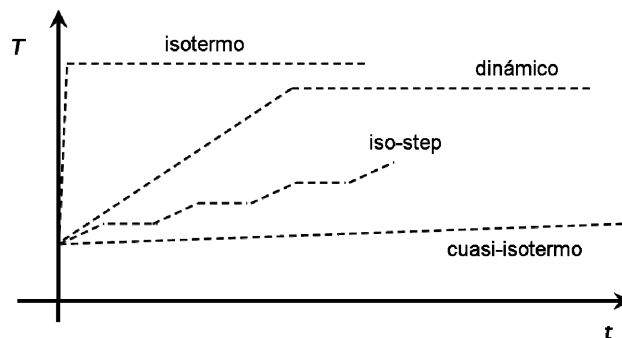
Esta técnica de análisis permite estudiar la descomposición térmica de los polímeros, la velocidad de descomposición, el orden de reacción, la energía de activación e incluso la determinación de aditivos y cargas en formulaciones complejas. Cuando la Termogravimetría lleva acoplada otra técnica de análisis complementaria (Análisis de humos: por Espectroscopía infrarroja o de Masas, etc.), suministra información sobre la naturaleza del cambio de masa, siendo posible de esta forma

llegar hasta el **mecanismo del proceso de degradación** o de adquirir información fundamental sobre el propio material [5].

### **B) Metodologías de ensayo**

El análisis termogravimétrico puede realizarse siguiendo diferentes metodologías:

- Termogravimetría **isoterma**: en la cual, la masa se registra en función del tiempo a temperatura constante.
- Termogravimetría **cuasi-isoterma**, en la cual se calienta la muestra hasta temperatura constante mediante un programa de temperaturas crecientes de muy bajo gradiente.
- Termogravimetría **dinámica**, en la que se calienta la muestra mediante una rampa de temperaturas usualmente lineal. Este caso es el más habitual de ensayo.
- Termogravimetría **iso-step**: se trata de alternar rampas isotermas con dinámicas.



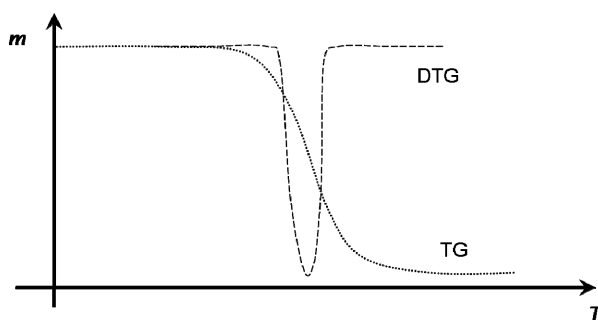
**Figura 2.8. Diagramas T-t para las diversas metodologías de ensayo**

Tal y como se ha introducido, la metodología más empleada es la que emplea una rampa dinámica de velocidad de calentamiento constante. Entre las razones más importantes del empleo de esta técnica frente al resto pueden destacarse:

- Cuando una muestra sufre una reacción a una determinada temperatura, los métodos isotermos no aportan resultados fiables, debido a que no puede determinarse con precisión en qué momento a empezado la degradación. Por ello, si se da el caso de que ocurriera en el precalentamiento (rampa pronunciada de la figura 2.8), la información sería insuficiente y equivocada.
- Es posible obtener una cantidad enorme de información a partir de una muestra simple en un rango muy amplio de temperaturas, sin necesidad de realizar ensayos a distintas temperaturas de modo isoterma.
- Puesto que se miden efectos no sólo térmicos, sino también cinéticos, se prefiere el método dinámico.

### 3.2. Interpretación clásica de una curva termogravimétrica

El resultado de un análisis termogravimétrico se presenta mediante una curva termogravimétrica o termograma. Está constituido por una **curva sigmoidal** con **uno o varios tramos** dependiendo de la naturaleza química de los componentes y de la composición de la muestra, tal y como se muestra en la siguiente figura:



**Figura 2.9. Curva termogravimétrica (TG) y su curva derivada de primer orden (DTG)**

El análisis termogravimétrico puede presentarse también como curva diferencial DTG, resultado de la primera derivada de la curva termogravimétrica, en cuyo caso las caídas de máxima pendiente de la curva termogravimétrica se corresponden con máximos en la curva diferencial o curva DTG, tal y como se observa en la figura 2.9.

A partir del estudio de la curva TG puede realizarse, de modo cuantitativo, una **caracterización de la pérdida de masa** con el aumento de temperatura [5]:

Una pérdida de peso a **temperaturas bajas o moderadas (hasta 150 °C)** corresponde a la pérdida de componentes volátiles en el sistema como agua, disolventes orgánicos de bajo peso molecular o gases absorbidos. A temperaturas comprendidas entre **150-250 °C** puede detectarse la pérdida de componentes de bajo peso molecular como aditivos, agua de cristalización, plastificantes o incluso primeros productos de descomposición a bajas temperaturas. A temperaturas superiores a **225-250 °C** se inicia normalmente la degradación térmica, cuya evolución depende del tipo de atmósfera utilizado en el ensayo, de tal forma que cuando el análisis termogravimétrico se realiza en presencia de oxígeno o aire recibe el nombre de degradación termo-oxidativa. A temperaturas superiores a **500 °C** se produce la carbonización de compuestos hidrocarbonados cuya degradación térmica no conduce a la formación de fragmentos volátiles, quedando como residuos junto con las cargas o aditivos inorgánicos no degradables. Si el ensayo se realiza en atmósfera oxidante, el residuo carbonizado se gasifica por transformación en anhídrido carbónico y los residuos inorgánicos quedan como cenizas de óxidos metálicos o sales no oxidables.

#### **A) Parámetros de caracterización del ensayo termogravimétrico**

La caracterización inicial de las curvas obtenidas en los ensayos termogravimétricos aporta información inmediata sobre la estabilidad térmica del mismo, y pueden servir como parámetro indicador de un cierto nivel de degradación. En la figura 2.10 se muestra la obtención de los parámetros de interés:

Como se puede extraer de la observación de la figura, los parámetros que caracterizan la pérdida de masa en función de la temperatura son los siguientes:

→  $T_{deg}$ : Temperatura de degradación. Es el término más empleado para caracterizar y comparar materiales. Se obtiene como el pico de la curva DTG, pues a partir del punto medio del tramo recto de la curva TG puede llevar a error experimental.

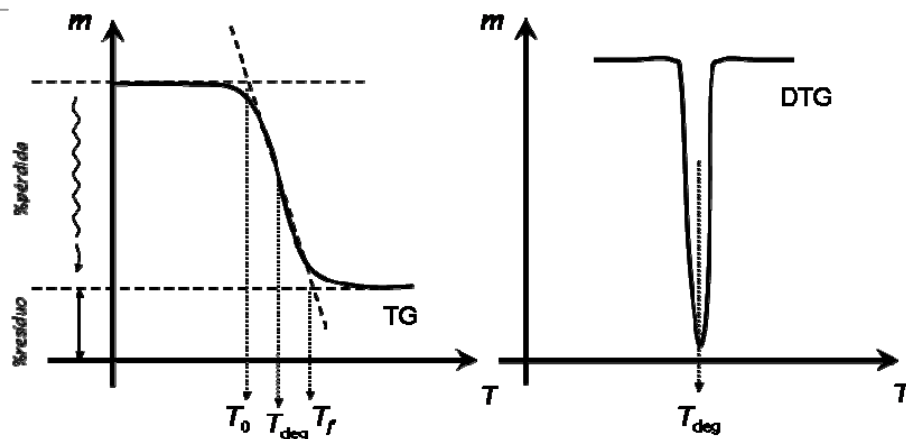


Figura 2.10. Representación esquemática de la obtención de los parámetros característicos de las curvas termogravimétricas

→  $T_0$  y  $T_f$ : Temperaturas de inicio y final de la degradación. Aportan información acerca del rango de temperaturas en el que se produce la pérdida máxima de material.

→ **%pérdida** y **%residuo**: Caída de masa y Cantidad de Residuo restante, respectivamente (valores porcentuales). Determinan la medida con la que la masa ha disminuido a causa de la temperatura, así como el porcentaje de residuo (cenizas) que no se quema. Obviamente, se cumple que:

$$\%pérdida = 100 - \%residuo \quad (2.4)$$

### 3.3. Análisis cinético de medidas termogravimétricas

Los ensayos termogravimétricos permiten la **caracterización cinética** de los procesos de degradación térmica. En lo que refiere a polímeros, se determinará si la **termodegradación** química es consecuencia directa de la despolimerización o ruptura de cadenas de las macromoléculas o si hay una serie de etapas que conducen a los productos a través de un conjunto de especies intermedias.

Para llevar a cabo estos estudios, se define el parámetro **grado de conversión** ( $\alpha$ ) como fracción de masa que ha reaccionado:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (2.5)$$

Con  $m$  (masa en un tiempo determinado  $t$ ),  $m_0$  (masa inicial) y  $m_f$  (masa final). De este modo, se pretende evaluar la evolución temporal del grado de reacción, o

**grado de descomposición térmica**, el cual puede expresarse como función dependiente de las variables  $\alpha$  y  $T$  (Temperatura), lo cual se conoce como **ecuación de velocidad**:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot k(T) \quad (2.6)$$

La función  $f(\alpha)$ , también llamada **función cinética**, representa la contribución de la dependencia con el grado de conversión  $\alpha$ . También se emplea la función integral inversa de  $f(\alpha)$ , por razones de cálculo tal y como se muestra más adelante. Esta nueva función se simboliza como  $g(\alpha)$  y se obtiene mediante:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (2.7)$$

Por otro lado, el modelo prácticamente universal que se acepta para ajustar y modelizar la dependencia de la velocidad de la reacción con la temperatura “ $k(T)$ ” en un proceso de degradación es la **ecuación de Arrhenius**.

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.8)$$

donde:

A → Factor pre-exponencial (adimensional)

E<sub>a</sub> → Energía de activación (J/mol)

R → Constante universal de los gases ideales (8.31 J/mol·K)

T → Temperatura (K)

De este modo, la ecuación que representa el modelo de la ecuación de velocidad queda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.9)$$

Para evaluar la variación del grado de conversión en función de la temperatura se realiza un cambio de variable, y se expresa en función de la **rampa de calentamiento  $\beta$** .

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \rightarrow \left\{ \beta = \frac{dT}{dt} \right\} \rightarrow \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \beta \quad (2.10)$$

Y sustituyendo en la expresión 2.9, queda:

$$\frac{d\alpha}{dT} = f(\alpha) \cdot \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (2.11)$$

La dificultad del análisis cinético reside precisamente en la determinación de la función  $f(\alpha)$ , debido a la existencia de numerosos mecanismos y modelos de degradación con sus correspondientes  $f(\alpha)$ , tal y como se muestra en la siguiente tabla (2.2):

**Tabla 2.2. Listado de las funciones cinéticas  $f(\alpha)$  más comunes asociadas a su mecanismo [33]**

Símbolo	Función cinética $f(\alpha)$	Proceso en estado sólido
A2	$2 \cdot (1 - \alpha) \cdot (-\ln(1 - \alpha))^{\frac{1}{2}}$	Nucleación y crecimiento Ecuación 1 de Avrami
A3	$3 \cdot (1 - \alpha) \cdot (-\ln(1 - \alpha))^{\frac{2}{3}}$	Nucleación y crecimiento Ecuación 2 de Avrami
A4	$4 \cdot (1 - \alpha) \cdot (-\ln(1 - \alpha))^{\frac{3}{4}}$	Nucleación y crecimiento Ecuación 3 de Avrami
R1	1	Reacción controlada en el límite de fase (1D)
R2	$2 \cdot (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$	Reacción controlada en el límite de fase (2D)
R3	$3 \cdot (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	Reacción controlada en el límite de fase (3D)
D1	$\frac{1}{2} \cdot \alpha$	Difusión uni-dimensional
D2	$-\frac{1}{\ln(1 - \alpha)}$	Difusión bi-dimensional
D3	$\frac{3 \cdot (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{2 \cdot (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}})}$	Difusión tri-dimensional
D4	$\frac{3}{2} \cdot ((1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1)$	Difusión tri-dimensional (2)
F1	$(1 - \alpha)$	Nucleación aleatoria alrededor de un núcleo
F2	$(1 - \alpha)^2$	Nucleación aleatoria alrededor de dos núcleos
F3	$\frac{1}{2} \cdot (1 - \alpha)^3$	Nucleación aleatoria alrededor de tres núcleos



Se puede concluir que el **objetivo del análisis cinético** de las curvas termogravimétricas es la **determinación de la tripleta cinética** [34, 35], compuesta por la función cinética  $f(\alpha)$ , el factor pre-exponencial  $A$  y las energías de activación  $E_a$ , o en su defecto, el cálculo de las energías de activación.

#### A) Métodos isoconversionales

Existen numerosos métodos [5] que presuponen una determinada cinética para caracterizar la termodegradación de los polímeros, para obtener principalmente los valores de la energía de activación. Posteriormente, se comprueba si el método es aceptable y modeliza apropiadamente el comportamiento de la degradación (lo que se traduce en una buena correlación de ajuste de los datos experimentales a una determinada ecuación representativa). Tales son los casos de los métodos de Broido [36], Hirata-Werner [37], Reich-Levi [38], Freeman-Carroll [39] o Chang [40], ampliamente empleados en la literatura científica.

Frente a esta metodología de trabajo, los **métodos isoconversionales** permiten obtener los parámetros de la tripleta cinética sin la necesidad de presuponer ningún tipo de cinética en los estadios iniciales del análisis. Estos métodos se basan en la suposición de que la velocidad de descomposición ( $d\alpha/dt$ ), para un determinado grado de conversión  $\alpha$  fijo, es sólo función de la temperatura:

$$\left. \frac{d \left( \ln \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \right)}{dT} \right|_{\alpha} = - \frac{E_a|_{\alpha}}{R} \quad (2.12)$$

Estos métodos, también conocidos como “libres de modelo (model-free)” o “no discriminatorios” fueron desarrollados y promovidos por Vyazovkin y colaboradores [35, 41-43]. Para poder llevarlos a cabo, **es necesario aplicar diferentes velocidades de calentamiento  $\beta$** . De este modo, se obtienen resultados a partir de las medidas realizadas para una determinada conversión para diversas rampas de calentamiento, que usualmente oscilan entre los 5 °C/min y los 30 °C/min. [33] Se muestran a continuación los métodos cinéticos isoconversionales más comunes.

## B) Método de Friedman [44]

Partiendo de la ecuación 2.11, aplicando logaritmos y reordenando, queda:

$$\left[ \ln \left( \beta \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right) \right]_y = \ln(f(\alpha) \cdot A) - \frac{Ea}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T} \right]_x \quad (2.13)$$

De la correlación gráfica surge una recta de cuya pendiente se extrae la energía de activación.

Si se supone una cinética de reacción de tipo  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , puede obtenerse un valor para  $n$  (orden de reacción) aparente, es decir, en el caso de que la degradación siguiera esta cinética,  $n$  representaría el orden de reacción. Asimismo, también puede darse un valor para el factor pre-exponencial. Estos cálculos se realizan después de haber realizado el ajuste lineal representado en la ecuación (2.13) y se trabaja sobre el valor de la ordenada en el origen ( $ord$ ), cuyo valor se ha obtenido previamente:

$$ord = \ln(f(\alpha) \cdot A) \xrightarrow{f(\alpha)=(1-\alpha)^n} [ord]_y = n \cdot [\ln(1-\alpha)]_x + \ln A \quad (2.14)$$

y de este modo se tiene el orden de reacción aparente a partir de la pendiente y el término pre-exponencial del corte de la línea de ajuste con el eje de ordenadas.

## C) Método de Flynn-Wall-Ozawa [45, 46]

Partiendo de la ecuación 2.12, reordenando e integrando se obtiene la expresión:

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot Ea}{\beta \cdot R} \cdot p(x), \quad x = \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (2.15)$$

,donde  $p(x)$  es una función que no tiene solución exacta. Por ello, se aplica la aproximación de Doyle [47] (válida para valores de  $x > 20$ ):

$$\log(p(x)) \approx -2.315 - 0.4567 \cdot x \quad (2.16)$$

Y se llega finalmente a:

$$[\log(\beta_\alpha)]_y = \log \left( \frac{Ea_\alpha \cdot A_\alpha}{g(\alpha) \cdot R} \right) - 2.315 - \frac{0.4567}{R} \cdot Ea_\alpha \cdot \left[ \frac{1}{T_\alpha} \right]_x \quad (2.17)$$

De la correlación gráfica surge una recta de cuya pendiente se extrae la energía de activación.

#### **D) Método de Kissinger [31]**

Partiendo de la diferenciación temporal de la ecuación 2.9 y teniendo en cuenta el estudio del punto de inflexión de la curva TG, se llega a la siguiente expresión:

$$\left[ \ln\left(\frac{\beta}{T_m}\right) \right]_y = \ln\left(-A \cdot f'(\alpha_m) \cdot \frac{R}{Ea}\right) - \frac{Ea}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T_m} \right]_x \quad (2.18)$$

,donde  $T_m$  y  $\alpha_m$  son los valores de la temperatura de degradación (máximo de la curva DTG) y el grado de conversión para ese proceso, respectivamente. También en este caso, a partir de la representación gráfica se calcula la energía de activación a partir de la pendiente de la recta. Es válido para cinéticas de tipo  $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ , con  $n \sim 1$ .

#### **E) Método de Coats - Redfern [48]**

Partiendo de la ecuación 2.12, se aplica una aproximación asintótica a la función  $p(x)$ :

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot R \cdot T^2}{\beta \cdot E} \cdot \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right) \quad (2.19)$$

Que tras tomar logaritmos y para valores de  $x$  mayores de 20 queda:

$$\left[ \ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) \right]_y = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot E}\right) - \frac{Ea}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T} \right]_x \quad (2.20)$$

En este caso se prueba la bondad de ajuste de cada uno de los métodos mostrados en la tabla 2.2. a través de su función cinética integral inversa  $g(\alpha)$ , y aquel que mejor represente los valores experimentales se designará como el mecanismo que describa su degradación. Una vez ajustado, de la pendiente se obtiene la energía de activación y de la ordenada en el origen el valor de la constante pre-exponencial. En resumen, la tripleta cinética al completo.

## F) Método de Criado

Este método no forma parte del conjunto de métodos de análisis cinético que implican experiencias de tipo isoconversional. En este caso se trata de un **método comparativo**. Así, se realiza una evaluación de la proximidad o reproducibilidad de los datos experimentales en comparación con curvas maestra teóricas. Para ello, el primer paso es construir el ábaco de **curvas teóricas reducidas** (Figura 2.11), donde se representa la variación con el grado de conversión de una nueva función  $z(\alpha)$ , definida como:

$$\frac{z(\alpha)}{z(0.5)} = \frac{f(\alpha) \cdot g(\alpha)}{f(0.5) \cdot g(0.5)} \quad (2.21)$$

Para la construcción de la curva experimental reducida, se emplea la siguiente expresión:

$$\frac{z(\alpha)}{z(0.5)} = \left( \frac{T_\alpha}{T_{0.5}} \right)^2 \cdot \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}} \quad (2.22)$$

Gráficamente, la comparación puede entenderse en la siguiente figura:

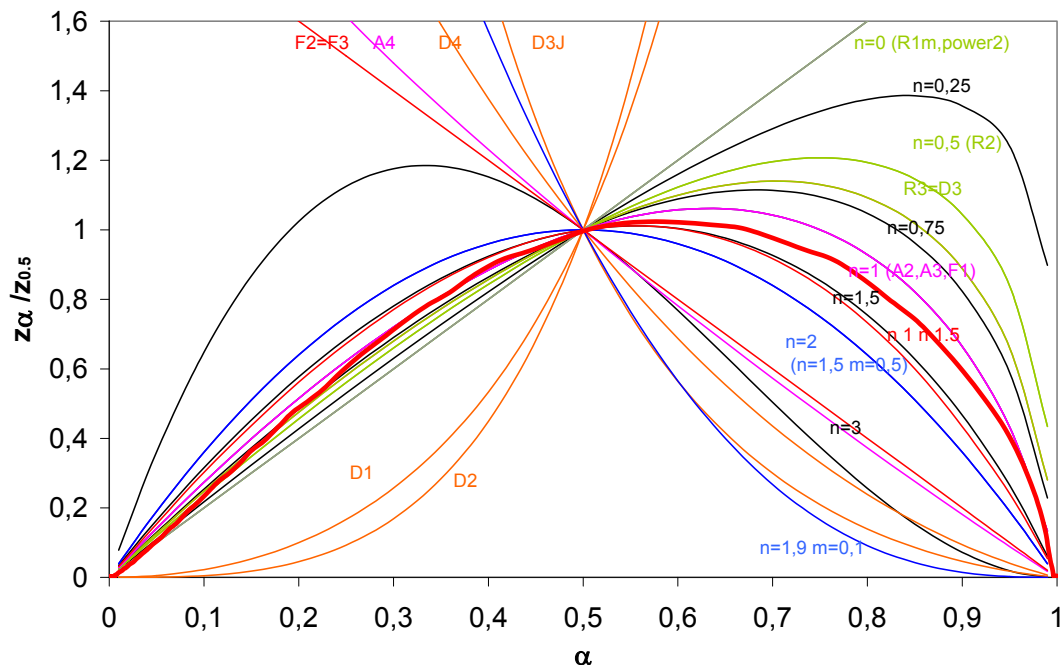


Figura 2.11. Ábaco de curvas maestras para el método de Criado. La curva de mayor grosor representa el proceso descrito por los datos experimentales. La nomenclatura de las curvas teóricas se corresponde con los modelos resumidos en la tabla 2.2.

Finalmente, aquel modelo que mejor explique los procesos experimentales proporcionará curvas reducidas más parecidas. Sin embargo, se recomienda el empleo de métodos comparativos o estadísticos (por ejemplo, ajuste por mínimos cuadrados) de aquellos métodos que a priori mejor se ajusten, para determinar la bondad de su representatividad.

### G) Métodos de hipótesis de modelo cinético: **Broido** [36] e **Hirata** [37]

Tal y como se ha introducido en el punto 4.3.1. de este mismo capítulo, estos métodos suponen una cinética simplificada y luego comprueban la validez de la suposición en función de la bondad de ajuste de la ecuación cinética a los datos experimentales. En este caso, ambos métodos suponen una cinética de reacción de orden 1, de modo que  $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ , con  $n=1$ . Bajo esta suposición, a partir de la ecuación 2.13., **Hirata** sugiere un método diferencial:

$$\left[ \ln\left(-\frac{dm}{dt}\right) - \ln(m) \right]_y = \ln A - \frac{E}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T} \right]_x \quad (2.23)$$

Por su parte, **Broido** sugiere una ecuación de carácter integral:

$$\left[ \ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right) \right]_y \cong cte - \frac{E}{R} \cdot \left[ \frac{1}{T} \right]_x \quad (2.24)$$

En ambos casos, también a partir de la pendiente de la recta de ajuste puede obtenerse el valor de las energías de activación. La ventaja de estos métodos es operacional, pues no necesita de diferentes ensayos a distintas rampas de calentamiento. Sin embargo, la suposición de reacción de orden 1 como mecanismo de degradación (bastante seguido por las poliolefinas) puede no funcionar para otro tipo de polímeros con estructura más compleja.

## 4. Índice de Fluidez de Masa Fundida

El índice de fluidez de masa fundida (MFR, del término anglosajón Melt-Mass Flow Index) no se considera una técnica de análisis térmico como tal, ya que no se realiza la medición de ninguna propiedad a partir de algún tipo de barrido de temperaturas. Sin embargo, en el entorno de los plásticos reciclados, el MFR es una medida muy importante y por tanto muy empleada [20, 49]. El MFR da una idea de las propiedades resistivas que podrá ofrecer el reciclado y de las posibilidades de reciclabilidad en el propio reprocesado [50].

### 4.1. Fundamentos de la técnica MFR

La metodología de ensayo se encuentra normalizada (ISO 1133:1999 [51]), y consiste en medir el **tiempo** que tarda una determinada **cantidad de material** en fluir a través de un orificio tarado, cuando la muestra es sometida a la acción de una carga superior y una temperatura de horno conocidas.



Figura 2.12. Equipo empleado para realizar el ensayo de medida del índice de fluidez de masa fundida



### III. Objetivos





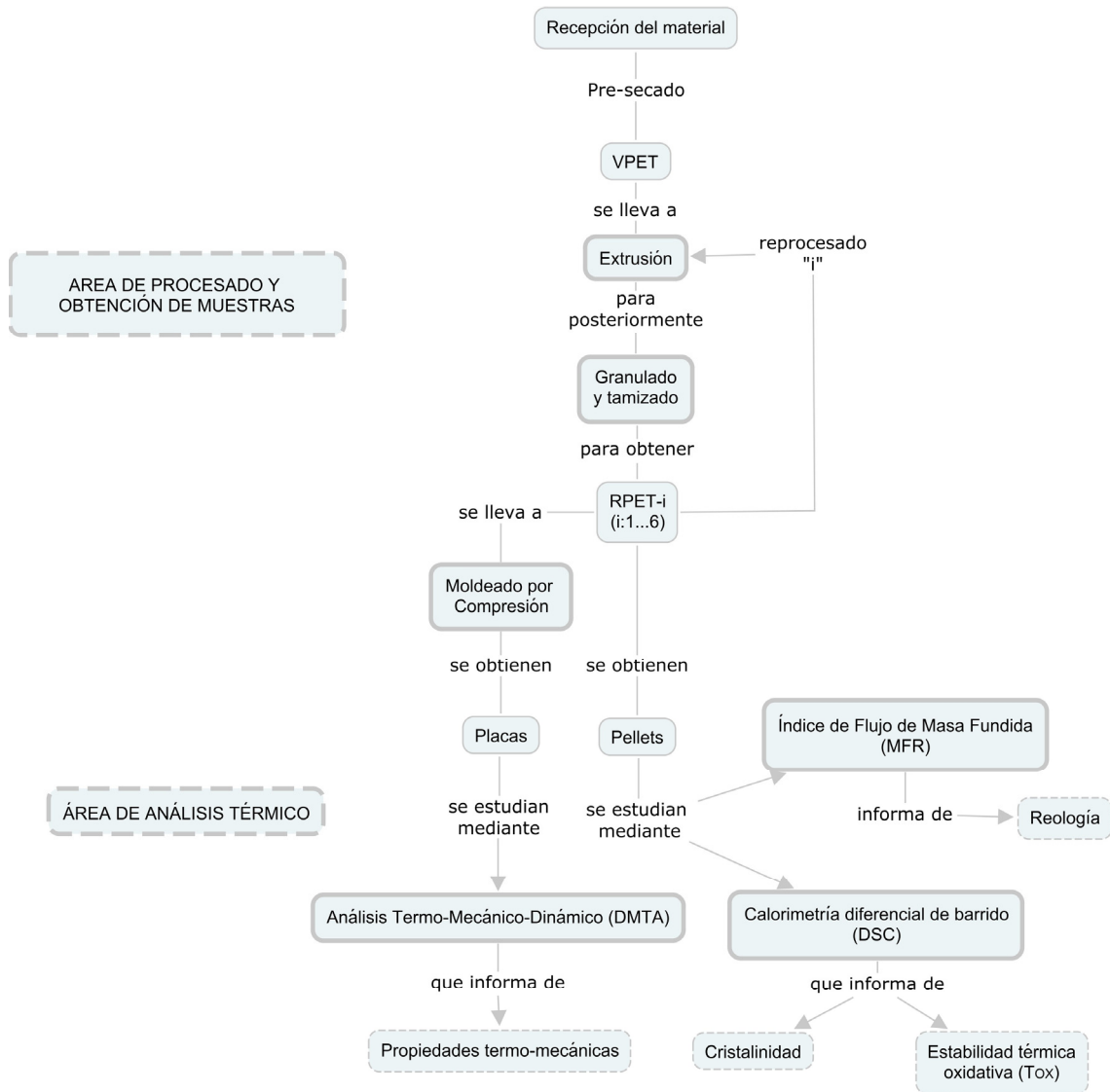
# 1. Investigaciones previas

La realización de esta Tesis de Master surge como continuación y ampliación de las investigaciones realizadas previamente en el contexto del desarrollo del proyecto final de carrera (PFC) con título: **“Influencia del reprocesado y envejecimiento sobre la morfología y propiedades del PET”** (“Influence of Reprocessing and Ageing on the Morphology and Properties of PET” [52]) realizado en el Royal Institute of Technology (Kungliga Tekniska Högskolan - KTH -) de Estocolmo (Suecia). La realización de este proyecto se llevó a cabo bajo el programa de intercambio Erasmus, durante un período de 6 meses durante el curso académico 2005-2006.

El trabajo, supervisado por D. Francisco Vilaplana Domingo, y elaborado bajo la dirección de las profesoras Dra. Amparo Ribes Greus (UPV) y Dra. Sigbritt Karlsson (KTH) obtuvo la máxima calificación, tal y como se reconoce en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII) de la UPV. Asimismo, los resultados obtenidos dieron lugar a la publicación de un artículo científico [53] y a una comunicación en la X Reunión del Grupo Especializado de Polímeros [54].

Las conclusiones a las que se llegaron suscitaron la necesidad de ampliar el conocimiento sobre los efectos del reprocesado sobre las propiedades del poli (tereftalo de etileno). Para mayor detalle, se expone en este capítulo un breve resumen de los resultados más importantes.

Puesto que no es objeto de este trabajo explicar detalladamente el proceder experimental con el que se trabajó para la realización del PFC introducido, en la figura 3.1. se representa gráficamente la ejecución de todos los pasos llevados a cabo, desde la preparación de las muestras hasta su evaluación por las distintas técnicas de análisis térmico.

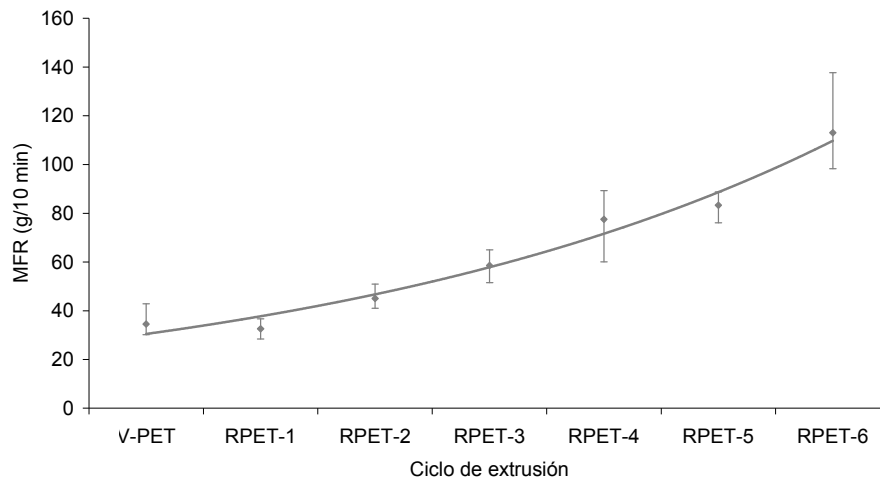


**Figura 3.1. Procedimiento experimental seguido en el proyecto final de carrera: “Influencia del reprocesado y envejecimiento sobre la morfología y propiedades del PET” (NOTA: VPET: PET virgen; RPET-i: PET reprocesado “i” veces.)**

### 1.1 Resultados más relevantes

En este apartado se muestran gráficamente los resultados previos obtenidos acerca de los efectos del reprocesado aplicado sobre las diferentes propiedades del PET, a través de cada una de las experiencias realizadas:

## A) MFR



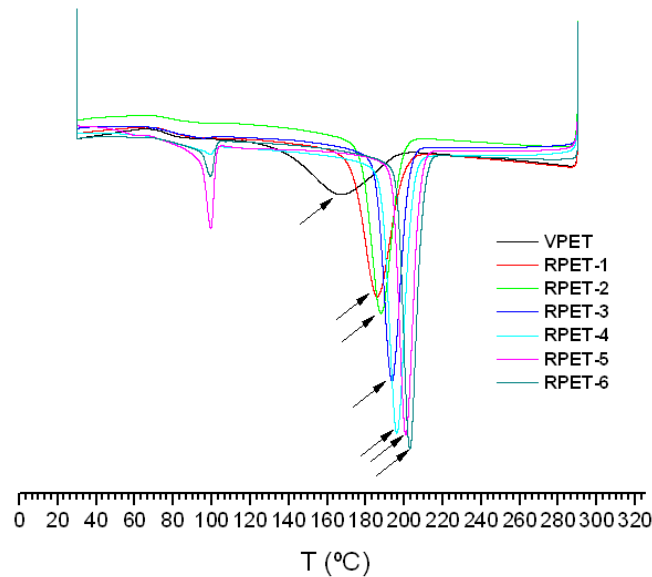
**Figura 3.2. Evolución del MFR en función de los ciclos de reprocesado aplicados[52]**

Como se observa en esta figura, a partir del segundo reciclado, la fluidez del polímero aumenta exponencialmente hasta valores 5 veces mayor que los iniciales. Esto sugiere una pérdida de consistencia / viscosidad del material, probable indicador de procesos de escisión de cadenas.

## B) Calorimetría DSC

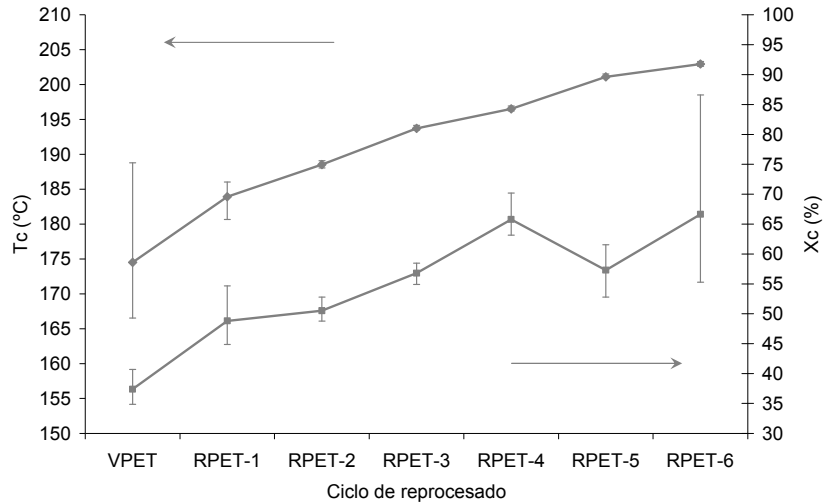
Las endotermas de fusión mostraron a partir del tercer reciclado una dispersión de los cristales en formación hacia tres poblaciones con diferente distribución de espesores lamelares, cuya presencia crecía cada vez más con los ciclos de extrusión. Esto es consecuencia directa de la presencia de un número cada vez mayor de cadenas rotas de longitud corta, hecho que se corrobora a continuación.

En la figura 3.3. se muestra la variación de las curvas de cristalización (correspondiente al programa térmico de enfriamiento) y se observa cómo las curvas de barrido aparecen cada vez más estrechas y desplazadas hacia temperaturas mayores, lo que implica aparición temporal más temprana, que puede relacionarse con la presencia de un mayor número de cadenas de polímero de corta longitud que se empaquetan con mayor avidez sobre aquellas de mayor tamaño, aumentando de este modo la cristalinidad total del polímero.



**Figura 3.3. Evolución de las exotermas de cristalización durante el reprocesado [52]**

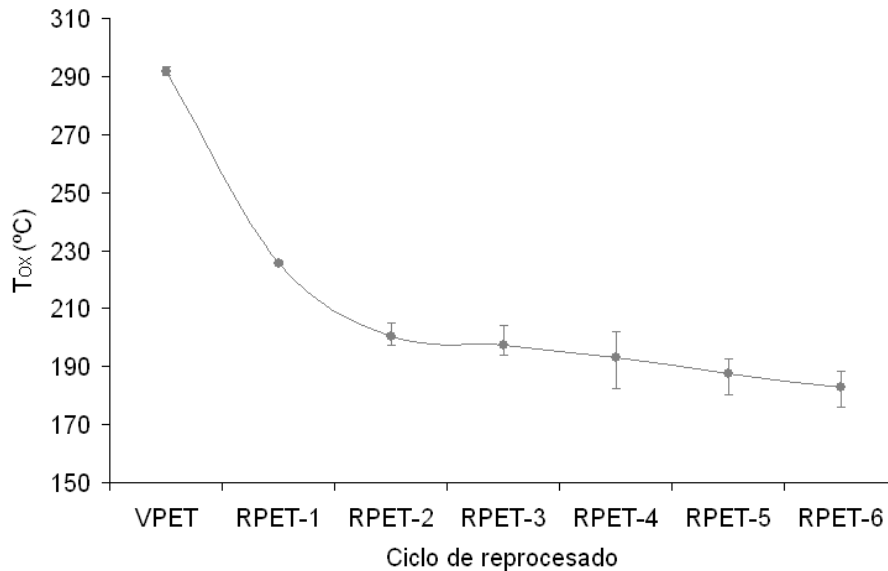
Se aprecia una caída brusca y un estrechamiento acentuado a partir del tercer reprocesado, lo que podría indicar una pérdida considerable de propiedades a partir de este ciclo. Véase a continuación como evolucionan la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) y el grado de cristalinidad ( $X_c$ ) en la figura 3.4.:



**Figura 3.4. Variación de  $T_c$  y  $X_c$  por acción del reprocesado [52]**

Se puede apreciar un aumento considerable del grado de cristalinidad, a consecuencia del reordenamiento de las cadenas previamente rota, tal y como se había intuido previamente. Puesto que cada vez el efecto termomecánico del reprocesado es mayor, la escisión de cadenas es más potente. Tras empaquetar con cada ciclo de manera más fácil, la cristalinidad del PET aumenta.

La estabilidad oxidativa del polímero, caracterizada mediante medidas de temperaturas de oxidación, también muestra el efecto de los agentes termomecánicos que degradan la estructura estabilizante del PET.



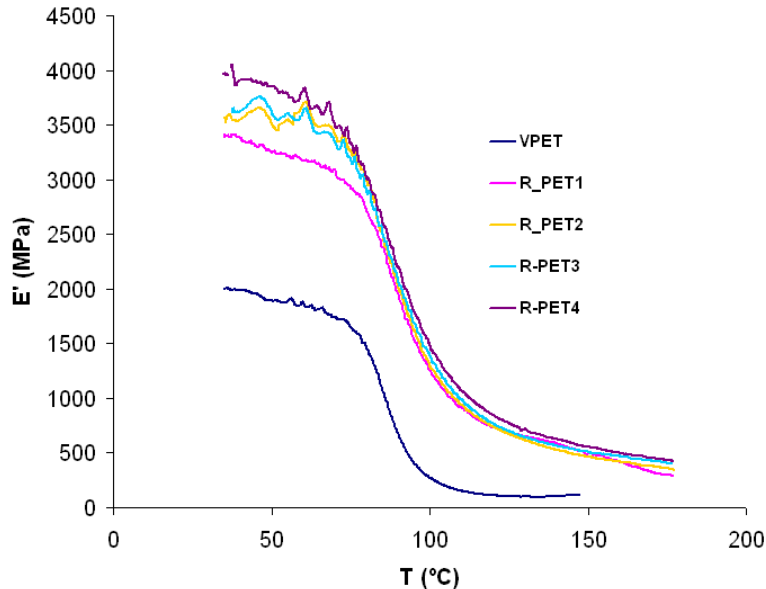
**Figura 3.5. Variación de la  $T_{ox}$  por acción del reprocesado [52]**

En la figura 3.5 también se muestra como, a partir del tercer reciclado, las propiedades estabilizantes, ante la acción termo-oxidativa del reprocesado, disminuyen de un modo acusado.

### **C) Espectroscopia mecánica DMTA**

El efecto del aumento de la cristalinidad que se ha venido mostrando provoca un aumento de las características resistentes del material, a costa de una merma de sus características de deformación. Esto se ve traducido en un aumento generalizado del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) del polímero, que puede relacionarse con el módulo de Young clásico. En la figura 3.6. se muestra la variación del  $E'$  del PET a lo largo de los ciclos de reprocesado mecánico aplicados. De la observación de la gráfica se corroboran las ideas aportadas de aumento de cristalinidad como consecuencia de la degradación del polímero. También a partir del tercer reciclado el aumento de cristalinidad observado no es significativo en comparación con las variaciones que se registran entre los primeros ciclos de reprocesado, en los que casi se duplica en el primer ciclo. También se puede comprobar como sólo se muestran los resultados

hasta el cuarto ciclo de extrusión aplicado. Esto se debe a que, aunque si fue posible la obtención de probetas para ensayar en el DMTA, éstas se rompían a mitad del ensayo, por efecto de la fragilidad de las mismas, como consecuencia de la pérdida de tenacidad que sufrían tras los ciclos de reprocesado.




*Figura 3.6. Evolución del módulo de almacenamiento tras la acción del procesado sucesivo [52]*

## 1.2. Consideraciones a la tesina de master

Como se ha indicado, el efecto de los agentes termo-mecánicos inherentes a la operación de extrusión empleada como unidad de procesado para la simulación de estudio provoca en la estructura del polímero un estado de degradación cada vez más avanzado a medida que se aplican más ciclos de reprocesado. Esta degradación se traduce en la acción de procesos de escisión de cadenas que libera cadenas de menor longitud con mayor facilidad para reordenarse y empaquetarse alrededor de aquellas cadenas más largas y aumentar así la porción cristalina y por ende el grado de cristalinidad del mismo. Este efecto se ha visto más acusado a partir del segundo reciclado (pues pasado el tercer ciclo de extrusión, las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas se hallaban muy afectadas).

Cabe también indicar que durante las operaciones de reprocesado, aun procurando tener el máximo cuidado en los tiempos de secado, la acción hidrolítica fue un factor muy crítico para las propiedades del polímero. Además, los diferentes



gradientes de enfriado del polímero tras salir de la extrusora también pudieron incidir sobre sus características.

Finalmente, en lo que a técnicas de análisis térmico se refiere, las metodologías experimentales empleadas fueron la Calorimetría diferencial de Barrido y el Análisis Termo-mecánico dinámico. Estas técnicas evidenciaron los efectos de la acción degradante sobre las diferentes propiedades del polímero. Sin embargo, no se caracterizó el mecanismo de degradación termo-mecánica. Para este propósito, el análisis termogravimétrico es más apropiado.

Por ello se propone en esta tesina de master caracterizar el mecanismo de degradación mediante termogravimetría. Para obtener unos resultados más relevantes a nivel tecnológico, se deberían seguir las siguientes **directrices**:

- **Evitar al máximo los problemas de hidrólisis.** Emplear para ello un deshumificador acoplado a la unidad de procesado.
- **Controlar el reprocesado y las condiciones ambientales de operación.** Para ello, sería más aconsejable emplear un proceso de inyección en los que los gradientes de temperaturas de enfriado están más definidos.
- **Emplear una tecnología de transformación que simule las condiciones industriales.** En este sentido, la inyección se aproxima más a la operación de inyección-soplado (comúnmente empleado para la fabricación de envases de bebida) que la extrusión.
- **Limitar el estudio hasta el segundo reciclado.** Esto se debe a que a partir del tercer reciclado las propiedades termo-mecánicas y reológicas del PET no son tecnológicamente aceptables, por lo que alargar el estudio a ciclos mayores puede no resultar interesante.
- **Aplicar las técnicas de análisis termogravimétrico.** Con ello se consiguen dos ventajas: completar el abanico de propiedades



evaluables mediante el análisis térmico (tabla 2.1.) y analizar los mecanismos de degradación en la estructura del polímero.

## 2. Objetivos de la Tesis de Master

El objetivo principal de este estudio es analizar mediante ensayos termogravimétricos los efectos de la operación unitaria de inyección sobre las características de estabilidad del PET, con el fin de obtener mayor información acerca de los procesos de degradación de este polímero.

Debido a la enorme cantidad existente de métodos de análisis de los mecanismos de degradación, se plantea la necesidad de adoptar ciertos criterios que permitan discernir la adecuación de cada método para cada estudio concreto, en términos de cantidad de información requerida, tiempo de ensayo empleado y tiempo de análisis ocupado.

La consecución de estos objetivos aportará una visión más completa que asocie la validez y potencia de las técnicas de análisis térmico para la monitorización y control tecnológico de las propiedades del PET en el sector transformador del plástico, que puedan ser extrapolables al sector del reciclaje, con el fin de reducir el volumen de residuos que este polímero genera y alargar así el ciclo de vida útil del mismo.

El objetivo general de esta investigación es, por tanto, **caracterizar los mecanismos de degradación que sufre el poli(tereftalato de etileno) sometido a diversos ciclos de inyección, mediante análisis termogravimétrico**, con el fin de ofrecer parámetros de valoración del polímero aplicables a las evaluaciones de calidad tecnológica para su reprocesado industrial. Para asumir y desarrollar este objetivo, se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Aplicar un sistema de reprocesado a pequeña escala que simule de un modo aceptable las operaciones industriales de obtención de PET, con el fin de obtener muestras representativas del polímero, cuyos resultados de análisis sean comparables.
- Caracterizar las propiedades de estabilidad térmica del PET con el fin de fijar unos límites tecnológicos de operación para la transformación del polímero en función del número de ciclos de procesado aplicados.

- Evaluar las diversas metodologías de análisis cinético para la determinación de los mecanismos de degradación del PET y establecer una estrategia de estudio que permita la caracterización de la evolución de los mecanismos a lo largo de los ciclos de inyección.

### 3. Planificación de la investigación

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados en la presente investigación, se ha determinado una serie de etapas a desarrollar durante el estudio:

#### **1. Obtención correcta de los materiales de estudio**

Tal y como se ha comentado en el primer apartado de este capítulo, se requiere poner gran empeño en la obtención de muestras representativas en las mejores condiciones posible. Para ello, se empleará una máquina de inyección que lleva acoplado un deshumificador en la tolva, para mantener la presencia de humedad bajo los valores mínimos tecnológicamente aceptables.

#### **2. Estudio de los diferentes modelos de análisis cinético de los mecanismos de degradación de los plásticos**

Con el fin de elegir los mejores métodos para interpretar los comportamientos de degradación termo-mecánica del PET durante los diferentes ciclos de procesado, se realizará un estudio bibliográfico. La consecución de esta sección llevará al planteamiento de una estrategia de análisis cinético aplicable al polímero de estudio, y posiblemente extensible a otros estudios con distintos materiales.

#### **3. Caracterización del material virgen.**

Con el objeto de obtener unos valores de referencia obtenidos termogravimétricamente con los cuales poder comparar las características de los reprocesados y tener un punto de partida desde el cual calcular la evolución de los parámetros térmico a lo largo de la simulación, se precisa una correcta caracterización del material virgen de partida.

#### **4. Caracterización de los materiales reprocesados**

Para este fin se emplearán dos ciclos de procesado y se aplicará la técnica termogravimétrica. La determinación de las propiedades de los materiales

reprocesados puede informar de la viabilidad y validez de poder reincorporarlos a la cadena de producción, pudiéndose de este modo alargar la vida en uso del polímero.

### 5. Identificación de los modelos cinéticos que rigen los mecanismos de degradación del PET.

El análisis de las cinéticas de degradación tanto del material virgen como de los reprocesados mediante la estrategia analítica determinada previamente permitirá un conocimiento más extenso de las reacciones e interacciones del polímero con el medio que provocan su degradación. Este punto es muy importante puesto que del conocimiento de los mecanismos de degradación se puede suscitar el interés tecnológico de añadir los aditivos más apropiados según el caso para impedir o retrasar la iniciación de estos procesos de degradación.

En la figura 3.7 se muestra un cuadro-resumen del planteamiento expuesto para la correcta realización de esta investigación.



Figura 3.7. Esquema de la planificación desarrollada en el estudio de la Tesis de Master





## IV. Experimental





# 1. Materiales

Uno de los objetivos del presente trabajo es el de caracterizar la influencia de las operaciones de reprocesado de poli(tereftalato de etileno) (PET) cuando es sometido a un proceso de degradación térmica. Por ello, se estudia la evolución de las propiedades del polímero desde su estado virgen (VPET) hasta dos estados de reprocesado sucesivo (RPET-1 y RPET2, respectivamente).

## 1.1. Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)

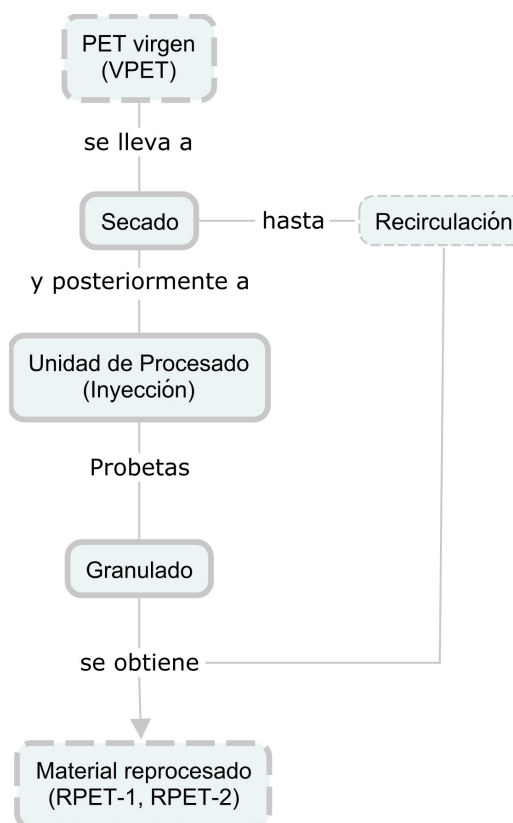
El PET empleado para estos estudios (*PET SedaPet SP-04*) fue suministrado en forma de granza por la empresa *Catalana de Polimers S. A. (Grup La Seda) (El Prat del Llobregat, Barcelona)*. La calidad del material fue certificada según norma UNE 36801, 3.1.B [55]. En la tabla 5.1. se muestran las propiedades del material suministrado:

**Tabla 4.1. Propiedades del PET SedaPet SP-04**

Parámetro	Valor típico	Método análisis
IV (dL/g)	0.8	M152375.K8202 [56]
Color, b* (-)	0	M152375.K8207 [25]
Acetaldehído (mg/kg)	1	M152375.K8203 [57]
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.4	M152375.K8208 [58]
Tm(°C)	245	M152375.K8206 [59]
Impurezas (%)	0.02	M152375.K8204 [60]
Humedad (%)	0.2	M152375.K8210 [61]
$\rho_{\text{aparente}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.85	M152375.K8215 [62]

## 2. Preparación de las muestras

La obtención de las muestras reprocesadas para llevar a cabo los análisis de este trabajo se llevó a cabo en el Instituto Tecnológico del Plástico (AIMPLAS) de Valencia. El esquema de trabajo seguido se muestra en la figura 5.1.



**Figura 4.1. Obtención del material de ensayo**

Se detalla a continuación el proceso descrito en el diagrama:

### 2.1. Secado

Tanto la granza de PET virgen como el material triturado de ambos reprocesados fueron previamente secados durante 5 horas a 160 °C en un Deshumificador Conair Micro-D, modelo FCO 1500/3 (UK) (Figura 5.2.) para disminuir al mínimo posible la presencia de humedad interna del polímero.



**Figura 4.2. Deshumificador Conair Micro-D. Se observa su diseño adaptable a la tolva de alimentación de la inyectora.**

## 2.2. Procesado

Con el fin de obtener muestras representativas de material reprocesado, el PET se introdujo en una inyectora Arburg 420 C 1000-350 (Alemania) (Figura 5.3.). Las características técnicas de la máquina se pueden observar en la tabla 5.2.



**Figura 4.3. Inyectora Arburg 420C 100 - 350**

**Tabla 4.2. Características de procesado de la inyectora**

Dimensiones	Perfil de temperaturas (T°C)							
	Tolva	Zona1	Zona2	Zona3	Zona4	Boquilla	Molde fijo	Molde móvil
$\Phi=35$ mm, L/ $\Phi=23$	80	270	275	280	285	280	15	15

## 2.3. Granulado

Tras el proceso de inyección, las probetas fueron trituradas en un molino de corte Retsch SM 2000 (UK) ((Figura 5.4.) para obtener partículas con granulometría

comprendida entre 0.25 y 20 mm. Posteriormente, se guardó parte del material como muestra de reprocesado 1 (RPET-1) y se recirculó el resto hacia la etapa inicial de secado, repitiéndose de nuevo el proceso hasta obtener granulado el producto reprocesado en dos etapas.



**Figura 4.4. Molino de corte Retsch SM 2000**

### 3. Realización de ensayos analíticos

La caracterización de las muestras se llevó cabo mediante **análisis termogravimétrico** en los laboratorios del **Grupo de Investigación de Degradación y Reciclaje de Materiales Poliméricos** del **Instituto Tecnológico de Materiales** de la **Universidad Politécnica de Valencia**. Inicialmente, se tomaron muestras de cada uno de los materiales, con masas comprendidas entre los 3 y los 4 mg, y se ensayaron en un Analizador Termogravimétrico TGA/SDTA 851<sup>e</sup> Mettler Toledo (OH, USA) (Figura 5.5). Para ello, se emplearon crisoles de alúmina de 70  $\mu$ L de capacidad. Los experimentos se llevaron a cabo aplicando diferentes rampas de calentamiento (5, 10, 15, 20, 25 y 30  $^{\circ}$ C/min) entre 25 y 750  $^{\circ}$ C, bajo una atmósfera inerte de Argon a 50 mL/min, para estabilizar la temperatura en el horno y expulsar los productos volátiles de descomposición.



**Figura 4.5. Analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851<sup>e</sup> Mettler Toledo**



## V. Análisis y discusión de resultados





# 1. Caracterización termogravimétrica y análisis cinético del poli (tereftalato de etileno) virgen

La determinación de los parámetros termogravimétricos y cinéticos del poli(tereftalato de etileno) (PET) virgen representa el objeto de esta investigación. Para evaluar las variaciones de las propiedades y el comportamiento de los materiales reprocesados se necesita establecer las características base del material original. Asimismo, se destaca la importancia de definir el modelo que sigue el mecanismo de degradación térmica del polímero virgen, que permita la determinación futura de los aditivos adecuados que intervengan y modifiquen ese mecanismo y por tanto consigan alargar la vida del polímero.

## 1.1. Caracterización de las curvas TG y DTG del PET virgen

El control de calidad y de propiedades de materiales plásticos requiere la determinación de unos valores patrón para cada uno de los parámetros de ensayo. En este sentido, hay que tener en cuenta que estos valores están supeditados al método de ensayo empleado. Por ello, de las experiencias realizadas a diferentes velocidades de calentamiento  $\beta$  entre 5 y 30 K/min con incrementos de 5 K/min, se muestran los valores característicos del ensayo termogravimétrico del PET virgen realizado con una **rampa de calentamiento de 5 K/min**, ya que a priori, con la velocidad de calentamiento más baja, la evolución de la degradación térmica del PET virgen se produce con mayor independencia del método de medida, sin verse necesariamente afectado por el ensayo. En la tabla 5.1 se muestran estos resultados:

Tabla 5.1. Parámetros característicos del ensayo termogravimétrico de PET a 5 K/min

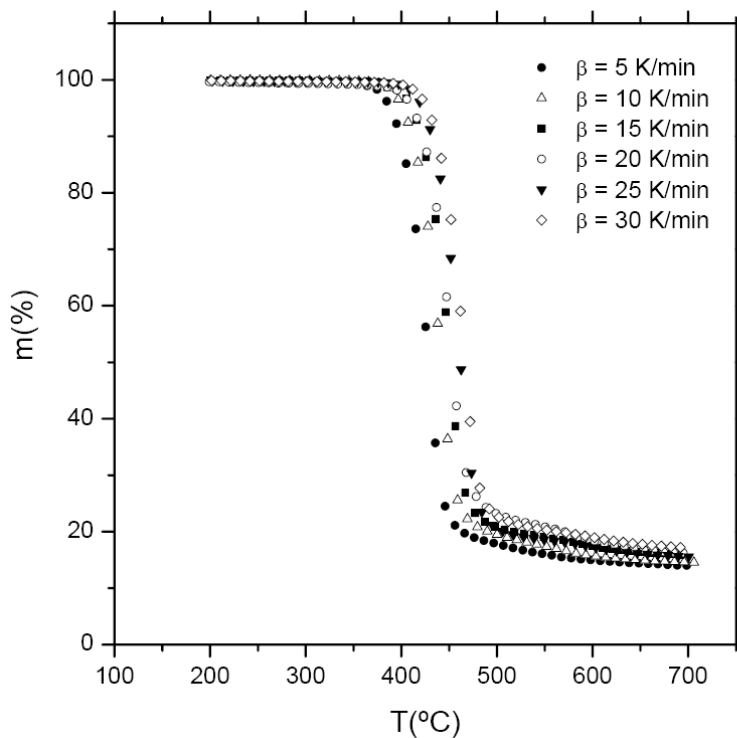
Parámetro	Valor
Temperatura de degradación ( $T_{deg}$ )	428.52 °C
Temperatura de inicio de degradación ( $T_0$ )	386.89 °C
Temperatura de final de degradación ( $T_f$ )	448.28 °C
Porcentaje de pérdida (% pérdida)	84.24 %
Porcentaje de residuo (% residuo)	15.76 %

### Efecto de las distintas rampas de calentamiento

Cuando se realiza un análisis de las características de un material, las propiedades se ven modificadas por la propia acción del método y condiciones de ensayo. Por ello, resulta interesante en este caso estudiar como la utilización de distintas rampas de calentamiento puede afectar a los resultados obtenidos en la caracterización.

### Evolución de las curvas TG

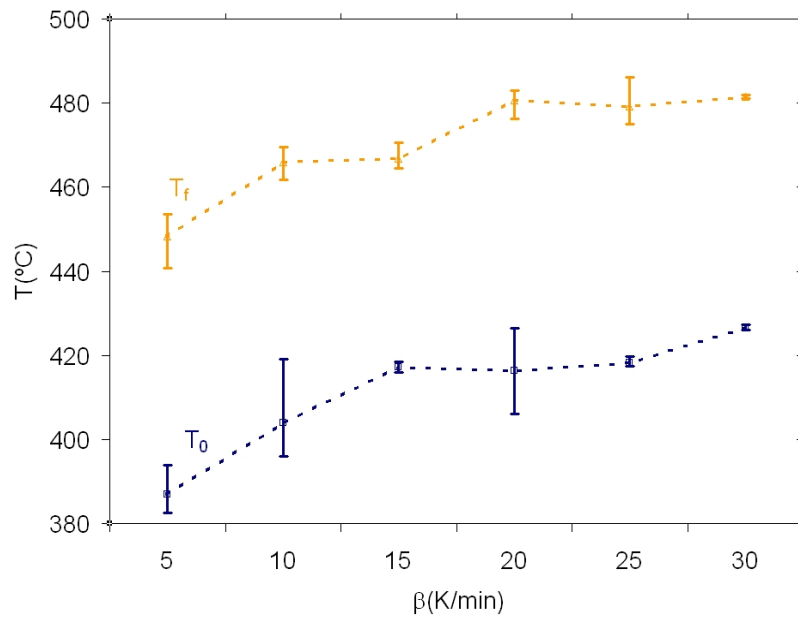
Las curvas termogravimétricas, tal y como se muestra en la figura 5.1, evolucionan hacia temperaturas mayores a medida que se aumentan las rampas de calentamiento:



**Figura 5.1. Evolución de las curvas TG del PET virgen para diferentes rampas de calentamiento de ensayo**

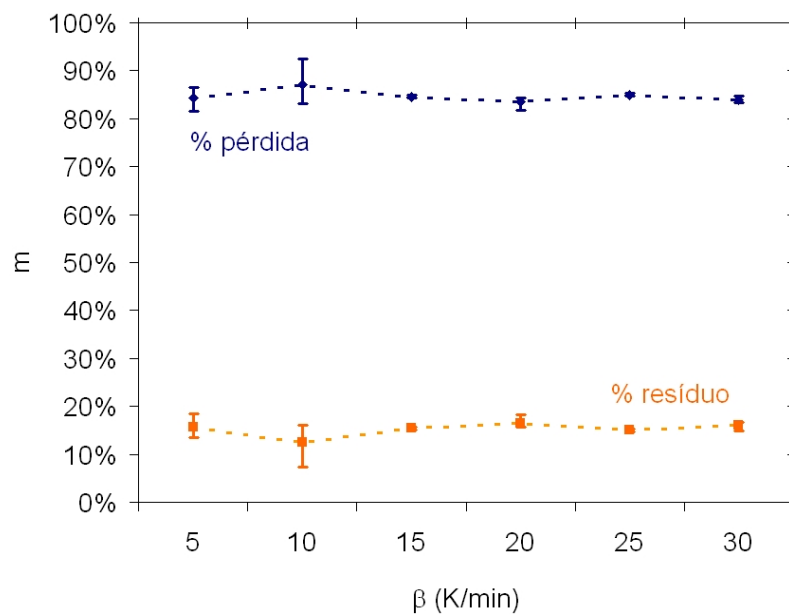
Las temperaturas características de inicio ( $T_0$ ) y final ( $T_f$ ) de la degradación aumentan a medida que la rampa de calentamiento empleada es mayor, alcanzando un aumento total de 40  $^{\circ}\text{C}$  para la  $T_0$ , efecto menos acusado en el caso de la  $T_f$ , que

registra un incremento de un 33.21 °C. La evolución de estos parámetros se muestra en la figura 5.2.



**Figura 5.2. Evolución de las temperaturas de inicio y final de la degradación térmica del PET virgen**

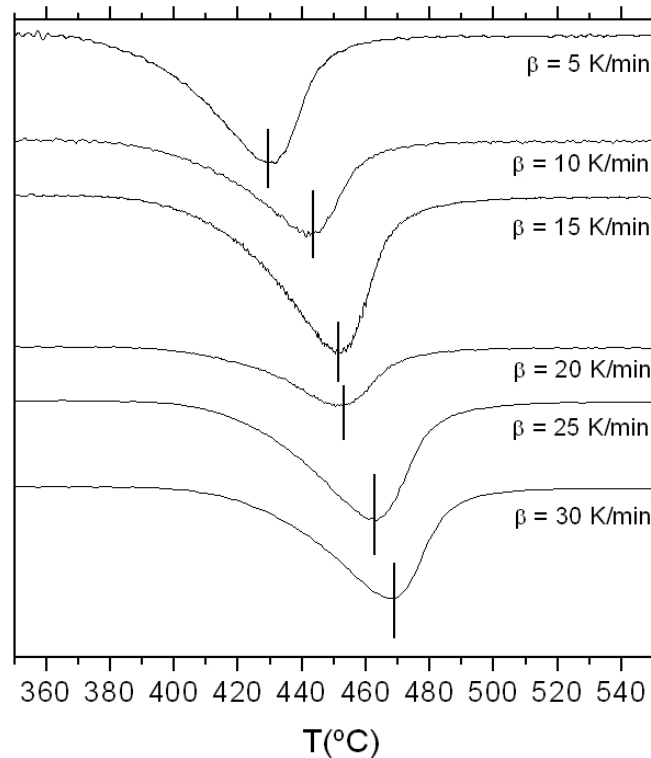
En cuanto a la evolución de la pérdida de masa, los porcentajes no se ven sustancialmente afectados por el tipo de ensayo, tal y como se observa en la figura 5.3.



**Figura 5.3. Evolución de los porcentajes de pérdida de masa y residuo restante de la degradación térmica del PET virgen**

### **Evolución de las curvas DTG**

La temperatura de degradación ( $T_{deg}$ ) es el parámetro más empleado para caracterizar numéricamente los procesos de degradación térmica de los polímeros. Como se introdujo en el segundo capítulo, se corresponde con el punto de inflexión de la curva termogravimétrica TG. No obstante, para una determinación más intuitiva y con el propósito de seguir el efecto que el ensayo de medida tiene sobre este parámetro, se prefiere escoger la temperatura del máximo de la curva termogravimétrica diferencial DTG. Por ello se expone en la figura 5.4 la monitorización de las curvas DTG del PET virgen para cada una de las rampas de calentamiento ensayadas:



**Figura 5.4. Efecto de las rampas de calentamiento sobre las curvas DTG de la degradación térmica del PET virgen**

La  $T_{deg}$  del PET virgen se ve afectada por la rampa de calentamiento, viéndose desplazada hacia mayores valores de temperatura a medida que mayor es  $\beta$ . La diferencia de aplicar 5 K/min o 30 K/min se traduce en una diferencia de temperaturas de  $37.61$   $^{\circ}\text{C}$ , como se puede desprender de la siguiente tabla, donde se recogen los valores de  $T_{deg}$  para cada uno de los ensayos realizados:

Tabla 5.2. Evolución de la  $T_{deg}$  del PET virgen

$\beta$ (K/min)	5	10	15	20	25	30
$T_{deg}$ (°C)	428.52	440.71	445.98	448.49	462.48	466.41

Estos resultados están en consonancia con los obtenidos por Saha y Groshal [65-67] en sus ensayos a diferentes velocidades de calentamiento.

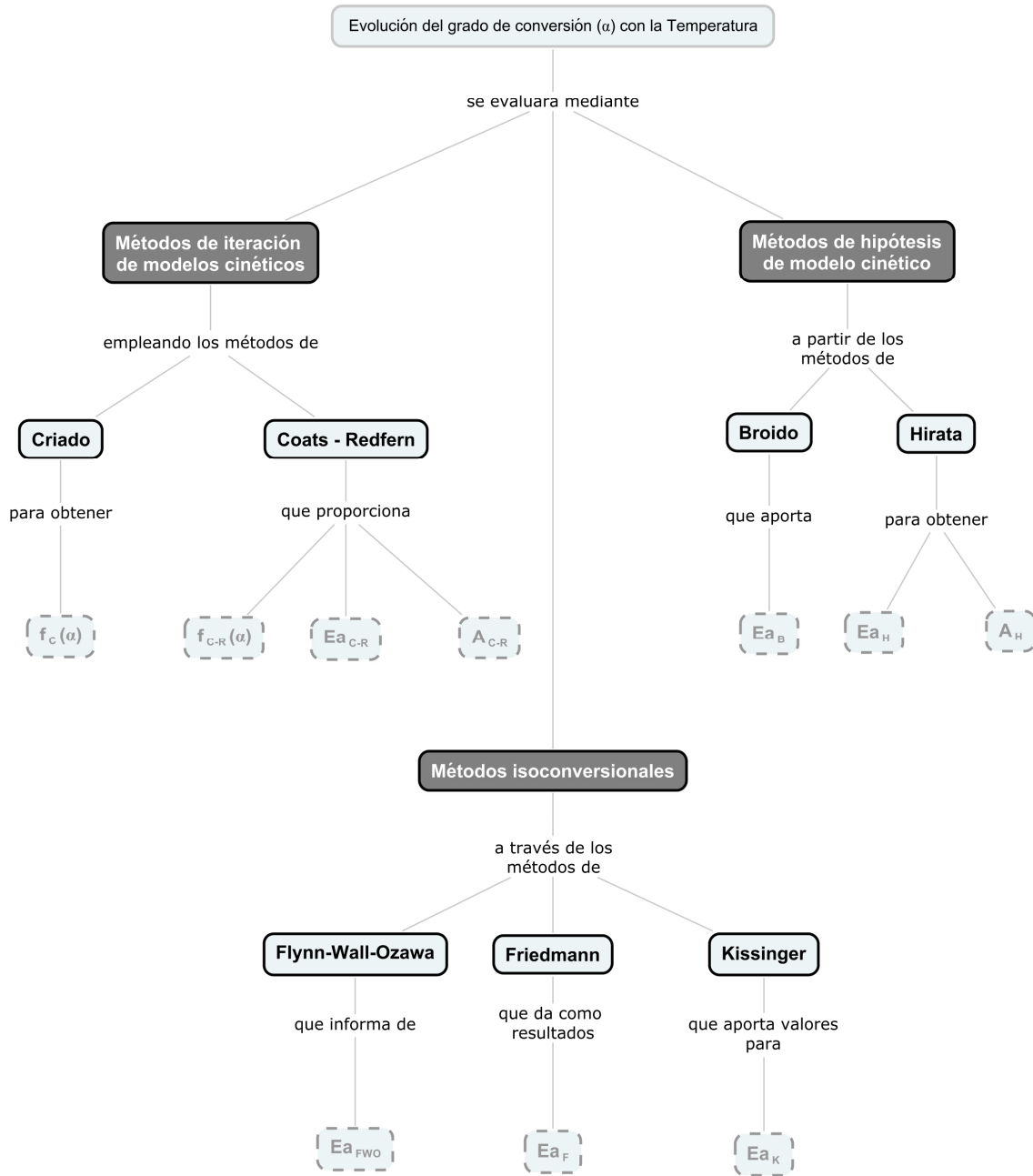
## 1.2. Estrategia de análisis cinético para el estudio de los mecanismos de degradación térmica del PET

El estudio de las cinéticas de degradación de los materiales poliméricos es de gran importancia para el fin de la **eliminación** (en el caso de materiales biodegradables) o la **recuperación** o reciclaje de los mismos (en el caso de materiales no biodegradables). Esta importancia recae en la posibilidad de aplicar ciertos aditivos o procesos que aceleren o favorezcan los mecanismos de degradación en el primer caso, o bien los protejan de acciones degradantes en el segundo caso, para aumentar su vida de uso útil.

En la figura 5.5 se expone la información que se extrae de cada uno de los métodos de análisis cinético que se han desarrollado en el capítulo II. Los subíndices de cada uno de los parámetros que resuelve cada método se corresponde con las iniciales de los respectivos autores que propusieron cada uno de los métodos.

La gran cantidad de metodologías empleadas para caracterizar las cinéticas de degradación de reacciones heterogéneas (degradación polimérica, en el caso que este trabajo ocupa) puede llevar a confusión acerca de la validez de cada método para un polímero dado. Por ello, se plantea la necesidad de establecer una **estrategia** que permita la evaluación de la validez de los métodos cinéticos, para intentar explicar el mecanismo de degradación térmica mediante la resolución de la tripleta cinética completa; o bien, si esto no es posible, caracterizarla mediante los valores de energía de activación.

**POSIBILIDADES DE ANÁLISIS CINÉTICO DEL MECANISMO DE DEGRADACIÓN**



**Figura 5.5. Resultados que aportan las distintas metodologías de análisis cinético**

Se ha propuesto la estrategia analítica recogida en la figura 5.6 en la que, por un lado se explica los pasos que se deben seguir para obtener la tripleta cinética de la degradación térmica del PET; y por otro, se aplica el empleo de metodologías sencillas y operacionalmente rápidas que se proponen como alternativa de estudio, para ser evaluadas posteriormente.

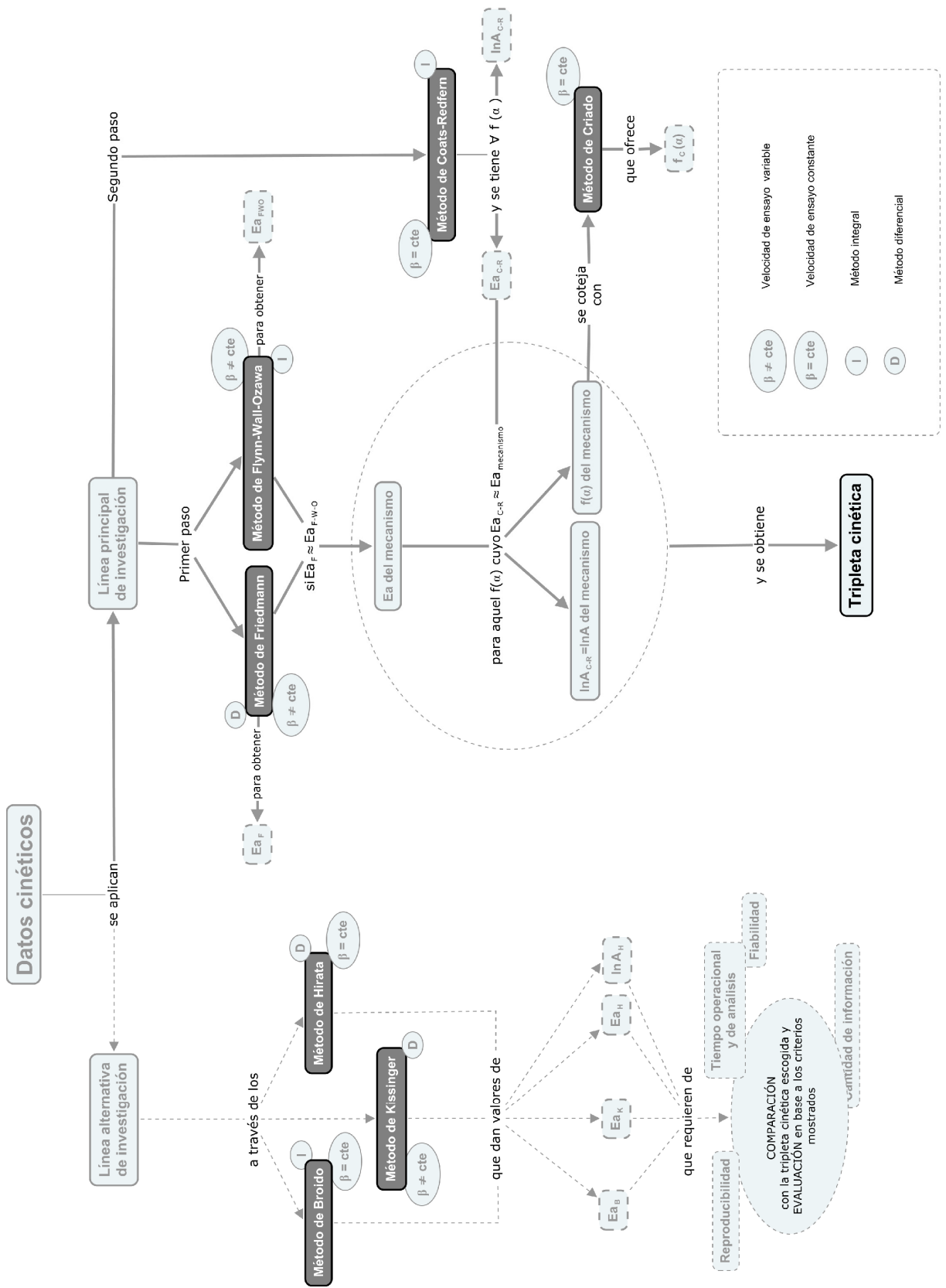


Figura 5.6. Estrategia de análisis cinético propuesta



La ***línea de investigación principal*** parte de calcular mediante los métodos de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa la energía de activación. Si por ambos métodos, el valor coincide, se asume como la energía de activación del mecanismo de degradación. Para completar la tripleta cinética, se aplica el método de Coats-Redfern para todos los modelos cinéticos posibles. Aquél que proporcione los valores de energía de activación más próximos al valor previamente establecido, se considerará como modelo cinético del mecanismo de termodegradación del material en estudio. Esta línea se propone acorde a la tendencia seguida en las últimas investigaciones sobre estudios termogravimétricos de degradación de materiales poliméricos [68-76]. Para comparar y evaluar los resultados obtenidos por el método de Coats-Redfern se emplea el método de Criado para comparar el comportamiento experimental con las curvas maestras de los modelos cinéticos teóricos estudiados.

La ***línea de investigación alternativa*** que propone el empleo de los métodos de Broido, Hirata y Kissinger parte de los buenos resultados obtenidos en trabajos previos del grupo de investigación [77- 80] con poliolefinas y en diversas publicaciones [81-82] para otros materiales poliméricos, acerca de la validez de estas metodologías para monitorizar los efectos de distintas vías de degradación sobre los parámetros cinéticos de estudio. La razón principal de aplicar estas metodologías radica en la rapidez operacional en la realización de los ensayos experimentales y en la sencillez en el tratamiento operativo de datos para obtener los valores de la energía de activación de forma inmediata.

En función de los resultados obtenidos, en el apartado 5 de este capítulo se realiza una evaluación de la estrategia de análisis cinético propuesta, para calificar la validez y utilidad de las diversas metodologías para:

- Caracterizar la degradación térmica del PET.
- Monitorizar los efectos de las operaciones del reprocesado sobre los parámetros cinéticos de la degradación térmica del PET.

### 1.3. Caracterización cinética de la degradación térmica del PET virgen

Con el objeto de estudiar la termo-degradación del PET que todavía no ha sido sometido a ningún tipo de procesado y que se emplea como material de partida para esta investigación, se empleará la estrategia definida en el punto anterior.

#### 1.3.1. Aplicación de la línea de investigación cinética principal para la termo-degradación del VPET

La línea principal de investigación cinética descrita comienza con la aplicación de los métodos isoconversionales de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa, para obtener la energía de activación del proceso y cotejarla con la proporcionada por el método de Coats-Redfern, del que se obtiene la función cinética, que se compara con la proporcionada por el método de Criado.

#### A) Resultados del método de Friedman para el VPET

En la figura 5.7 se muestra el gráfico de Friedman para el rango de valores del grado de conversión  $\alpha \in (0.1, 0.7)$ , pues para valores mayores la linealidad del ajuste se reducía considerablemente.

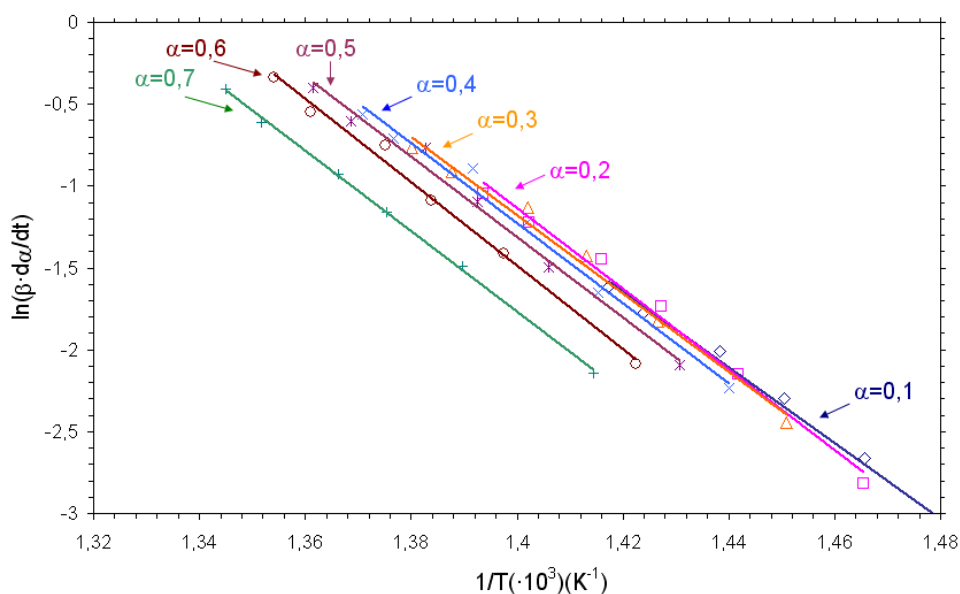


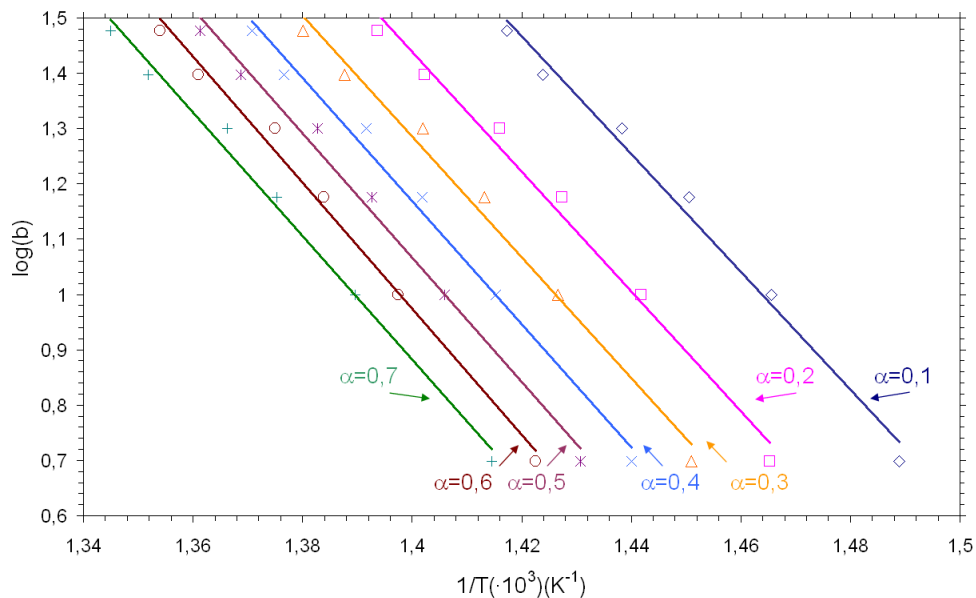
Figura 5.7. Representación del modelo de Friedman para el análisis de la degradación térmica del PET virgen

En el **anexo 1.1** se muestran los valores de los ajustes lineales junto a los coeficientes de correlación para cada uno de los valores de grado de conversión fijo estudiados. De la pendiente se obtiene la energía de activación, que tiene un valor de:

$$E_{aF} = 202 \pm 8 \text{ kJ/mol}$$

**B) Resultados del método de Flynn-Wall-Ozawa para el VPET**

Los resultados del análisis basado en la metodología desarrollada por Flynn-Wall-Ozawa se muestran en la figura 5.8. para el rango de valores del grado de conversión  $\alpha \in (0.1, 0.7)$  estudiados, ya que del mismo modo que ocurre a conversiones mayores, la linealidad del ajuste se reduce considerablemente.



**Figura 5.8. Representación del modelo de Flynn-Wall-Ozawa para el análisis de la degradación térmica del PET virgen**

Los parámetros de ajuste lineal se recogen en el **anexo 2.1**. Como valor representativo de la energía de activación lograda a partir de la pendiente se ha obtenido:

$$E_{aFWO} = 200 \pm 6 \text{ kJ/mol}$$

### ***C) Elección de la energía de activación del mecanismo de degradación térmica del VPET***

Los métodos de Friedmann y Flynn-Wall-Ozawa aportan valores muy similares para las energías de activación del proceso de degradación térmica del PET virgen para un rango bastante amplio de grados de conversión:  $\alpha \in (0.1, 0.7)$ , teniendo en cuenta que en numerosas publicaciones solo se aportan resultados hasta conversiones del 0,2 o 0,3 [66].

En virtud de los resultados obtenidos, por la semejanza de los valores obtenidos para la energía de activación mediante ambos métodos isoconversionales, se ha considerado la media de ellos como el valor representativo para la energía de activación del modelo:

$$E_{a_{VPET}} = 201 \pm 7 \text{ kJ/mol}$$

### ***D) Empleo del método de Coats - Redfern para completar la tripleta cinética de la degradación térmica del VPET***

El empleo del método de análisis cinético propuesto por Coats – Redfern permite realizar una criba inicial de modelos cinéticos para centrar el estudio a un grupo más reducido. Se trata de una metodología muy empleada en el panorama científico actual. En este sentido, en el **anexo 3.1** se muestran los resultados de los ajustes realizados para la degradación térmica del PET virgen para todos los modelos teóricos estudiados y todas las velocidades de calentamiento ensayadas. El rango escogido para realizar el estudio ha sido el que va desde 0.25 hasta 0.75 pues es donde se representa el proceso principal de pérdida de masa.

En base a la estrategia principal de investigación, se escogerá aquel modelo que proporcione un buen ajuste a los datos experimentales y que proporcione una energía de activación cercana a 201 kJ/mol ( $E_{a_{VPET}}$ ). En este sentido, el modelo cinético que cumple con este requisito es el denominado como  $n=0.25$ , por lo que la función cinética que caracteriza la degradación térmica del PET virgen es:

$$f_{VPET}(\alpha) = (1 - \alpha)^{1/4}$$

Finalmente, el valor del término pre-exponencial, en forma logarítmica natural, se toma del promedio de los valores aportados por este modelo a las diferentes velocidades de ensayo:

$$\ln A_{VPET} = 25.7 \pm 1.2 \text{ s}^{-1}$$

Cabe destacar la consistencia de este método ante el empleo de diferentes rampas de calentamiento, pues los valores de energía de activación y término pre-exponencial no se ven excesivamente afectados por el ensayo, para el caso del estudio del VPET.

En la tabla 5.3 se recogen los parámetros estudiados para completar la tripleta cinética que caracteriza la degradación térmica del PET virgen.

**Tabla 5.3. Tripleta cinética del PET virgen**

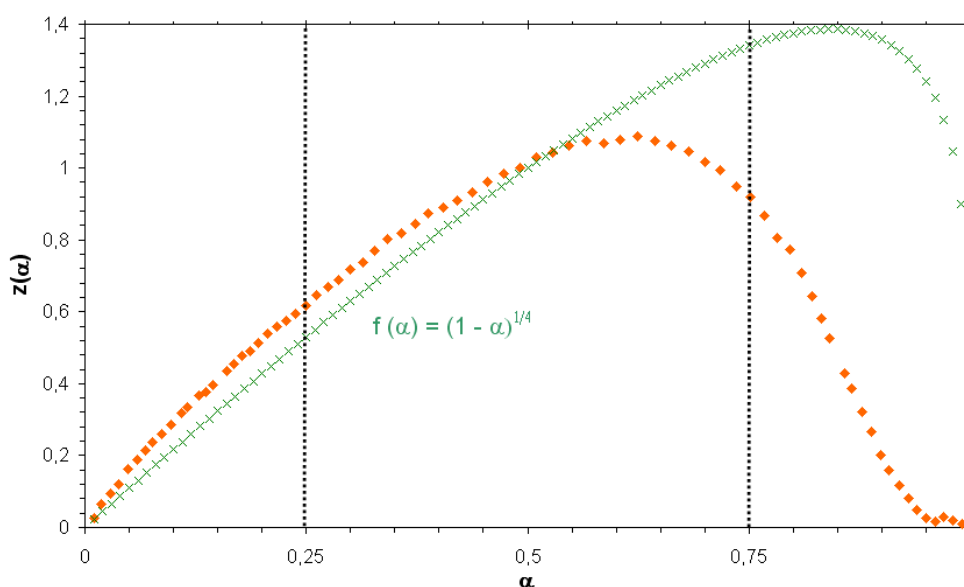
Parámetro	Ea (kJ/mol)	lnA (s <sup>-1</sup> )	f (α)
Valor	<b>201</b>	<b>25.7</b>	<b>(1 - α)<sup>1/4</sup></b>

### **E) Comparación con el método de Criado**

El método de Criado está muy difundido y es ampliamente utilizado en el panorama científico para el estudio de las cinéticas de degradación de reacciones heterogéneas. Este método se basa en la aplicación de cada uno de los modelos cinéticos existentes (ver tabla 2.2) a los datos experimentales de evolución del grado de conversión con la temperatura. Aquél modelo que mejor represente el comportamiento de degradación obtenido en la experiencia se adopta como modelo cinético. No obstante, la evaluación de la adecuación de los datos experimentales a los modelos teóricos debe analizarse numéricamente. En este caso, se ha escogido como modelo adecuado aquél que menor desviación entre los datos experimentales y los teóricos deje por ajuste de mínimos cuadrados (en adelante cuantificado mediante el parámetro ζ). En el **anexo 4.1** se muestran los valores de ζ para todos los modelos estudiados para las diferentes velocidades de calentamiento ensayadas y diferentes rangos de grado de conversión.

En la figura 5.9 se muestra la representación de Criado de los datos experimentales de la termo-degradación del PET virgen junto a la curva maestra del modelo cinético teórico escogido:  $f_{VPET}(\alpha) = (1-\alpha)^{1/4}$ . En el anexo 4.1 puede observarse como para valores de  $\alpha \in (0, 0.25)$  el ajuste de los datos experimentales es muy bueno para diferentes modelos, por lo que no se puede discernir a cuál de ellos es el que mejor se adapta. Además, la gran cantidad de datos experimentales que existen en este rango pueden influir considerablemente en el valor de  $\zeta$ . Por el contrario, para rangos de  $\alpha \in (0.75, 1)$ , ningún modelo parece definir claramente la degradación térmica que el PET virgen está experimentando. Análogamente al rango inicial, en este existe una cantidad de puntos muy grande que puede influir sobre  $\zeta$ , en este caso aumentándolo. Por ello, debido a que en el rango  $\alpha \in (0.25, 0.75)$  el proceso de degradación se halla en su etapa más importante y no está afectado por la descompensación que la cantidad de números experimentales a bajos y altos valores de  $\alpha$  ocasiona, el análisis se ha desarrollado en este rango de grados de conversión.

En este trabajo, el análisis se realiza a partir de la información proporcionada en el estudio anterior, por el método de Coats-Redfern. De este modo, el modelo que mejor se ajusta en el rango de datos de conversión estudiado, con una energía de activación de  $\sim 201$  kJ/mol, es el modelo de  $n=0.25$ . En este caso, la representación de Criado no parece ser muy concluyente, máxime para valores del grado de conversión superiores al 0.6.



**Figura 5.9. Comparación gráfica mediante el método de Criado del comportamiento cinético de degradación térmica del VPET con el modelo teórico escogido**

Del mismo modo a lo que ocurre en el método de Coats-Redfern, el PET virgen sigue el mismo modelo cinético de degradación térmica, con independencia de la velocidad de ensayo. Este hecho puede considerarse como un factor a favor de este método, por el hecho de no necesitar fijar unas condiciones de ensayo más allá del rango de temperaturas o la atmósfera de trabajo para obtener resultados representativos y comparativos.

### **1.3.2. Aplicación de la línea de investigación cinética alternativa a la degradación térmica del PET virgen**

En este estudio se emplearán las técnicas descritas por Broido, Hirata y Kissinger. Los dos primeros métodos parten de la suposición inicial de que la cinética de degradación sigue un modelo de tipo  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , con  $n=1$  y requieren de un único ensayo. Por su parte, el método de Kissinger no parte de la suposición previa de ningún modelo cinético para el comportamiento de la degradación. Este método sí necesita que se realicen diversos ensayos a diferentes rampas de calentamiento, pero aporta resultados a partir de la información registrada en un único punto. La información principal que proporcionan estos métodos es la de la energía de activación del proceso de degradación. Al final de este apartado se discutirá la utilidad de emplear estos métodos, en función de los resultados obtenidos.

#### ***A) Aplicación del método de Broido al estudio cinético de la degradación del PET virgen***

En la figura 5.10. se representa el análisis de Broido para cada una de las velocidades de calentamiento aplicadas. Se puede observar como a medida que la velocidad de calentamiento del ensayo aumenta, las líneas se desplazan hacia valores menores de  $1/T$ . Sin embargo, la información más importante la ofrece la pendiente de las rectas, que no resulta afectada por la velocidad de dicho ensayo experimental.

Cabe tener en cuenta que el rango de grados de conversión analizado ha sido desde 0 hasta 0.8, pues a partir de este valor se pierde toda linealidad. En el **anexo 5.1** se muestran los resultados del ajuste lineal obtenido, junto con su coeficiente de correlación que informa de la bondad de ajuste obtenida. El valor medio de la energía

de activación obtenida, a partir de la información calculada a partir del promedio obtenido de todas las rampas de calentamiento es:

$$Ea_B = 273 \pm 7 \text{ kJ/mol}$$

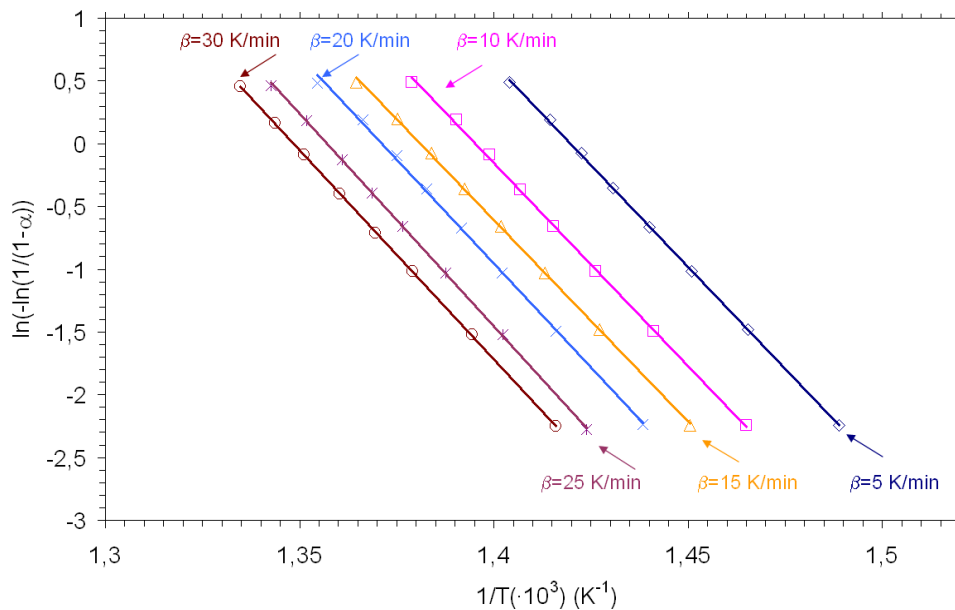


Figura 5.10: Representación del modelo de Broido para el estudio de la degradación térmica del PET virgen

### B) Aplicación del método de Hirata al estudio cinético de la degradación del PET virgen

De manera análoga a los resultados desarrollados en el punto anterior, se muestra en la figura 5.11 la representación del método de Hirata para modelar la degradación térmica del PET virgen.

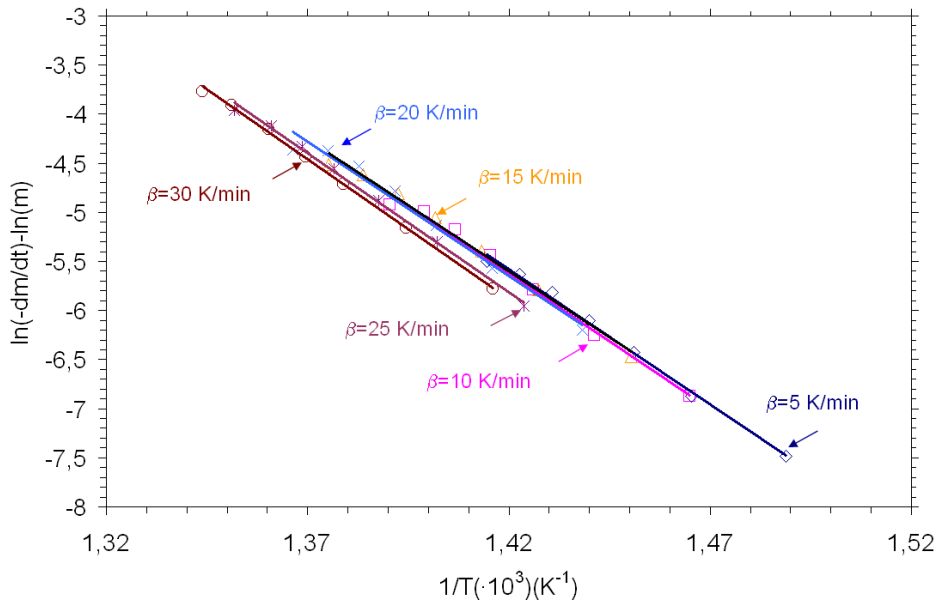
El rango de estudio comprende valores de  $\alpha \in (0, 0.7)$ . En este caso, el efecto de la velocidad de calentamiento ensayada no parece ser tan acusado en la representación. En el **anexo 6.1** se indican los parámetros de ajuste de este método para el PET virgen. El valor representativo de la energía de activación obtenida por este método es de:



$$E_{aH} = 229 \pm 6 \text{ kJ/mol}$$

Y para el término pre-exponencial (en términos logarítmicos):

$$\ln A_H = 33.59 \pm 0.93 \text{ s}^{-1}$$



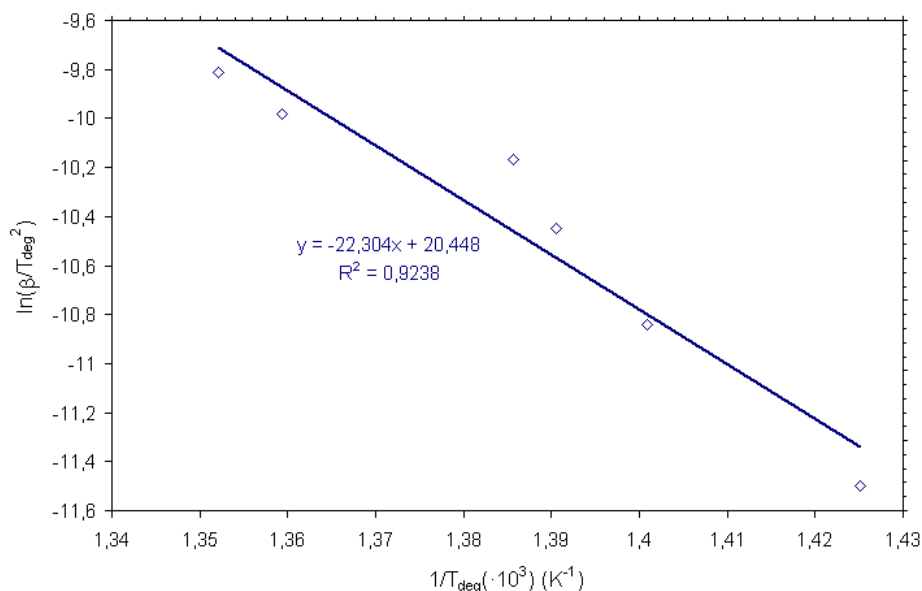
**Figura 5.11. Representación del modelo de Hirata para el estudio de la degradación térmica del PET virgen**

### **C) Empleo del método de Kissinger para la caracterización cinética de la degradación del PET virgen**

Este método, tal y como se ha explicado en el capítulo II, parte de la información en el máximo de la curva DTG, o lo que es lo mismo, del punto de inflexión de la curva TG, que se ha denominado Temperatura de degradación ( $T_{deg}$ ). Notar que en este caso no se escoge un rango de grados de conversión sobre los que focalizar el estudio, sino que la información de cada una de las experiencias viene recogida en un punto experimental, de ahí la facilidad en el tratamiento de datos, en comparación con el resto de métodos isoconversionales.

En la figura 5.12 se muestra la representación gráfica de los datos experimentales obtenidos del método de Kissinger para la termo-degradación del PET virgen. Se observa que el ajuste de los datos experimentales no presenta un

coeficiente de correlación tan elevado como en el caso de los métodos anteriores. Cabe recordar que aunque este método no parta de la hipótesis de considerar un determinado modelo cinético, la validez de este método se ha comprobado para cinéticas de reacción  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$  con órdenes de reacción  $n \sim 1$ .



**Figura 5.12. Representación del modelo de Kissinger para el análisis de la degradación térmica del PET virgen**

De la pendiente de la recta de ajuste el valor de la energía de activación:

$$E_{aK} = 185.34 \text{ kJ/mol}$$

***D) Evaluación de la línea alternativa de análisis cinético para la caracterización de la termo-degradación del PET virgen***

La evaluación de la validez de estos métodos (Broido, Kissinger e Hirata) de realizarse en comparación con los resultados aportados por los métodos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa y Coats-Redfern, recogidos en la tabla 5.3.

En base a los resultados obtenidos para los valores de la energía de activación, los que, para los métodos de Broido e Hirata se obtienen valores superiores a la  $E_{aPET}$  obtenida del mecanismo, y menores en el caso del método de Kissinger, se

puede concluir que los métodos de la línea alternativa de investigación no tienen la capacidad de caracterizar cuantitativamente de forma correcta la cinética de degradación térmica del VPET. La principal razón radica en la diferencia entre las funciones cinéticas que se aplican como hipótesis inicial en los métodos de Broido e Hirata y para la que se ha comprobado la validez del método de Kissinger ( $n=1$ ) y la función cinética real que caracteriza la termo-degradación del VPET ( $n=0.25$ ).

No obstante, aunque estos métodos no puedan ser en principio apropiados para la caracterización, se emplearán en posteriores estudios para comprobar la utilidad de éstos en la monitorización de los efectos de las operaciones de reprocesado sobre la degradación térmica del PET.

## 2. Influencia de las operaciones de reprocesado sobre los parámetros termogravimétricos de la termo-degradación del PET

El estudio y conocimiento de los efectos y consecuencias que tienen los agentes degradativos (acción termo-mecánico-oxidante) inherentes a las operaciones de reprocesado mecánico sobre la estructura y propiedades de los materiales poliméricos, en este caso el PET, adquiere considerable importancia, no sólo desde el punto de vista del transformador, sino también del reciclador o el consumidor final. Por tanto, se precisa asegurar con la mayor certeza y en un rango limitado de especificaciones las características del material [50]. Por ello, a lo largo de este apartado, se investigan los efectos que la operación de reprocesado, llevado a cabo según el procedimiento experimental explicado en el capítulo IV, tiene sobre las propiedades termogravimétricas.

En este contexto, la **caracterización termogravimétrica** que se realice a través de los parámetros inmediatos que proporcionan las curvas TG y DTG se convierte en una cuestión muy interesante. Las figuras 5.13 a 5.18 muestran la evolución de la curva TG para cada uno de las rampas de calentamiento ensayadas (5, 10, 15, 20, 25 y 30 K/min) por efecto de la acción termo-mecánico-oxidativa del procesado. Por otra parte, las figuras 5.19 a 5.24 representan la evolución de las curvas DTG bajo las mismas condiciones de ensayo. Los rangos de presentación de resultados (desde 350 °C a 550 °C) recogen los parámetros más importantes: Temperatura de degradación ( $T_{deg}$ ), Temperaturas de Inicio ( $T_0$ ) y Final ( $T_f$ ) de la degradación y pérdida de masa (y por ende, cantidad de residuo), cuya evolución se presenta posteriormente para cada ciclo de procesado y velocidad de calentamiento ensayada en comparación con los valores obtenidos en la caracterización previa del PET virgen, mostrados en el primer apartado de este capítulo.

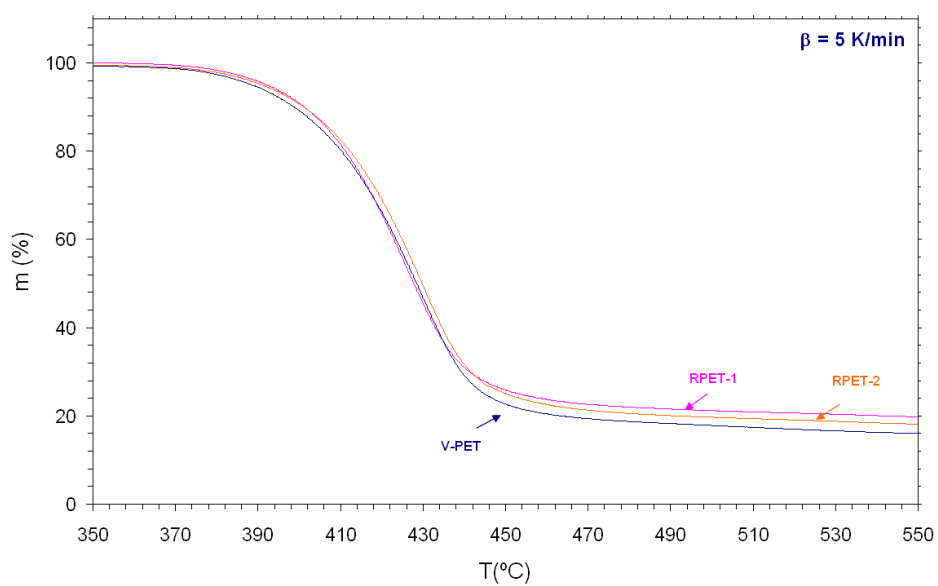


Figura 5.13. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 5 K/min

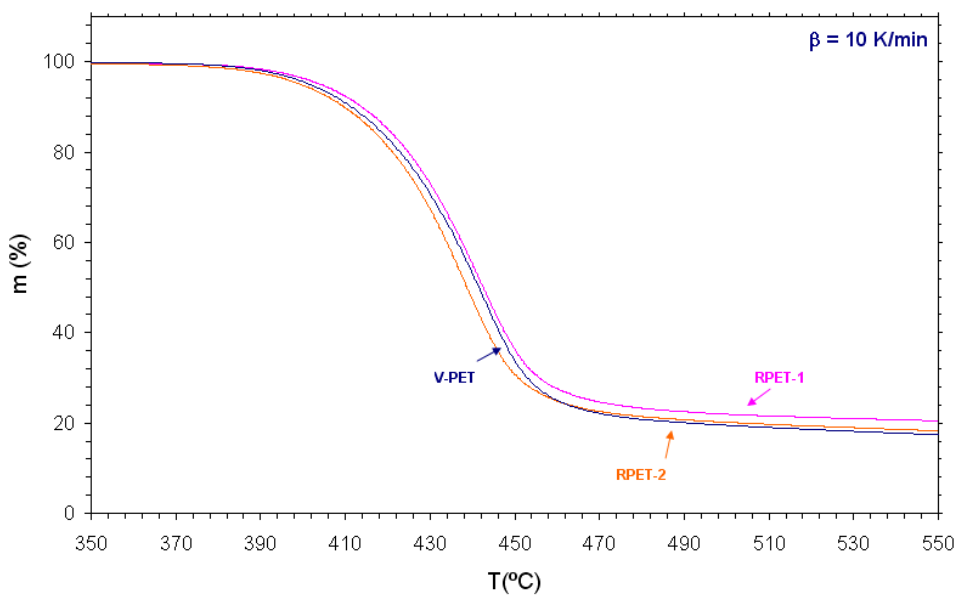


Figura 5.14. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 10 K/min

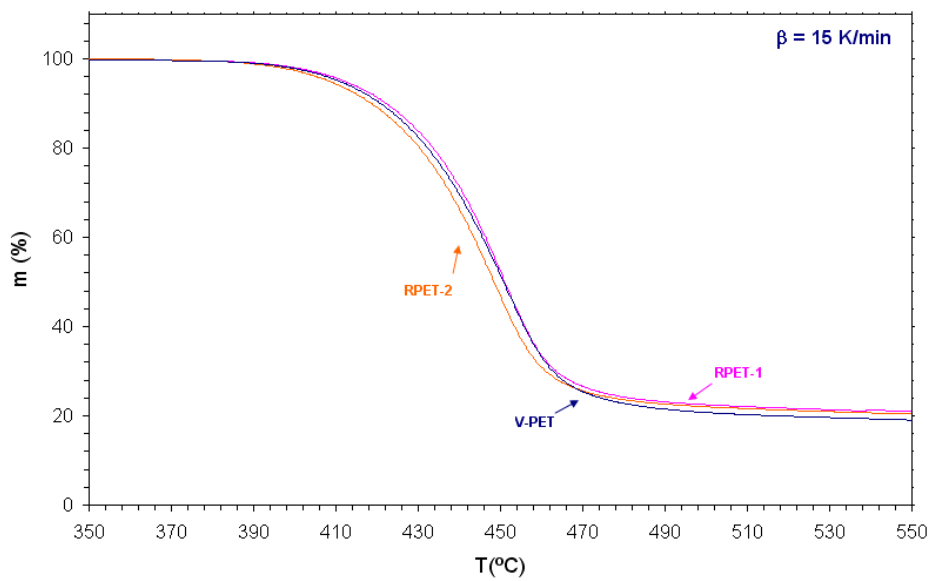


Figura 5.15. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 15 K/min

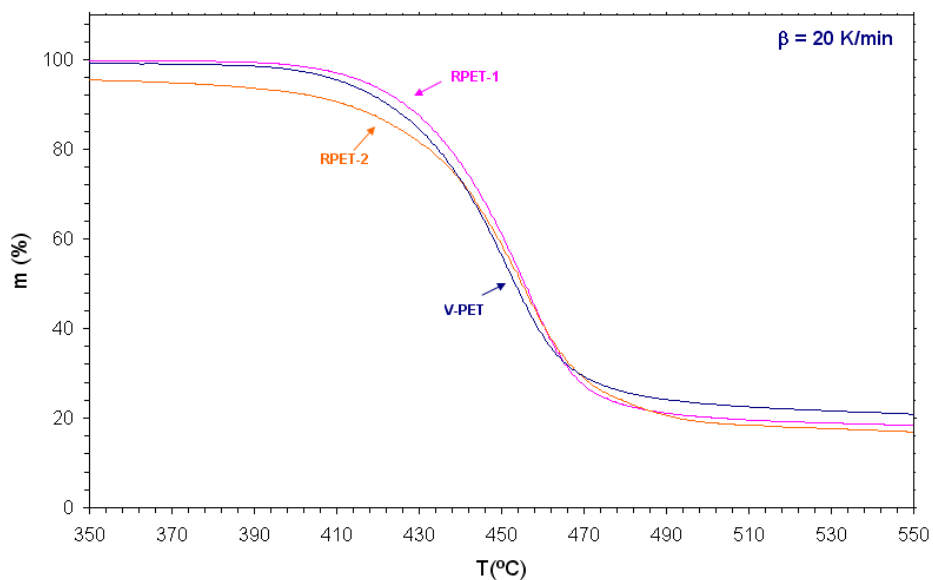


Figura 5.16. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 20 K/min

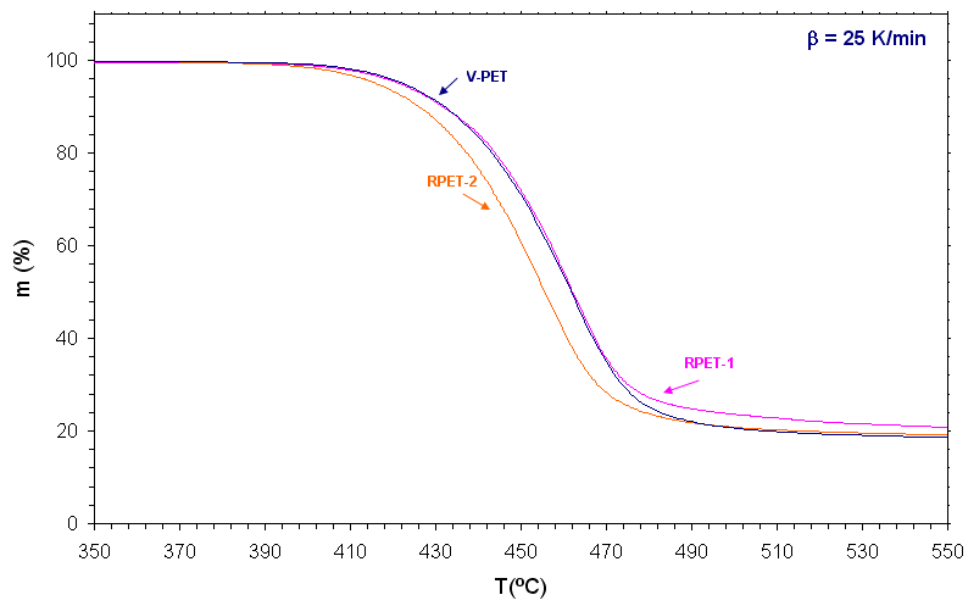


Figura 5.17. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 25 K/min

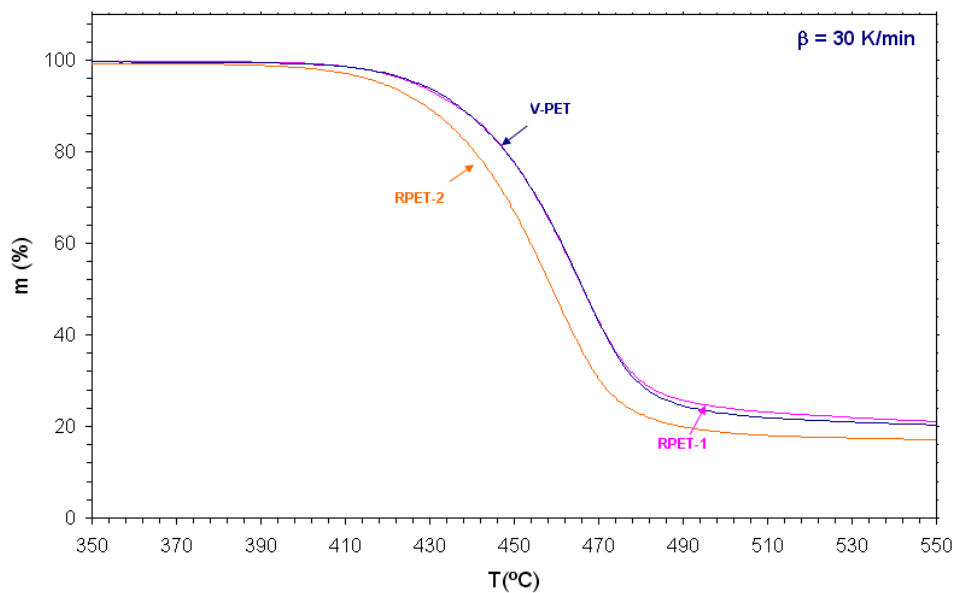
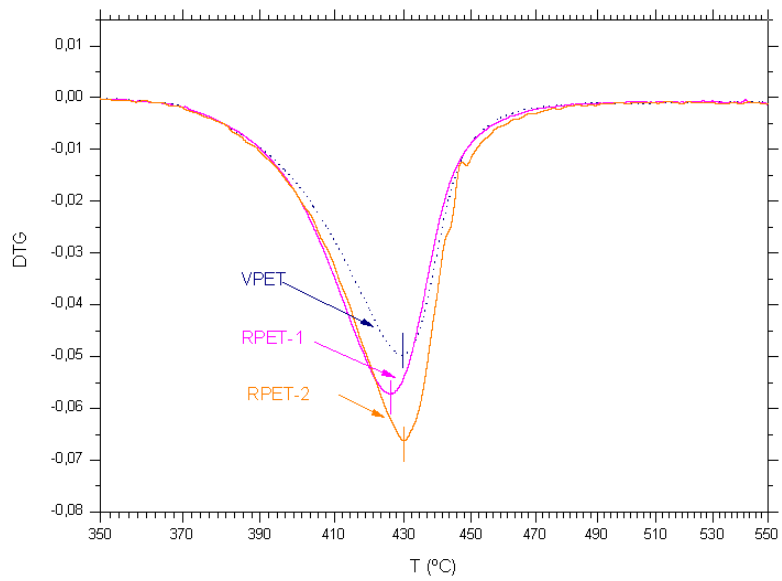
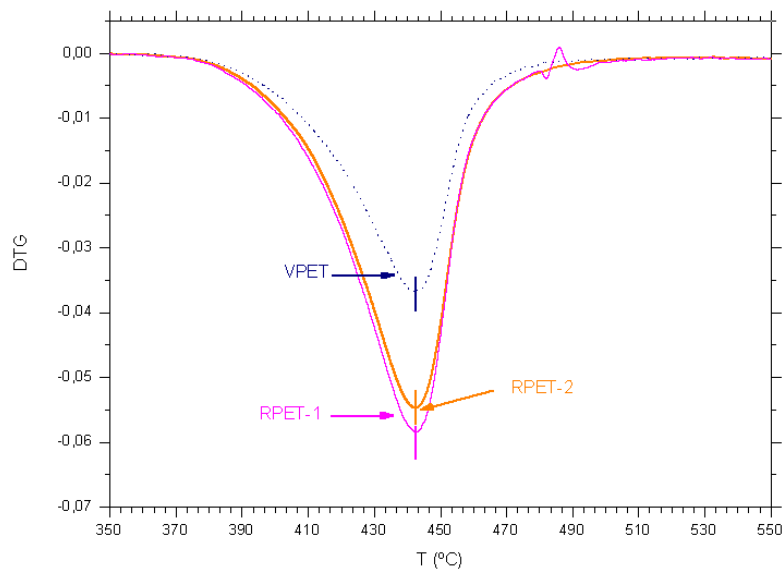


Figura 5.18. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 30 K/min



**Figura 5.19. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 5 K/min**



**Figura 5.20. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 10 K/min**



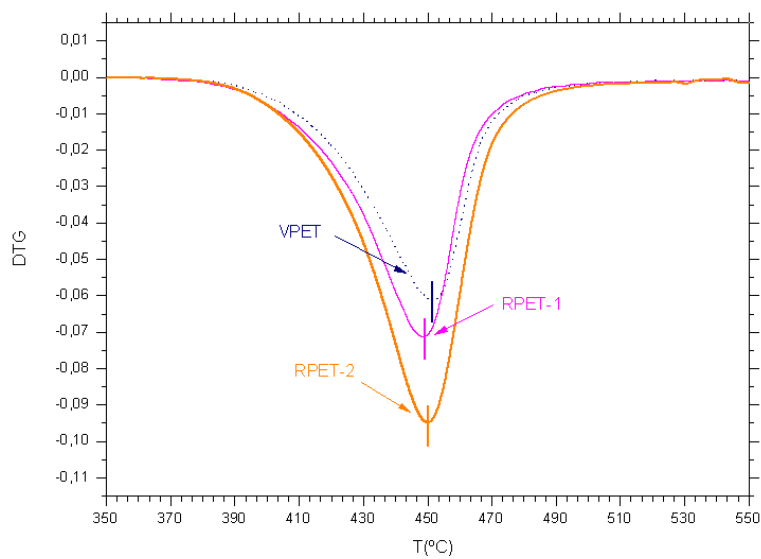


Figura 5.21. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 15 K/min

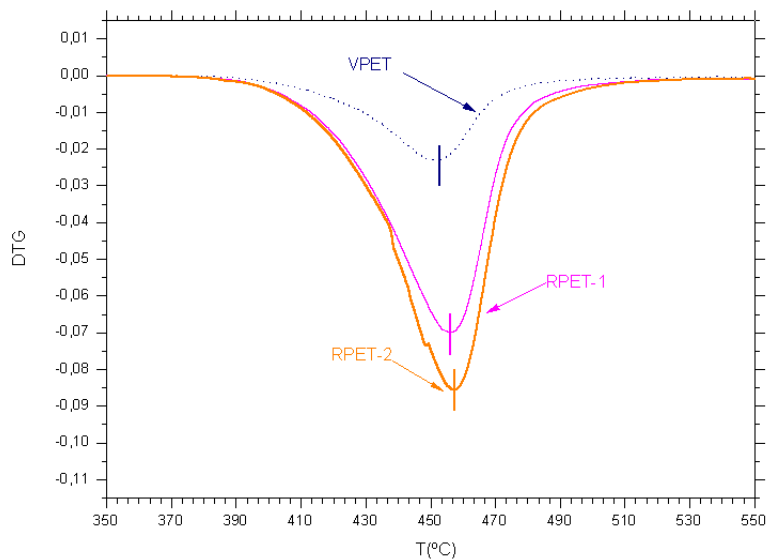


Figura 5.22. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 20 K/min

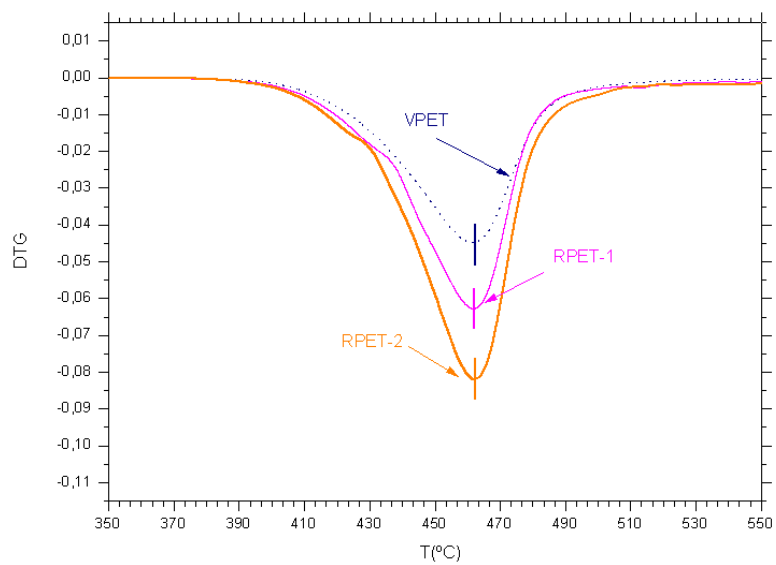


Figura 5.23. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 25 K/min

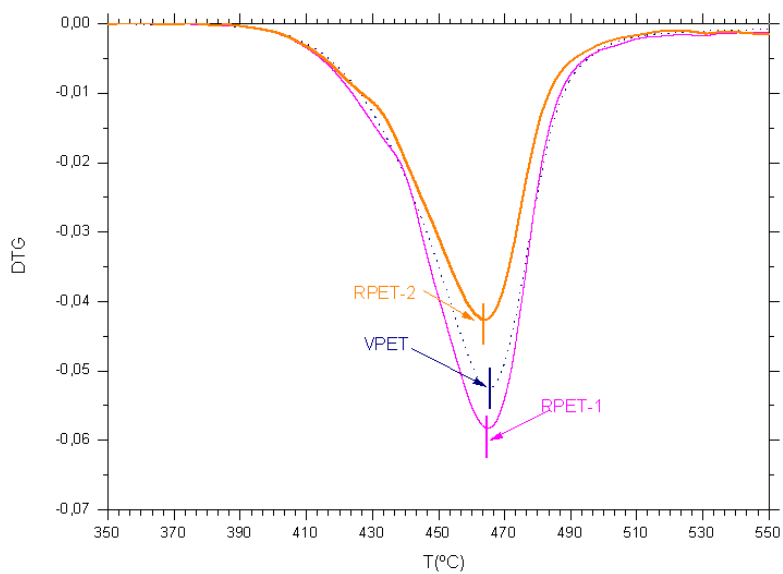
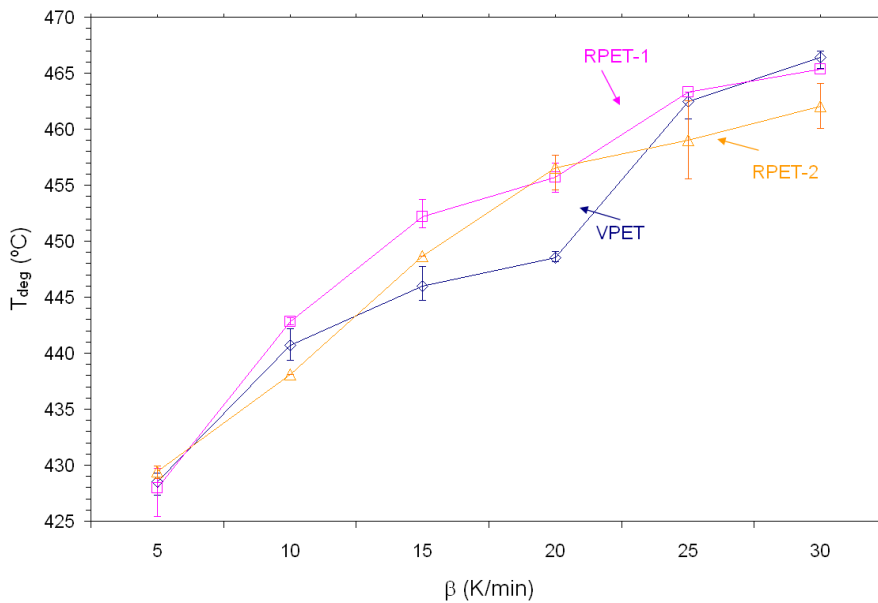


Figura 5.24. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 30 K/min

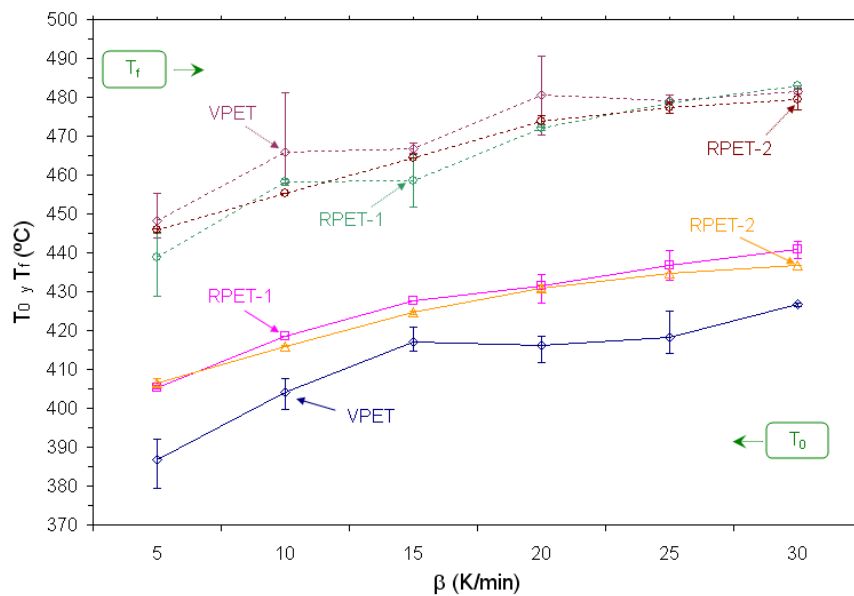
La representación de las curvas TG y DTG de la descomposición térmica del PET describen los efectos de las operaciones de reprocesado a través de las variables  $T_{deg}$ ,  $T_0$  y  $T_f$ . Con el motivo de simplificar el análisis y agrupar los resultados, en las figuras 5.25 y 5.26 se ha representado la evolución de estas variables para todas las experiencias realizadas.



**Figura 5.25. Influencia del reprocesado sobre las temperaturas de degradación de los materiales reciclados para cada velocidad de calentamiento estudiada**

La acción degradante de la operación de inyección es la responsable de los cambios estructurales del polímero, efecto que queda patente en las propiedades térmicas estudiadas ( $T_{deg}$ ,  $T_0$  y  $T_f$ ). Estos agentes degradativos pueden provocar la aparición de procesos de escisión de cadenas poliméricas que al enfriar pueden quedar libres, plegadas, disminuyendo las características de resistencia térmica del polímero, o bien experimentar un proceso de entrecruzado de cadenas, debido a la presencia de especies que favorecen la reacción. Ambos procesos competitivos aumentan o disminuyen la curva de distribución de tamaños de cadenas poliméricas en la estructura del material, haciéndolo más o menos resistente a la degradación térmica. Para seguir con esta interpretación es necesario observar la evolución de los parámetros  $T_0$  y  $T_f$ , de modo que se establezca el rango de temperaturas donde se registra la degradación. De este modo, un rango más pequeño (estrechamiento de la curva DTG) representa una mayor homogeneización en los tamaños de longitud de

cadena, viéndose favorecida la formación de cadenas de mayor tamaño en la estructura polimérica. Por el contrario, un rango de temperaturas más amplio entre  $T_0$  y  $T_f$  se debería a una mayor diferenciación en la distribución de longitudes de cadena polimérica, pues las cadenas seccionadas no han sido recombinadas y quedan más libres. Para tal interpretación se muestra en la figura 5.26 la evolución de las temperaturas de inicio y final de la degradación para cada uno de los ensayos realizados a diferentes velocidades de calentamiento.



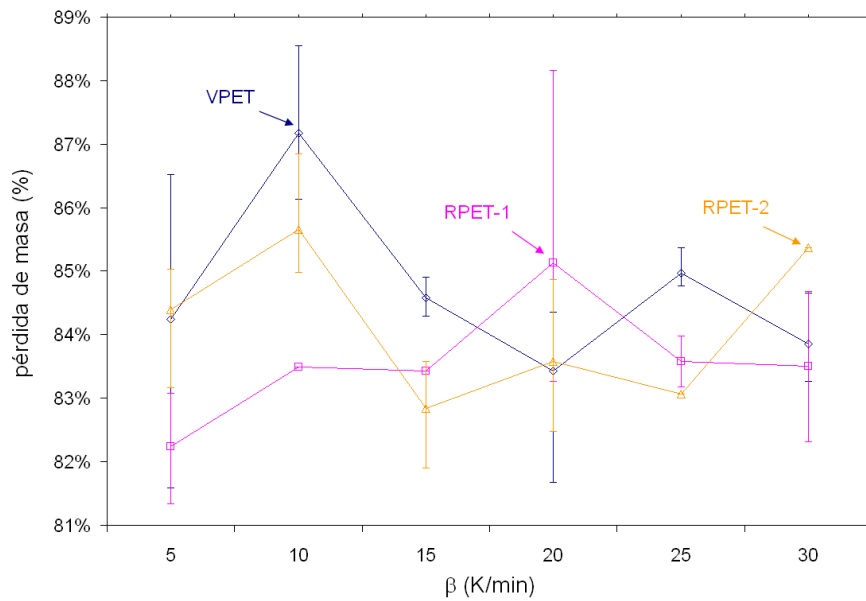
**Figura 5.26. Influencia del reprocesado sobre las temperaturas de inicio y final de degradación para los materiales y velocidades de calentamiento estudiados**

La lectura de la evolución de las temperaturas de inicio y final de la degradación muestra que los efectos termo-mecánico-oxidativos de la inyección de PET se traducen en los resultados termogravimétricos en que el proceso de termodegradación se produzca en un rango de temperaturas más estrecho, pues  $T_0$  aumenta y  $T_f$  disminuye tras aplicar la operación de procesado. Esto puede interpretarse también como una diferenciación en la longitud de las cadenas que conforman el polímero, según las consideraciones realizadas.

En una visión global, se podría aventurar a que, al igual que muchos materiales poliméricos cuando son sometidos a un estudio de degradación sea de la índole que sea, el PET sufre un proceso de degradación por etapas [77-79]. No obstante, para confirmar esta hipótesis se deberían apoyar y constatar los resultados mostrados con

ensayos espectroscópicos de los gases expulsados que permitan seguir los mecanismos de descomposición que ocurren en el proceso de degradación. Asimismo, existen otros parámetros que son más empleados para caracterizar estos procesos como es la energía de activación, de modo que se seguirá esta discusión más adelante, en el apartado referente al análisis cinético de los mecanismos de termo-degradación de los PET reprocesados.

En cuanto a la evolución de la cantidad de masa perdida tras el ensayo, ningún tipo de correlación puede concluirse, debido al carácter oscilatorio que se muestra en la figura 5.27. Esto se debe a que a la temperatura final de ensayo (750 °C) todos los materiales se encuentran completamente calcinados, de modo que es más probable que la variación dependa más de la cantidad de masa inicial de la muestra ensayada que del propio proceso de degradación.



**Figura 5.27. Efecto del reprocesado sobre la pérdida de masa para los materiales y velocidades de calentamiento estudiados**

### 3. Análisis cinético de los mecanismos de degradación térmica de los PET reprocesados

El estudio de los efectos que provoca sobre los materiales poliméricos la acción de los agentes degradativos ligados a la operación de inyección de tipo térmico, mecánico y oxidante recae sobre el estudio de diferentes variables de los propios materiales que han sido reprocesados. La caracterización previa ha permitido, a partir de parámetros sencillos e inmediatos obtenidos a partir de las curvas TG y DTG, percibir esta influencia sobre el PET.

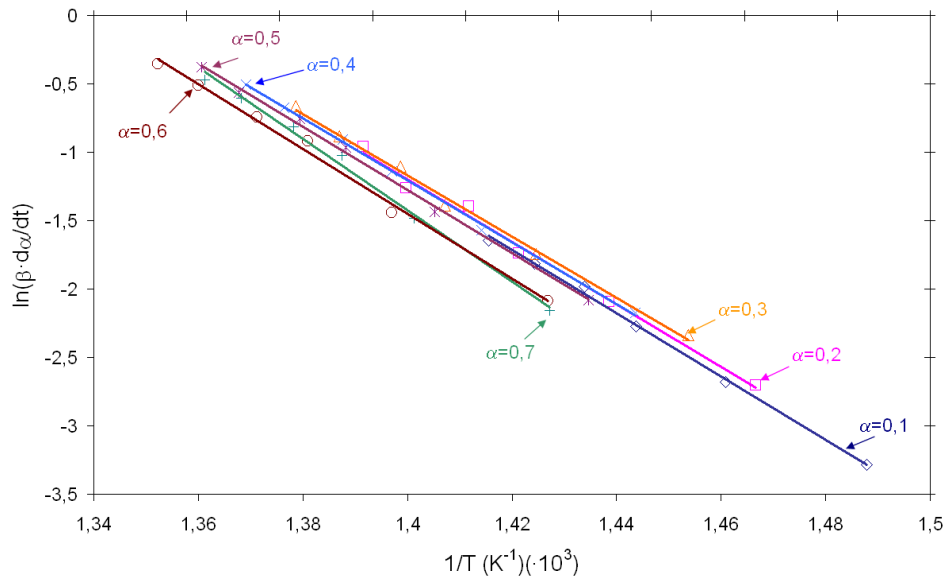
Sin embargo, este tipo de caracterización es insuficiente si se pretende estudiar de modo más completo cuál es el mecanismo que rige los procesos de degradación térmica del polímero. Por ello, con el objetivo de caracterizar las cinéticas que gobiernan la termo-degradación del PET se aplican diversas metodologías. En este sentido, el estudio de la evolución de los elementos de la **tripleta cinética** es clave para determinar en qué manera y con qué extensión afectan las operaciones de reprocesado al material. Con el motivo de evaluar estas variaciones se han aplicado las metodologías desarrolladas a lo largo de este trabajo, en función de la estrategia analítica propuesta en el primer apartado de este capítulo.

#### **3.1. Aplicación de la línea de investigación cinética principal de la termo-degradación de los materiales reprocesados RPET-1 y RPET-2**

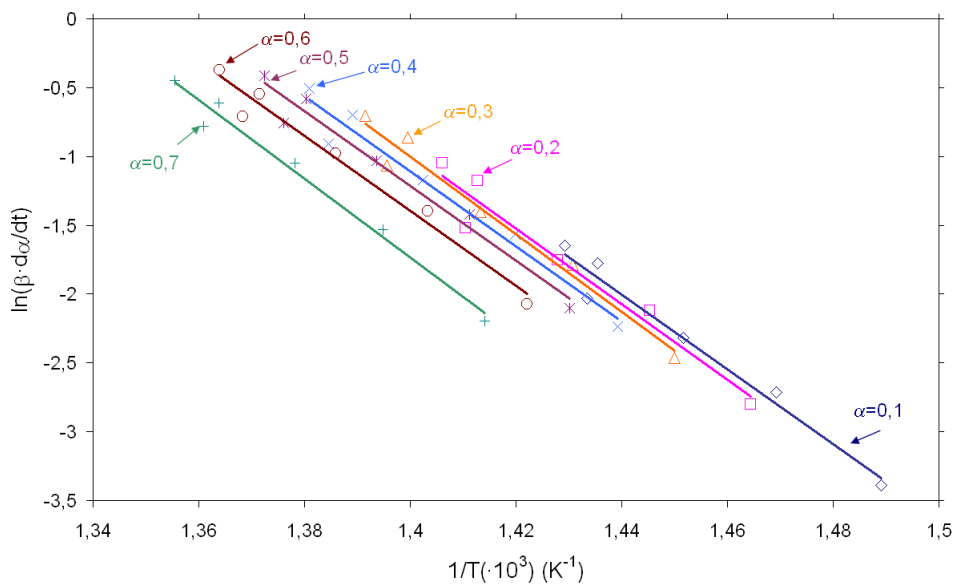
Del mismo modo que se ha actuado para la determinación de las variables cinéticas que caracterizan la degradación térmica del PET virgen, en este estudio se aplicarán los métodos de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa en primer instante para determinar la energía de activación del proceso. Posteriormente se elegirá el modelo cinético y el término pre-exponencial a partir del método de Coats-Redfern y se comparará mediante el diagrama de curvas maestras de Criado. Al finalizar este apartado se habrán obtenido las tripletas cinéticas correspondientes a ambos materiales reprocesados.

**A) Resultados obtenidos por el método de Friedman para RPET-1 y RPET-2**

En las figuras 5.28 y 5.29 se muestran los ajustes de los ensayos del RPET-1 y el RPET-2 al modelo de Friedman para cada velocidad de calentamiento estudiada. Los respectivos resultados se recogen en los **anexos 1.2 y 1.3**, para valores de conversión hasta 0.7.



**Figura 5.28. Representación de Friedman para caracterizar la degradación térmica del RPET-1**



**Figura 5.29. Representación de Friedman para caracterizar la degradación térmica del RPET-2**

Los valores obtenidos para las energías de activación son:

$$E_{aF\_RPET-1} = 191 \pm 5 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{aF\_RPET-2} = 229 \pm 6 \text{ kJ/mol}$$

### B) Resultados obtenidos por el método de Flynn-Wall-Ozawa para RPET-1 y RPET-2

La representación lineal del modelo de Flynn-Wall-Ozawa aplicado a la degradación térmica del RPET-1 y del RPET-2 se representa en las figuras 5.30 y 5.31 para las diferentes conversiones en los que la linealidad se mantiene. Las características de los ajustes se muestran en los **anexos 2.2 y 2.3**.

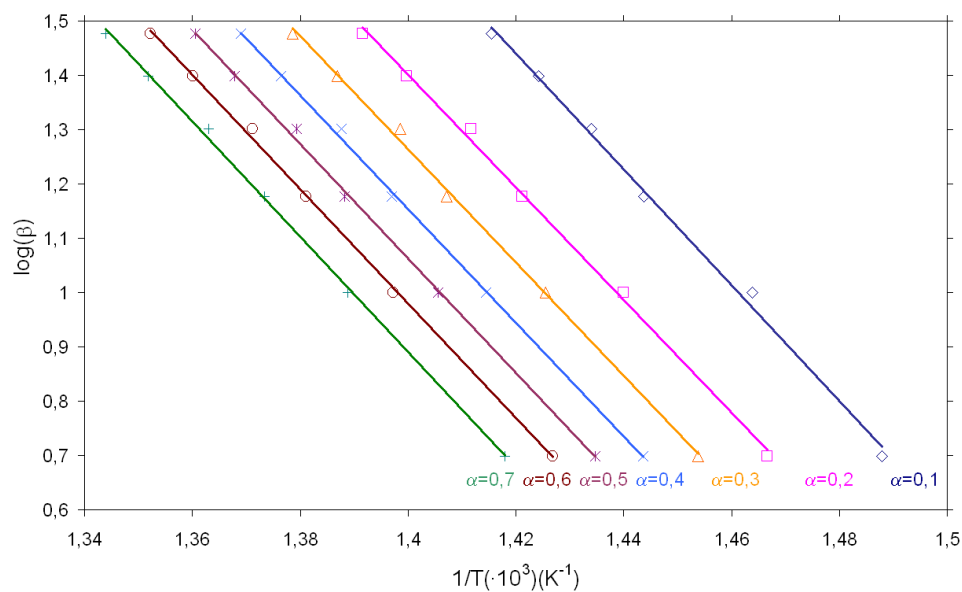
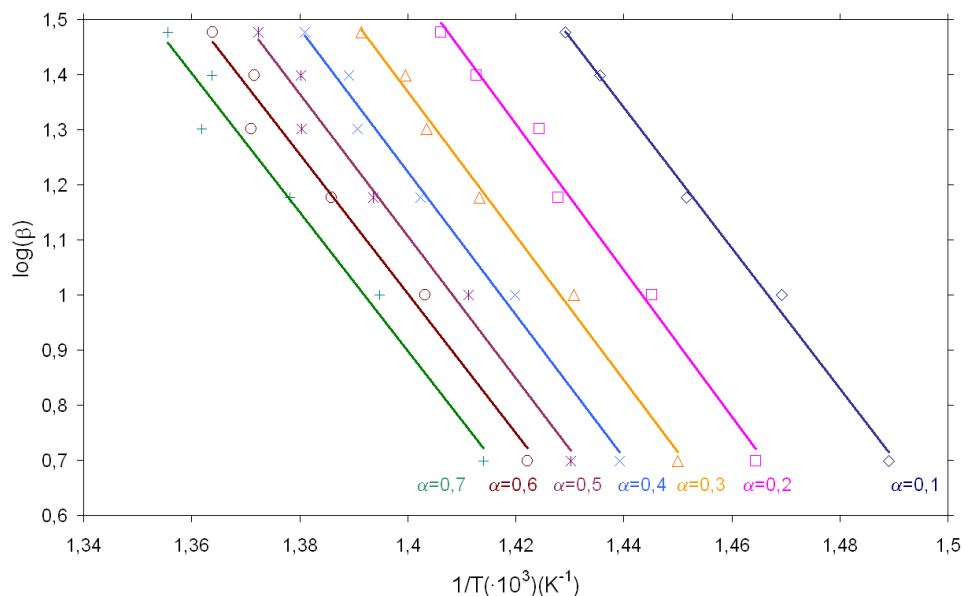


Figura 5.30. Representación de Flynn-Wall-Ozawa para caracterizar la degradación térmica del RPET-1





**Figura 5.31. Representación de Flynn-Wall-Ozawa para caracterizar la degradación térmica del RPET-2**

Los resultados obtenidos para las energías de activación son:

$$E_{a\text{FWO\_RPET-1}} = 191 \pm 2 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a\text{FWO\_RPET-2}} = 234 \pm 6 \text{ kJ/mol}$$

**C) Energías de activación de los modelos cinéticos de la termo-degradación de RPET-1 y RPET-2**

Del mismo modo que ocurría para el caso del PET virgen, los métodos de Friedman y Ozawa, a pesar de tener principios de cálculo distintos (ver capítulo II), proporcionan valores muy similares para la energía de activación de cada proceso de degradación, para ambos materiales reprocesados. De este modo, se escoge como energía de activación del modelo cinético la media aritmética de las obtenidas por ambos métodos:

$$E_{a\text{RPET-1}} = 191 \pm 4 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a\text{RPET-2}} = 232 \pm 6 \text{ kJ/mol}$$

#### **D) Aplicación del método de Coats-Redfern y determinación de la tripleta cinética de RPET-1 y RPET-2**

Los resultados obtenidos para la energía de activación mediante los métodos de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa han proporcionado la  $E_a$  del mecanismo para cada uno de los materiales estudiados, según las consideraciones realizadas en el planteamiento de la estrategia analítica de la cinética de degradación térmica del PET y sus reprocesados. En base a dicha estrategia, el siguiente paso es aplicar la metodología de Coats-Redfern para todos los modelos cinéticos teóricos y así hallar la función cinética y el término pre-exponencial para el mecanismo estudiado que completen la tripleta cinética.

En los **anexos 3.2 y 3.3** se muestran los resultados de los ajustes del comportamiento de los materiales RPET-1 y RPET-2, respectivamente, a cada uno de los modelos propuestos, según la representación de Coats-Redfern.

En el caso del **RPET-1**, el modelo cinético que proporciona en su ajuste lineal una energía de activación  $\sim 191 \text{ kJ/mol}$ , para la mayoría de los ensayos realizados a las distintas rampas de calentamiento es el modelo **power**, que viene definido por la siguiente función cinética:

$$f_{\text{RPET-1}}(\alpha) = 2 \cdot (\alpha)^{1/2}$$

, y el valor correspondiente del término pre-exponencial en su forma logarítmica natural resulta:

$$\ln A_{\text{RPET-1}} = 28.6 \pm 2.3 \text{ s}^{-1}$$

En cuanto al segundo reprocesado, el RPET-2, el modelo cinético que proporciona en su ajuste lineal una energía de activación  $\sim 232 \text{ kJ/mol}$ , para la mayoría de los ensayos realizados a las distintas velocidades de ensayo es el modelo **R3**, que viene determinado por la siguiente función cinética:

$$f_{\text{RPET-2}}(\alpha) = 3 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$$

, y el valor correspondiente del término pre-exponencial en su forma logarítmica natural resulta:

$$\ln A_{\text{RPET-2}} = 31.7 \pm 3.1 \text{ s}^{-1}$$

En las tablas 5.4 y 5.5 se recogen los parámetros estudiados para completar las tripletas cinéticas que caracterizan la degradación térmica de los materiales RPET-1 y RPET-2, respectivamente:

Tabla 5.4. Tripleta cinética del RPET-1

Parámetro	Ea (kJ/mol)	lnA (s <sup>-1</sup> )	f (α)
Valor	191	28.6	2·(α) <sup>1/2</sup>

Tabla 5.5. Tripleta cinética del RPET-2

Parámetro	Ea (kJ/mol)	lnA (s <sup>-1</sup> )	f (α)
Valor	232	31.7	3·(1-α) <sup>2/3</sup>

### ***E) Comparación de las funciones cinéticas representativas de la degradación térmica de los PET reprocesados con el método de Criado***

Los modelos cinéticos f (α) que se han determinado para caracterizar la termodegradación de los materiales reprocesados RPET-1 y RPET-2 es ensayada a través del método de Criado en comparación con las curvas maestras obtenidas a partir de los modelos cinéticos, del mismo modo que se actuó para el estudio de la degradación del VPET. En las figuras 5.32 y 5.33 se establece esta comparación gráfica. En los anexos 4.2 y 4.3 se recogen los valores del ζ obtenido por el método de mínimos cuadrados par todos los modelos cinéticos estudiados.

La representación de la curva maestra de Criado para el modelo de ecuación cinética f (α) = 2· α<sup>1/2</sup> en comparación con los datos experimentales obtenidos para el caso de la degradación térmica del **RPET-1** no es muy significativa. Sin embargo, es el modelo que mejor se aproxima en el valor de la energía de activación del material en el rango de conversiones estudiado: α ∈ (0.25, 0.75).

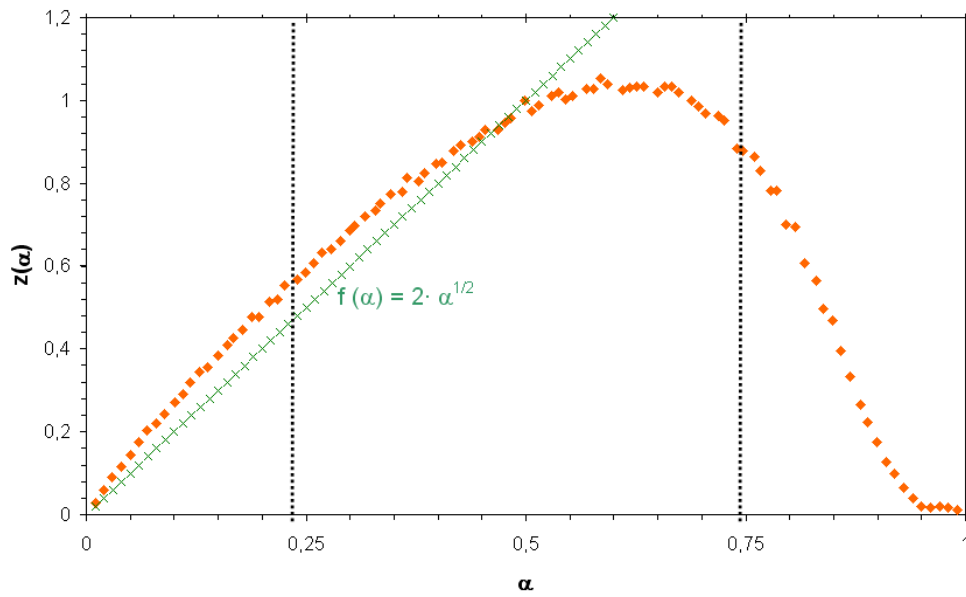


Figura 5.32. Comparación de los resultados proporcionados por el método de Criado con los datos de degradación del RPET-1

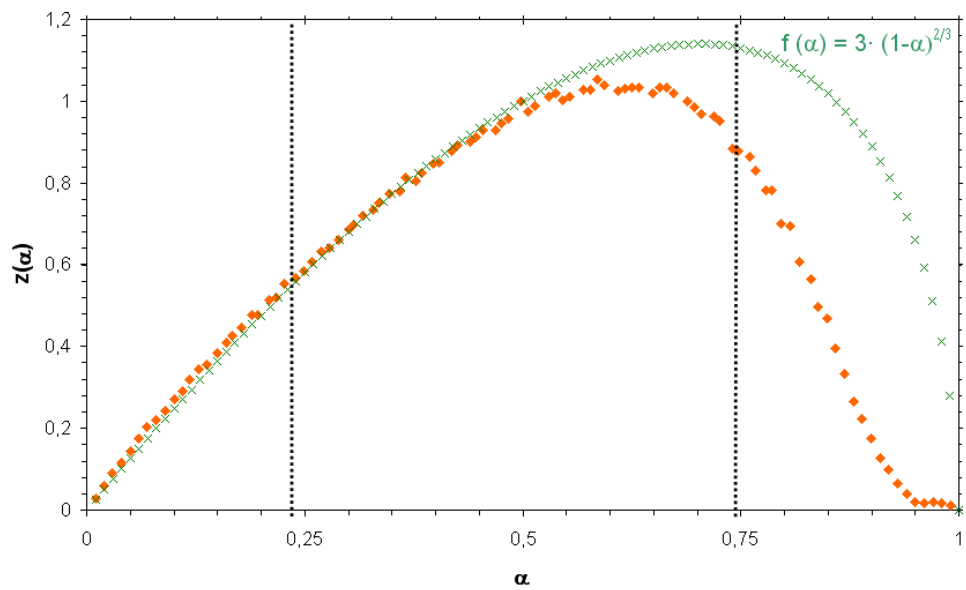


Figura 5.33. Comparación de los resultados proporcionados por el método de Criado con los datos de degradación del RPET-2

En el caso del **RPET-2**, la representación de Criado es más representativa que para el caso del RPET-1 en el rango de conversiones evaluado.

### 3.2. Aplicación de la línea alternativa de investigación cinética de la termo-degradación de los PET reprocesados RPET-1 y RPET-2

En este punto del estudio se van a aplicar las metodologías de Broido, Hirata y Kissinger para obtener los parámetros cinéticos que caractericen la degradación térmica de cada uno de los materiales reprocesados. Hay que tener en cuenta que, puesto que según los resultados obtenidos para el VPET, estos métodos pueden no resultar adecuados para la caracterización en sí, se emplearán los resultados con el objeto de **monitorizar** los efectos de los agentes degradativos de la operación sucesiva de inyección sobre los materiales reprocesados, análisis que se mostrará en el siguiente punto de este estudio.

#### A) Energía de activación de los materiales reprocesados obtenidos mediante el método de Broido

Las figuras 5.34 y 5.35 representan los ajustes lineales realizados a partir del método de Broido para cada velocidad de calentamiento ensayada a los materiales reprocesados RPET-1 y RPET-2, cuyos resultados de ajuste se hallan en los **anexos 5.2 y 5.3**, respectivamente.

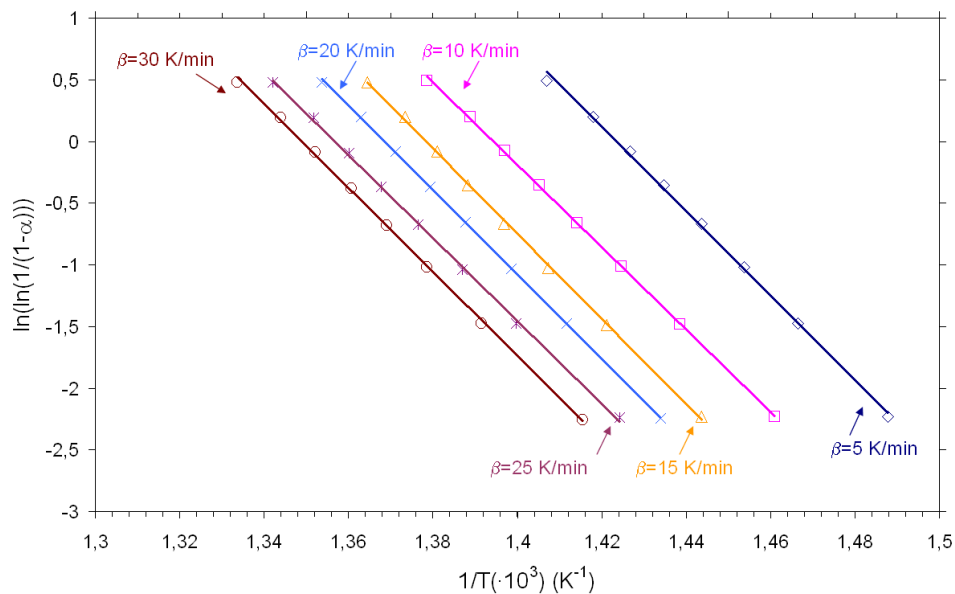


Figura 5.34. Aplicación del método de Broido para el RPET-1

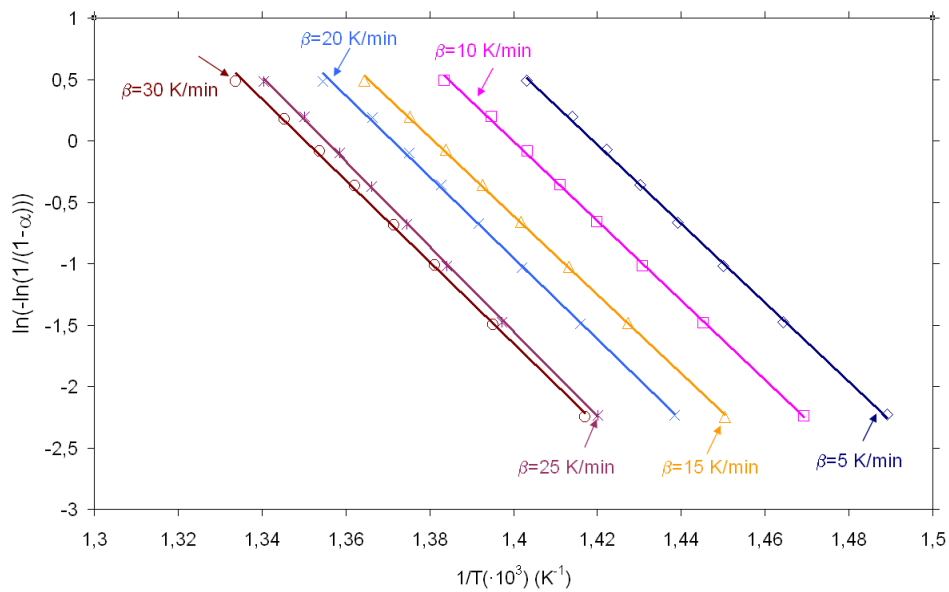


Figura 5.35. Aplicación del método de Broido para el RPET-2

Los valores obtenidos para las energías de activación son:

$$E_{a_{B\_RPET-1}} = 282 \pm 4 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a_{B\_RPET-2}} = 273 \pm 10 \text{ kJ/mol}$$

**B) Energía de activación de los materiales reprocesados obtenidos mediante el método de Hirata**

En las figuras 5.36 y 5.37 se muestran los ajustes de los datos termogravimétricos de los ensayos del RPET-1 y el RPET-2 al modelo propuesto por Hirata, cuyos resultados de ajuste se hallan en los **anexos 6.2 y 6.3**, respectivamente, para cada rampa de calentamiento estudiada.

Los valores obtenidos para las energías de activación son:

$$E_{a_{H\_RPET-1}} = 238 \pm 11 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a_{H\_RPET-2}} = 235 \pm 11 \text{ kJ/mol}$$

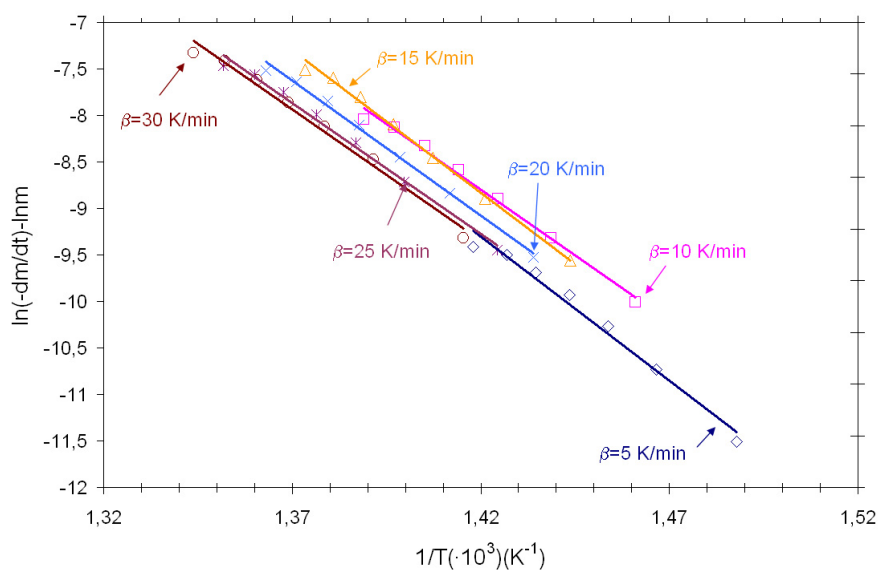


Figura 5.36. Aplicación del método de Hirata para el RPET-1

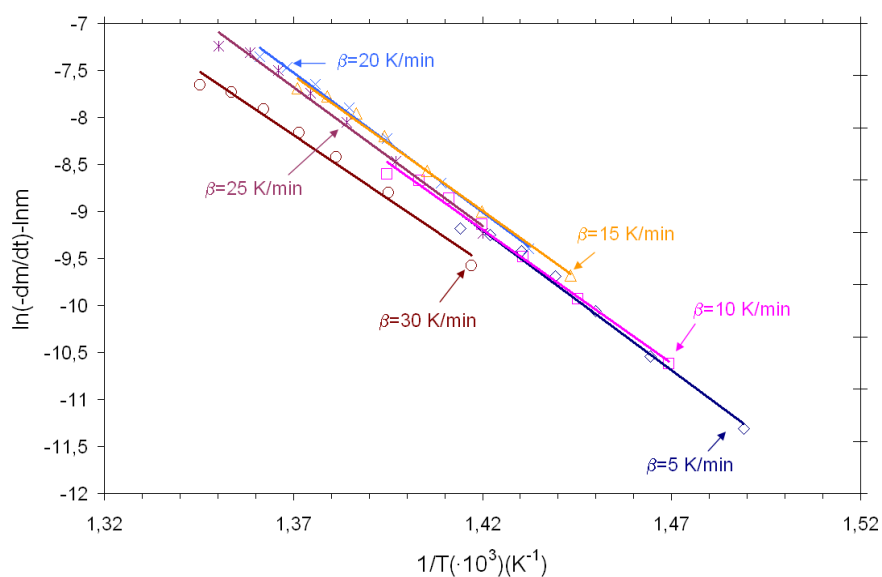


Figura 5.37. Aplicación del método de Hirata para el RPET-2

Asimismo, los resultados obtenidos para el término pre-exponencial, en su forma logarítmica natural, es:

$$\ln A_{H\_RPET-1} = 31.60 \pm 2.02 \text{ s}^{-1}$$

$$\ln A_{H\_RPET-2} = 31.17 \pm 2.00 \text{ s}^{-1}$$

### C) Estudio de la degradación térmica de RPET-1 y RPET-2 mediante el método de Kissinger

La aplicación del método de Kissinger para estudiar la cinética de degradación de los materiales reprocesados RPET-1 y RPET-2 se muestra en las figuras 5.38 y 5.39, respectivamente.

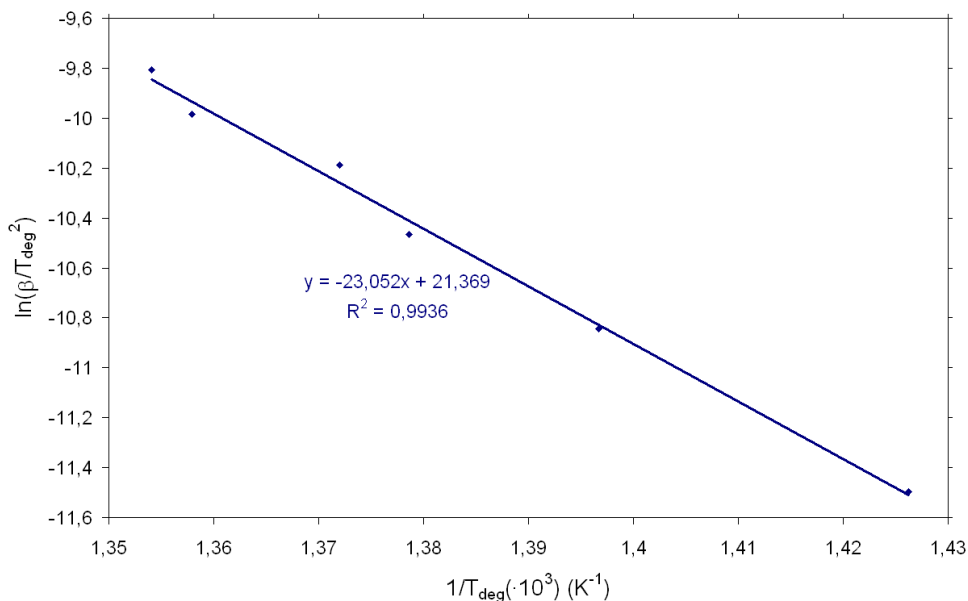


Figura 5.38. Análisis de Kissinger para caracterizar la degradación térmica del RPET-1

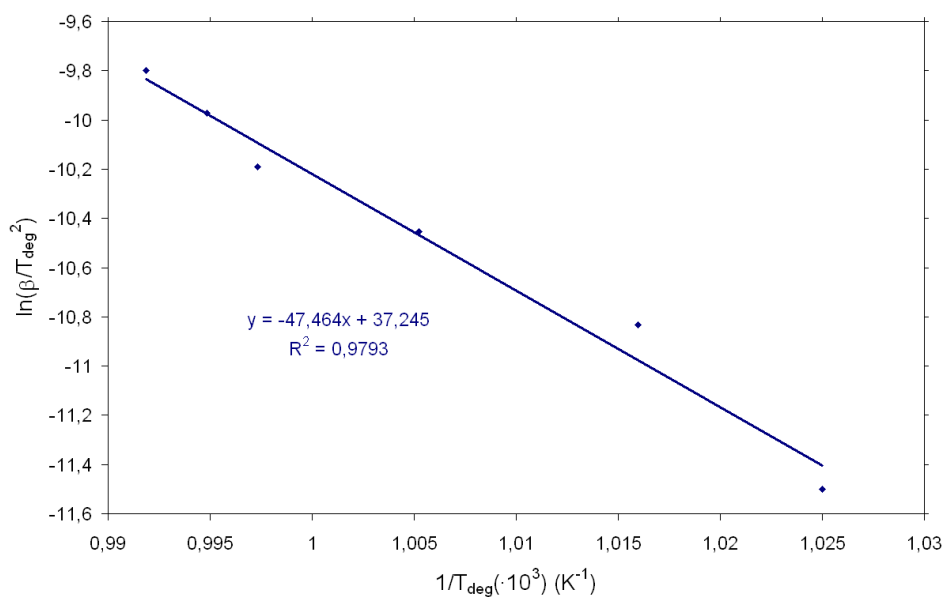


Figura 5.39. Análisis de Kissinger para caracterizar la degradación térmica del RPET-2



Del ajuste lineal se obtienen los valores de las energías de activación:

$$E_{a_{K\_RPET-1}} = 191 \pm 1 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{a_{K\_RPET-2}} = 207 \pm 5 \text{ kJ/mol}$$

#### **D) Evaluación previa de la línea alternativa de investigación cinética de la degradación térmica de RPET-1 y RPET-2**

Como se preveía de los resultados obtenidos en el caso del estudio de la validez del estudio de la degradación térmica del PET virgen mediante estos métodos, tampoco en este caso se obtienen resultados relevantes. Como se introdujo, en el siguiente apartado se analiza la monitorización de los efectos de la acción termo-mecánico-oxidante de la inyección a través de todos los métodos empleados en el estudio, de modo que se evaluará la utilidad de emplear estos métodos para este fin.

## 4. Influencia de las operaciones de reprocesado sobre los parámetros cinéticos de la degradación térmica del PET

Los materiales obtenidos a partir del reprocesado de PET han sido caracterizados y los resultados se han cuantificado y establecido en el punto anterior a este capítulo. Sin embargo, para establecer en qué medida y de qué modo se ven afectados por el propio proceso de obtención, es necesario realizar un análisis cualitativo de la variación de sus parámetros cinéticos. Por ello, se muestra en este apartado la evolución de los elementos de la tripleta cinética, con el objeto de monitorizar la acción termo-mecánico-oxidante sobre las propiedades cinéticas del mecanismo de degradación térmica del PET.

### 4.1. Evolución de la tripleta cinética del PET a lo largo de las operaciones de reprocesado

La acción de los agentes degradantes inherentes a las operaciones de procesado provocan cambios sobre el material en su comportamiento que se estudian mediante el ensayo termogravimétrico (degradación térmica). En la figura 5.40 se esquematiza la evolución de la tripleta cinética para el PET.

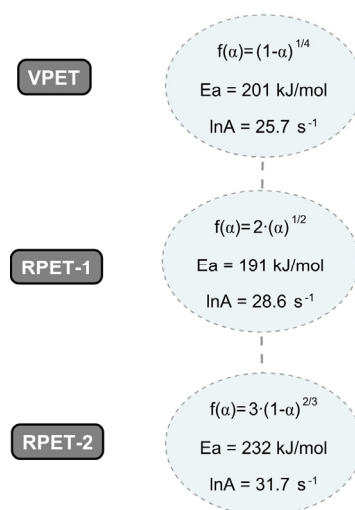


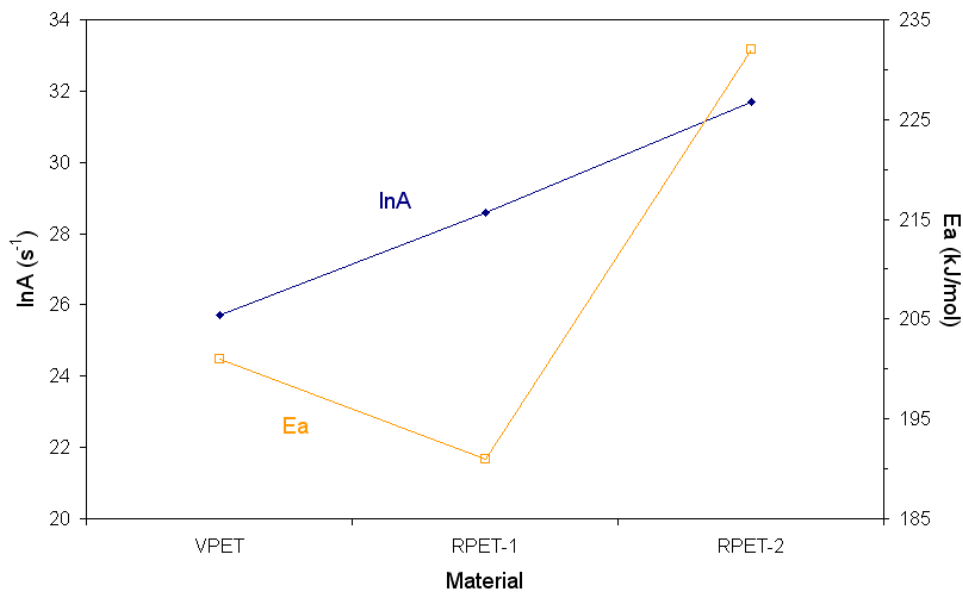
Figura 5.40. Efecto del reprocesado sobre las tripletas cinéticas del PET

De modo general se puede establecer que las funciones cinéticas siguen el modelo propuesto por Sestak y Berggen [34] que sigue  $f(\alpha) = A \cdot \alpha^B \cdot (1-\alpha)^C \cdot \ln(-(1-\alpha))^D$ , en donde la propia función depende del grado de conversión  $\alpha$  y de su complementario  $(1-\alpha)$  de modo polinómico, con variación en sus elementos de potencia, con  $B=D=0$ , y  $A, C$  variables.

#### 4.2. Evolución del término pre-exponencial y de la energía de activación del PET

La interpretación de la variación de los parámetros cinéticos de la energía de activación y el término pre-exponencial permite extraer cualitativamente conclusiones acerca de la influencia que la degradación ocurrida sobre el material por la operación de procesado tiene en sus propiedades de resistencia ante la temperatura.

En la figura 5.41 se representa la evolución ambos parámetros de estudio a lo largo de los ciclos de reprocesado.



**Figura 5.41. Monitorización del efecto del reprocesado sobre la energía de activación y el término exponencial del PET**

La tendencia a aumentar del **término pre-exponencial** indica que cuanto más ciclos de reprocesado se aplican al PET, mayor es la dependencia de la velocidad de

conversión con la temperatura (ver ecuación general 2.9), y por tanto más rápida es la pérdida de masa en el tiempo.

Por su parte, la tendencia oscilatoria de la **energía de activación** debe interpretarse desde un punto de vista más estructural, por la acción de los agentes degradantes sobre la morfología interna del polímero. De este modo, tras la escisión de cadenas que sufre el polímero por la acción termo-oxidativo-oxidativa presente al ser sometido a una nueva operación de inyección pueden ocurrir una serie de fenómenos acotados por dos situaciones competitivas límite:

1) las cadenas rotas se **pliegan** entre sí mismas y quedan libres, sueltas y atrapadas por el resto de la estructura del polímero, de modo que no ofrecen ningún tipo de resistencia ante los efectos térmicos.

2) las cadenas rotas pueden reagruparse mediante reacciones de **entrecruzado**, creándose nuevas macromoléculas que incrementan la red resistente del polímero, de modo que ofrecen una resistencia “cooperativa” mayor ante el ataque térmico.

Según estas consideraciones,

→ Tras el primer reprocesado, el **RPET-1**, que disminuye su energía de activación respecto de la que mostraba el PET virgen, puede haberse visto más afectado por el efecto de escisión de cadenas que no han tenido las condiciones necesarias para reagruparse y formar una red estructural de mayor consistencia, de modo que las cadenas quedan sueltas, sin ofrecer resistencia ante la degradación térmica que el ensayo termogravimétrico induce.

→ Por su parte, el **RPET-2**, tras reprocesar el RPET-1, presenta una energía de activación superior incluso a la inicial del VPET. En base a las premisas de comportamiento introducidas, el proceso que parece controlar la reordenación de cadenas tras la escisión provocada por la inyección es el entrecruzamiento (frente al plegamiento), de modo que se establece una nueva estructura en el polímero que necesita de mayor energía para activar su degradación térmica.

## 5. Evaluación de la estrategia analítica de análisis cinético empleada

### 5.1. Consideraciones previas. Comparación de resultados

Con motivo de investigar los efectos que los agentes degradantes de carácter termo-mecánico-oxidativo tiene sobre las variables cinéticas investigadas mediante experiencias de degradación térmica por ensayos termogravimétricos, se estableció la estrategia de análisis cinético que se resume en la figura 5.6 de este capítulo. Esta estrategia emplea dos líneas de investigación diferentes, en virtud de las investigaciones y metodologías halladas en la bibliografía aplicadas con éxito. Por un lado, la ***línea de investigación principal*** emplea métodos isoconversionales (Friedman y Flynn-Wall-Ozawa, principalmente) que requieren de diferentes ensayos a distintas velocidades de calentamiento, y que no necesitan de ningún tipo de suposición inicial de modelo de comportamiento cinético. Estos métodos son considerados como correctos y apropiados para obtener los valores de energía de activación del proceso de degradación térmica ensayado, por lo que se asumen éstos como válidos a lo largo del trabajo. El resto de la tripleta cinética se obtiene en comparación con los resultados obtenidos de la aplicación de los métodos de Coats-Redfern y Criado. Por otro lado, la ***línea de investigación alternativa*** propuesta emplea métodos sencillos y rápidos que sólo necesitan de un ensayo a una velocidad de calentamiento (Broido e Hirata); o bien, diferentes velocidades de calentamiento (Kissinger), pero aportando resultados a partir de la información de un solo punto de temperatura, de modo que se reduce considerablemente el tiempo de análisis del ensayo. Sin embargo, estos métodos, o bien parten de una hipótesis inicial para la función cinética de comportamiento del polímero (Broido e Hirata, que suponen  $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ , con  $n=1$ ), o bien no parten de ninguna suposición pero se han demostrado válidos para ciertos modelos cinéticos (Kissinger, válido para  $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ , con  $n\sim 1$ ).

#### 5.1.1. Criterios de evaluación

El empleo de esta estrategia de análisis se estudia desde el punto de vista de la **validez** en dos frentes: la ***caracterización*** de cada uno de los materiales en sí, de

forma individualizada; y para la **monitorización cualitativa** de sus parámetros cinéticos por efecto de la acción aplicada al polímero (en este caso, las operaciones de reprocesado).

Al mismo tiempo, se evalúa desde el punto de vista **operacional** en cuanto al **tiempo necesario de ensayo** para obtener resultados válidos y **reproducibles**. Aún más, se establece un criterio de evaluación **operativo**, que hace referencia a la **rapidez de análisis** de los datos experimentales obtenidos y la **sencillez** del propio análisis. Asimismo, se establece otro criterio de evaluación en virtud de la **cantidad de información** que aportan.

### 5.1.2. **Comparación de resultados de ambas líneas de investigación**

El balance de los resultados proporcionados por ambas líneas de investigación cinética debe realizarse desde el punto de vista de los parámetros cinéticos de estudio que componen la tripleta cinética, que ha sido el objeto de análisis de este trabajo.

#### **A) Función cinética $f(\alpha)$**

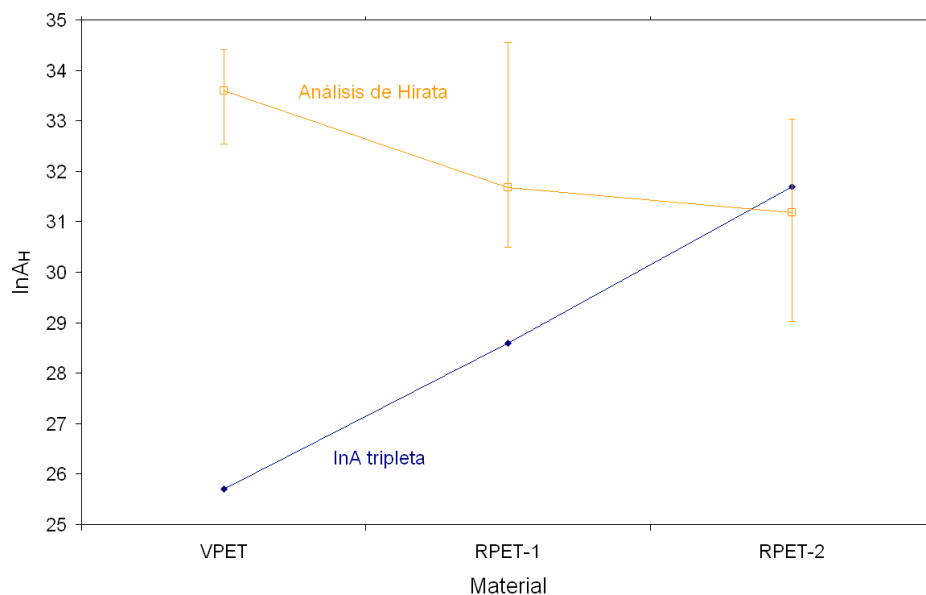
Los modelos de función cinética difieren de un material a otro (figura 5.39), según los resultados obtenidos por el método de Coats-Redfern, a partir de las energías de activación proporcionadas por los métodos de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa. Sin embargo, el método de Criado no representa apropiadamente para el caso de los PET virgen y reciclados las cinéticas resueltas.

Por su parte, los métodos de Hirata, Broido y Kissinger no pueden en principio compararse con los resultados de los métodos anteriores, por el hecho de ser válidos para cinéticas de tipo  $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ , con  $n=1$ .

#### **B) Término pre-exponencial $\ln A$**

La figura 5.42 muestra la comparación de los valores y tendencia de variación del término pre-exponencial obtenida por los métodos de Coats-Redfern (de la línea de

investigación principal, considerado correcto) y de Hirata (de la línea de investigación alternativa).



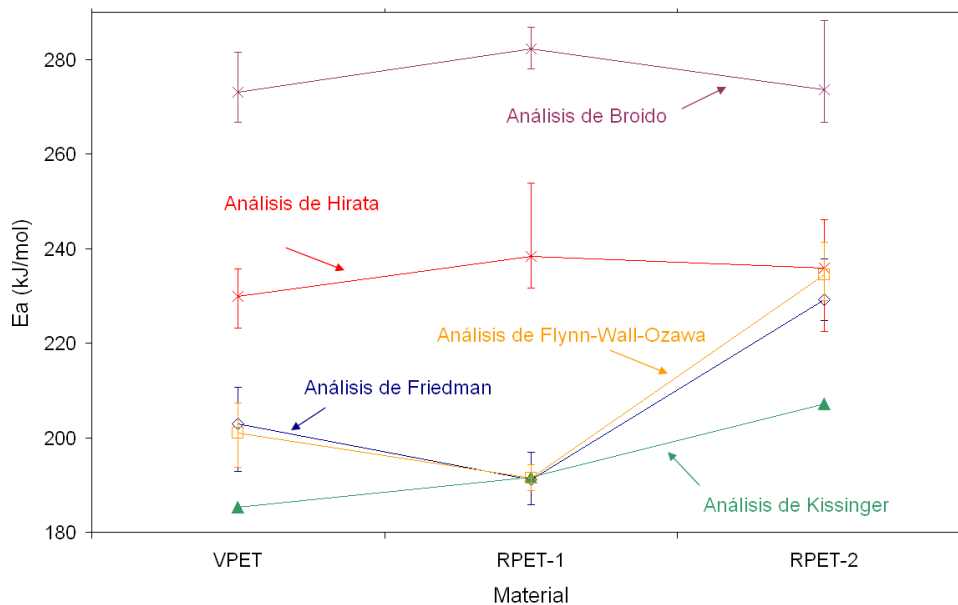
**Figura 5.42. Comparación del lnA de la tripleta con los valores obtenidos por el método de Hirata**

Se observa como el análisis de Hirata no proporciona valores para el término pre-exponencial diferentes respecto a los determinados en la tripleta cinética, como a priori se suponía ya que los modelos cinéticos real y de hipótesis de partida son diferentes. Asimismo, tampoco la evolución de los términos sigue la misma tendencia. Por tanto, el método de Hirata no funciona ni para la caracterización ni para la monitorización cualitativa del término lnA de la cinética de degradación del PET ensayado.

### **B) Energías de activación**

La evolución de las energías de activación para cada uno de los materiales reprocesados, en referencia a los resultados para el PET virgen, obtenidas mediante las diferentes metodologías de análisis cinético isoconversional se muestra en la figura 5.43 en comparación con las aportadas por los métodos de Broido e Hirata. En esta representación se comprueba como tanto los valores como el tipo de evolución de las energías de activación obtenidas por los métodos de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa coinciden. Es por ello que se acepta el valor medio de la energía de activación dado

por estos dos métodos como  $E_a$  del mecanismo de degradación térmica de cada uno de los materiales virgen y reprocesados.



**Figura 5.43. Comparación de los resultados de los distintos métodos de análisis cinético para el seguimiento de la evolución de las  $E_a$  de cada material**

Los valores obtenidos para la energía de activación a partir del método de Broido son superiores a las aportadas por el método de Hirata, pues aunque ambos parten de la misma hipótesis inicial de modelo cinético, uno realiza una evaluación de carácter integral (Broido), mientras que el otro se basa en datos diferenciales (Hirata) para realizar su análisis. En ambos casos, la energía de activación que se tiene es superior a la que se extrae de los métodos isoconversionales de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa. En cuanto a los valores aportados por el método de Kissinger, en un rango más parecido al de los de la  $E_a$  de la tripleta, sólo se aproximan en el primer reprocesado aplicado, lo cual podría indicar solo en este caso que este material sí sigue una cinética tipo  $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ , hecho que no se demuestra posteriormente mediante el método de Coats-Redfern. En todos los métodos de la línea de investigación alternativa, que podrían ofrecer ventajas de carácter tanto operativo como operacional, se muestra una tendencia que no se corresponde con la de la  $E_a$  de la tripleta. De este modo, se concluye que la línea de investigación alternativa no es útil ni para la caracterización ni para la monitorización cualitativa de los efectos del



reprocesado sobre las variables cinéticas de la degradación térmica del PET estudiado en este trabajo.


## 5.2. Discusión de las metodologías de análisis cinético

A partir de la tabla 5.6 mostrada pueden compararse los resultados obtenidos y evaluarse la estrategia de análisis cinético como **técnica para caracterizar la degradación térmica del PET virgen y reprocesado**, así como **para monitorizar las variaciones en las propiedades cinéticas** provocadas por los agentes degradativos inherentes a la operación de reprocesado. Los criterios de evaluación son los expuestos en el punto 5.1.1 de este capítulo. Se evalúa cada uno de los métodos en un rango de valoraciones entre 1 y 5, desde la más desfavorable a la más óptima, respectivamente, para esta investigación. En la última fila se valora el método sobre 10 en función de la evaluación realizada.

Tabla 5.6. Evaluación de las metodologías empleadas en la estrategia de análisis

EVALUACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS CINÉTICO		Línea principal de investigación				Línea alternativa de investigación		
		Métodos de iteración		Métodos isoconversionales		Métodos de hipótesis		
Criterios de evaluación		Criado	Coats-Redfern	Friedman	FWO	Kissinger	Broido	Hirata
Operacional	Tiempo de ensayo	5	5	2	2	2	5	5
	Reproducibilidad ensayo	3	4	5	5	4	5	5
Operativo	Tiempo de análisis	2	1	2	2	5	4	4
	Sencillez de análisis	2	3	4	4	5	4	4
Cantidad de información		3	5	4	4	3	3	4
Validez	Caracterización individual	2	5	5	5	1	1	1
	Monitorización cualitativa de la evolución	2	5	5	5	1	1	1
TOTAL		<b>5.4</b>	<b>8</b>	<b>7.7</b>	<b>7.7</b>	<b>6</b>	<b>6.5</b>	<b>6.8</b>


De la tabla se pueden extraer las siguientes discusiones acerca de las diferentes metodologías:

- 
- Aunque los **métodos isoconversionales** sean los más costosos de llevar a cabo (tanto por tiempo de ensayo como operacional de análisis), los de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa son los más fiables y los que más información consistente pueden aportar. Por tanto, son los más aconsejados tanto para la caracterización individual como para la monitorización cualitativa de sus propiedades. El método de Kissinger sería el más inmediato a la hora de operar, pero no aporta buenos resultados.
  - Los **métodos de iteración** de modelos cinéticos son muy útiles para encaminar la investigación, de modo que se aconseja empezar cualquier tipo de análisis por estos métodos. Entre los métodos de Criado y Coats-Redfern, este último no presenta problemas de superposición de ecuaciones cinéticas de distintos modelos. En esta investigación se han empleado a posteriori para comprobar los resultados aportados por Friedman y Flynn-Wall-Ozawa. En este caso, el método de Criado no ha resultado ser de utilidad, mientras que el método de Coats-Redfern ha servido para completar la tripleta cinética.
  - Los **métodos de hipótesis** no son en principio buenos caracterizadores de cinéticas de degradación polimérica por sí mismos, sin embargo, la rapidez y sencillez de los ensayos podrían aportar ideas previas acerca de cómo encaminar la investigación. De hecho, tal y como se mencionó, así se ha demostrado en el estudio de materiales poliolefinicos. En este caso, se ha demostrado que no son válidos tampoco para la monitorización de sus propiedades, por lo que no se aconseja emplear en el estudio de las características cinéticas del PET, ni virgen, ni reprocesado.



## VI. Conclusiones





De acuerdo con los objetivos planteados ante la realización de este trabajo, se puede concluir que se han establecido los siguientes resultados:

→ Se han obtenido materiales de ensayo bajo condiciones restringidas de humedad, de modo que se permite una caracterización más ajustada de sus propiedades, pues el PET es muy higroscópico. Esto ha sido posible gracias al conocimiento tecnológico de transformación de PET desarrollado en AIMPLAS (Instituto Tecnológico del Plástico de Valencia).

→ Se han conseguido caracterizar termogravimétricamente los efectos de sucesivas operaciones de inyección sobre el PET.

→ Se ha propuesto y evaluado una estrategia de análisis cinético que ha permitido conocer las propiedades cinéticas de la degradación térmica del PET virgen y de sus reprocesados.

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales, se pueden destacar las siguientes conclusiones:

***Referente a la caracterización termogravimétrica de PET virgen y reprocesado***

- Se ha comprobado que la técnica termogravimétrica representa una herramienta muy versátil y adecuada para la caracterización y monitorización de los efectos de los agentes degradativos inherentes a la operación de inyección sobre el PET.
- El empleo de diferentes velocidades de calentamiento  $\beta$  en el ensayo termogravimétrico, como requerimiento de los métodos de análisis cinético isoconversional aplicados, proporciona curvas TG y DTG diferentes y, por tanto, valores muy diferentes en sus propiedades termogravimétricas. Por tanto, se plantea la necesidad de conocer exactamente las condiciones de ensayo empleadas para poder comparar resultados de forma consistente y reproducible.

- Se han propuesto las variables termogravimétricas  $T_{deg}$ ,  $T_0$  y  $T_f$  como indicadores inmediatos y fiables para estudiar la evolución del material a través de las sucesivas etapas de reprocesado. Asimismo, se ha comprobado que la pérdida de masa no es buen indicador.
- La energía de activación y el término pre-exponencial se han propuesto y comprobado su validez como indicadores cinéticos para la evaluación del efecto del reprocesado sobre las propiedades de degradación térmica del PET virgen y de sus reprocesados. Junto al estudio de las funciones cinéticas se han establecido las tripletas cinéticas de cada uno de los materiales investigados para su completa caracterización cinética.

#### ***Referente a la estrategia de análisis empleada***

- La línea de investigación alternativa, propuesta por su rapidez operativa y/o su sencillez operacional, frente a los métodos de la línea de investigación principal, y por su éxito en el estudio de otros materiales poliméricos (como poliolefinas) no ha resultado útil para la caracterización individual del PET virgen y de sus reprocesados. Asimismo, tampoco ha sido válido en el objeto de monitorizar cualitativamente los efectos de los ciclos de inyección sobre las características de los materiales estudiados.
- La línea de investigación cinética principal compuesta por los métodos de Friedman y Flynn-Wall-Ozawa en primer término, puestos en común con el método de Coats-Redfern, han permitido la caracterización cinética completa de la termo-degradación del PET virgen y de sus reprocesados. Por su parte, el método de Criado no ha resultado útil para cotejar los resultados obtenidos para el estudio de este material. Por tanto, se valida y recomienda una mayor dedicación en el análisis experimental mediante el empleo de ensayos a diferentes velocidades de calentamiento.

### **Referente a las variaciones en las propiedades del polímero**


- Se ha demostrado que las sucesivas etapas de reprocesado del PET tienen como consecuencia una variación en las propiedades termogravimétricas y cinéticas del polímero.
- La termo-degradación se produce en un rango más estrecho de temperaturas a medida que el material pasa por más ciclos de reprocesado, lo que se relaciona con una mayor diferenciación en la distribución de longitudes de cadena polimérica del material a medida que se han aplicado más ciclos de inyección, por procesos de entrecruzamiento tras la escisión de cadenas.
- El aumento del término pre-exponencial indica una mayor dependencia de la velocidad de conversión con la temperatura con cada etapa de reprocesado aplicada.
- En referencia al VPET, la  $T_{deg}$  del RPET-1 aumenta para luego disminuir para el RPET-2. Por su parte, la Energía de activación del RPET-1 disminuye tras la primera etapa de inyección para aumentar por encima de los valores del PET virgen en el segundo ciclo de procesado. Este efecto puede interpretarse desde un punto de vista estructural, de modo que tras el primer reprocesado, las características de resistencia cooperativa de las cadenas poliméricas se reduce (la  $E_a \downarrow$ ), aunque aquellas de cadena más larga ofrecen una oposición mayor a la termodegradación ( $T_{deg} \uparrow$ ). En la segunda etapa de procesado, la distribución de cadenas poliméricas es más diferenciada, pero en tamaños más pequeños ( $T_{deg} \downarrow$ ), pero por procesos de entrecruzamiento, necesita de una energía mayor para iniciar su degradación térmica ( $E_a \uparrow$ ). Estudios de calorimetría diferencial permitirían cuantificar la variación de tamaños de cadena mediante la medición de espesores lamelares, para discutir la interpretación realizada.





## VII. Direcciones futuras





La consecución de este estudio ha permitido establecer los efectos de las operaciones de reprocesado sobre las propiedades térmicas del PET a lo largo de sucesivas etapas de inyección. Asimismo, ha permitido desarrollar diversas metodologías de ensayo y determinar una estrategia de análisis cinético aplicada con éxito. Sin embargo, durante la realización de esta investigación se suscitaron nuevos intereses que podrían resultar como objeto de nuevas investigaciones en las siguientes líneas:

**1. Completar el estudio realizado mediante otras técnicas de análisis térmico y estructural.**

Puesto que el proceso de inyección aporta al PET propiedades diferentes a las que presentaba cuando se estudió el PET que provenía de la extrusión (ver capítulo III), se realza la necesidad de aplicar diferentes técnicas de análisis térmico y químico-físico para completar el abanico de propiedades del PET y el efecto del reprocesado sobre el mismo.

En este sentido, la calorimetría diferencial de barrido para dar cuenta de los cambios en la cristalinidad y en la parte amorfa del polímero; el análisis termomecánico -dinámico, para establecer las propiedades mecánicas y su evolución a lo largo de los ciclos ensayados; y la viscosimetría o medida del índice de flujo de masa fundida, para investigar los efectos del reprocesado sobre la reología del mismo, concepto muy importante desde el punto de vista tecnológico y transformador.

El análisis espectroscópico en el rango visible-IR tanto del material como de los gases desprendidos del ensayo termogravimétrico se plantea como la opción más apropiada para completar el análisis de los mecanismos de degradación térmica del polímero, para poder correlacionarlo físicamente con los parámetros de la tripleta cinética.

## **2. Desarrollar modelos predictivos del comportamiento térmico y cinético de los reprocesados de PET.**

Con los estudios realizados hasta el segundo estadio de inyección, se ha interpretado el comportamiento de sus propiedades térmicas y cinéticas como un modelo “por etapas”. De este modo, para extrapolar el estudio e investigar la viabilidad de aplicar más operaciones de inyección al PET, se plantea la opción de aplicar más ciclos de reprocesado, que permita investigar las tendencias que siguen sus propiedades térmicas, con el propósito de establecer modelos predictivos de comportamiento.

## **3. Estudio de sistemas de mejora de las propiedades térmicas de los PET reciclados.**

A este efecto, según la bibliografía consultada, se propone el empleo de mezclas de PET virgen con ciertos porcentajes de PET reciclado, que permita la reducción del volumen de desechos poliméricos y aporte buenas prestaciones. Por otro lado, es interesante el estudio de nuevos aditivos que intervengan en los mecanismos de degradación del polímero, con dos objetivos: por un lado, acelerar las cinéticas de degradación, con el fin de reducir el material para no acumular desechos; o bien, aditivos que inhiban la tendencia cinética de degradación del polímero para alargar su vida en uso.

También es interesante la optimización de las variables tecnológicas de la propia operación de inyección, de modo que permita obtener materiales reprocesado con propiedades cercanas a las de los materiales vírgenes, en un rango muy acotado y conocido de comportamiento.

## **4. Investigación en nuevas metodologías de análisis cinético.**

Esta línea de investigación surge de la necesidad de obtener resultados consistentes y reproducibles con la menor utilización de recursos operativos y de análisis, para obtener estrategias de validez generalizada, optimizando de este modo el estudio de degradación no sólo del PET, sino de cualquier tipo de material polimérico.





## VIII. Referencias





1. CEP, *El sector de los plásticos reciclados en España: Estadísticas, Situación y Perspectivas*. 2006: CEP.
2. Val, A.d., *El libro del reciclaje. Manual para la recuperación y aprovechamiento de las basuras*, ed. Integral. 1998.
3. PlasticsEurope, *Análisis del consumo y recuperación de plásticos en Europa*. 2004: Plastics Europe.
4. Lund, H.F., *Manual Mc Graw - Hill del Reciclaje*, ed. M.-H. Inc. 1996.
5. A.Ribes, L.C., A. Vallés, *Cuaderno guía 2: Introducción a los procesos de degradación. Caracterización mediante Análisis Térmico.*, ed. SPUPV.
6. Vilaplana, F.C., L. Ribes,A., *Reciclaje de materiales plásticos*, ed. UPV. 2007.
7. Vyazovkin, S., J. Stone, and N. Sbirrazzuoli, *Hoffman-Lauritzen parameters for non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene oxide) melts*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005. **80**(1): p. 177-180.
8. Wang, X.-S., X.-G. Li, and D. Yan, *Thermal decomposition kinetics of poly(trimethylene terephthalate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. **69**(3): p. 361-372.
9. UNE, *Norma de Ecodiseño UNE 150301:2003*. 2003.
10. Beevers, A., in *European Plastics News*, E.P. News, Editor. 1993. p. 18-19.
11. Hispack, *El libro blanco del envase y el embalaje*, in *Hispack. Salon Internacional del embalaje*. 2006: Barcelona.
12. ANEP. *PET: Un producto tecnológico*. 2006 [cited].
13. PCI (PET Packaging, R.R.L., *PET Recycling Business Report*. 2005.
14. Michel, R., *Recovery of Methyl Esters of Aromatic Acids and Glycols from Thermoplastic Polyester Scrap Using Methanol Vapor*, E. Patent, Editor. 1992, 13-May.
15. Michel, R., *Recovery of Dymethyl Terephthalate from Polymer Wastes*, U.S. Patent, Editor. 1996, 2 April.
16. Michel, R., Jones,P., Everhart,D., *Dupont Polyester Regeneration Technology*. 1997.
17. Hepner, R., *Process for separation of Glycols from Dimethyl Terephthalate*, U.S. Patent, Editor. 1995, 21 Feb.
18. PETCORE, *PET collection statistics*. 2005.

19. SEDAPET, *PET Polymers*. 2004.
20. Seo, K.S., Cloyd, J.D., *J. of Apply. Polym. Sci.*, 1991. **42**: p. 845.
21. Flemming, R.A. *Makromol. Chem. in Makromol. Symp.* 1992.
22. La Mantia, F.P., Vinci, M, *Recycling poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer Degradation & Stability*, 1994. **45**: p. 121-125.
23. ANARPLA, A.N.d.R.d.P.d.E., *Generación, Reciclado y Mercados de los residuos plásticos en España*. 2001.
24. Awaja, F. and D. Pavel, *Recycling of PET*. *European Polymer Journal*, 2005. **41**(7): p. 1453-1477.
25. Sandro Donnini Mancini, M.Z., *Consecutive steps of PET recycling by injection: evaluation of the procedure and of the mechanical properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. **76**(2): p. 266-275.
26. Mancini, S.D.Z., M., *Consecutive Steps of PET recycling by Injection: Evaluation of the Produce and of the Mechanicla Properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. **76**: p. 266-275.
27. Rafael Balart, J.L., David García, Francisco Parres., *Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros*. 2003, Alcoy: SPUPV-4323.
28. G.Höhne, W.H., H.J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry. An introduction to practisioners.*, ed. Springer. 1996.
29. E.L. Charsley, S.B.W., *Thermal analysis, techniques and applications*, ed. R.S.o. Chemistry. 1992, Cambridge.
30. Mathot, V., *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, ed. Hanser. 1994, Munich.
31. Kissinger, H.E., *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. *Analytical Chemistry*, 1957. **29**(11): p. 1702-1706.
32. Menard, K.P., *Dynamic Mechanical Analysis. A practical Introduction*, ed. C. Press. 1999.
33. Brown, M., *Introduction to Thermal Analysis. Second Edition. Techniques and Applicattions*. 2001, Secaucus, NJ, USA: Kluwer Academic Publishers.
34. Sestak, J., Berggen, G., *Thermochimica Acta*, 1971. **3**(1).
35. Vyazovkin, S., *Int. Rev. Phys. Chem*, 2000. **19**: p. 45.
36. Broido, J. *J. of Apply. Polym. Sci.*, 1969. **Part A-2**(7): p. 1761.
37. Hirata, T.W., K.E., *J. of Apply. Polym. Sci.*, 1987. **33**: p. 1533.
38. Reich, L., Levi, D.W., *Macromolecules Chemistry*, 1963. **66**: p. 106.
39. Freeman, E.S., Carroll, B., *Journal of Physical Chemistry*, 1958. **62**: p. 394.

40. Huang, J.-M.C., F.-C., *Crystallization Kinetics of Poly(trimethylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science, 2000. **38**: p. 943-941.
41. Vyazovkin, S.W., C.A., Analytical Chemistry, 2000. **72**: p. 3171.
42. Vyazovkin, S.W., C.A., Journal of Thermal Analysis, 2000. **22**: p. 178.
43. Vyazovkin, S.W., C.A., Thermochimica Acta, 1999. **53**: p. 340-341.
44. Friedmann, H., Journal of Polymer Science, 1965. **50**: p. 183.
45. Flynn, J.H.W., L.A., J.Res.Nat.Bur.Standard, 1966. **70(A)**: p. 487.
46. Ozawa, T., Journal of Thermal Analysis, 1970. **2**: p. 301.
47. Doyle, C.D., Nature, 1965. **207**: p. 290.
48. Coats;Redfern, Nature, 1964. 68(201): p. 4914.
49. Kissinger, H.E., Analytical Chemistry, 1957. 29: p. 1702.
50. Strömberg, E.V., F.;Agren,S.;Ribes-Greus,A.;Karlsson,S. Quality Assessment of Recycled Plastics. in 5th Identiplast 2005. 2005. Brussels,Belgium: PlasticsEurope.
51. Karlsson, S., *Recycled Polyolefins. Material Properties and Means for Quality Determination*, in *Long Term Properties of Polyolefins*. 2004. p. 201-230.
52. ISO1133:1999.
52. Badia, J.D., *Influence of Reprocessing and Ageing on the Morphology and Properties of PET*, in *Department of fiber and Polymer Technology*. 2006, Kungliga tekniska Högskolan: Stockholm.
53. Badia, J.D., Vilaplana, F., Karlsson, S., Ribes-Greus,A;, *Effect of recycling simulation by multiple processing on the thermal and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) using thermal analysis*. . Manuscript in preparation.
54. Badia, J.D., Vilaplana,F., Ribes, A., *Estudio de los efectos de las operaciones de reprocesado del poli(tereftallato de etileno) mediante análisis térmico*, in *X Reunión del GEP (Grupo Especializado de Polímeros)*. 2007: Sevilla.
55. UNE 36801/96, B.
56. *Catalana de Polimers Test Methods M152375.k8202*.
57. *Catalana de Polimers Test Methods M152375.k8207*.
58. *Catalana de Polimers Test Methods M152375.k8203*.
59. *Catalana de Polimers Test Methods M152375.k8208*.
60. *Catalana de Polimers Test Methods M152375.k8206*.

61. *Catalana de Polimers Test Methods M152375.k8204.*
62. *Catalana de Polimers Test Methods M152375.k8210.*
63. *Catalana de Polimers Test Methods M152375.k8215.*
64. *Catalana de Polimers Test Methods M152375.k8203.*
65. Saha, B., Ghoshal, A., *Model-Fitting Methods for Evaluation of the Kinetics Triplet during Thermal DEcomposition of Poly(ethylene terphthalate) (PET) soft drink bottles.* Ind. Eng. Chem. Res., 2006. **45**: p. 7752-7759.
66. Saha, B., Maiti, A.K., Ghoshal, A., *Model-free methods for isothermal and non-isothermal decomposition kinetics analysis of PET sample.* Thermochemica Acta, 2006. **444**: p. 46-52.
67. A.K. Ghoshal, Saha, B., A.K. Maiti, and, *Model-free method for isothermal and non-isothermal decomposition kinetics analysis of POM sample.* Thermochemica Acta, 2006. **445**(1): p. 147-152.
68. Sergey Vyazovkin, I.D., *Isoconversional Analysis of Combined Melt and Glass Crystallization Data.* Macromolecular Chemistry and Physics, 2006. **207**(1): p. 20-25.
69. Torres, N., J.J. Robin, and B. Boutevin, *Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding.* European Polymer Journal, 2000. **36**(10): p. 2075-2080.
70. Vilaplana, F., A. Ribes-Greus, and S. Karlsson, *Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation.* Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(9): p. 2163-2170.
71. Vyazovkin, S. and N. Sbirrazzuoli, *Isoconversional Analysis of Calorimetric Data on Nonisothermal Crystallization of a Polymer Melt.* J. Phys. Chem. B, 2003. **107**(3): p. 882-888.
72. Vyazovkin, S. and N. Sbirrazzuoli, *Estimating the activation energy for non-isothermal crystallization of polymer melts.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003. **72**(2): p. 681-686.
73. Alvarez, V.A., Vázquez, A., *Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites.* Polymer Degradation & Stability, 2004. **84**: p. 13-21.

74. Howell, B.A.R., J.A., *Comparison of Isothermal and Dynamic Methods for the Determination of Activation Energy by Thermogravimetry*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006. **83**(1): p. 63-66.
75. Manleev, V.B., S; Yvon, J., *Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The change of the rate limitation*. J.Anal. Appl. Pyrolysis, 2007. **80**: p. 141-150.
76. Manleev, V.B., S.; Yvon, J., *Kinetics analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss*. J.Anal. Appl. Pyrolysis, 2007. **80**: p. 151-165.
77. Contat-Rodrigo, L., Ribes-Greus, A., *Mechanical behaviour of biodegradable polyolefins*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **235-237**: p. 670-676.
78. Contat-Rodrigo, L., Ribes-Greus, A., Imrie, C.T., *Thermal Analysis of High-Density Polyethylene and Low-Density Polyethylene with Enhanced Biodegradability*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**: p. 764-772.
79. Contat-Rodrigo, L., Ribes-Greus, A., *Biodegradation Studies of LDPE Filled with Biodegradable Additives: Morphological Changes. I*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **83**: p. 1683-1691.
80. Contat-Rodrigo, L., Ribes-Greus, A., *Thermal and Viscoelastic Properties of some commercial Starch products*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**: p. 1242-1251.
81. Santonja-Blasco, L., et al., *Thermal characterization of polyethylene blends with a biodegradable masterbatch subjected to thermo-oxidative treatment and subsequent soil burial test*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. Pending of publication.
82. Mano, J.F. and J.C. Viana, *Stress-strain experiments as a mechanical spectroscopic technique to characterise the glass transition dynamics in poly(ethylene terephthalate)*. Polymer Testing, 2006. **25**(7): p. 953-960.
83. Sestak, J.; Berggen, G., *Thermochimica Acta*, 1971, 3, (1)









## **ANEXO 1. Resultados ajuste Friedman**

- 1.1. Resultados ajuste de Friedman para el VPET
- 1.2. Resultados ajuste de Friedman para el RPET-1
- 1.3. Resultados ajuste de Friedman para el RPET-2

## **ANEXO 2. Resultados ajuste Flynn-Wall-Ozawa**

- 2.1. Resultados ajuste de Flynn-Wall-Ozawa para el VPET
- 2.2. Resultados ajuste de Flynn-Wall-Ozawa para el RPET-1
- 2.3. Resultados ajuste de Flynn-Wall-Ozawa para el RPET-2

## **ANEXO 3. Resultados ajuste Coats-Redfern**

- 3.1. Resultados ajuste de Coats-Redfern para el VPET
- 3.2. Resultados ajuste de Coats-Redfern para el RPET-1
- 3.3. Resultados ajuste de Coats-Redfern para el RPET-2

## **ANEXO 4. Resultados ajuste Criado**

- 4.1. Resultados ajuste de Criado para el VPET
- 4.2. Resultados ajuste de Criado para el RPET-1
- 4.3. Resultados ajuste de Criado para el RPET-2

## **ANEXO 5. Resultados ajuste Broido**

- 5.1. Resultados ajuste de Broido para el VPET
- 5.2. Resultados ajuste de Broido para el RPET-1
- 5.3. Resultados ajuste de Broido para el RPET-2

## **ANEXO 6. Resultados ajuste Hirata**

- 6.1. Resultados ajuste de Hirata para el VPET
- 6.2. Resultados ajuste de Hirata para el RPET-1
- 6.3. Resultados ajuste de Hirata para el RPET-2

## **ANEXO 7. Apéndices**

- 7.1. Índice de figuras
- 7.2. Índice de tablas
- 7.3. Glosario de acrónimos y símbolos

## **ANEXO 1. RESULTADOS AJUSTE FRIEDMAN**

## ANEXO 1.1. Resultados del ajuste de Friedman para el VPET

Regresión lineal				Resultados
$\alpha$	Ordenada en el origen	pendiente	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)
0.1	31,318	-23,211	0,992	192,883
0.2	33,475	-24,72	0,989	205,423
0.3	32,411	-23,99	0,989	199,356
0.4	33,078	-24,504	0,985	203,628
0.5	33,016	-24,52	0,988	203,762
0.6	33,995	-25,342	0,993	210,592
0.7	32,636	-24,575	0,9989	204,215
<b>Promedio</b>				<b>202,837</b>
Dif max				7,754
Dif min				9,954

## ANEXO 1.2. Resultados del ajuste de Friedman para el RPET-1

Regresión lineal				Resultados
$\alpha$	Ordenada en el origen	pendiente	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)
0.1	31,125	-23,128	0,997	192,193
0.2	30,736	-22,83	0,992	189,717
0.3	30,128	-22,354	0,996	185,761
0.4	30,473	-22,628	0,998	188,038
0.5	31,11	-23,133	0,997	192,235
0.6	31,72	-23,693	0,994	196,888
0.7	30,754	-23,192	0,993	192,725
<b>Promedio</b>				<b>191,080</b>
Dif max				5,808
Dif min				5,318

### ANEXO 1.3. Resultados del ajuste de Friedman para el RPET-2

Regresión lineal				Resultados
$\alpha$	Ordenada en el origen	pendiente	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)
0.1	37,047	-27,119	0,967	225,358
0.2	37,55	-27,515	0,947	228,649
0.3	38,491	-28,209	0,969	234,416
0.4	37,054	-27,259	0,960	226,522
0.5	36,653	-27,048	0,967	224,768
0.6	36,752	-27,25	0,973	226,447
0.7	38,337	-28,623	0,979	237,857
<b>Promedio</b>				<b>229,145</b>
Dif max				8,711
Dif min				4,376

**ANEXO 2. RESULTADOS AJUSTE FLYNN-WALL-  
OZAWA**



## ANEXO 2.1. Resultados del ajuste de Flynn-Wall-Ozawa para el VPET

Regresión lineal				Resultados
$\alpha$	Ordenada en el origen	pendiente	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)
0.1	16,596	-10,654	0,988	193,730
0.2	16,585	-10,819	0,988	196,730
0.3	16,602	-10,94	0,988	198,930
0.4	16,743	-11,125	0,989	202,294
0.5	16,802	-11,24	0,991	204,385
0.6	16,933	-11,4	0,991	207,295
0.7	16,53	-11,177	0,991	203,240
<b>Promedio</b>				<b>200,944061</b>
Dif max				6,35134417
Dif min				7,21377618

## ANEXO 2.2. Resultados del ajuste de Flynn-Wall-Ozawa para el RPET-1

Regresión lineal				Resultados
$\alpha$	Ordenada en el origen	pendiente	$R^2$	Ea (KJ/mol)
0.1	16,611	-10,683	0,996	194,257
0.2	15,938	-10,383	0,997	188,802
0.3	15,879	-10,44	0,998	189,838
0.4	15,827	-10,48	0,999	190,566
0.5	15,851	-10,563	0,998	192,075
0.6	15,728	-10,534	0,999	191,548
0.7	15,737	-10,605	0,998	192,839
<b>Promedio</b>				<b>191,418</b>
Dif max				2,839
Dif min				2,615

## ANEXO 2.3. Resultados del ajuste de Flynn-Wall-Ozawa para el RPET-2

Regresión lineal				Resultados
$\alpha$	Ordenada en el origen	pendiente	$R^2$	Ea (KJ/mol)
0.1	19,677	-12,733	0,996	231,534
0.2	20,158	-13,273	0,988	241,353
0.3	19,708	-13,099	0,993	238,189
0.4	19,415	-12,994	0,988	236,280
0.5	19,16	-12,895	0,983	234,480
0.6	18,747	-12,675	0,979	230,479
0.7	18,524	-12,59	0,976	228,934
<b>Promedio</b>				<b>234,464</b>
Dif max				6,889
Dif min				5,530

## **ANEXO 3. RESULTADOS AJUSTE COATS-REDFERN**

## ANEXO 3.1. Resultados del ajuste de Coats-Redfern para el VPET

### 3.1.a. Ensayo a 5 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,996	0,998	0,999	1,000	0,998	0,995
	<b>Ordenada en el origen</b>	18,308	21,712	25,389	29,345	33,585	42,919	53,369
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	23,027	26,530	30,303	34,354	38,686	48,198	58,815
	<b>pendiente</b>	-22,418	-24,736	-27,241	-29,939	-32,833	-39,209	-46,353
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>186,298</b>	<b>205,557</b>	<b>226,376</b>	<b>248,796</b>	<b>272,841</b>	<b>325,824</b>	<b>385,193</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,995	0,993	0,996	0,999	0,972	0,992	0,998
	<b>Ordenada en el origen</b>	52,676	51,710	59,799	68,886	-55,237	18,308	24,696
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	58,122	57,153	65,364	74,581	---	23,027	29,610
	<b>pendiente</b>	-46,353	-46,231	-52,208	-59,431	28,755	-22,418	-27,241
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>385,193</b>	<b>384,181</b>	<b>433,850</b>	<b>493,872</b>	<b>-238,953</b>	<b>186,298</b>	<b>226,376</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	0,999	0,999			
	<b>Ordenada en el origen</b>	26,896	25,618	1,132	-2,924			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	31,874	30,146	5,046	0,654			
	<b>pendiente</b>	-29,018	-18,508	-10,015	-7,163			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>241,143</b>	<b>153,799</b>	<b>83,223</b>	<b>59,521</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,522	0,046	0,951				
<b>Ordenada en el origen</b>	23,674	-25,004	-16,060	-103,659				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	28,417	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-22,964	10,333	1,516	61,732				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>190,834</b>	<b>-85,869</b>	<b>-12,598</b>	<b>-512,996</b>				

### 3.1.b. Ensayo a 10 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,997	0,999	1,000	1,000	0,997	0,994
	<b>Ordenada en el origen</b>	15,833	18,991	22,401	26,070	30,001	38,652	48,334
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	21,185	24,442	27,949	31,712	35,735	44,564	54,414
	<b>pendiente</b>	-21,105	-23,291	-25,654	-28,198	-30,926	-36,935	-43,668
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>175,380</b>	<b>193,549</b>	<b>213,185</b>	<b>234,326</b>	<b>256,995</b>	<b>306,934</b>	<b>362,878</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,995	0,998	0,999	0,969	0,994	0,999
	<b>Ordenada en el origen</b>	47,641	46,796	54,252	62,570	-52,364	15,833	21,708
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	53,720	52,874	60,452	68,899	---	21,185	27,256
<b>pendiente</b>	-43,668	-43,629	-49,268	-56,079	27,224	-21,105	-25,654	
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>362,878</b>	<b>362,560</b>	<b>409,421</b>	<b>466,019</b>	<b>-226,232</b>	<b>175,380</b>	<b>213,185</b>	
MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	0,999	0,999				
<b>Ordenada en el origen</b>	23,720	23,881	-0,087	-3,848				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	29,330	29,051	4,453	0,352				
<b>pendiente</b>	-27,330	-17,593	-9,362	-6,667				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>227,110</b>	<b>146,197</b>	<b>77,798</b>	<b>55,399</b>				
MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,516	0,048	0,947				
<b>Ordenada en el origen</b>	21,143	-23,958	-15,976	-97,222				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	26,520	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-21,622	9,757	1,458	58,286				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>179,677</b>	<b>-81,079</b>	<b>-12,118</b>	<b>-484,356</b>				

### 3.1.c. Ensayo a 15 K/min

Resultados de correlación para $\alpha$ C (0.25 - 0.75)	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,997	0,999	1,000	1,000	0,998	0,994
	<b>Ordenada en el origen</b>	16,426	19,647	23,125	26,867	30,876	39,700	49,577
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	22,216	25,536	29,111	32,947	37,049	46,051	56,095
	<b>pendiente</b>	-21,815	-24,074	-26,515	-29,144	-31,962	-38,172	-45,129
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>181,283</b>	<b>200,053</b>	<b>220,341</b>	<b>242,184</b>	<b>265,608</b>	<b>317,210</b>	<b>375,020</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,994	0,998	0,999	0,970	0,994	0,999
	<b>Ordenada en el origen</b>	48,884	48,007	55,625	64,138	-53,129	16,426	22,432
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	55,401	54,524	62,263	70,905	---	22,216	28,418
	<b>pendiente</b>	-45,129	-45,068	-50,894	-57,931	28,099	-21,815	-26,515
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>375,020</b>	<b>374,514</b>	<b>422,927</b>	<b>481,406</b>	<b>-233,500</b>	<b>181,283</b>	<b>220,341</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	1,000	1,000			
	<b>Ordenada en el origen</b>	24,491	24,356	0,188	-3,648			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	30,540	29,962	5,168	0,994			
	<b>pendiente</b>	-28,247	-18,138	-9,696	-6,912			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>234,729</b>	<b>150,728</b>	<b>80,570</b>	<b>57,440</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,993	0,517	0,047	0,948				
<b>Ordenada en el origen</b>	21,750	-24,258	-16,032	-98,889				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	27,565	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-22,348	10,077	1,499	60,200				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>185,716</b>	<b>-83,739</b>	<b>-12,455</b>	<b>-500,265</b>				

### 3.1.d. Ensayo a 20 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,987	0,991	0,995	0,997	0,999	0,999	0,998
	<b>Ordenada en el origen</b>	15,412	18,558	21,957	25,616	29,539	38,178	47,853
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	21,460	24,705	28,202	31,956	35,972	44,790	54,634
	<b>pendiente</b>	-21,163	-23,375	-25,768	-28,346	-31,112	-37,209	-44,044
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	175,862	194,249	214,134	235,556	258,540	309,207	366,008
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,998	0,988	0,993	0,997	0,979	0,987	0,995
	<b>Ordenada en el origen</b>	47,160	45,987	53,410	61,701	-52,282	15,412	21,264
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	53,941	52,762	60,307	68,729	---	21,460	27,509
	<b>pendiente</b>	-44,044	-43,769	-49,474	-56,376	27,579	-21,163	-25,768
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	366,008	363,720	411,131	468,481	-229,180	175,862	214,134
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,996	0,999	0,998	0,998			
	<b>Ordenada en el origen</b>	23,269	23,699	-0,263	-3,988			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	29,578	29,570	4,975	0,909			
	<b>pendiente</b>	-27,466	-17,721	-9,408	-6,695			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	228,243	147,263	78,183	55,638			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,986	0,550	0,064	0,961				
<b>Ordenada en el origen</b>	20,710	-24,352	-16,337	-97,165				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	26,782	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-21,679	10,175	1,719	59,157				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	180,155	-84,554	-14,283	-491,597				



### 3.1.e. Ensayo a 25 K/min

Resultados de correlación para $\alpha$ C (0.25 - 0.75)	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,991	0,995	0,997	0,998	0,999	0,998	0,994
	<b>Ordenada en el origen</b>	16,313	19,532	23,009	26,749	30,758	39,581	49,458
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	22,627	25,945	29,518	33,353	37,454	46,455	56,500
	<b>pendiente</b>	-22,079	-24,370	-26,847	-29,514	-32,374	-38,675	-45,736
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	183,478	202,517	223,098	245,259	269,025	321,390	380,062
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,992	0,996	0,998	0,972	0,991	0,997
	<b>Ordenada en el origen</b>	48,765	47,812	55,425	63,934	-53,143	16,313	22,316
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	55,807	54,851	62,586	71,225	---	22,627	28,825
	<b>pendiente</b>	-45,736	-45,618	-51,527	-58,666	28,506	-22,079	-26,847
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	380,062	379,084	428,188	487,517	-236,884	183,478	223,098
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,998	0,999	0,999	0,998			
	<b>Ordenada en el origen</b>	24,374	24,342	0,129	-3,700			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	30,947	30,472	5,632	1,465			
	<b>pendiente</b>	-28,603	-18,376	-9,818	-6,999			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	237,694	152,705	81,589	58,160			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,991	0,525	0,051	0,951				
<b>Ordenada en el origen</b>	21,635	-24,374	-16,139	-98,918				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	27,972	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-22,618	10,290	1,577	61,096				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	187,959	-85,512	-13,107	-507,707				

### 3.1.f. Ensayo a 30 K/min

Resultados de correlación para $\alpha$ C (0.25 - 0.75)	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	$R^2$	0,992	0,995	0,997	0,998	0,998	0,996	0,993
	Ordenada en el origen	17,213	20,514	24,079	27,914	32,023	41,069	51,193
	$\ln A_{C-R}$	23,745	27,144	30,805	34,734	38,936	48,159	58,450
	pendiente	-22,876	-25,240	-27,795	-30,547	-33,498	-39,998	-47,281
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>190,096</b>	<b>209,743</b>	<b>230,980</b>	<b>253,845</b>	<b>278,364</b>	<b>332,383</b>	<b>392,903</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	$R^2$	0,993	0,993	0,996	0,998	0,968	0,992	0,997
	Ordenada en el origen	50,499	49,623	57,447	66,210	-54,115	17,213	23,386
	$\ln A_{C-R}$	57,757	56,879	64,825	73,717	---	23,745	30,112
pendiente	-47,281	-47,219	-53,317	-60,683	29,375	-22,876	-27,795	
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>392,903</b>	<b>392,388</b>	<b>443,063</b>	<b>504,277</b>	<b>-244,107</b>	<b>190,096</b>	<b>230,980</b>	
MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4				
$R^2$	0,998	0,998	0,998	0,997				
Ordenada en el origen	25,506	24,991	0,543	-3,392				
$\ln A_{C-R}$	32,296	31,334	6,266	1,994				
pendiente	-29,608	-18,950	-10,187	-7,274				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>246,040</b>	<b>157,477</b>	<b>84,657</b>	<b>60,443</b>				
MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1				
$R^2$	0,992	0,515	0,045	0,947				
Ordenada en el origen	22,557	-24,604	-16,073	-101,018				
$\ln A_{C-R}$	29,113	---	---	---				
pendiente	-23,434	10,510	1,530	62,981				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>194,739</b>	<b>-87,336</b>	<b>-12,712</b>	<b>-523,370</b>				

## ANEXO 3.2. Resultados del ajuste de Coats-Redfern para el RPET-1

### 3.2.a. Ensayo a 5 K/min

Resultados de correlación para $\alpha$ C (0.25 - 0.75)	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	$R^2$	0,992	0,996	0,998	0,999	1,000	0,999	0,996
	Ordenada en el origen	16,855	20,120	23,646	27,440	31,506	40,457	50,477
	$\ln A_{C-R}$	21,528	24,892	28,514	32,403	36,562	45,690	55,878
	pendiente	-21,408	-23,628	-26,029	-28,614	-31,386	-37,495	-44,340
	Ea (kJ/mol)	177,897	196,350	216,298	237,780	260,818	311,584	368,468
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	$R^2$	0,996	0,993	0,996	0,999	0,973	0,992	0,998
	Ordenada en el origen	49,784	48,804	56,534	65,187	-53,592	16,855	22,953
	$\ln A_{C-R}$	55,185	54,203	62,055	70,837	---	21,528	27,821
	pendiente	-44,340	-44,210	-49,936	-56,857	27,610	-21,408	-26,029
	Ea (kJ/mol)	368,468	367,381	414,972	472,481	-229,439	177,897	216,298
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	$R^2$	0,999	1,000	1,000	1,000			
	Ordenada en el origen	25,046	24,579	0,439	-3,444			
	$\ln A_{C-R}$	29,978	29,066	4,303	0,082			
	pendiente	-27,731	-17,785	-9,532	-6,801			
	Ea (kJ/mol)	230,447	147,790	79,215	56,514			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
$R^2$	0,992	0,527	0,050	0,953				
Ordenada en el origen	22,187	-24,489	-16,073	-100,033				
$\ln A_{C-R}$	26,884	---	---	---				
pendiente	-21,930	9,975	1,525	59,210				
Ea (kJ/mol)	182,237	-82,892	-12,674	-492,033				

### 3.2.b. Ensayo a 10 K/min

Resultados de correlación para $\alpha$ C (0.25 - 0.75)	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,996	0,998	0,999	1,000	0,999	0,996
	<b>Ordenada en el origen</b>	17,359	20,676	24,259	28,113	32,245	41,339	51,520
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	22,762	26,178	29,857	33,806	38,030	47,302	57,650
	<b>pendiente</b>	-22,206	-24,507	-26,994	-29,672	-32,544	-38,873	-45,964
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>184,533</b>	<b>203,650</b>	<b>224,317</b>	<b>246,572</b>	<b>270,439</b>	<b>323,031</b>	<b>381,961</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,996	0,993	0,997	0,999	0,973	0,992	0,998
	<b>Ordenada en el origen</b>	50,827	49,851	57,716	66,531	-54,247	17,359	23,566
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	56,957	55,979	63,965	72,910	---	22,762	29,164
	<b>pendiente</b>	-45,964	-45,833	-51,767	-58,936	28,581	-22,206	-26,994
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>381,961</b>	<b>380,876</b>	<b>430,181</b>	<b>489,761</b>	<b>-237,506</b>	<b>184,533</b>	<b>224,317</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	1,000	1,000			
	<b>Ordenada en el origen</b>	25,699	25,005	0,660	-3,288			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	31,361	30,221	5,255	0,970			
	<b>pendiente</b>	-28,758	-18,404	-9,900	-7,070			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>238,975</b>	<b>152,936</b>	<b>82,273</b>	<b>58,752</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,525	0,049	0,952				
<b>Ordenada en el origen</b>	22,704	-24,721	-16,108	-101,428				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	28,131	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-22,747	10,305	1,552	61,316				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>189,031</b>	<b>-85,633</b>	<b>-12,896</b>	<b>-509,536</b>				

### 3.2.c. Ensayo a 15 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,997	0,999	1,000	1,000	0,998	0,994
	<b>Ordenada en el origen</b>	18,912	22,373	26,109	30,129	34,437	43,918	54,530
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	24,782	28,340	32,173	36,287	40,687	50,345	61,124
	<b>pendiente</b>	-23,607	-26,038	-28,666	-31,495	-34,529	-41,212	-48,699
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>196,175</b>	<b>216,378</b>	<b>238,214</b>	<b>261,723</b>	<b>286,933</b>	<b>342,469</b>	<b>404,685</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,995	0,998	0,999	0,969	0,994	0,999
	<b>Ordenada en el origen</b>	53,837	52,981	61,216	70,473	-55,951	18,912	25,416
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	60,431	59,574	67,930	77,317	---	24,782	31,480
	<b>pendiente</b>	-48,699	-48,652	-54,923	-62,497	30,133	-23,607	-28,666
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>404,685</b>	<b>404,300</b>	<b>456,409</b>	<b>519,349</b>	<b>-250,404</b>	<b>196,175</b>	<b>238,214</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	0,999	0,999			
	<b>Ordenada en el origen</b>	27,659	26,137	1,375	-2,758			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	33,785	31,811	6,439	1,972			
	<b>pendiente</b>	-30,529	-19,421	-10,551	-7,554			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>253,699</b>	<b>161,392</b>	<b>87,677</b>	<b>62,770</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,510	0,040	0,947				
<b>Ordenada en el origen</b>	24,295	-25,141	-16,012	-105,102				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	30,188	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-24,182	10,714	1,484	64,678				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>200,953</b>	<b>-89,032</b>	<b>-12,336</b>	<b>-537,471</b>				

### 3.2.d. Ensayo a 20 K/min

Resultados de correlación para $\alpha$ C (0.25 - 0.75)	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,996	0,998	0,999	1,000	0,999	0,996
	<b>Ordenada en el origen</b>	17,127	20,425	23,988	27,820	31,928	40,971	51,093
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	23,236	26,633	30,292	34,219	38,419	47,639	57,930
	<b>pendiente</b>	-22,485	-24,815	-27,334	-30,047	-32,957	-39,367	-46,551
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>186,846</b>	<b>206,213</b>	<b>227,148</b>	<b>249,692</b>	<b>273,869</b>	<b>327,143</b>	<b>386,836</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,996	0,993	0,996	0,999	0,973	0,992	0,998
	<b>Ordenada en el origen</b>	50,400	49,424	57,241	65,998	-54,063	17,127	23,295
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	57,237	56,258	64,196	73,083	---	23,236	29,598
	<b>pendiente</b>	-46,551	-46,417	-52,428	-59,690	28,961	-22,485	-27,334
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>386,836</b>	<b>385,727</b>	<b>435,673</b>	<b>496,027</b>	<b>-240,662</b>	<b>186,846</b>	<b>227,148</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	1,000	1,000			
	<b>Ordenada en el origen</b>	25,414	24,903	0,529	-3,395			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	31,781	30,825	5,830	1,568			
	<b>pendiente</b>	-29,121	-18,650	-10,020	-7,153			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>241,996</b>	<b>154,986</b>	<b>83,267</b>	<b>59,442</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,525	0,049	0,952				
<b>Ordenada en el origen</b>	22,467	-24,687	-16,146	-100,977				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	28,600	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-23,033	10,448	1,582	62,120				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>191,402</b>	<b>-86,825</b>	<b>-13,144</b>	<b>-516,220</b>				

### 3.2.e. Ensayo a 25 K/min

Resultados de correlación para $\alpha$ (0.25 - 0.75)	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,993	0,996	0,998	0,999	1,000	0,998	0,995
	<b>Ordenada en el origen</b>	17,247	20,554	24,124	27,965	32,082	41,142	51,284
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	23,592	26,997	30,664	34,599	38,808	48,046	58,355
	<b>pendiente</b>	-22,774	-25,130	-27,677	-30,418	-33,359	-39,837	-47,094
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>189,253</b>	<b>208,831</b>	<b>229,992</b>	<b>252,777</b>	<b>277,211</b>	<b>331,043</b>	<b>391,354</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,995	0,994	0,997	0,999	0,971	0,993	0,998
	<b>Ordenada en el origen</b>	50,591	49,681	57,519	66,298	-54,168	17,247	23,431
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	57,662	56,750	64,710	73,619	---	23,592	29,970
	<b>pendiente</b>	-47,094	-47,008	-53,085	-60,425	29,269	-22,774	-27,677
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>391,354</b>	<b>390,640</b>	<b>441,135</b>	<b>502,134</b>	<b>-243,228</b>	<b>189,253</b>	<b>229,992</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	1,000	1,000			
	<b>Ordenada en el origen</b>	25,556	25,005	0,570	-3,369			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	32,159	31,161	6,106	1,830			
	<b>pendiente</b>	-29,483	-18,870	-10,146	-7,245			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>245,000</b>	<b>156,807</b>	<b>84,314</b>	<b>60,202</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,993	0,518	0,046	0,949				
<b>Ordenada en el origen</b>	22,591	-24,652	-16,096	-101,157				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	28,960	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-23,330	10,498	1,546	62,764				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>193,871</b>	<b>-87,240</b>	<b>-12,849</b>	<b>-521,566</b>				

### 3.2.f. Ensayo a 30 K/min

Resultados de correlación para $\alpha$ C (0.25 - 0.75)	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,990	0,994	0,997	0,999	0,999	0,999	0,996
	<b>Ordenada en el origen</b>	17,074	20,376	23,942	27,780	31,894	40,952	51,092
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	23,601	27,002	30,665	34,598	38,804	48,040	58,348
	<b>pendiente</b>	-22,782	-25,148	-27,706	-30,461	-33,416	-39,928	-47,225
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	189,320	208,981	230,238	253,131	277,686	331,799	392,443
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,996	0,991	0,995	0,998	0,975	0,990	0,997
	<b>Ordenada en el origen</b>	50,399	49,346	57,171	65,942	-54,141	17,074	23,249
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	57,655	56,598	64,545	73,446	---	23,601	29,972
	<b>pendiente</b>	-47,225	-47,033	-53,135	-60,510	29,405	-22,782	-27,706
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	392,443	390,845	441,548	502,837	-244,352	189,320	230,238
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,998	1,000	0,999	0,999			
	<b>Ordenada en el origen</b>	25,372	24,929	0,499	-3,425			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	32,158	31,270	6,219	1,958			
	<b>pendiente</b>	-29,521	-18,911	-10,160	-7,252			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	245,316	157,150	84,426	60,268			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
<b>R<sup>2</sup></b>	0,990	0,533	0,053	0,955				
<b>Ordenada en el origen</b>	22,412	-24,825	-16,252	-101,151				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	28,963	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-23,337	10,676	1,661	63,102				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	193,932	-88,718	-13,803	-524,378				



## ANEXO 3.3. Resultados del ajuste de Coats-Redfern para el RPET-2

### 3.3.a. Ensayo a 5 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,997	0,999	1,000	1,000	0,998	0,994
	<b>Ordenada en el origen</b>	17,810	21,159	24,776	28,668	32,838	42,017	52,290
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	22,515	25,963	29,676	33,662	37,924	47,280	57,721
	<b>pendiente</b>	-22,107	-24,390	-26,858	-29,515	-32,364	-38,641	-45,673
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>183,713</b>	<b>202,684</b>	<b>223,189</b>	<b>245,267</b>	<b>268,942</b>	<b>321,103</b>	<b>379,541</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,994	0,997	0,999	0,970	0,994	0,999
	<b>Ordenada en el origen</b>	51,597	50,717	58,666	67,579	-54,587	17,810	24,083
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	57,028	56,147	64,217	73,260	---	22,515	28,983
	<b>pendiente</b>	-45,673	-45,611	-51,499	-58,612	28,343	-22,107	-26,858
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>379,541</b>	<b>379,028</b>	<b>427,957</b>	<b>487,064</b>	<b>-235,527</b>	<b>183,713</b>	<b>223,189</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	1,000	0,999			
	<b>Ordenada en el origen</b>	26,241	25,249	0,881	-3,113			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	31,204	29,764	4,779	0,448			
	<b>pendiente</b>	-28,608	-18,276	-9,857	-7,044			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>237,731</b>	<b>151,875</b>	<b>81,913</b>	<b>58,534</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,993	0,515	0,044	0,948			
<b>Ordenada en el origen</b>	23,165	-24,692	-15,977	-102,181				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	27,895	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-22,647	10,129	1,458	60,793				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>188,196</b>	<b>-84,175</b>	<b>-12,116</b>	<b>-505,187</b>				

### 3.3.b. Ensayo a 10 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,996	0,998	0,999	1,000	0,998	0,995
	<b>Ordenada en el origen</b>	17,251	20,555	24,124	27,964	32,079	41,138	51,280
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	22,646	26,049	29,714	33,649	37,856	47,093	57,403
	<b>pendiente</b>	-22,032	-24,314	-26,780	-29,437	-32,286	-38,564	-45,598
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>183,082</b>	<b>202,045</b>	<b>222,545</b>	<b>244,620</b>	<b>268,295</b>	<b>320,463</b>	<b>378,919</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,995	0,993	0,996	0,999	0,972	0,992	0,998
	<b>Ordenada en el origen</b>	50,587	49,626	57,458	66,234	-54,087	17,251	23,431
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	56,709	55,746	63,700	72,605	---	22,646	29,021
	<b>pendiente</b>	-45,598	-45,478	-51,364	-58,475	28,355	-22,032	-26,780
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>378,919</b>	<b>377,926</b>	<b>426,832</b>	<b>485,930</b>	<b>-235,632</b>	<b>183,082</b>	<b>222,545</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	1,000	0,999			
	<b>Ordenada en el origen</b>	25,555	24,910	0,610	-3,323			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	31,208	30,118	5,197	0,927			
	<b>pendiente</b>	-28,530	-18,266	-9,818	-7,010			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>237,084</b>	<b>151,790</b>	<b>81,591</b>	<b>58,253</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,048	0,952	0,524			
<b>Ordenada en el origen</b>	22,593	-16,085	-101,086	-24,648				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	28,013	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-22,569	1,535	60,825	10,216				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>187,549</b>	<b>-12,754</b>	<b>-505,458</b>	<b>-84,897</b>				

### 3.3.c. Ensayo a 15 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,997	0,999	1,000	1,000	0,998	0,994
	<b>Ordenada en el origen</b>	17,482	20,804	24,390	28,249	32,384	41,484	51,670
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	23,303	26,723	30,406	34,359	38,586	47,864	58,216
	<b>pendiente</b>	-22,487	-24,810	-27,320	-30,023	-32,921	-39,306	-46,459
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>186,870</b>	<b>206,171</b>	<b>227,032</b>	<b>249,492</b>	<b>273,576</b>	<b>326,634</b>	<b>386,074</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,995	0,998	0,999	0,969	0,994	0,999
	<b>Ordenada en el origen</b>	50,976	50,113	57,990	66,816	-54,308	17,482	23,697
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	57,523	56,658	64,657	73,612	---	23,303	29,713
	<b>pendiente</b>	-46,459	-46,407	-52,398	-59,634	28,846	-22,487	-27,320
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>386,074</b>	<b>385,645</b>	<b>435,427</b>	<b>495,557</b>	<b>-239,713</b>	<b>186,870</b>	<b>227,032</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	1,000	1,000			
	<b>Ordenada en el origen</b>	25,834	25,099	0,696	-3,265			
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	31,912	30,731	5,708	1,411				
<b>pendiente</b>	-29,101	-18,610	-10,019	-7,156				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>241,826</b>	<b>154,646</b>	<b>83,255</b>	<b>59,465</b>				
MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1				
<b>R<sup>2</sup></b>	0,994	0,514	0,044	0,947				
<b>Ordenada en el origen</b>	22,831	-24,617	-16,012	-101,491				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	28,676	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-23,036	10,303	1,484	61,851				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>191,432</b>	<b>-85,617</b>	<b>-12,334</b>	<b>-513,982</b>				

### 3.3.d. Ensayo a 20 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,993	0,996	0,998	0,999	1,000	0,998	0,995
	<b>Ordenada en el origen</b>	18,394	21,813	25,505	29,477	33,734	43,105	53,595
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	24,545	28,062	31,851	35,917	40,267	49,815	60,472
	<b>pendiente</b>	-23,459	-25,882	-28,502	-31,322	-34,347	-41,010	-48,477
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>194,945</b>	<b>215,082</b>	<b>236,849</b>	<b>260,286</b>	<b>285,421</b>	<b>340,797</b>	<b>402,840</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,995	0,993	0,997	0,999	0,971	0,993	0,998
	<b>Ordenada en el origen</b>	52,902	51,962	60,090	69,220	-55,485	18,394	24,812
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	59,778	58,837	67,086	76,346	---	24,545	31,157
	<b>pendiente</b>	-48,477	-48,370	-54,619	-62,170	30,056	-23,459	-28,502
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>402,840</b>	<b>401,951</b>	<b>453,887</b>	<b>516,634</b>	<b>-249,765</b>	<b>194,945</b>	<b>236,849</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	1,000	1,000			
	<b>Ordenada en el origen</b>	27,023	25,813	1,129	-2,947			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	33,432	31,772	6,474	2,063			
	<b>pendiente</b>	-30,359	-19,350	-10,481	-7,498			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>252,286</b>	<b>160,802</b>	<b>87,099</b>	<b>62,309</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,519	0,044	0,950			
<b>Ordenada en el origen</b>	23,763	-25,102	-16,114	-104,085				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	29,938	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-24,030	10,770	1,558	64,516				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>199,689</b>	<b>-89,498</b>	<b>-12,950</b>	<b>-536,126</b>				

### 3.3.e. Ensayo a 25 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	R <sup>2</sup>	0,991	0,995	0,997	0,999	1,000	0,999	0,996
	Ordenada en el origen	16,651	19,906	23,421	27,204	31,259	40,185	50,178
	lnA <sub>C-R</sub>	22,967	26,320	29,933	33,810	37,957	47,061	57,222
	pendiente	-22,126	-24,423	-26,907	-29,583	-32,452	-38,774	-45,860
	Ea (kJ/mol)	<b>183,865</b>	<b>202,959</b>	<b>223,601</b>	<b>245,831</b>	<b>269,674</b>	<b>322,216</b>	<b>381,094</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	R <sup>2</sup>	0,996	0,992	0,996	0,999	0,974	0,991	0,997
	Ordenada en el origen	49,485	48,471	56,175	64,798	-53,553	16,651	22,728
	lnA <sub>C-R</sub>	56,529	55,512	63,338	72,091	---	22,967	29,240
	pendiente	-45,860	-45,699	-51,624	-58,786	28,576	-22,126	-26,907
	Ea (kJ/mol)	<b>381,094</b>	<b>379,758</b>	<b>428,999</b>	<b>488,514</b>	<b>-237,463</b>	<b>183,865</b>	<b>223,601</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	R <sup>2</sup>	0,998	1,000	0,999	0,999			
	Ordenada en el origen	24,815	24,567	0,307	-3,562			
	lnA <sub>C-R</sub>	31,389	30,698	5,814	1,607			
	pendiente	-28,669	-18,397	-9,852	-7,027			
	Ea (kJ/mol)	<b>238,243</b>	<b>152,878</b>	<b>81,873</b>	<b>58,398</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	R <sup>2</sup>	0,991	0,530	0,052	0,954			
Ordenada en el origen	21,979	-24,569	-16,183	-99,875				
lnA <sub>C-R</sub>	28,319	---	---	---				
pendiente	-22,665	10,357	1,608	61,287				
Ea (kJ/mol)	<b>188,350</b>	<b>-86,070</b>	<b>-13,364</b>	<b>-509,298</b>				

### 3.3.f. Ensayo a 30 K/min

Resultados de correlación para $\alpha \in (0.25 - 0.75)$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,992	0,995	0,998	0,999	1,000	0,999	0,995
	<b>Ordenada en el origen</b>	16,267	19,483	22,955	26,692	30,696	39,510	49,377
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	22,758	26,073	29,642	33,474	37,570	46,563	56,597
	<b>pendiente</b>	-21,981	-24,263	-26,730	-29,386	-32,235	-38,513	-45,546
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>182,658</b>	<b>201,624</b>	<b>222,125</b>	<b>244,202</b>	<b>267,877</b>	<b>320,041</b>	<b>378,490</b>
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,995	0,993	0,996	0,999	0,973	0,992	0,998
	<b>Ordenada en el origen</b>	48,684	47,714	55,317	63,816	-53,097	16,267	22,262
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	55,904	54,931	62,656	71,285	---	22,758	28,949
	<b>pendiente</b>	-45,546	-45,417	-51,303	-58,415	28,398	-21,981	-26,730
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>378,490</b>	<b>377,411</b>	<b>426,326</b>	<b>485,427</b>	<b>-235,986</b>	<b>182,658</b>	<b>222,125</b>
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,999	1,000	1,000	1,000			
	<b>Ordenada en el origen</b>	24,318	24,303	0,112	-3,711			
	<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	31,069	30,611	5,793	1,631			
	<b>pendiente</b>	-28,480	-18,301	-9,775	-6,967			
	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>236,666</b>	<b>152,082</b>	<b>81,229</b>	<b>57,898</b>			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,991	0,527	0,052	0,952			
<b>Ordenada en el origen</b>	21,587	-24,375	-16,150	-98,828				
<b>lnA<sub>C-R</sub></b>	28,102	---	---	---				
<b>pendiente</b>	-22,517	10,267	1,585	60,866				
<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>187,117</b>	<b>-85,316</b>	<b>-13,174</b>	<b>-505,796</b>				



## **ANEXO 4. RESULTADOS AJUSTE CRIADO**



## ANEXO 4.1. Resultados del ajuste de Criado para el VPET

### 4.1.a. Ensayo a 5 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	Suma general	0,590	0,284	0,149	0,082	0,047	0,020	0,018
	Suma $\alpha < 0,5$	0,003	0,001	0,000	0,001	0,002	0,008	0,018
	Suma $\alpha > 0,5$	1,189	0,572	0,300	0,165	0,093	0,033	0,018
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,058	0,033	0,018	0,009	0,004	0,005	0,012
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,005	0,003	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	Suma general	0,122	591,974	75,066	0,099	1,830	0,590	0,149
	Suma $\alpha < 0,5$	0,166	0,091	0,129	0,000	3,522	0,003	0,000
	Suma $\alpha > 0,5$	0,077	1195,936	151,533	0,200	0,103	1,189	0,300
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,127	1,546	2,355	0,011	0,433	0,058	0,018
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,033	0,111	0,182	0,001	0,075	0,005	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	Suma general	0,099	0,047	0,047	0,922			
	Suma $\alpha < 0,5$	0,000	0,002	0,002	1,774			
	Suma $\alpha > 0,5$	0,200	0,093	0,093	0,052			
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,011	0,004	0,004	0,218			
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,001	0,001	0,001	0,040			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	Suma general	0,590	0,031	0,018	2,711			
Suma $\alpha < 0,5$	0,003	0,036	0,018	5,181				
Suma $\alpha > 0,5$	1,189	0,026	0,018	0,191				
Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,058	0,039	0,012	0,809				
Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,005	0,011	0,004	0,138				

#### 4.1.b. Ensayo a 10 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>Suma general</b>	0,558	0,259	0,129	0,068	0,037	0,016	0,017
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,004	0,002	0,001	0,000	0,001	0,006	0,014
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,122	0,521	0,261	0,136	0,074	0,027	0,020
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,042	0,022	0,010	0,003	0,001	0,006	0,017
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,003	0,002	0,001	0,000	0,001	0,002	0,005
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>Suma general</b>	0,133	591,838	74,855	0,084	1,827	0,558	0,129
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,155	0,097	0,137	0,000	3,480	0,004	0,001
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,111	1195,656	151,097	0,169	0,140	1,122	0,261
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,143	1,461	2,250	0,005	0,450	0,042	0,010
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,035	0,105	0,175	0,000	0,079	0,003	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>Suma general</b>	0,099	0,047	0,047	0,922			
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,000	0,002	0,002	1,774			
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,200	0,093	0,093	0,052			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,011	0,004	0,004	0,218			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,001	0,001	0,001	0,040			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>Suma general</b>	0,558	0,038	0,017	2,708			
<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,004	0,031	0,014	5,125				
<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,122	0,045	0,020	0,242				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,042	0,049	0,017	0,832				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,003	0,013	0,005	0,143				

#### 4.1.c. Ensayo a 15 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	Suma general	0,552	0,255	0,126	0,065	0,035	0,015	0,016
	Suma $\alpha < 0,5$	0,005	0,002	0,001	0,000	0,001	0,005	0,013
	Suma $\alpha > 0,5$	1,111	0,512	0,254	0,131	0,070	0,025	0,019
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,042	0,022	0,009	0,003	0,001	0,005	0,016
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,003	0,002	0,001	0,000	0,000	0,002	0,005
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	Suma general	0,132	591,864	74,821	0,081	1,825	0,552	0,126
	Suma $\alpha < 0,5$	0,151	0,101	0,141	0,000	3,474	0,005	0,001
	Suma $\alpha > 0,5$	0,113	1195,705	151,025	0,163	0,142	1,111	0,254
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,140	1,460	2,249	0,005	0,444	0,042	0,009
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,034	0,106	0,175	0,000	0,077	0,003	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	Suma general	0,081	0,035	0,035	0,918			
	Suma $\alpha < 0,5$	0,000	0,001	0,001	1,741			
	Suma $\alpha > 0,5$	0,163	0,070	0,070	0,079			
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,005	0,001	0,001	0,226			
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,000	0,000	0,000	0,042			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	Suma general	0,552	0,038	0,016	2,704			
Suma $\alpha < 0,5$	0,005	0,029	0,013	5,115				
Suma $\alpha > 0,5$	1,111	0,046	0,019	0,245				
Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,042	0,048	0,016	0,824				
Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,003	0,012	0,005	0,141				

#### 4.1.d. Ensayo a 20 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	Suma general	0,612	0,300	0,161	0,091	0,053	0,022	0,016
	Suma $\alpha < 0,5$	0,005	0,002	0,001	0,000	0,001	0,005	0,013
	Suma $\alpha > 0,5$	1,232	0,605	0,324	0,183	0,106	0,039	0,018
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,070	0,043	0,024	0,013	0,006	0,003	0,008
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	0,001	0,003
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	Suma general	0,107	592,170	75,226	0,109	1,800	0,612	0,161
	Suma $\alpha < 0,5$	0,153	0,101	0,141	0,000	3,482	0,005	0,001
	Suma $\alpha > 0,5$	0,060	1196,322	151,844	0,220	0,084	1,232	0,324
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,109	1,609	2,433	0,016	0,406	0,070	0,024
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,028	0,120	0,194	0,001	0,068	0,006	0,002
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	Suma general	0,109	0,053	0,053	0,901			
	Suma $\alpha < 0,5$	0,000	0,001	0,001	1,746			
	Suma $\alpha > 0,5$	0,220	0,106	0,106	0,040			
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,016	0,006	0,006	0,198			
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,001	0,000	0,000	0,035			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	Suma general	0,612	0,024	0,016	2,670			
Suma $\alpha < 0,5$	0,005	0,030	0,013	5,126				
Suma $\alpha > 0,5$	1,232	0,017	0,018	0,164				
Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,070	0,029	0,008	0,773				
Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,006	0,008	0,003	0,128				

#### 4.1.e. Ensayo a 25 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	Suma general	0,517	0,229	0,107	0,051	0,025	0,010	0,014
	Suma $\alpha < 0,5$	0,008	0,004	0,002	0,001	0,000	0,003	0,009
	Suma $\alpha > 0,5$	1,038	0,458	0,215	0,103	0,050	0,017	0,019
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,040	0,020	0,008	0,002	0,000	0,005	0,016
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	Suma general	0,137	591,558	74,531	0,066	1,812	0,517	0,107
	Suma $\alpha < 0,5$	0,137	0,113	0,155	0,001	3,424	0,008	0,002
	Suma $\alpha > 0,5$	0,136	1195,073	150,426	0,132	0,166	1,038	0,215
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,139	1,445	2,230	0,004	0,436	0,040	0,008
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,034	0,105	0,175	0,000	0,076	0,003	0,000
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	Suma general	0,066	0,025	0,025	0,909			
	Suma $\alpha < 0,5$	0,001	0,000	0,000	1,707			
	Suma $\alpha > 0,5$	0,132	0,050	0,050	0,095			
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,004	0,000	0,000	0,221			
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,000	0,000	0,000	0,041			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	Suma general	0,517	0,041	0,014	2,687			
Suma $\alpha < 0,5$	0,008	0,023	0,009	5,049				
Suma $\alpha > 0,5$	1,038	0,060	0,019	0,277				
Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,040	0,048	0,016	0,812				
Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,003	0,012	0,004	0,139				

#### 4.1.f. Ensayo a 30 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	Suma general	0,529	0,237	0,114	0,056	0,029	0,012	0,016
	Suma $\alpha < 0,5$	0,004	0,002	0,001	0,000	0,001	0,005	0,014
	Suma $\alpha > 0,5$	1,065	0,478	0,229	0,113	0,057	0,019	0,018
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,041	0,021	0,009	0,003	0,001	0,006	0,017
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,002	0,005
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	Suma general	0,140	591,674	74,637	0,071	1,836	0,529	0,114
	Suma $\alpha < 0,5$	0,154	0,099	0,138	0,000	3,484	0,004	0,001
	Suma $\alpha > 0,5$	0,126	1195,323	150,656	0,143	0,155	1,065	0,229
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,143	1,453	2,241	0,004	0,450	0,041	0,009
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,034	0,107	0,177	0,000	0,077	0,004	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	Suma general	0,071	0,029	0,029	0,926			
	Suma $\alpha < 0,5$	0,000	0,001	0,001	1,748			
	Suma $\alpha > 0,5$	0,143	0,057	0,057	0,087			
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,004	0,001	0,001	0,231			
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,000	0,000	0,000	0,042			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	Suma general	0,529	0,042	0,016	2,719			
Suma $\alpha < 0,5$	0,004	0,030	0,014	5,127				
Suma $\alpha > 0,5$	1,065	0,054	0,018	0,263				
Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,041	0,050	0,017	0,832				
Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,004	0,012	0,005	0,141				

## ANEXO 4.2. Resultados del ajuste de Criado para el RPET-1

### 4.2.a. Ensayo a 5 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	Suma general	0,570	0,269	0,137	0,072	0,039	0,014	0,010
	Suma $\alpha < 0,5$	0,017	0,012	0,008	0,005	0,003	0,001	0,004
	Suma $\alpha > 0,5$	1,133	0,530	0,268	0,142	0,077	0,026	0,016
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,060	0,036	0,019	0,010	0,004	0,003	0,008
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,008	0,006	0,004	0,004	0,003	0,004	0,006
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	Suma general	0,104	591,810	74,888	0,089	1,758	0,570	0,137
	Suma $\alpha < 0,5$	0,113	0,143	0,191	0,006	3,360	0,017	0,008
	Suma $\alpha > 0,5$	0,095	1195,551	151,110	0,175	0,123	1,133	0,268
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,107	1,543	2,350	0,012	0,378	0,060	0,019
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,030	0,117	0,188	0,004	0,066	0,008	0,004
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	Suma general	0,089	0,039	0,039	0,872			
	Suma $\alpha < 0,5$	0,006	0,003	0,003	1,663			
	Suma $\alpha > 0,5$	0,175	0,077	0,077	0,065			
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,012	0,004	0,004	0,181			
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,004	0,003	0,003	0,035			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	Suma general	0,570	0,025	0,010	2,613			
Suma $\alpha < 0,5$	0,017	0,013	0,004	4,959				
Suma $\alpha > 0,5$	1,133	0,036	0,016	0,220				
Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,060	0,032	0,008	0,732				
Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,008	0,011	0,006	0,125				

## 4.2.b. Ensayo a 10 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	Suma general	0,561	0,262	0,131	0,069	0,037	0,015	0,014
	Suma $\alpha < 0,5$	0,007	0,004	0,002	0,001	0,000	0,003	0,010
	Suma $\alpha > 0,5$	1,127	0,524	0,263	0,138	0,075	0,027	0,019
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,046	0,025	0,011	0,004	0,001	0,004	0,013
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,004	0,002	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	Suma general	0,123	591,854	74,874	0,085	1,807	0,561	0,131
	Suma $\alpha < 0,5$	0,140	0,112	0,155	0,001	3,445	0,007	0,002
	Suma $\alpha > 0,5$	0,106	1195,671	151,119	0,171	0,135	1,127	0,263
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,130	1,481	2,274	0,006	0,424	0,046	0,011
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,032	0,107	0,177	0,001	0,073	0,004	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	Suma general	0,085	0,037	0,037	0,906			
	Suma $\alpha < 0,5$	0,001	0,000	0,000	1,720			
	Suma $\alpha > 0,5$	0,171	0,075	0,075	0,074			
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,006	0,001	0,001	0,213			
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,001	0,001	0,001	0,039			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	Suma general	0,561	0,033	0,014	2,680			
Suma $\alpha < 0,5$	0,007	0,024	0,010	5,075				
Suma $\alpha > 0,5$	1,127	0,042	0,019	0,236				
Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,046	0,043	0,013	0,797				
Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,004	0,012	0,004	0,134				



#### 4.2.c. Ensayo a 15 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>Suma general</b>	0,556	0,257	0,128	0,067	0,037	0,017	0,019
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,002	0,001	0,000	0,001	0,003	0,009	0,020
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,121	0,519	0,259	0,135	0,072	0,025	0,017
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,045	0,024	0,011	0,005	0,003	0,007	0,018
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,002	0,001	0,001	0,001	0,003	0,006
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>Suma general</b>	0,140	591,862	74,845	0,083	1,862	0,556	0,128
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,174	0,084	0,121	0,001	3,556	0,002	0,000
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,105	1.195,718	151,094	0,167	0,134	1,121	0,259
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,145	1,477	2,269	0,006	0,459	0,045	0,011
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,036	0,106	0,176	0,001	0,081	0,004	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>Suma general</b>	0,083	0,037	0,037	0,944			
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,001	0,003	0,003	1,798			
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,167	0,072	0,072	0,073			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,006	0,003	0,003	0,237			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,001	0,001	0,001	0,044			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>Suma general</b>	0,556	0,040	0,019	2,753			
<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,002	0,039	0,020	5,222				
<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,121	0,042	0,017	0,234				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,045	0,050	0,018	0,845				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,013	0,006	0,146				

#### 4.2.d. Ensayo a 20 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	Suma general	0,542	0,247	0,120	0,061	0,031	0,012	0,014
	Suma $\alpha < 0,5$	0,004	0,002	0,001	0,000	0,001	0,005	0,014
	Suma $\alpha > 0,5$	1,091	0,497	0,243	0,122	0,062	0,019	0,014
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,049	0,027	0,013	0,005	0,002	0,004	0,013
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,005	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,004
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	Suma general	0,131	591,772	74,739	0,076	1,826	0,542	0,120
	Suma $\alpha < 0,5$	0,154	0,098	0,137	0,000	3,483	0,004	0,001
	Suma $\alpha > 0,5$	0,107	1195,521	150,863	0,153	0,134	1,091	0,243
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,132	1,499	2,297	0,007	0,436	0,049	0,013
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,033	0,114	0,185	0,001	0,075	0,005	0,002
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	Suma general	0,076	0,031	0,031	0,918			
	Suma $\alpha < 0,5$	0,000	0,001	0,001	1,747			
	Suma $\alpha > 0,5$	0,153	0,062	0,062	0,072			
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,007	0,002	0,002	0,220			
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,001	0,001	0,001	0,040			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	Suma general	0,542	0,036	0,014	2,706			
Suma $\alpha < 0,5$	0,004	0,031	0,014	5,127				
Suma $\alpha > 0,5$	1,091	0,042	0,014	0,235				
Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,049	0,043	0,013	0,813				
Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,005	0,011	0,004	0,139				

#### 4.2.e. Ensayo a 25 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>Suma general</b>	0,572	0,269	0,137	0,073	0,041	0,018	0,017
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,005	0,002	0,001	0,000	0,001	0,005	0,014
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,151	0,541	0,276	0,147	0,082	0,031	0,021
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,047	0,025	0,011	0,004	0,001	0,004	0,013
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,002	0,004
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>Suma general</b>	0,129	592,012	74,975	0,090	1,835	0,572	0,137
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,154	0,101	0,142	0,000	3,504	0,005	0,001
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,103	1196,003	151,336	0,181	0,132	1,151	0,276
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,131	1,486	2,281	0,006	0,429	0,047	0,011
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,032	0,108	0,178	0,000	0,074	0,004	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>Suma general</b>	0,090	0,041	0,041	0,925			
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,000	0,001	0,001	1,761			
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,181	0,082	0,082	0,072			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,006	0,001	0,001	0,216			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,000	0,000	0,000	0,039			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>Suma general</b>	0,572	0,035	0,017	2,716			
<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,005	0,030	0,014	5,151				
<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,151	0,041	0,021	0,230				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,047	0,043	0,013	0,804				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,011	0,004	0,136				

#### 4.2.f. Ensayo a 30 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	Suma general	0,580	0,275	0,141	0,076	0,042	0,016	0,014
	Suma $\alpha < 0,5$	0,006	0,003	0,001	0,000	0,000	0,004	0,012
	Suma $\alpha > 0,5$	1,166	0,553	0,284	0,152	0,084	0,029	0,016
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,059	0,034	0,018	0,008	0,003	0,002	0,008
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,006	0,004	0,002	0,001	0,000	0,001	0,002
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	Suma general	0,117	592,043	75,027	0,093	1,810	0,580	0,141
	Suma $\alpha < 0,5$	0,147	0,106	0,148	0,001	3,474	0,006	0,001
	Suma $\alpha > 0,5$	0,086	1196,060	151,435	0,187	0,112	1,166	0,284
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,115	1,550	2,360	0,010	0,407	0,059	0,018
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,027	0,121	0,194	0,001	0,068	0,006	0,002
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	Suma general	0,093	0,042	0,042	0,908			
	Suma $\alpha < 0,5$	0,001	0,000	0,000	1,741			
	Suma $\alpha > 0,5$	0,187	0,084	0,084	0,058			
	Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,010	0,003	0,003	0,199			
	Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,001	0,000	0,000	0,035			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	Suma general	0,580	0,029	0,014	2,683			
Suma $\alpha < 0,5$	0,006	0,027	0,012	5,114				
Suma $\alpha > 0,5$	1,166	0,031	0,016	0,204				
Suma $\alpha \in (0,25-0,75)$	0,059	0,033	0,008	0,774				
Suma $\alpha \in (0,4-0,6)$	0,006	0,008	0,002	0,128				

## ANEXO 4.3. Resultados del ajuste de Criado para el RPET-2

### 4.3.a. Ensayo a 5 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>Suma general</b>	0,582	0,277	0,143	0,077	0,043	0,018	0,016
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,003	0,001	0,000	0,000	0,001	0,006	0,016
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,172	0,558	0,288	0,155	0,086	0,029	0,016
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,057	0,033	0,017	0,008	0,003	0,004	0,011
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,003
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>Suma general</b>	0,122	592,081	75,043	0,094	1,833	0,582	0,143
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,162	0,093	0,133	0,000	3,523	0,003	0,000
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,082	1196,150	151,483	0,190	0,108	1,172	0,288
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,125	1,543	2,351	0,010	0,429	0,057	0,017
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,031	0,112	0,183	0,000	0,073	0,004	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>Suma general</b>	0,094	0,043	0,043	0,924			
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,000	0,001	0,001	1,775			
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,190	0,086	0,086	0,055			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,010	0,003	0,003	0,215			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,000	0,000	0,000	0,038			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>Suma general</b>	0,582	0,031	0,016	2,714			
<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,003	0,033	0,016	5,179				
<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,172	0,028	0,016	0,199				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,057	0,038	0,011	0,805				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,010	0,003	0,135				

### 4.3.b. Ensayo a 10 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>Suma general</b>	0,602	0,292	0,154	0,086	0,050	0,022	0,018
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,003	0,001	0,000	0,000	0,001	0,007	0,017
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,213	0,589	0,312	0,173	0,100	0,037	0,019
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,060	0,035	0,019	0,009	0,004	0,004	0,011
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,004
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>Suma general</b>	0,119	592,174	75,177	0,104	1,833	0,602	0,154
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,165	0,091	0,130	0,000	3,535	0,003	0,000
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,072	1196,339	151,756	0,210	0,097	1,213	0,312
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,124	1,558	2,370	0,012	0,431	0,060	0,019
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,032	0,112	0,183	0,000	0,074	0,004	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>Suma general</b>	0,104	0,050	0,050	0,925			
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,000	0,001	0,001	1,783			
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,210	0,100	0,100	0,049			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,012	0,004	0,004	0,216			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,000	0,000	0,000	0,040			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>Suma general</b>	0,602	0,029	0,018	2,713			
<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,003	0,035	0,017	5,192				
<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,213	0,024	0,019	0,183				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,060	0,037	0,011	0,807				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,011	0,004	0,137				

### 4.3.c. Ensayo a 15 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>Suma general</b>	0,548	0,252	0,124	0,064	0,034	0,015	0,018
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,003	0,001	0,000	0,000	0,002	0,007	0,017
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,105	0,507	0,251	0,129	0,068	0,024	0,018
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,042	0,022	0,009	0,003	0,001	0,006	0,017
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,005
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>Suma general</b>	0,139	591,802	74,788	0,079	1,851	0,548	0,124
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,165	0,091	0,129	0,000	3,526	0,003	0,000
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,113	1195,590	150,970	0,160	0,142	1,105	0,251
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,144	1,462	2,251	0,005	0,454	0,042	0,009
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,035	0,105	0,174	0,000	0,078	0,003	0,000
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>Suma general</b>	0,079	0,034	0,034	0,936			
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,000	0,002	0,002	1,777			
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,160	0,068	0,068	0,079			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,005	0,001	0,001	0,233			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,000	0,000	0,000	0,043			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>Suma general</b>	0,548	0,041	0,018	2,739			
<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,003	0,035	0,017	5,183				
<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,105	0,046	0,018	0,245				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,042	0,050	0,017	0,837				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,003	0,012	0,005	0,143				

#### 4.3.d. Ensayo a 20 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>Suma general</b>	0,541	0,246	0,120	0,060	0,032	0,013	0,016
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,005	0,003	0,001	0,001	0,001	0,006	0,014
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,087	0,494	0,241	0,121	0,063	0,021	0,017
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,044	0,023	0,010	0,003	0,001	0,004	0,013
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>Suma general</b>	0,136	591,757	74,727	0,076	1,847	0,541	0,120
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,155	0,101	0,142	0,001	3,513	0,005	0,001
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,118	1195,487	150,835	0,152	0,147	1,087	0,241
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,132	1,470	2,261	0,005	0,425	0,044	0,010
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,034	0,106	0,176	0,000	0,077	0,003	0,000
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>Suma general</b>	0,076	0,032	0,032	0,933			
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,001	0,001	0,001	1,768			
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,152	0,063	0,063	0,081			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,005	0,001	0,001	0,213			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,000	0,000	0,000	0,042			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>Suma general</b>	0,541	0,039	0,016	2,732			
<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,005	0,030	0,014	5,162				
<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,087	0,049	0,017	0,252				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,044	0,044	0,013	0,798				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,003	0,012	0,004	0,141				



### 4.3.e. Ensayo a 25 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>Suma general</b>	0,534	0,241	0,116	0,057	0,028	0,010	0,012
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,008	0,004	0,002	0,001	0,000	0,002	0,009
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,071	0,483	0,232	0,115	0,057	0,018	0,014
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,047	0,025	0,012	0,004	0,001	0,003	0,011
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,005	0,003	0,001	0,000	0,000	0,001	0,003
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>Suma general</b>	0,127	591,675	74,661	0,072	1,811	0,534	0,116
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,138	0,114	0,156	0,001	3,444	0,008	0,002
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,116	1195,310	150,687	0,145	0,144	1,071	0,232
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,126	1,487	2,283	0,006	0,418	0,047	0,012
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,029	0,114	0,186	0,001	0,069	0,005	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>Suma general</b>	0,072	0,028	0,028	0,908			
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,001	0,000	0,000	1,720			
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,145	0,057	0,057	0,078			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,006	0,001	0,001	0,208			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,001	0,000	0,000	0,036			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>Suma general</b>	0,534	0,035	0,012	2,685			
<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,008	0,023	0,009	5,072				
<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,071	0,047	0,014	0,248				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,047	0,040	0,011	0,788				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,005	0,009	0,003	0,129				

### 4.3.f. Ensayo a 30 K/min

Residuo ajuste mínimos cuadrados $\zeta$	MODELO CINÉTICO	n=0	n=0.25	n=0.5	n=0.75	n=1	n=1.5	n=2
	<b>Suma general</b>	0,526	0,235	0,112	0,054	0,027	0,010	0,013
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,006	0,003	0,001	0,000	0,000	0,004	0,012
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,057	0,472	0,225	0,109	0,054	0,017	0,015
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,045	0,023	0,010	0,003	0,001	0,004	0,013
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,003
	MODELO CINÉTICO	n=3	D1	D2	D3J	D4	R1	R2
	<b>Suma general</b>	0,135	591,626	74,603	0,069	1,835	0,526	0,112
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,147	0,106	0,147	0,000	3,486	0,006	0,001
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,122	1195,217	150,579	0,139	0,150	1,057	0,225
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,131	1,474	2,267	0,005	0,427	0,045	0,010
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,031	0,112	0,183	0,000	0,071	0,004	0,001
	MODELO CINÉTICO	R3	A2	A3	A4			
	<b>Suma general</b>	0,069	0,027	0,027	0,925			
	<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,000	0,000	0,000	1,750			
	<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	0,139	0,054	0,054	0,083			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,005	0,001	0,001	0,215			
	<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,000	0,000	0,000	0,038			
	MODELO CINÉTICO	Power	n1 n1.5	n1 m 1.3	n1.9 m0.1			
	<b>Suma general</b>	0,526	0,039	0,013	2,715			
<b>Suma <math>\alpha &lt; 0,5</math></b>	0,006	0,026	0,012	5,125				
<b>Suma <math>\alpha &gt; 0,5</math></b>	1,057	0,051	0,015	0,257				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,25-0,75)</math></b>	0,045	0,043	0,013	0,801				
<b>Suma <math>\alpha \in (0,4-0,6)</math></b>	0,004	0,010	0,003	0,133				



## **ANEXO 5. RESULTADOS AJUSTE BROIDO**

## ANEXO 5.1. Resultados del ajuste de Broido para el VPET

Regresión lineal				Resultados
$\beta$ (K/min)	Ordenada en el origen	pendiente	$R^2$	<b>Ea</b> (KJ/mol)
5	46,089	-32,462	0,999	269,759
10	45,105	-32,327	0,999	268,637
15	44,338	-32,104	0,999	266,784
20	45,319	-33,054	0,998	274,678
25	45,962	-33,87	0,999	281,459
30	44,915	-33,308	1	276,789
Promedio				273,018
Dif max				8,441
Dif min				6,233

## ANEXO 5.2. Resultados del ajuste de Broido para el RPET-1

Regresión lineal				Resultados
$\beta$ (K/min)	Ordenada en el origen	pendiente	$R^2$	$E_a$ (KJ/mol)
5	48,549	-34,106	0,998	283,420
10	46,64	-33,449	0,999	277,961
15	47,565	-34,51	0,999	286,778
20	46,726	-34,145	0,999	283,744
25	45,542	-33,568	0,999	278,950
30	45,877	-34,009	0,999	282,614
<b>Promedio</b>				<b>282,244</b>
Dif max				4,533
Dif min				4,283

### ANEXO 5.3. Resultados del ajuste de Broido para el RPET-2

Regresión lineal				Resultados
$\beta$ (K/min)	Ordenada en el origen	pendiente	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)
5	45,64	-32,162	0,999	267,266
10	45,309	-32,368	0,999	268,978
15	44,338	-32,104	0,999	266,784
20	45,319	-33,054	0,998	274,678
25	46,99	-34,675	0,999	288,149
30	44,804	-33,182	0,998	275,742
<b>Promedio</b>				<b>273,599</b>
Dif max				14,549
Dif min				6,815

**ANEXO 6. RESULTADOS AJUSTE FLYNN-WALL-  
OZAWA**



## ANEXO 6.1. Resultados del ajuste de Hirata para el VPET

Regresión lineal				Resultados
$\beta$ (K/min)	Ordenada en el origen	pendiente	$R^2$	$E_a$ (KJ/mol)
5	33,598	-27,59	0,996	229,272
10	33,558	-27,59	0,990	229,279
15	32,546	-26,864	0,992	223,239
20	33,151	-27,324	0,980	227,062
25	34,299	-28,245	0,996	234,715
30	34,406	-28,372	0,998	235,771
<b>Promedio</b>				<b>229,889</b>
Dif max				5,882
Dif min				6,649
<b><math>\ln A_H</math></b>				<b>33,593</b>
Dif max				0,813
Dif min				1,047

## ANEXO 6.2. Resultados del ajuste de Hirata para el RPET-1

Regresión lineal				Resultados
$\beta$ (K/min)	Ordenada en el origen	pendiente	$R^2$	$E_a$ (KJ/mol)
5	30,5	-27,867	0,981	231,574
10	31,259	-28,211	0,992	234,433
15	34,551	-30,552	0,995	253,887
20	32,249	-29,105	0,995	241,862
25	30,823	-28,239	0,991	234,666
30	30,634	-28,152	0,986	233,943
<b>Promedio</b>				<b>238,394</b>
Dif max				15,492
Dif min				6,819
<b><math>\ln A_H</math></b>				<b>31,669</b>
Dif max				2,881
Dif min				1,169

### ANEXO 6.3. Resultados del ajuste de Hirata para el RPET-2

Regresión lineal				Resultados
$\beta$ (K/min)	Ordenada en el origen	pendiente	R <sup>2</sup>	Ea (KJ/mol)
5	29,03	-26,769	0,988	222,450
10	31,315	-28,524	0,991	237,034
15	31,831	-28,745	0,993	238,870
20	33,037	-29,606	0,994	246,025
25	32,799	-29,546	0,987	245,527
30	29,047	-27,174	0,983	225,815
<b>Promedio</b>				<b>235,954</b>
Dif max				10,071
Dif min				13,503
<b>lnA<sub>H</sub></b>				<b>31,176</b>
Dif max				1,860
Dif min				2,146

## **ANEXO 7. APÉNDICES**

## ANEXO 7.1. Índice de figuras

Figura 1.1. Distribución de productos plásticos por sectores productivos.....	42
Figura 1.2. Codificación SPI de los plásticos comerciales más comunes.....	48
Figura 1.3. Objetivos de estudio del Ecodiseño.....	52
Figura 1.4. Esquema general del Análisis del Ciclo de Vida de un producto.....	56
Figura 1.5. Obtención de óxido de etileno.....	59
Figura 1.6. Obtención de etilenglicol.....	59
Figura 1.7. Obtención de Ácido Tereftálico y Tereftalato de Dimetilo.....	60
Figura 1.8. Obtención de Tereftalato de Etileno (monómero del PET) a partir de TA.....	60
Figura 1.9. Obtención de Tereftalato de Etileno (monómero del PET) a partir de DMT.....	61
Figura 1.10. Aplicaciones y porcentaje de mercado mundial de PET post-consumo reciclado en el año 2005.....	71
Figura 1.11. Separación en origen de una mezcla de plásticos PVC / HDPE / PET....	72
Figura 1.12. Depolimerización de PET por metanólisis.....	75
Figura 1.13. Esquema proceso Petretec de Dupont® .....	75
Figura 1.14. Artículos más relevantes obtenidos para diferentes funciones de búsqueda.....	87
Figura 1.15. Número de artículos relevantes publicados en la última década.....	88
Figura 1.16. Publicaciones relevantes obtenidas de cada revista internacional.....	89
Figura 1.17. Factor de impacto de cada publicación consultada.....	90
Figura 2.1. Resumen de las principales técnicas de análisis térmico.....	95
Figura 2.2. Sistema de medida DSC tipo disco. 1: Disco, 2: Horno, 3: Tapa, 4: termopar/es diferencial, 5: Programador y Controlador.....	97
Figura 2.3. Obtención de la Temperatura de Transición Vítrea (Tg).....	98
Figura 2.4. Cristalización y temperatura de cristalización.....	99
Figura 2.5. Fusión y temperatura de fusión.....	100
Figura 2.6. Respuesta tensión-deformación en un experimento DMTA en función de la frecuencia.....	103
Figura 2.7. Esquema clásico de ensayo termogravimétrico.....	104

Figura 2.8. Diagramas T-t para las diversas metodologías de ensayo.....	105
Figura 2.9. Curva termogravimétrica (TG) y su curva derivada de primer orden (DTG).....	106
Figura 2.10. Representación esquemática de la obtención de los parámetros característicos de las curvas termogravimétricas.....	108
Figura 2.11. Ábaco de curvas maestras para el método de Criado.....	114
Figura 2.12. Equipo empleado para realizar el ensayo de medida del índice de fluidez de masa fundida.....	116
Figura 3.1. Procedimiento experimental seguido en el proyecto final de carrera: “Influencia del reprocesado y envejecimiento sobre la morfología y propiedades del PET” (NOTA: VPET: PET virgen; RPET-i: PET reprocesado “i” veces.).....	121
Figura 3.2. Evolución del MFR en función de los ciclos de reprocesado aplicados.....	122
Figura 3.3. Evolución de las exotermas de cristalización durante el reprocesado.....	123
Figura 3.4. Variación de T <sub>c</sub> y X <sub>c</sub> por acción del reprocesado.....	123
Figura 3.5. Variación de la T <sub>OX</sub> por acción del reprocesado.....	124
Figura 3.6. Evolución del módulo de almacenamiento tras la acción del procesado sucesivo.....	125
Figura 3.7. Esquema de la planificación desarrollada en el estudio de la Tesis de Master.....	131
Figura 4.1. Obtención del material de ensayo.....	137
Figura 4.2. Deshumificador Conair Micro-D. Se observa su diseño adaptable a la tolva de alimentación de la inyectora.....	138
Figura 4.3. Inyectora Arburg 420C 100 – 350.....	138
Figura 4.4. Molino de corte Retsch SM 2000.....	139
Figura 4.5. Analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851 <sup>e</sup> Mettler Toledo.....	140
Figura 5.1. Evolución de las curvas TG del PET virgen para diferentes rampas de calentamiento de ensayo.....	145
Figura 5.2. Evolución de las temperaturas de inicio y final de la degradación térmica del PET virgen.....	146
Figura 5.3. Evolución de los porcentajes de pérdida de masa y residuo restante de la degradación térmica del PET virgen.....	146

Figura 5.4. Efecto de las rampas de calentamiento sobre las curvas DTG de la degradación térmica del PET virgen.....	147
Figura 5.5. Resultados que aportan las distintas metodologías de análisis cinético..	149
Figura 5.6. Estrategia de análisis cinético propuesta.....	150
Figura 5.7. Representación del modelo de Friedman para el análisis de la degradación térmica del PET virgen.....	152
Figura 5.8. Representación del modelo de Flynn-Wall-Ozawa para el análisis de la degradación térmica del PET virgen.....	153
Figura 5.9. Comparación gráfica mediante el método de Criado del comportamiento cinético de degradación térmica del VPET con el modelo teórico escogido.....	154
Figura 5.10. Representación del modelo de Broido para el estudio de la degradación térmica del PET virgen.....	158
Figura 5.11. Representación del modelo de Hirata para el estudio de la degradación térmica del PET virgen.....	159
Figura 5.12. Representación del modelo de Kissinger para el análisis de la degradación térmica del PET virgen .....	160
Figura 5.13. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 5 K/min.....	163
Figura 5.14. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 10 K/min.....	163
Figura 5.15. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 15 K/min.....	164
Figura 5.16. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 20 K/min.....	164
Figura 5.17. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 25 K/min.....	165
Figura 5.18. Influencia del reprocesado sobre la curva TG del PET ensayada a 30 K/min.....	165
Figura 5.19. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 5 K/min.....	166
Figura 5.20. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 10 K/min.....	166
Figura 5.21. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 15 K/min.....	167

Figura 5.22. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 20 K/min.....	167
Figura 5.23. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 25 K/min.....	168
Figura 5.24. Influencia del reprocesado sobre la curva DTG del PET ensayada a 30 K/min.....	168
Figura 5.25. Influencia del reprocesado sobre las temperaturas de degradación de los materiales reciclados para cada velocidad de calentamiento estudiada.....	169
Figura 5.25. Influencia del reprocesado sobre las temperaturas de inicio y final de degradación para los materiales y velocidades de calentamiento estudiados.....	170
Figura 5.27. Efecto del reprocesado sobre la pérdida de masa para los materiales y velocidades de calentamiento estudiados.....	171
Figura 5.28. Representación de Friedman para caracterizar la degradación térmica del RPET-1.....	173
Figura 5.29. Representación de Friedman para caracterizar la degradación térmica del RPET-2.....	173
Figura 5.30. Representación de Flynn-Wall-Ozawa para caracterizar la degradación térmica del RPET-1.....	174
Figura 5.31. Representación de Flynn-Wall-Ozawa para caracterizar la degradación térmica del RPET-2.....	175
Figura 5.32. Comparación de los resultados proporcionados por el método de Criado con los datos de degradación del RPET-1.....	178
Figura 5.33. Comparación de los resultados proporcionados por el método de Criado con los datos de degradación del RPET-2.....	178
Figura 5.34. Aplicación del método de Broido para el RPET-1.....	179
Figura 5.35. Aplicación del método de Broido para el RPET-2.....	180
Figura 5.36. Aplicación del método de Hirata para el RPET-1.....	181
Figura 5.37. Aplicación del método de Hirata para el RPET-2.....	181
Figura 5.38. Análisis de Kissinger para caracterizar la degradación térmica del RPET-1.....	182
Figura 5.39. Análisis de Kissinger para caracterizar la degradación térmica del RPET-2.....	183
Figura 5.40. Efecto del reprocesado sobre las tripletas cinéticas del PET.....	184
Figura 5.41. Monitorización del efecto del reprocesado sobre la energía de activación y el término exponencial del PET.....	185



Figura 5.42. Comparación del InA de la tripleta con los valores obtenidos por el método de Hirata.....	189
Figura 5.43. Comparación de los resultados de los distintos métodos de análisis cinético para el seguimiento de la evolución de las Ea de cada material.....	190

## ANEXO 7.2. Índice de tablas

Tabla 1.1. Consumo anual estimado, porcentaje de participación y variación respecto al ejercicio anterior.....	43
Tabla 1.2. Poder calorífico de distintos plásticos en comparación con el del fuelóleo, el papel o la basura.....	55
Tabla 1.3 Producción de PET con uso en el sector del envase y embalaje en España.....	65
Tabla 1.4. Producción de PVC de uso en el sector del envase y embalaje en España.....	65
Tabla 1.5. Evolución tecnológica de los envases realizados con PET.....	68
Tabla 1.6. Evolución en el diseño de envases realizados con PET.....	69
Tabla 1.7. Comparación de propiedades entre un PET virgen y un PET reciclado.....	77
Tabla 1.8. Producción de reciclado de PET.....	79
Tabla 1.9. Botellas de PET y salidas más frecuentes.....	82
Tabla 1.10. Búsqueda bibliográfica inicial acerca del reciclado de PET.....	86
Tabla1.11. Búsqueda bibliográfica inicial acerca de la caracterización termogravimétrica del PET.....	86
Tabla 2.1. Buena utilización de las técnicas de análisis térmico.....	96
Tabla 2.2. Listado de las funciones cinéticas $f(\alpha)$ más comunes asociadas a su mecanismo.....	110
Tabla 4.1. Propiedades del PET SedaPet SP-04.....	136
Tabla 4.2. Características de procesado de la inyectora.....	138
Tabla5.1. Parámetros característicos del ensayo termogravimétrico de PET a 5 K/min.....	144
Tabla 5.2. Evolución de la $T_{deg}$ del PET virgen.....	148
Tabla 5.3. Tripletta cinética del PET virgen.....	155
Tabla 5.4. Tripletta cinética del RPET-1.....	177
Tabla 5.5. Tripletta cinética del RPET-2.....	177
Tabla5.6. Evaluación de las metodologías empleadas en la estrategia de análisis.....	191

## **ANEXO 7.3. Glosario de acrónimos y símbolos**

### **→ Listado de acrónimos**

**ACV:** Análisis del Ciclo de Vida

**ANARPLA:** Asociación Nacional de Recicladores del Plástico

**ANEP:** Agencia Nacional de Evaluación y Prospectiva

**CEP:** Centro Español del Plástico

**DSC:** Calorimetría Diferencial de Barrido

**DTG:** Curva termogravimétrica derivada de primer orden

**DMT:** DiMetil Tereftalato

**DMTA:** Análisis Dinámico-Termo-Mecánico

**EG:** Etilenglicol

**ETSII:** Escuela técnica Superior de Ingenieros Industriales

**HDPE:** Polietileno de Alta Densidad

**ICTA:** Confederación Internacional para el Análisis Térmico

**ITENE:** Instituto Tecnológico del Embalaje, Transporte y Logística

**KTH:** Kungliga Tekniska Högskolan (Royal Institute of Technology)

**LDPE:** Polietileno de Baja Densidad

**MFR:** Índice de Flujo de Masa Fundida

**PE:** Polietileno

**PET:** Poli Tereftalato de Etileno

**PFC:** Proyecto Final de Carrera

**PP:** Polipropileno

**PS:** Poliestireno

**PVC:** Poli Cloruro de Vinilideno

**RPET-i:** PET reprocesado "i" veces

**RSU:** Resíduos Sólidos Urbanos

**SPI:** Sociedad de la Industria del Plástico

**TA:** Ácido Tereftálico

**TG:** Curva termogravimétrica

**TGA:** Análisis Termogravimétrico

**VPET:** PET virgen

**UPV:** Universidad Politécnica de Valencia

## → Listado de símbolos

**A:** Término cinético pre-exponencial

**A<sub>H</sub>:** Término cinético exponencial obtenido por el modelo de Hirata

**A<sub>C-R</sub>:** Término cinético pre-exponencial obtenido por el modelo de Coats-Redfern

**α:** grado de conversión

**β:** velocidad de calentamiento

**δ:** ángulo de fase

**ζ:** error mínimos cuadrados

**Φ/L:** relación diámetro/longitud del husillo de inyección

**ΔH:** Variación de entalpía

**ΔH<sub>m</sub> :** Variación de entalpía de fusión

**ΔH<sub>C</sub> :** Variación de entalpía de cristalización

**ΔH<sub>v</sub> :** Variación de entalpía de fusión por unidad de volumen

**ΔG :** Variación de energía libre de Gibbs

**ΔS :** Variación de entropía

**λ:** Espesor lamelar

**σ<sub>e</sub>:** Energía libre interbasal

**E':** Módulo de almacenamiento-módulo de elasticidad

**E'':** Módulo de pérdidas

**E<sub>a</sub>:** Energía de Activación

**E<sub>aB</sub>:** Energía de Activación calculada mediante el modelo de Broido

**E<sub>aC-R</sub>:** Energía de Activación calculada mediante el modelo de Coats-Redfern

**E<sub>aF</sub>:** Energía de Activación calculada mediante el modelo de Friedman

**E<sub>aFWO</sub>:** Energía de Activación calculada mediante el modelo de Flynn-Wall-Ozawa

**E<sub>aK</sub>:** Energía de Activación calculada mediante el modelo de Kissinger

**E<sub>aH</sub>:** Energía de Activación calculada mediante el modelo de Hirata

**f(α):** Función cinética

**g(α):** Función cinética inversa

**R:** Constante de los gases ideales

**t:** tiempo

**T:** Temperatura

**T<sub>g</sub>:** Temperatura de transición vítrea

**T<sub>C</sub>:** Temperatura de cristalización

**T<sub>m</sub>:** Temperatura de fusión

$T_m^0$ : Temperatura de fusión en el equilibrio

$T_{ox}$ : Temperatura de oxidación

$T_{deg}$ : Temperatura de degradación térmica

$T_0$ : Temperatura de inicio de la degradación térmica

$T_f$ : Temperatura final de la degradación térmica

$z(\alpha)$ : Función cinética de Criado