

TESIS DOCTORAL

PREDICCIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DE PLÁSTICOS INDUSTRIALES Y SUS RESIDUOS COMO VÍA DE REVALORIZACIÓN



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Autora:

Nuria López Aznar

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA

MECÁNICA Y DE MATERIALES

Directores:

Juan López Martínez

Francisco Parres García

Mayo 2013

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial al Dr. D. Juan López Martínez, y al Dr. D. Francisco Parres García, director y co-director de la investigación respectivamente, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

Especial reconocimiento merece el interés mostrado por mi trabajo y las inestimables sugerencias recibidas de D. Concha Sanz Boix, D. Francisco Vicente Pedrós y D. Adolfo Benedito Borrás.

Un agradecimiento muy especial por la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos de mi familia y amigos.

A todos ellos, muchas gracias.

RESUMEN

En el presente trabajo se ha analizado el comportamiento de los materiales plásticos frente a la degradación térmica.

Los termoplásticos están sometidos a procesos de transformación que implican el calentamiento del material que puede ser el origen de su degradación y la consiguiente modificación de sus propiedades.

En algunos materiales tenemos un amplio margen de maniobra entre la temperatura de transformación y la degradación, pero en otros casos este margen se estrecha. En casos como estos es necesario la utilización de estabilizantes térmicos, y el conocimiento del mecanismo de degradación nos permitirá diseñar los estabilizantes más adecuados.

Para conocer dichos mecanismos de degradación, se ha empleado análisis cinéticos no isotermos, que presentan ciertas ventajas sobre el análisis isoterma. Se han utilizado métodos no isotermos basados en programas de temperatura lineal. Esto permite la determinación de parámetros cinéticos y como consecuencia se puede establecer la cinética en un amplio intervalo de temperaturas. De esta forma ha sido posible obtener gran cantidad de información práctica de una muestra simple, como la temperatura de máxima descomposición.

Se ha aplicado varios métodos, denominados clásicos, a varios materiales (elastómeros, poli(propileno), poli(carbonato), poli(cloruro de vinilo) y acrilonitrilo-butadieno-estireno) para estudiar su degradación, pero estos métodos presentan ciertos inconvenientes en su utilización:

- Uno de ellos es que éstos métodos no se ajustan del todo bien al proceso de degradación que sufre el material y no son modelos fiables a seguir.
- Otro inconveniente de estos modelos clásicos es que la obtención de buenas resoluciones requiere normalmente de velocidades de calentamiento bajas, lo que puede llegar a hacer excesivamente largos los experimentos.

Para resolver este problema, se ha propuesto la utilización de un nuevo método de análisis térmico que mejora la resolución de forma que aumenta la capacidad del equipo mientras se desciende el tiempo requerido para los experimentos.

Tras los buenos resultados obtenidos con los materiales estudiados, se aplicó este nuevo modelo en el análisis de otro material: el etilen-vinil-acetato (EVA), para confirmar su eficacia.

En primer lugar se estudió la influencia del peso de la muestra en el resultado de aplicación del método. En segundo lugar se obtuvieron los parámetros cinéticos resultado de aplicar el modelo matemático tanto a datos isotermos como a dinámicos. Finalmente se determinó la temperatura de inicio de degradación del material.

Del trabajo realizado se puede concluir que el peso de la muestra no influye en el estudio, salvo cuando se trabaje con bajos pesos iniciales donde si existe una fuerte dependencia con los parámetros cinéticos.

Los parámetros cinéticos obtenidos mediante la aplicación del nuevo método de análisis propuesto muestran una buena linealidad, y se observa que el ajuste es bueno en un intervalo que abarca prácticamente todo el proceso.

Para finalizar, hay que tener en cuenta que mediante el empleo de este nuevo método no se utiliza ningún valor de la propia curva para predecir su comportamiento, a diferencia de los métodos clásicos.

ABSTRACT

In the present study we have analyzed the behavior of plastic materials against thermal degradation.

Thermoplastics are subjected to transformation processes that imply the material heating. This can be the source of their degradation and it can change its properties consequently.

Some materials have a wide operational margin between the transformation temperature and degradation, but in other cases this margin becomes narrow. In such cases it is necessary to use heat stabilizers and the knowledge of their degradation mechanism allow us to design suitable stabilizers. To know these degradation mechanisms, it a non-isothermal kinetics analysis has been employed, which presents advantages over the isothermal analysis. We used a non-isothermal methods based on linear temperature programs. This allows the determination of kinetic parameters to be used in a wide temperatures processing window. Thus it has been possible to obtain useful information of several parameters, such as high decomposition temperature.

Some methods, known as classical methods, have been applied to several materials (elastomers, poly(propylene), poly(carbonate), poly(vinyl chloride) and acrylonitrile-butadiene-styrene) to study their degradation. These methods have certain disadvantages:

- These methods do not fit correctly the material degradation process so they are not suitable models to be applied.
- It was obtained good results using low heating rates, which imply excessively long experiments.

To solve these problems it has been proposed a new thermal analysis method that improves the results as a result of the increasing in the equipment capacity while the time required for experiments is reduced.

As a result of the good results obtained with the studied materials, this new model was applied in the analysis of other material to confirm its effectiveness: ethylene vinyl acetate (EVA).

First the influence of the sample weight was studied. Secondly, kinetic parameters were obtained applying the mathematical model to isothermal and dynamic data. Finally, a degradation onset temperature of the material was found.

From the results obtained, it can be concluded that the weight of the sample does not have influence in the degradation process, except when low initial weights it is used that implies a strong dependence on the kinetic parameters.

The kinetic parameters obtained applying the new analysis method proposed shows good linearity, and it was observed a good fit in the whole process range.

To conclude, it is important to remark that when this new method it is applied, it is not used any value of the curve to predict its own behavior, unlike conventional methods.

RESUM

En aquest treball s'ha analitzat el comportament dels materials plàstics enfront de la degradació tèrmica.

Els termoplàstics estan sotmesos a processos de transformació que impliquen l'escalfament del material que pot ser l'origen de la seva degradació i la consegüent modificació de les seves propietats.

En alguns materials tenim un ampli marge de maniobra entre la temperatura de transformació i la degradació, però en altres casos aquest marge s'estreta. En casos com aquests és necessari l' utilització d'estabilitzants tèrmics, i el coneixement del mecanisme de degradació ens permetrà dissenyar els estabilitzants més adequats.

Per a conèixer aquests mecanismes de degradació, s'ha emprat anàlisi cinètics no isoterms, que presenten certs avantatges sobre l'anàlisi isoterm. S'han utilitzat mètodes no isoterms basats en programes de temperatura lineal. Això permet la determinació de paràmetres cinètics i com a conseqüència es pot establir la cinètica en un ampli interval de temperatures. D'aquesta manera ha estat possible l'obtenció d'una gran quantitat d'informació pràctica d'una mostra simple, com per exemple la temperatura de màxima descomposició.

S'ha aplicat diversos mètodes, anomenats clàssics, a diversos materials (elastòmers, poli (propilè), poli (carbonat), poli (clorur de vinil) i acrilonitril-butadiè-estirè) per estudiar la seva degradació, però aquests mètodes presenten certs inconvenients en la seva utilització:

- Aquests mètodes no s'ajusten del tot bé al procés de degradació que pateix el material i no són models fiables a seguir.
- Un altre inconvenient és que per a l'obtenció de bones resolucions es requereix normalment de velocitats d'escalfament baixes, el que pot arribar a fer excessivament llargs els experiments.

Per a resoldre aquest problema, s'ha proposat l' utilització d'un nou mètode d'anàlisi tèrmic que millora la resolució de manera que augmenta la capacitat de l'equip mentre es redueix el temps requerit per als experiments.

Després dels bons resultats obtinguts amb els materials estudiats, es va aplicar aquest nou model en l'anàlisi d'altres materials: el etilen-vinil-acetat (EVA), per confirmar la seva eficàcia.

En primer lloc es va estudiar la influència del pes de la mostra en el resultat d'aplicació del mètode. En segon lloc es van obtenir els paràmetres cinètics com a resultat d'aplicar el model matemàtic tant a dades isoterms com a dinàmiques. Finalment es va determinar la temperatura d'inici de degradació del material.

Del treball realitzat es pot concloure que el pes de la mostra no influeix en l'estudi, excepte quan es treballa amb baixos pesos inicials on si existeix una forta dependència amb els paràmetres cinètics.

Els paràmetres cinètics obtinguts mitjançant l'aplicació del nou mètode d'anàlisi proposat mostren una bona linealitat, i s'observa que l'ajust és bo en un interval que abasta pràcticament tot el procés.

Per a finalitzar, cal tenir en compte que mitjançant l'ús d'aquest nou mètode no s'utilitza cap valor de la pròpia corba per a predir el seu comportament, a diferència dels mètodes clàssics.

ÍNDICE

	Pag
A. LISTA DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS.....	9
1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. CAMPO DE ESTUDIO	13
1.2. OBJETIVOS.....	14
1.3. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.....	15
1.3.1 Métodos basados en medidas del grado de avance	15
I. Modelo de Friedman	15
II. Método de Horowitz y Metzger	19
III. Método de Coats y Redfern	22
IV. Método de Van Krevelen.....	24
1.3.2 Otros métodos	26
1.4. ESTADO DEL ARTE	31
1.5. APORTACIONES DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE LA EPSA	34
2. EXPERIMENTAL.....	37
2.1. MATERIALES	39
2.2. APLICACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS	41
2.3. EQUIPAMIENTO	43
3. RESULTADOS. ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE MEZCLAS ELASTOMÉRICAS.....	45
3.1. JUSTIFICACIÓN.....	47
3.2. EL PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL.....	49
3.3. MATERIALES	54
3.4. MEDIDAS EXPERIMENTALES OBTENIDAS.....	55
3.5. APLICACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS.....	56
3.5.1. Friedman.....	60
3.5.2. Coats y Redfern.....	65
3.5.3. Horowitz y Metzger	68
3.5.4. Van Krevelen	71
3.6. DISCUSIÓN	75
4. RESULTADOS. REVISIÓN DE LOS MODELOS CLÁSICOS.....	77
4.1. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.....	79

4.1.1 Métodos basados en medidas del grado de avance.	79
4.2 COMPARACIÓN DE LOS MODELOS	87
4.2.1 PVC	88
4.2.2 PP	89
4.2.3 ABS.....	90
4.2.4 PC.....	91
4.3 DISCUSIÓN	93
5. RESULTADOS. PROPUESTA DE UN NUEVO MODELO DE TRABAJO.	
METODO ISOTERMO.....	95
5.1 CONSIDERACIONES PREVIAS	97
5.2 MODELO CONSECUTIVO	100
5.3 VALIDACIÓN DE LA ECUACIÓN CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	105
5.4 APLICACIÓN AL MÉTODO DINÁMICO.....	106
5.6 DISCUSIÓN	125
6. RESULTADOS. APLICACIÓN DEL NUEVO MODELO EN ESTUDIO ISOTERMO DE EVA. PREDICCIÓN MODELO ENSAYOS DINAMICOS.....	127
6.1 INTRODUCCIÓN.....	129
6.2 INFLUENCIA DEL PESO DE LA MUESTRA.....	131
6.3. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.....	143
6.4. PREDICCIÓN DEL MODELO DINÁMICO. SELECCIÓN DE LOS CRITERIOS DE INTEGRACIÓN.....	165
6.5. PREDICCIÓN DEL MODELO DINÁMICO. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN.	172
6.6. PREDICCIÓN DEL MODELO DINÁMICO. APLICACIÓN A LA DEGRADACIÓN.	175
6.7 DISCUSIÓN	179
7. CONCLUSIONES.....	181
8. BIBLIOGRAFIA.....	185
 APÉNDICE I. Otra bibliografía consultada	 191

A. Lista de acrónimos y símbolos

E_a	Energía de activación aparente [kJ/mol].
A	Factor preexponencial [min^{-1}].
n	Orden aparente de la reacción.
m	Orden de la reacción.
R	Constante de los gases [8,3136 J/(mol·K)].
T	Temperatura absoluta [K].
t	Tiempo [min].
α	Grado de avance.
β	Velocidad de calentamiento [K/min].
K	Constante de velocidad.
δ	$K_1 - K_2$
$\lambda(T)$	$K(T)t$
T_s	Temperatura a la cual se cumple que $e = 1/(1-\alpha)$
θ	$T - T_s$.
%VA	Porcentaje de Vinil Acetato
m	Número de grupos de Vinil Acetato
n	Número de grupos de Etilen
MW_{VA}	Peso molecular de Vinil Acetato
MW_E	Peso molecular de Etilen
W_{VA}	Peso de Vinil Acetato
W_E	Peso de Etilen
LW_{TG1}	Pérdida de peso en el primer salto de la degradación
MFI	Índice de fluidez

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CAMPO DE ESTUDIO

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

- Los materiales poliméricos, concretamente los termoplásticos, están sometidos a procesos de transformación que implican su calentamiento lo que puede ser el origen de degradación del material y consiguiente modificación de sus propiedades. En algunos materiales, como el poli(etileno) (PE) tenemos un amplio margen de maniobra entre la temperatura de transformación y la degradación, pero en otros casos este margen se estrecha. En el caso del poli(cloruro de vinilo) (PVC) y del poli(oximetileno) (POM) encontramos que temperaturas superiores a los 210-220°C implican la degradación del polímero base, mientras que la transformación se realiza a 200°C. Por este motivo es necesaria la utilización de estabilizantes térmicos, y el conocimiento del mecanismo de degradación nos permitirá diseñar los estabilizantes más adecuados.
- Durante su uso, los materiales polímeros pueden estar están sometidos a posibles efectos de degradación, en los que la temperatura es un factor importante, si bien combinada con otros factores como pueden ser la luz solar o la presencia de agentes reactivos, como por ejemplo el oxígeno atmosférico. Un campo muy relacionado es el comportamiento de los materiales frente al fuego.
- Los polímeros comunes pueden ser empleados como base para la preparación de otros compuestos de mayor valor añadido como pueden ser fibras o polímeros técnicos mediante pirólisis. Se trata en este caso de un proceso de degradación inducida, conducente no a la pérdida de propiedades sino a la mejora. Relacionado con este campo encontramos en el campo de la investigación aeroespacial el estudio de polímeros que se pirolizan de forma controlada al alcanzar elevadas temperaturas, protegiendo piezas más delicadas.

Para conocer los mecanismos de degradación que sufren los materiales durante su procesado y uso, se han desarrollado varios modelos matemáticos que pretenden ajustarse al comportamiento de los materiales cuando se someten a temperatura.

Los modelos que tradicionalmente se emplean para predecir este comportamiento de los materiales se describen en el apartado 1.3.

1.2. OBJETIVOS

El principal objetivo es obtener una buena reproducibilidad entre los resultados experimentales y modelos de comportamiento teórico eliminando una serie de problemas que limitan la utilidad de los mismos. Por tanto los objetivos parciales que nos marcamos son.

- Definición del intervalo y condiciones de aplicación.
- Analizar y proponer nuevos modelos de comportamiento
- Utilizar modelos cuyos parámetros obtenidos correspondan a un significado físico de los materiales.
- Replantearse los modelos de degradación térmica, con el fin de obtener una información fiable del proceso.

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

Es por ello que los resultados, en los que se ha comprobado la validez de los modelos teóricos con los datos experimentales, se han dividido en tres grandes bloques:

- Análisis crítico de modelos clásicos, que son los más utilizados en la actualidad, también por nuestro grupo. (Friedman, Horowitz, etc...)
- Propuesta de nuevos modelos en métodos isotermos, es decir aquellas experiencias en las que fijamos una temperatura y estudiamos la degradación de polímeros.
- En último lugar se ha aplicado los nuevos modelos propuestos a métodos dinámicos, en los que se ha estudiado la degradación con tiempo y temperatura variable, y por tanto la validez de estos modelos.

1.3. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

1.3.1 Métodos basados en medidas del grado de avance

I. Modelo de Friedman

El método más general se basa en la aplicación directa de la ecuación cinética (1). Es el modelo propuesto por Friedman¹, en 1964 el cual se basa en la comparación de las velocidades de pérdida de peso ($d\alpha/dt$) para una pérdida de peso fraccional, α (figura 1), determinada usando diferentes velocidades de calentamiento.

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

Aplicando la ecuación I.1 tenemos la $d\alpha/dT$. El siguiente paso es calcular el $\ln(d\alpha/dT)$ y representarlo en función de la inversa de la temperatura. De este modo obtendremos la ecuación de una recta de pendiente la energía de activación (E_a) y de ordenada el factor preexponencial ($\ln A$).

Conocida la energía de activación se podrá por tanto conocer la última constante que nos falta: el orden de reacción: n , mediante otro ajuste lineal en el que la ordenada vuelve a ser el factor preexponencial y la pendiente nos dará este orden de reacción.

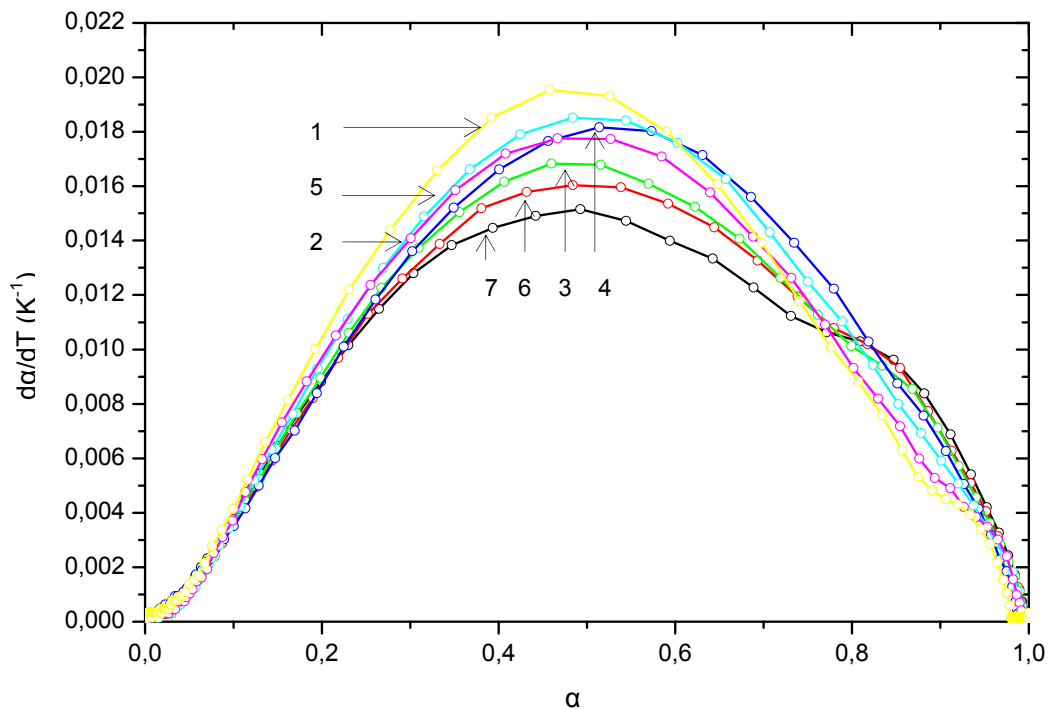


Figura 1 Variación del grado de avance (α) de un ABS reciclado aplicando el modelo de Friedman a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$):

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

El método de Friedman es considerado uno de los más directos en la determinación de los parámetros cinéticos ya que no precisa de aproximaciones o simplificaciones sobre la ecuación general que expresa la evolución de la cinética del proceso. En este método es necesario trabajar con un rango de grados de avance (α) en el que el ajuste lineal sea adecuado. Incluso con la utilización de curvas dinámicas, es posible determinar todos los parámetros cinéticos, de ahí la versatilidad del método.

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

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

Al trabajar con curvas dinámicas, en las que las muestras se someten a un programa térmico con una velocidad de calentamiento (β), es necesario el cambio de la variable tiempo (t) a la variable temperatura (T) para una correcta aplicación del modelo.

Teniendo en cuenta que (2):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

y sustituyendo en la expresión 2, se tiene la relación 3.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

Esta expresión se puede aplicar el método de Friedman (4).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E_a}{R \cdot T} + \ln[f(\alpha)] \quad (4)$$

A partir de esta expresión y sin conocer la geometría de la $f(\alpha)$, se puede determinar el valor de la energía de activación aparente (E_a) para cada uno de los materiales y velocidades consideradas (figura 2).

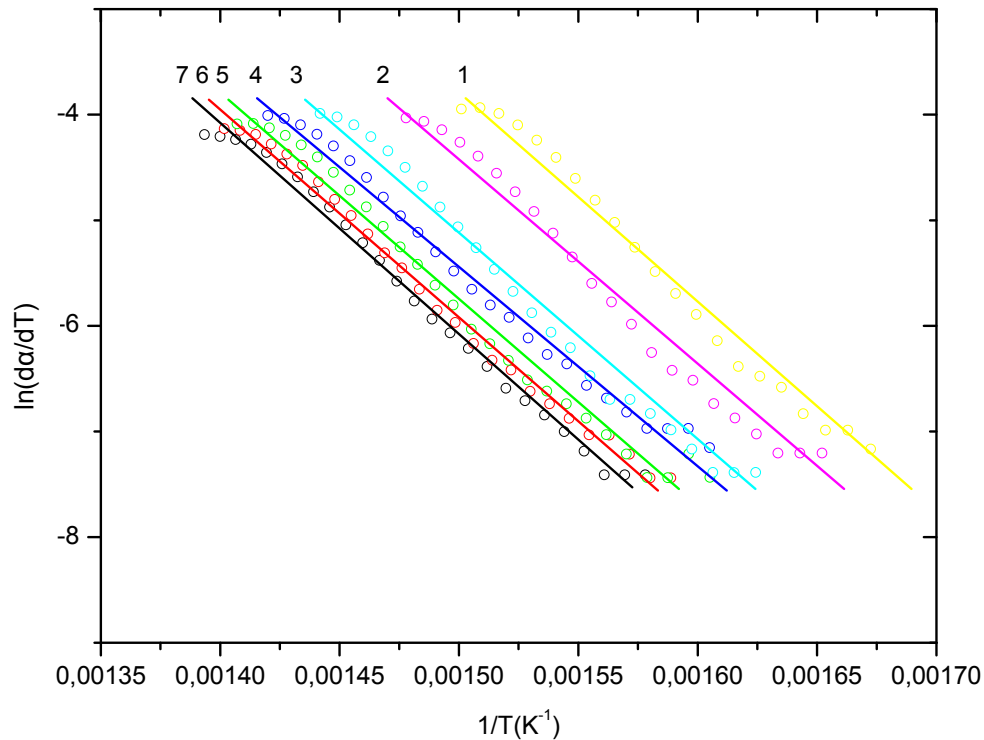


Figura 2 Cálculo de la energía de activación aparente (E_a) según el modelo de Friedman para un ABS a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

El cálculo de la energía de activación aparente (E_a) es independiente de la función que depende del grado de avance (α). No obstante, para calcular el orden de reacción y el factor preexponencial, es necesario proponer una geometría para esta función, geometría que se adapte lo máximo posible a las observadas en la degradación. En los modelos de degradación de sólidos es bastante habitual considerar que la velocidad de degradación de una muestra está directamente relacionada con la cantidad de material que no se ha degradado todavía, de tal manera que es apropiado utilizar una función del tipo $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, siendo n el orden de la reacción. De esta manera, y reajustando los términos de la ecuación general (una vez conocido el valor de la energía de activación aparente (E_a)), es posible determinar el orden de reacción y el factor preexponencial representando los valores de $\ln(d\alpha/dT) + E_a/RT$ frente a $\ln(1-\alpha)$. Este ajuste debe dar una línea recta (5) cuya pendiente es el orden de reacción y cuya ordenada en el origen es el $\ln(A/\beta)$ (figura 3).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{Ea}{R \cdot T} + \ln[(1-\alpha)^n] \quad (5)$$

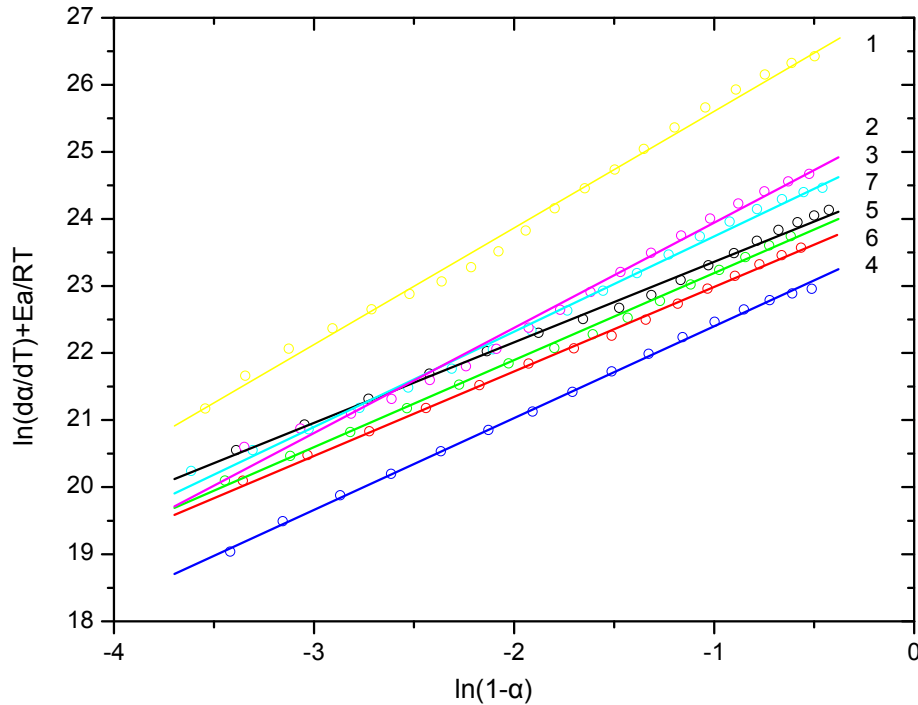


Figura 3 Cálculo del orden de reacción (n) y el factor preexponencial (A) según el modelo de Friedman para un ABS, a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$):

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

Una vez conocida la energía de activación aparente, se pueden determinar el resto de los parámetros cinéticos teniendo en cuenta la expresión 6.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{Ea}{R \cdot T} + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad (6)$$

Chatterjee y Conrad² propusieron un método similar al de Friedman utilizando la ecuación 7.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \ln \alpha = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

II. Método de Horowitz y Metzger

Horowitz y Metzger³ proponen otro método en 1963 para la determinación de las energías de activación aparentes a partir de la pendiente de una línea recta obtenida con la representación de una función del grado de avance frente a la temperatura. Además, permite determinar de una forma sencilla el orden de la reacción de degradación a través de la relación existente entre el grado de avance en el punto de máxima velocidad de descomposición y el orden de reacción.

Según este método, aplicando la ecuación 8 podemos obtener la energía de activación aparente.

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = \frac{E_a \cdot \theta}{R \cdot T_s^2} \quad (8)$$

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

Como ya tenemos la $d\alpha/dT$ el siguiente paso es calcular el $\ln[\ln(1/(1-\alpha))]$ y representarlo en función de $\theta = T - T_s$, siendo T_s la temperatura para la cual se cumple que $e = 1/(1-\alpha)$. De este modo obtendremos la ecuación de una recta de pendiente la energía de activación.

Para cada ensayo se ha de obtener T_s .

Recordar que este modelo sólo se ajusta a un intervalo de degradación del material.

Este método requiere la definición de una temperatura de referencia para llevar a cabo la integración de los términos de la ecuación general. La temperatura de referencia, T_s es aquella para la que $1/(1-\alpha) = e$, de tal manera que una representación del $\ln[\ln(1/(1-\alpha))]$ frente a la temperatura, relacionada a la referencia ($\theta = T - T_s$) permite obtener un ajuste lineal en un amplio rango de grados de avance de la reacción de degradación. Dado el buen ajuste de la representación que propone el método en un amplio rango de α , se ha seleccionado prácticamente toda la reacción de degradación para la aplicación del método. El rango de α va desde 0.1 hasta 0.9, obteniéndose representaciones como la que se muestra en la figura 4.

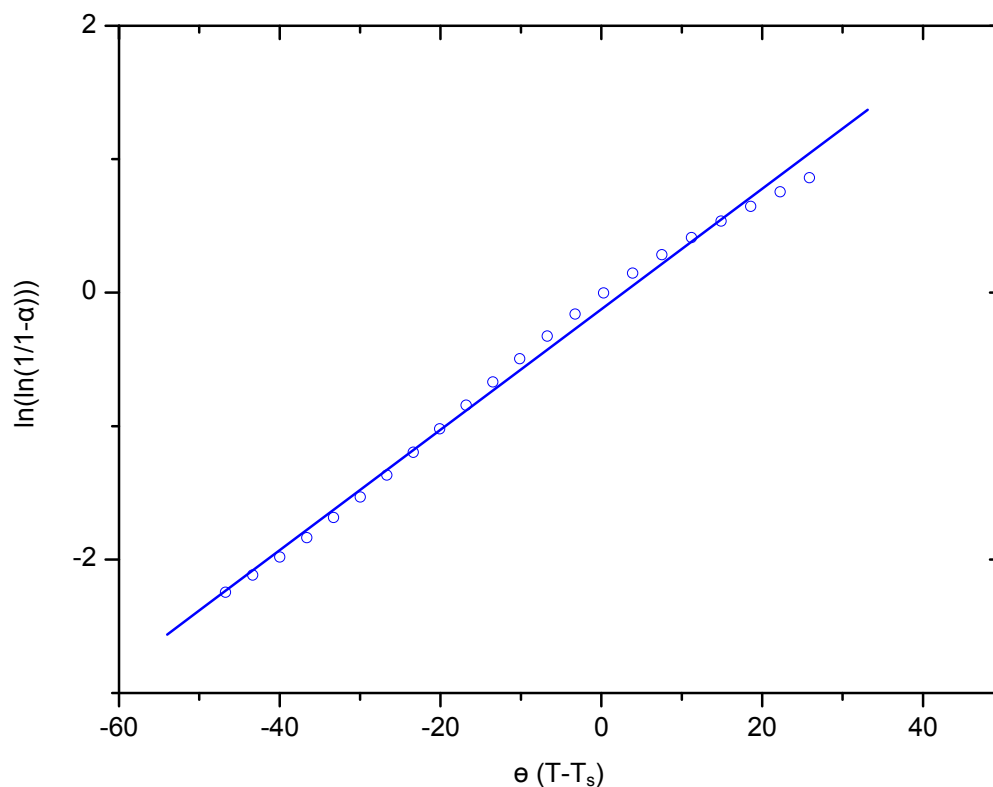


Figura 4 Aplicación del método de Horowitz y Metzger para la obtención de la E_a para un ABS, a una velocidad de calentamiento $\beta=20$ °C/min.

El método además propone una forma sencilla para la determinación del orden de reacción, y para ello se basa en la relación entre el grado de avance en el punto de máxima velocidad de degradación y el orden de reacción (9).

$$\alpha_m = n^{\frac{1}{1-n}} \quad (9)$$

De tal manera que si se conoce el grado de avance de la reacción en el punto de máxima velocidad de degradación, es posible intuir el orden de la reacción (figura 5)

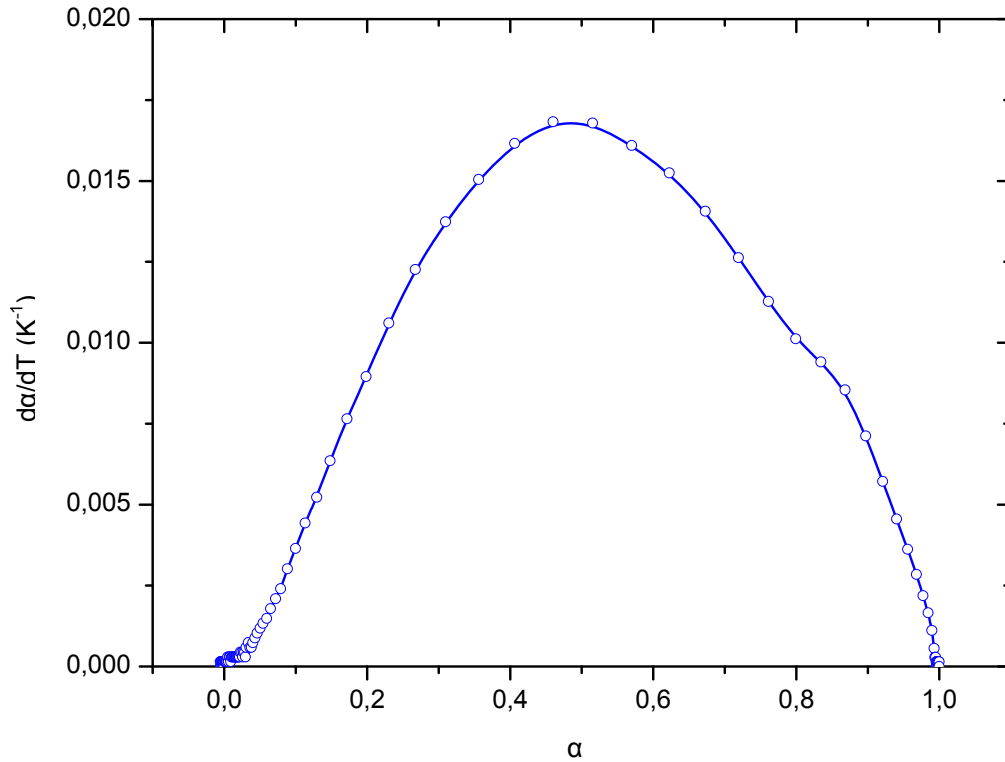


Figura 5 Determinación de la grado de avance para la temperatura de máxima degradación para un ABS reciclado, a una velocidad de calentamiento $\beta = 20$ °C/min.

A partir de este grado de avance máximo y mediante la resolución de la expresión 9 se obtiene el orden de reacción del proceso de degradación:

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

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

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del método de Horowitz y Metzger se asemejan en gran medida a los obtenidos mediante el método general de Friedman. Los órdenes de reacción son algo superiores a los obtenidos mediante el método de Friedman pero se mantiene la misma tendencia en las energías de activación aparentes, lo cual es un resultado interesante ya que el método de Horowitz y Metzger permite trabajar con rangos de grados de avance que abarcan prácticamente a la totalidad de la reacción, y no solamente al comienzo de la reacción como se ha visto en la aplicación del método de Friedman.

III. Método de Coats y Redfern

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

Según el método de Coats y Redfern⁴, aplicando la ecuación 10 podemos obtener la energía de activación aparente (Ea).

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot Ea}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{Ea}\right)\right] - \left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

Como ya tenemos la $d\alpha/dT$ el siguiente paso es calcular el $\ln(\alpha/T^2)$ y representarlo en función de la inversa de la temperatura. De este modo obtendremos la ecuación de una recta de pendiente la energía de activación.

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot dT \quad (11)$$

Coats y Redfern utilizan la ecuación obtenida por integración independiente de los dos términos de la expresión (11). Así, si se asume la aproximación 12:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad (12)$$

La integración del término dependiente de la temperatura da una expresión mostrada en la ecuación 13, e igualando términos, queda la expresión 14.

$$\left(\frac{A \cdot R \cdot T^2}{\beta \cdot Ea}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{Ea}\right) \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)}\right] \quad (13)$$

$$\ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)}\right] = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot Ea}\right) \left(1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{Ea}\right) - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (14)$$

Por ello, una representación de la ecuación 15, dará líneas rectas con pendiente - $E_a/2.303 R$. De este modo, se puede calcular fácilmente la energía de activación aparente.

$$-\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)}\right] = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (15)$$

La integración de la parte derecha de la expresión integral, para valores pequeños de α , deja la expresión 15 de la forma mostrada en la 16, de tal manera que resulta la expresión 17, que sugiere que la representación del $\ln(\alpha/T^2)$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$) da una línea recta de pendiente $-Ea/R$, suponiendo que el otro término se mantiene constante en el rango de temperaturas considerado. Este método es aplicable con bastante éxito en los resultados obtenidos en aquellos materiales en los cuales no se produce un cambio significativo en el mecanismo en los diferentes rangos de la reacción de degradación. Como se ha comentado anteriormente, el rango más adecuado es el comienzo de la reacción ya que las simplificaciones del modelo son válidas en este rango. Es bastante habitual trabajar con logaritmos decimales, de tal manera que la pendiente de la recta equivale a $(-2.303 \cdot Ea/R)$.

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

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot Ea}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{Ea}\right)\right] - \left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (17)$$

IV. Método de Van Krevelen

Van Krevelen et al⁵ han propuesto un método para la determinación de la energía de activación aparente del proceso de degradación de los carbonos, que en principio es aplicable a la degradación de materiales poliméricos. El método es similar al de Coats y Redfern pero en la integración de los términos se llevan a cabo otras simplificaciones que son adecuadas para los procesos de degradación de los carbonos.

De acuerdo con este método, a una temperatura fija T_m , se puede medir una velocidad máxima. Suponiendo el rango $0,9 \cdot T_m < T < 1,1 \cdot T_m$ se puede obtener la ecuación 18 sobre la que podemos obtener la energía de activación aparente y el factor preexponencial.

$$\ln\left[\frac{1}{1-\alpha}-1\right] = \ln\left[\frac{A}{\beta} \cdot \left(\frac{0,368}{T_m}\right)^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot \frac{1}{\frac{E_a}{R \cdot T_m} + 1}\right] + \left(\frac{E_a}{R \cdot T_m + 1}\right) \cdot \ln T \quad (18)$$

Como ya tenemos la $d\alpha/dT$ el siguiente paso es calcular el $\ln[(1/(1-\alpha))-1]$ y representarlo en función $\ln T$. De este modo obtendremos la ecuación de una recta de pendiente la energía de activación y de ordenada el factor preexponencial.

Recordar que este modelo sólo se ajusta a un intervalo de degradación del material.

Así, representando $\ln[1/(1-\alpha)]$ frente a $\ln T$ (figura 6), se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden determinar las energías de activación aparentes y factores preexponenciales.

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

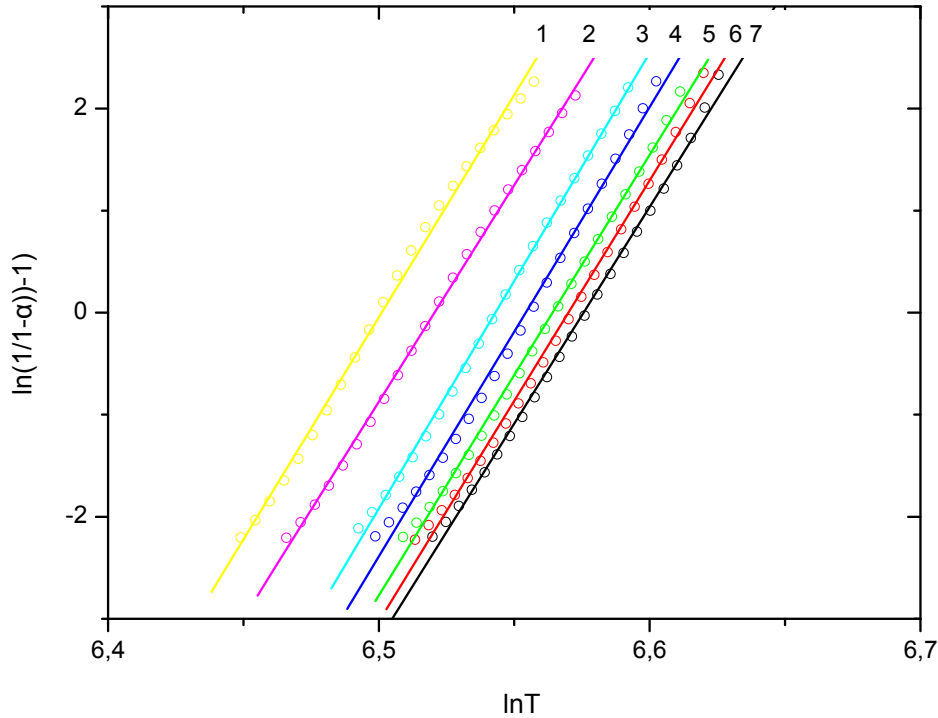


Figura 6 Aplicación del método de Van Krevelen a una muestra de ABS, a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$):

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

Al igual que en los otros métodos considerados, se aprecia la misma tendencia en cuanto a la dependencia de las energías de activación aparentes con la velocidad de calentamiento β .

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

1.3.2 Otros métodos

Métodos basados en las medidas de velocidades de calentamiento

Método de Flynn & Wall

El método de Flynn & Wall⁶, propuesto en 1966, ha sido el método integral más utilizado en la determinación de parámetros cinéticos en muestras de muy diverso tipo en los últimos años, con resultados adecuados. En este método, la energía de activación aparente para un grado de avance (α) determinado, se puede obtener a partir de una representación de una función de la velocidad de calentamiento $\log(\beta)$, frente a la inversa de la temperatura absoluta ($1/T$), tal y como se muestra en la Figura 1.7. La pendiente de dichas curvas está relacionada con la energía de activación aparente mediante la expresión $(-0,457 \cdot E_a/R)$.

Así, se puede obtener la expresión 19:

$$\frac{d(\log\beta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -0,457 \cdot \frac{E_a}{R} \quad (19)$$

En consecuencia, representando $d(\log\beta)$ frente a $d(1/T)$ (figura 7), se puede calcular la energía de activación aparente.

La principal limitación de este método radica en que no puede evaluarse la influencia de la velocidad de calentamiento en el proceso de degradación, aspecto que adquiere especial relevancia en materiales que presentan una fuerte dependencia de la energía de activación aparente con la velocidad de calentamiento. Eso sí, el método permite calcular las energías de activación aparentes en diferentes momentos de la reacción, es decir, para diferentes grados de avance. Se obtienen rectas de cuya pendiente se puede calcular la energía de activación aparente del proceso.

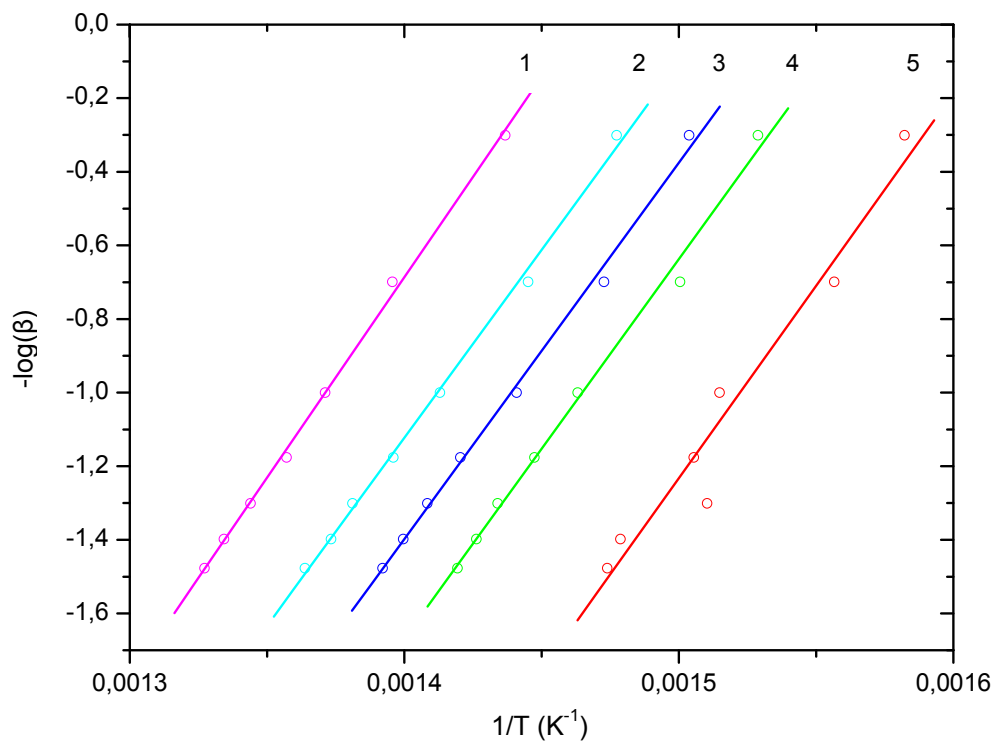


Figura 7 Método de Flynn & Wall aplicado a una muestra de ABS reciclado, para diferentes grados de avance (α):

1. $\alpha = 0,9$
2. $\alpha = 0,7$
3. $\alpha = 0,5$
4. $\alpha = 0,3$
5. $\alpha = 0,1$

Este método aporta información muy útil en aquellos procesos de degradación cuya cinética o mecanismos no se modifican apreciablemente a lo largo del proceso.

Modelo autocatalítico

Hasta ahora, todos los modelos que se han considerado contemplan una función $f(\alpha)$ que es directamente proporcional a la fracción en peso de material que todavía no se ha degradado, es decir $(1-\alpha)^n$ y han dado buenos resultados en su aplicación a la degradación de materiales poliméricos y sus mezclas. Este es el punto de partida de cualquier estudio de cinética de degradación de materiales poliméricos y, como se ha podido comprobar en la aplicación de los métodos anteriores, es posible la obtención de los parámetros cinéticos de una forma relativamente sencilla mediante el empleo de ajustes lineales. Una forma más compleja de la ecuación de la cinética de degradación de un material polimérico, es la que se conoce como modelo autocatalítico utilizado en los últimos años para el estudio de cinéticas⁷, y que nuestro grupo de investigación ha colaborado en su desarrollo, que tiene por expresión:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m \quad (20)$$

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

La expresión general queda ahora:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot (1 - \alpha)^n \cdot \alpha^m \quad (21)$$

y aplicando logaritmos, se tiene:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) + \left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) + n \cdot \ln(1 - \alpha) + m \cdot \ln(\alpha) \quad (22)$$

Una vez conocida la energía de activación aparente a partir de la representación de $\ln(d\alpha/dT)$ frente a la inversa de la temperatura absoluta ($1/T$), es posible calcular el término de la izquierda de la expresión anterior y mediante un ajuste no-lineal utilizando un programa matemático, es posible determinar simultáneamente, a través de un proceso de iteración, los valores de $\ln(A/\beta)$, n y m (figura 8).

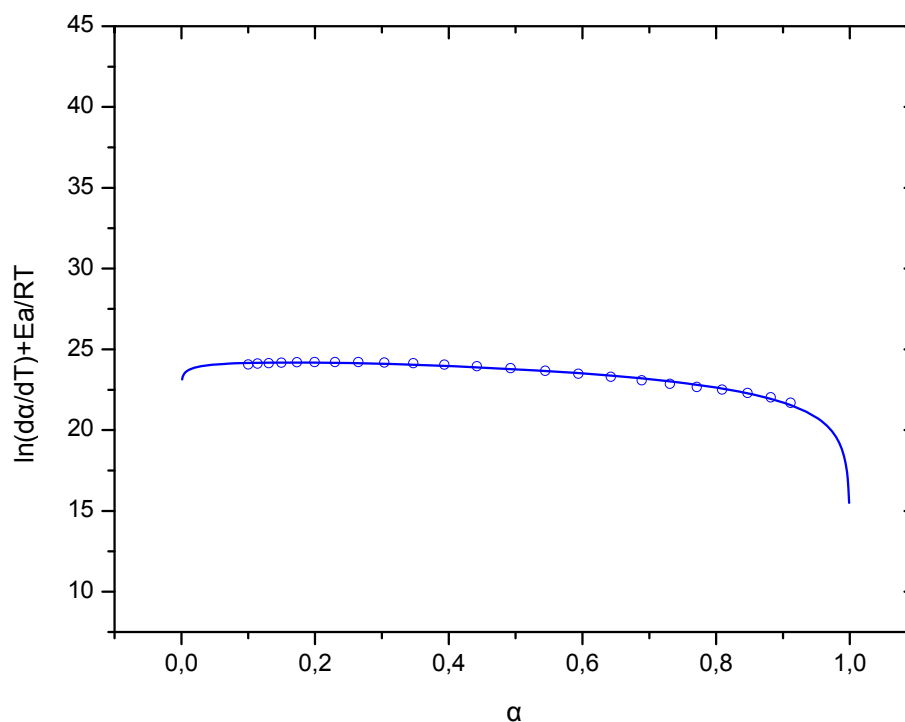


Figura 8 Obtención de los parámetros cinéticos mediante proceso iterativo según modelo autocatalítico para una muestra de ABS reciclado, calentada a 30 °C/min.

Se han realizado representaciones similares para los diferentes materiales para las diferentes velocidades de calentamiento y se han obtenido los ajustes no lineales con expresiones del tipo.

$$y = K + n \cdot \ln(1 - x) + m \cdot \ln x \quad (23)$$

La utilización de esta expresión permite un buen ajuste a los datos experimentales (figura 9).

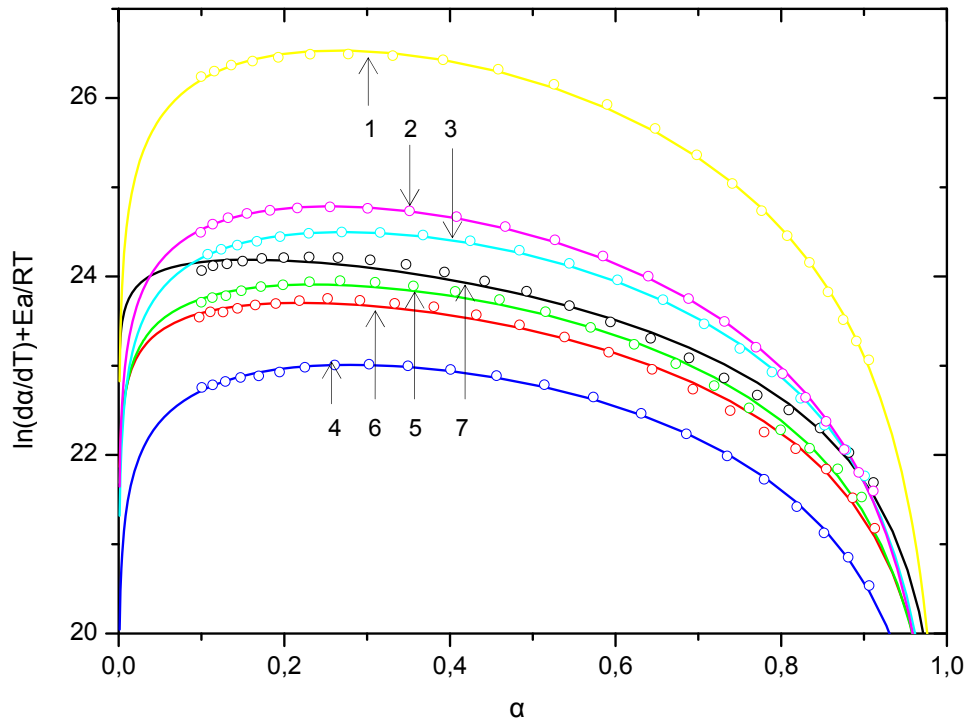


Figura 9 Ajustes no lineales para el ABS, a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$):

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

Al trabajar con estos modelos, podemos encontrarnos una serie de problemas que limitan la utilidad de los mismos:

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

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

1.4. ESTADO DEL ARTE

Consideraciones en el Estudio Termogravimétrico

El Análisis Termogravimétrico es una técnica especialmente adecuada para evaluar el comportamiento de los materiales en condiciones térmicas extremas, condiciones de degradación, como se ha demostrado en numerosos estudios cinéticos de polímeros, mezclas y polímeros reforzados. Esta técnica permite, a partir de las curvas termogravimétricas conocer los parámetros que caracterizan los procesos de degradación, fundamentalmente la energía de activación aparente (E_a) así como el orden de reacción (n) mediante la aplicación de diferentes modelos

No obstante, hay que tener en cuenta una serie de consideraciones en la realización de estudios termogravimétricos puesto que debido a la naturaleza de la técnica, se pueden obtener señales distintas como consecuencia de fenómenos de adsorción, desorción o evaporación de componentes volátiles en función de las condiciones de la muestra y del programa utilizado. Ello obliga a considerar una serie de parámetros como la velocidad de calentamiento, tipo de atmósfera y caudal de gas empleado, geometría y tamaño de la muestra. Diversos estudios han demostrado la necesidad de controlar todos estos parámetros para obtener resultados reproducibles y asimilables al comportamiento real de los materiales. El estudio se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno por varias razones: en primer lugar se garantiza una atmósfera inerte evitando en los procesos de degradación termoxidativa acelerados por la presencia de oxígeno, y por otro lado, el flujo continuo de gas renueva continuamente la atmósfera del horno favoreciendo la eliminación de cualquier componente gaseoso generado durante el proceso de degradación.

Otro aspecto a considerar es la geometría y tamaño de la muestra empleada. Es importante utilizar tamaños y geometrías similares (para que la relación superficie/volumen sea lo más semejante posible) y tamaños de muestra entre 6 y 12 mg. La necesidad de utilizar muestras de pequeños tamaños y pesos radica en los procesos de difusión. Tal y como se ha descrito anteriormente, los procesos termoxidativos que experimenta fundamentalmente un polímero son función directa de la velocidad de difusión del oxígeno y por lo tanto no afectan por igual a la superficie que al interior de la muestra. Si la relación superficie/volumen de la muestra es elevada, es posible desprestigiar los fenómenos derivados de los procesos de difusión mientras que la utilización de muestras de gran tamaño, con baja relación superficie/volumen son más sensibles a los procesos de difusión que alteran o enmascaran la señal registrada por el equipo.

Estudio de cinéticas de degradación

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

Así, se pueden determinar constantes de velocidad, energías de activación aparentes, órdenes de reacción y factores preexponenciales de Arrhenius. Se ha comprobado que los valores obtenidos dependen no sólo de factores como la atmósfera, flujo de gas, masa de muestra o velocidad de calentamiento sino también del tratamiento matemático de los datos.

Se han propuesto una gran cantidad de métodos cinéticos de forma que se puedan obtener los parámetros que caracterizan el proceso de degradación térmica del polímero, tanto basados en métodos diferenciales como integrales.

Todos los estudios cinéticos utilizan la ecuación básica de velocidad:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \quad (24)$$

que expresa la velocidad de conversión ($d\alpha/dt$) a una temperatura constante como función de la concentración de reactivos y (K) la constante de velocidad.

En el caso de la degradación de polímeros se supone que la velocidad de conversión es proporcional a la concentración de compuesto que debe reaccionar.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (25)$$

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (26)$$

Introduciendo la velocidad de calentamiento, β :

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot dT \quad (27)$$

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

Sobre esta base hemos dividido los métodos de trabajo que se pueden encontrar en tres grupos diferentes:

1. Autores que utilizan básicamente sin modificaciones las soluciones de esta ecuación, que se plantearon principalmente en los años 60 del pasado siglo.
2. Autores que utilizan nuevos modelos pero que se basan en ecuaciones cinéticas fundamentales.

3. Autores que utilizan métodos nuevos no basados en la cinética convencional (Montecarlo, Redes Neuronales, etc..).

Otra bibliografía consultada

La bibliografía analizada procede principalmente de dos fuentes, por una parte la búsqueda en fuentes de datos de la Web Science, aplicación on-line que a través de Internet nos permite tras la introducción de unos patrones de búsqueda la obtención actualizada de los artículos. Siempre obtenemos como mínimo un resumen del trabajo y en la mayoría de los casos el artículo completo en formato PDF, para los artículos más recientes, lo que permite un análisis directo de la información.

Por otra parte, la cinética de degradación de polímeros es una línea de trabajo de gran tradición en el grupo de Investigación de Caracterización y Procesado de Materiales Polímeros, cuyas primeras publicaciones en este campo datan de 1990. Esto ha permitido acumular una recopilación de bibliografía propia, que se ha utilizado en este trabajo, y que a su vez será completada con la información recopilada. La utilidad de la información acumulada ha sido fundamental para acceder a los primeros artículos que sobre el tema se han publicado, que datan de 1960, ya que el acceso a los artículos más antiguos, es complicado ya que algunos de ellos están publicados en revistas actualmente desaparecidas.

Hay que destacar que en la actualidad se publican más de 200 artículos anuales sobre el tema de degradación térmica de polímeros, y como muestra de este hecho es que en la actualidad existen cuatro publicaciones específicas sobre el tema:

- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Editorial Elsevier.
- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Editorial Manager.
- Polymer Degradation and Stability. Editorial Elsevier.
- Thermochimica Acta. Editorial Elsevier.

A parte de estas publicaciones específicas otra publicación que suele recoger de manera habitual estudios de cinéticas de degradación de polímeros es el Journal Applied Polymer Science. Artículos presentes en otras revistas son menos frecuentes y en general asociados a otras temáticas.

En el Apéndice I se muestra los artículos de consulta, ordenados por revistas.

1.5. APORTACIONES DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN DE LA EPSA

Como se ha citado con anterioridad esta línea de trabajo, es un campo del Grupo de Investigación en el que se tienen varias publicaciones, por lo que se estimo oportuno hacer una revisión crítica de los resultados. La bibliografía recogida por orden cronológico es la siguiente:

A. Jiménez, V. Berenguer, "Thermal degradation study of poly (vinyl chloride), Kinetic analysis of thermogravimetric data", *J. App.Polym.Sci.*, (50), 1565-1573, 1993.

A. Jiménez, V. Berenguer, "A new mathematical model on the thermal degradation of industrial plastisoles", *J.App.Polym.Sci.*, (60), 2041-2048, 1996.

M. Marín, A. Jiménez, "Thermal degradation of Ethylen (vinyl-acetate). Kinetic analysis of thermogravimetric data", *J.Therm.Anal.*, (47), 247-255, 1996.

A. Jiménez, J. López, "Thermal degradation of Plastisols. Effect of some Additives on the Evolution of Gaseous Products", *J.Anal. & Appl. Pyrolysis*, (40-41), 201-215, 1997.

A. Jiménez, J. López, "Kinetic analysis of the thermal degradation of PVC plastisols", *J. Appl. Polym. Sci.*, (8), 83-96, 1999.

A. Jiménez, J. López, "Influence of Crystallinity in the curing mechanism of PVC plastisoles", *J. Appl. Polym. Sci.*, (91), 538-544, 2004.

M. Marín, J. López, "Study of the influence of heating rate in degradation parameters of common polymers", *Recent Res. Devel. In Macromol. Res.*3, 159-170, ISBN 81-86481-72-9, 1998.

J. López, R. Balart, "Application of thermal analysis to the study of recycled polymer materials in blends and degradation, *Polymer Analysis and Degradation*", (2000), Nova Science Publishers Inc., New York, ISBN 1-56072-861-2, 2000.

En estas publicaciones encontramos artículos basados principalmente en modelos de degradación clásicos ("Thermal degradation study of poly(vinyl chloride),Kinetic analysis of thermogravimetric data", "Thermal degradation of Ethylen(vinyl-acetate).Kinetic analysis of thermogravimetric data"), aunque ya aparecen algunos artículos donde se cuestionan algunos resultados ("Study of the influence of heating rate in degradation parameters of common polymers") o se proponen nuevos modelos para algunos de los procesos observados en la degradación de polímeros ("A new mathematical model on the thermal degradation of industrial plastisols", "Influence of Crystallinity in the curing mechanism of PVC plastisols").

Incluso el Grupo de Investigación tuvo la oportunidad de trabajar con el grupo de materiales de la Universidad de Perugia que dirige el profesor Kenny, que propuso el modelo de degradación autocatalítico, un modelo que mejora los resultados de los modelos clásicos. De la aplicación de este modelo, que se tuvo la suerte de ser de los primeros en utilizarlo, y a la colaboración entre ambos grupos, se ha obtenido resultados recogidos en el artículo "Kinetic analysis of the thermal degradation of PVC plastisols".

El resto de los artículos son principalmente trabajos que tienen un valor más de aplicación que de estudios o planteamientos teóricos de modelos de degradación.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

Los materiales utilizados en el trabajo han sido de naturaleza industrial. Dichos materiales se describen a continuación:

- Mezclas de caucho procedente del triturado de neumáticos.

Al ser un material reciclado es interesante conocer su mecanismo de degradación térmica, sobre todo cara a una recuperación mediante pirólisis

El producto de partida será polvo de elastómero, proveniente de la trituración de neumáticos fuera de uso, suministrado por la empresa INSATURBO S.A. sita en la localidad de Aspe en la provincia de Alicante.

Una vez se ha triturado el neumático mediante separación magnética del acero y la eliminación de las fibras mediante ciclones y cribado se obtiene polvo elastomérico. Este polvo mediante una serie de cribas y separadores se obtiene con diferentes granulometrías y se reintroduce en el mercado para diferentes productos de consumo según la granulometría.

El residuo de neumático no es una sustancia homogénea sino que es una mezcla binaria de dos tipos de cauchos, información que se ha tenido en cuenta en el análisis de su degradación.

- Polivinilcloruro (PVC)

Se tiene mucha experiencia y datos sobre este material y su mecanismo de degradación no implica necesariamente roturas de cadenas y se produce a temperaturas relativamente bajas.

El material estudiado ha sido material reciclado suministrado por Clearplast.

- Copolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)

Es un material muy interesante debido a que forma parte de los residuos eléctricos y electrónicos. Su degradación ocurre a altas temperaturas sin producirse un residuo sólido.

El material estudiado ha sido residuo suministrado por ATECO.

- Policarbonato (PC)

También forma parte de los residuos eléctricos y electrónicos, y podemos encontrarlo mezclado con el ABS

El material estudiado ha sido suministrado por ATECO.

- EtilenVinilAcetato (EVA)

Como en el PVC su mecanismo de degradación no implica necesariamente roturas de cadenas y se produce a temperaturas relativamente bajas. Presenta la ventaja de poder variar el porcentaje de acetato y es fácilmente modelizable.

Los materiales estudiados han sido varios grados comerciales de Repsol con diferente % de acetato de vinilo (%VA), mostrados en la tabla 1.

Tabla 1 Características de los diferentes grados de EVA estudiados.

Material	% VA	MFI (g/10min)
EVA-Alcudia PA-570	13	0.3
EVA-Alcudia PA-538	18	2
EVA-Alcudia PA-440	27	7
EVA-Alcudia PA-443	28	400
EVA-Alcudia PA-460	33	25

2.2. APLICACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS

Para aplicar los modelos matemáticos es necesario hacer ciertas transformaciones de los datos obtenidos en los termogramas. Primeramente se ha realizado la conversión de la masa en un parámetro que da más idea del avance de la reacción y cuya presencia en las ecuaciones de los modelos matemáticos es imprescindible: el grado de avance: α , cuya expresión viene dada por la ecuación 28:

$$\alpha_i = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (28)$$

siendo m_0 la masa inicial de la muestra y m_f la masa final de la muestra.

Se han realizado los cálculos para todos los ensayos realizados a diferentes tamaños de partícula y variando la velocidad de calentamiento.

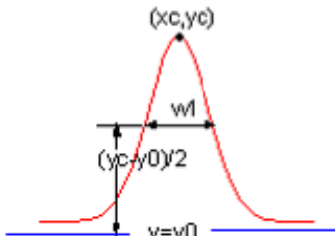
Los resultados de aplicar la ecuación (28) se representan a continuación en función de la temperatura en grados Kelvin, ya que los modelos matemáticos presentan constantes calculadas para esta escala de temperaturas.

Debido a la naturaleza binaria del residuo de neumático objeto de este estudio, es interesante hacer el análisis independientemente una sustancia de la otra, ya que puede que los modelos matemáticos no se ajusten al comportamiento de ambas sustancias ni a su combinación.

Si se observa la forma de α respecto de la temperatura, se concluye que es útil derivar α porque así se obtiene una curva que presenta dos picos en la reacción y por tanto se ve más claramente las dos reacciones que corresponden a la descomposición de cada material.

Esta derivada ha de separarse para poder obtener las dos reacciones y poder estudiarlas independientemente. Este proceso recibe el nombre de deconvolución. Mediante un programa informático: Microcal Origin, es posible esta separación.

La derivada de α respecto T(K) se convierte en dos curvas pertenecientes a cada material que se ajustan muy bien a una ecuación de Gauss (29):

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}} \quad (29)$$


The diagram shows a Gaussian curve plotted on a coordinate system. The peak of the curve is labeled with coordinates (x_c, y_c) . The width of the curve at its base is labeled w . The height of the curve from the baseline $y = y_0$ to the peak is labeled $(y_c - y_0)/2$. The baseline itself is labeled $y = y_0$.

Una vez obtenida la separación de las reacciones de ambos componentes del residuo de neumático, es necesario derivar cada una de ellas para poder aplicar los métodos matemáticos.

Al tener las ecuaciones separadas se pueden estudiar cada una independientemente, pero ahora hablaremos de α_1 y α_2 .

Con este tratamiento previo de los datos, ya podemos aplicar los métodos matemáticos aunque si se estudia un ensayo solamente no podremos extraer conclusiones.

Es necesario realizar los mismos pasos anteriores para el resto de las velocidades de calentamiento.

Para la comparación de los modelos se han escogido los métodos que son equivalentes, aquellos basados en el grado de avance a diferentes velocidades a diferentes polímeros. Estos métodos son los de Friedman, Horowitz, Coats y Van Krevelen, cuyas expresiones matemáticas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2 Resumen de los métodos cinéticos empleados.

Método	Expresión	Pendiente	Ord. Origen
Friedman	$\text{Ln}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$\frac{-Ea}{R}$	$\text{Ln}A - n\text{Ln}(1 - \alpha)$
Horowitz-Metzger	$\text{Ln}\left(\text{Ln}\left[\frac{1}{1 - \alpha}\right]\right) = f(\theta)$	$\frac{-Ea}{R \cdot T_s^2}$	----
Coats-Redfern	$-\log\left(\frac{1 - (1 - \alpha)}{T^2}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$\frac{-Ea}{2,303 \cdot R}$	----
Van Krevelen	$\text{Ln}\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) = f(\text{Ln}[T])$	$\left(\frac{-Ea}{R \cdot T_m}\right) + 1$	----
Flynn-Wall	$\log(\beta) = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$0,457 \cdot \frac{-Ea}{R}$	----

Básicamente se ha querido buscar la coincidencia o discrepancia de los resultados obtenidos en los siguientes aspectos:

- Tendencia de la energía de activación con la velocidad de calentamiento. La tendencia de la energía de activación con la velocidad de calentamiento es una información importante y que es específica de cada polímero. Podemos encontrar que a medida que aumentamos la velocidad la energía de activación disminuya, lo cual indica que el polímero es capaz de degradarse por varias vías, disminuyendo su energía de activación. Por el contrario si al aumentar el flujo de calor no se aprecia una disminución o incluso se incrementa el valor de la energía de activación nos encontramos con un polímero que preferentemente presenta una vía de degradación y una buena estabilidad térmica.
- Valor absoluto de las energías obtenidas y límites entre los diferentes métodos.
- Correlación entre los diferentes métodos.

En los siguientes capítulos vamos a mostrar los resultados obtenidos de aplicar estos métodos sobre los materiales estudiados para hacer una comparación entre ellos.

2.3. EQUIPAMIENTO

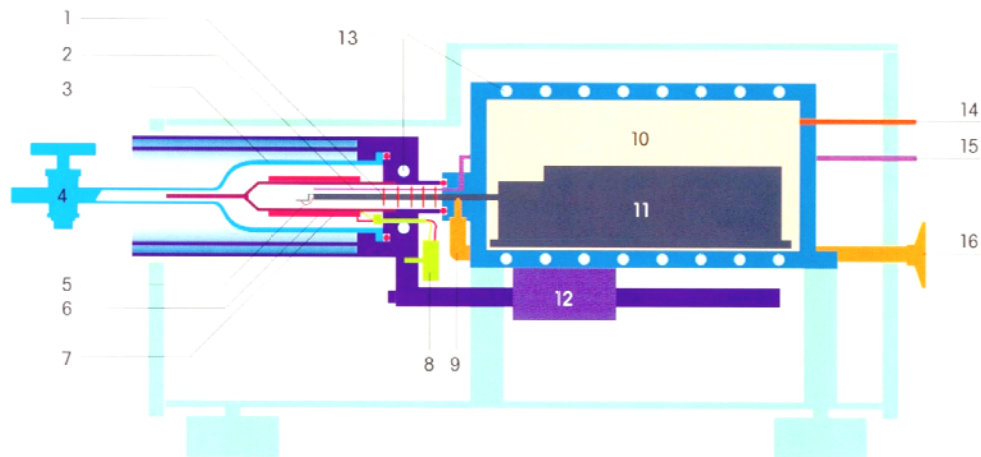
El Análisis Termogravimétrico se fundamenta en la medida de la variación del peso que experimenta un material en función de la temperatura al ser calentado a velocidad constante (ensayos dinámicos), o en función del tiempo de tratamiento a una temperatura especificada (ensayos isotérmicos).

La mayoría de los polímeros, cuando se calientan en una atmósfera inerte, sufren una degradación térmica en el rango de temperaturas comprendido entre 300-600°C, experimentando su máxima velocidad de descomposición a una temperatura determinada, que varía con la estabilidad térmica del polímero en cuestión.

En el caso de mezclas de polímeros y/o de productos formulados con distintos componentes, si la pérdida de peso correspondiente a la descomposición de los distintos componentes está suficientemente diferenciada, es posible obtener una medida cuantitativa de todos ellos.

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

Un esquema de una termobalanza se muestra en la figura 10:



- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1 Deflector | 9 Tubo de purga y vacío de gas |
| 2 Capilar de gas reactivo | 10 Cámara termostática equilibrada |
| 3 Cubierta de sílice fundida | 11 Guía paralela ultra micro equilibrada |
| 4 Llave de paso de salida de gas | 12 Motor de apertura del horno de la muestra |
| 5 Sensor de temperatura de la muestra | 13 Enfriamiento |
| 6 Horno calentador | 14 Entrada de gas protector |
| 7 Sensor de temperatura del horno | 15 Entrada de gas reactivo |
| 8 Conexiones eléctricas | 16 Conexión de vacío y entrada de gas de purga |

Figura 10 Esquema de termobalanza.

Características del Equipo

El equipo empleado es una termobalanza de la marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851e. Su rango de temperatura va desde la temperatura ambiente hasta 1000°C con una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$ y velocidad de calentamiento programable desde 0°C hasta 100 °C/min, con reproducibilidad de pesada de 1 microgramo.

Otras características destacables de esta termobalanza son: rapidez de enfriamiento (aproximadamente 8 minutos desde 1000°C hasta temperatura ambiente), conexión de flujo de gas para gases inertes y reactivos, con válvula para intercambio programable de gas.

Una imagen del equipamiento empleado se muestra en la figura 11.

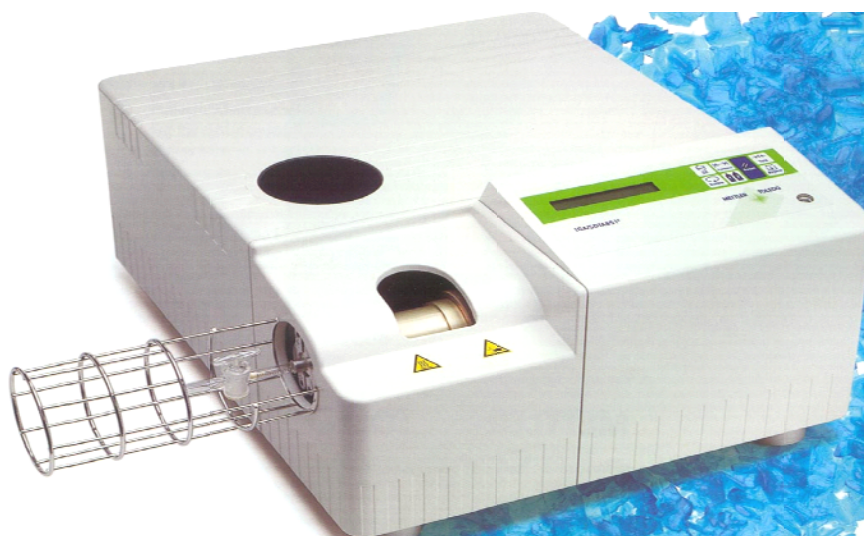


Figura 11 Termobalanza empleada.

3. RESULTADOS. ANÁLISIS DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE MEZCLAS ELASTOMÉRICAS

3.1. JUSTIFICACIÓN

Los materiales poliméricos están sometidos constantemente a procesos de degradación debido a su procesado, uso y eliminación o reutilización en la cadena productiva:

- Para conseguir el producto final, los polímeros son sometidos a procesos de transformación en los que su calentamiento puede originar degradación y modificación de sus propiedades.
- También pueden sufrir degradación en su vida útil donde la temperatura es un factor importante. Si además están en contacto con sustancias nocivas o luz solar, la degradación será todavía más notable.
- Terminada la vida útil de los polímeros, éstos pueden eliminarse definitivamente o pueden reutilizarse. Cada vez es más frecuente reintroducir estos polímeros en la cadena productiva como carga o refuerzo de otros polímeros. Esto se consigue mediante procesos de pirólisis, con lo que los estos materiales vuelven a estar sometidos a procesos de degradación.

Por tanto es necesario conocer el comportamiento del material al someterlo a procesos de degradación térmica, porque así intentaremos controlar estos procesos y obtendremos mayores beneficios.

Para este estudio nos valdremos de modelos matemáticos aplicados a análisis termogravimétricos de varias muestras. Los modelos matemáticos utilizados intentan reproducir el comportamiento del material al someterlo a degradación térmica, de manera que se comprobará si nuestro material se asemeja a alguno de estos modelos.

No obstante, estos modelos matemáticos presentan ciertas limitaciones que debemos conocer:

- Los modelos no se ajustan en todo el intervalo de degradación.
- El modelo es dependiente del material a estudiar y de las condiciones en las que se ha degradado el material.
- Esto influye en los resultados, por lo que la información que aporta es solamente una reproducción empírica de los resultados.

El estudio se ha centrado en un producto mayoritario que presenta cierta problemática medioambiental por lo que es necesario su análisis: el neumático.

La recuperación y reciclado de neumáticos es un campo de investigación que presenta gran interés^{8, 9}. La acumulación de este residuo, procedente de un producto perecedero, genera una serie de problemas que van desde el simple impacto visual hasta la propagación de plagas biológicas. La solución a estos problemas junto a la presión ejercida desde el punto de vista legislativo, se plantea en la actualidad desde varios campos.

La recuperación energética^{10, 11, 12, 13}, y la incorporación a asfaltos y cementos^{14, 15} son las posibilidades donde más se trabaja, ya que son sectores de gran consumo y no requieren un tratamiento complejo del residuo. Ya dentro de la industria del plástico su

incorporación en la fabricación de planchas de caucho (junto a material virgen) o modificador de materiales termoestables es otra de las vías empleadas.

En la actualidad también se desarrollan materiales cuyo componente estructural es mayoritariamente el caucho procedente de los neumáticos triturados, utilizándose mediante la incorporación de adhesivos aglomerantes y aplicándose generalmente a la fabricación de suelos^{16, 17, 18, 19}.

3.2. EL PROBLEMA MEDIOAMBIENTAL

Las empresas fabricantes de neumáticos muestran poco interés en la recuperación, ya que la goma que se puede obtener de las cubiertas gastadas es poca y de calidad inferior. Además, a la industria le es más barato recurrir a la materia prima virgen que a la reciclada.

Los neumáticos usados tan solo representan algo más del 1% de los residuos sólidos, pero debido a su forma, volumen y naturaleza, es algo complicado su reutilización y evacuación. Debemos prestarles una especial atención ya que en España se producen aproximadamente 300000 toneladas de residuos de neumáticos al año.

La composición del residuo es fundamentalmente caucho, negro de carbono, textil, acero y aditivos varios^{20, 21}.

Su poder calorífico es alto (aproximadamente 8300 Kcal / Kg), lo cual es importante para su posible valorización.

Otra característica de importancia es su estabilidad química con lo que posee baja biodegradabilidad, y por lo cual no ha sido considerado como Residuo Peligroso.

En la actualidad se podría cifrar en un 50% la cantidad de neumáticos que acaban en vertederos, en 15% los que son recauchutados y en 12% los reciclados. Del 23% restante se carece de información contrastada de su fin, aunque posiblemente formen parte de los vertederos incontrolados^{22, 23}.

Respecto al depósito en vertederos, esta alternativa no se encuentra bien considerada por dos razones básicas:

- Los neumáticos presentan elevada estabilidad y es difícil su descomposición y su compactación, con lo que consumen grandes cantidades de espacio.
- Por su forma hueca tienden a atrapar aire que con el tiempo los hace flotar a la superficie del vertedero originando escapes de los gases, permitiendo el paso de roedores, insectos y pájaros, y creando lixiviados por precipitación de líquidos no deseados.

El almacenamiento al aire libre tiene los inconvenientes siguientes:

- Pueden prenderse fuego.
- Tienden a absorber las aguas de las lluvias y la luz solar, creando un ambiente caliente y estable para la reproducción de mosquitos y roedores, que a menudo son transmisores de enfermedades.

Las otras posibilidades principales son la valorización o el reciclado.

Se entiende por *valorización* el conjunto de operaciones que tienen como objetivo el que un residuo vuelva a ser utilizado, total o parcialmente. En el caso de la valorización energética, este nuevo uso del residuo es en forma de energía, al incinerarlo o al someterlo a un proceso de pirólisis (o termólisis).

Hablamos de *incineración* cuando nos referimos a un tratamiento térmico de eliminación de residuos que consiste en quemarlos a altas temperaturas en hornos con materiales refractarios de gran calidad mediante un proceso controlado.

Es un proceso costoso y además presenta el inconveniente de la diferente velocidad de combustión de los diferentes componentes y la necesidad de depuración de los residuos por lo que no resulta fácil de controlar y además es contaminante.

Genera calor que puede ser usado como energía, ya que se trata de un proceso exotérmico. Con este método, los productos contaminantes que se producen en la combustión son muy perjudiciales para la salud humana, entre ellos el monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono, óxidos de zinc, benceno, fenoles, dióxido de azufre, óxidos de plomo, tolueno.

Además el hollín contiene cantidades importantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos, altamente cancerígenos. El zinc, en concreto, es particularmente tóxico para la fauna acuática. También tiene el peligro de que muchos de estos compuestos son solubles en el agua, por lo que pasan a la cadena trófica y de ahí a los seres humanos.

Entendemos por *pirólisis* un tratamiento térmico de compuestos orgánicos que consiste en someterlos a un calentamiento en ausencia de aire. El proceso rompe las largas cadenas moleculares iniciales y las transforma en otras mucho más ligeras, normalmente gaseosas que, por lo general son combustibles.

Se encuentra aún en fase de investigación y presenta problemas técnicos de separación de la gran cantidad de compuestos carbonados que se producen en el proceso, además de ser muy costoso.

La *termólisis* es un sistema en el que se somete a los materiales de residuos de neumáticos a un calentamiento en un medio en el que no existe oxígeno. Las altas temperaturas y la ausencia de oxígeno tiene el efecto de destruir los enlaces químicos. Aparecen entonces cadenas de hidrocarburos. Es la forma de obtener, de nuevo, los compuestos originales del neumático, por lo que es el método que consigue la recuperación total de los componentes del neumático. Se obtienen metales, carbones e hidrocarburos gaseosos, que pueden volver a las cadenas industriales, ya sea de producción de neumáticos u a otras actividades.

En cuanto a la valorización energética, se deben considerar distintos aspectos:

- No existen problemas para valorizar el gas resultante, pero sí el aceite pirolítico y el negro de humo obtenidos.
- El proceso (pirólisis o termólisis) resulta costoso, en parte por los pretratamientos a los que se someten los neumáticos (triturado, almacenamiento, moliendas hasta polvo o granalla).
- El poder calorífico es muy elevado.
- Es necesaria la creación de un marco legal.
- Resulta imprescindible la investigación del proceso (emisiones, etc.).
- La energía obtenida podrá venderse por completo por venir de un residuo.

Para obtener rentabilidad se han de tratar un mínimo de 20000 toneladas. Esto implica la existencia de un único gestor en zonas geográficas extensas.

En cuanto al reciclaje de neumáticos²⁴, existen diversas opciones, destacando su empleo en el asfaltado de carreteras y el recauchutado, si bien esta última opción se encuentra a la baja.

Otras posibilidades, todas ellas con un mercado mucho más reducido son:

Aplicaciones para el neumático triturado:

- Productos fabricados con caucho triturado: sandalias, alfombrillas, pistas de atletismo, aditivos para asfalto, bordes de aparcamientos, tejados, pasos a nivel, cubiertas, masillas, aislantes de vibración, aislantes de vehículos y también para lechos en los cruces de ferrocarril.
- Compostaje de fangos. Los mismos trozos de neumático (5 cm.) que se utilizan como fuente de combustible pueden emplearse como agente esponjante en una instalación para el compostaje de fangos. Una aplicación comercial para los neumáticos usados, dentro del compostaje de fangos, emplea el calor obtenido en la combustión de los neumáticos usados para fundir los fangos de aguas residuales.
- Ingeniería civil: los neumáticos enteros y procesados se pueden utilizar como estructuras de contención, estos neumáticos se atan para formar un muro de contención geotextil en las zonas inclinadas, o muy expuestas, a lo largo de las carreteras.

Las ventajas que tienen los neumáticos usados, para este tipo de aplicaciones es que son normalmente menos caros que el material convencional al que sustituyen, son abundantes y pueden obtenerse rápidamente, solucionando al mismo tiempo el costoso problema de su evacuación. Aplicaciones semejantes se pueden encontrar en la agricultura e incluso en jardinería como macetero. Otras aplicaciones:

- Fabricación de neumáticos nuevos (en porcentajes mínimos). Las carcasas tratadas como se ha indicado se recubren con elementos de caucho nuevos antes de la vulcanización
- Capas asfálticas que se usan en la construcción de carreteras, con lo que se consigue disminuir la extracción de áridos en canteras.
- Usos deportivos: suelos de atletismo, pistas de paseo y bicicleta.

Aplicaciones para los neumáticos enteros:

- Arrecifes y rompeolas artificiales. Los arrecifes artificiales se construyen uniendo neumáticos usados, hundiéndolos y anclándolos en las aguas costeras. Bajo algunas condiciones climatológicas los neumáticos rápidamente albergan percebes y otras criaturas marinas, creando un arrecife artificial atractivo como hábitat para diversas especies de peces. Pueden emplearse también como rompeolas para ser colocados a corta distancia de la costa.
- Usos agrícolas. Utilización como macetero, separadores, contrapesos y su recorte para la fabricación de suelas de alpargata aunque aquí solamente se emplea la banda de rodadura. La adición de partículas de caucho en determinados suelos con tendencia a la excesiva compactación, mejora su textura, y facilita su aireación. También pueden fabricarse tapetes para evitar la evaporación excesiva de agua y el crecimiento de malas hierbas. Se usa como relleno en las losetas de césped artificial.
- Elementos de seguridad para la circulación: barreras parachoques. Las pilas de neumáticos colocados horizontalmente han tenido éxito como barreras parachoques en ciertos puntos de carreteras así como en circuitos de velocidad y como protección de obstáculos en general

- Combustible. Los neumáticos son una excelente fuente de energía (7200Kcal/Kg). Las instalaciones pueden adaptarse para quemar únicamente neumáticos enteros o conjuntamente con otros combustibles y/o residuos sólidos. Las incineradoras y calderas que queman solamente neumáticos necesariamente requieren de suministro adecuado y continuo de neumáticos usados. Su operación es rentable solo en zonas de grandes poblaciones donde existan grandes densidades de neumáticos usados. La combustión es un proceso costoso y además presenta el inconveniente de la diferente velocidad de combustión de los diferentes componentes y la necesidad de depuración de los residuos por lo que no resulta fácil de controlar y además es contaminante.

La generación de calor puede ser usada como fuente de energía, ya que se trata de un proceso exotérmico. Con este método, los productos contaminantes que se producen en la combustión son muy perjudiciales para la salud humana, entre ellos el monóxido de carbono, xileno, hollín, óxido de nitrógeno, dióxido de carbono, óxido de zinc, benceno, fenoles, dióxido de azufre, óxido de plomo y tolueno. Además el hollín contiene cantidades importantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos, altamente cancerígenos. El zinc, en concreto, es particularmente tóxico para la fauna acuática.

También tiene el peligro de que muchos de estos compuestos son solubles en el agua, por lo que pasan a la cadena trófica y de ahí a los seres humanos. La incineración es una combustión a alta temperatura por encima de 1.092°C, con ello se evita las emisiones a la atmósfera por combustión de las dioxinas, aunque la inversión necesaria es mayor. Normalmente la combustión e incineración se utiliza para la utilización de energía calorífica para diferentes procesos.

- Recauchutados. Mediante el proceso de recauchutado. Desde 1915, las cubiertas de los neumáticos han logrado ampliar su vida útil mediante la sustitución del dibujo desgastado en la banda de rodadura por un dibujo nuevo. Este proceso se llama recauchutado.

Las cubiertas se inspeccionan cuando llegan a la instalación de recauchutado para comprobar si están dañadas o tienen deformaciones que pudiesen afectar a su rendimiento, esta inspección se realiza en equipos que permiten manipular el neumático para su inspección, algunas empresas emplean además de la pura inspección visual equipos de presión e incluso inspección por ultrasonidos y rayos X. Una vez aceptada la cubierta, se pule el dibujo original e incluso puede que los flancos para dejar una superficie rugosa y limpia, el trabajo se realiza sobre una llanta y bajo presión, con posterioridad se repasa el neumático para comprobar defectos como la presencia de tejidos descubiertos que son recubiertos de nuevo con el elastómero adecuado, en algunos casos se procede al reemplazamiento de los tejidos de la cubierta.

Se procede posteriormente a la limpieza del neumático y sobre este se deposita una capa de disolución de caucho para mejorar la adhesión del neumático a la banda de rodadura y los flancos si este es el caso.

- Desvulcanizado. Se encuentran en estado de investigación y desarrollo diferentes mecanismos de desvulcanización mediante ultrasonidos, microondas y desvulcanizado químico^{25, 26}.

Las líneas de investigación en la actualidad.

Para conocer las soluciones que se están realizando referente a nuestro producto, se han buscado artículos sobre el reciclado de neumáticos a través del servicio de la Web of Science: SCI (Science Citation Index). La búsqueda se ha realizado entre los años

comprendidos entre 1990 y 2001 ambos inclusive. Hemos agrupado los artículos en una serie de capítulos que son los siguientes:

- Artículos sobre pirólisis de neumáticos
- Sobre la contaminación que estos producen
- Acerca de la proliferación de mosquitos entre otras especies
- Sobre su utilización al obtener hormigón
- Referente a la degradación que sufren y sus procesos
- Cuando la opción es la combustión de estos residuos
- Otros acerca de análisis y caracterización de estos materiales
- Sobre su reciclaje
- Como parte en el campo de la construcción
- Otros

Como resultado de esta búsqueda vemos que un alto porcentaje de artículos trata de la combustión, pirólisis, degradación del neumático, los problemas con los mosquitos, sus usos como parte de hormigón, su reutilización en construcción y su caracterización (sobre todo en los últimos años), pero muy pocos hablan de la recuperación o reciclado de este residuo.

A nivel actual, el Instituto de Acústica del CSIC ha desarrollado un proyecto para la utilización de estos materiales en el aislamiento acústico.

El interés en la utilización de un material como el caucho procedente de los neumáticos de desecho para material absorbente acústico se centra en que requiere, en principio, sólo tratamientos mecánicos de mecanizado y molienda.

Estos tratamientos conducen a un producto de granulometría^{27, 28} y dosificación acorde con las características de absorción acústica de gran efectividad.

3.3. MATERIALES

El producto de partida será polvo de elastómero, proveniente de la trituración de neumáticos fuera de uso, suministrado por la empresa INSATURBO S.A. sita en la localidad de Aspe en la provincia de Alicante.

Una vez se ha triturado el neumático mediante separación magnética del acero y la eliminación de las fibras mediante ciclones y cribado se obtiene polvo elastomérico. Este polvo mediante una serie de cribas y separadores se obtiene con diferentes granulometrías y se reintroduce en el mercado para diferentes productos de consumo según la granulometría.

Este residuo de neumático no es una sustancia homogénea sino que es una mezcla binaria de dos tipos de cauchos, por lo que es interesante hacer el análisis independientemente una sustancia de la otra, ya que puede que los modelos matemáticos no se ajusten al comportamiento de ambas sustancias ni a su combinación.

3.4. MEDIDAS EXPERIMENTALES OBTENIDAS

Se han realizado termogramas de muestras con diferentes tamaños de partícula (2, 1, 0.5, 0.2 mm) de neumático triturado y a diferentes velocidades de calentamiento: 2, 5, 10, 15, 20 y 40 °C/min para estudiar si la velocidad del ensayo influye en la degradación del material. Debido a que los ensayos a 2 y 5 °C/min son muy lentos, se ha alcanzado 600°C mientras que en el resto se ha podido estudiar el comportamiento térmico hasta 800°C.

En la figura 12 se muestra un ejemplo de la pérdida de masa de un caucho procedente de neumático triturado a tamaño de partícula de 1mm a diferentes velocidades de calentamiento. Gráficas similares se han obtenido para los otros tamaños de partícula.

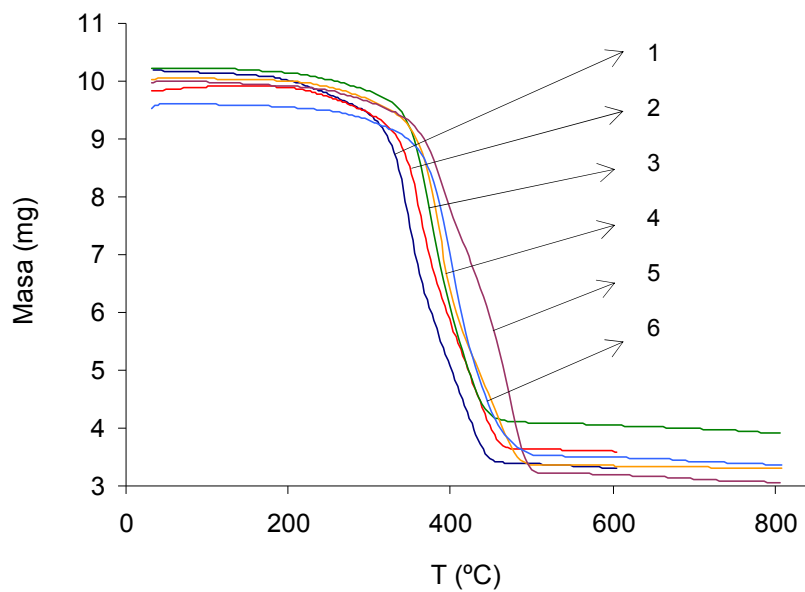


Figura 12 Pérdida de masa de una muestra de neumático triturado de 1 mm de tamaño de partícula a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

3. 5. APLICACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS

Para aplicar los modelos matemáticos es necesario hacer ciertas transformaciones de los datos obtenidos en los termogramas. Primeramente se ha realizado la conversión de la masa en un parámetro que da más idea del avance de la reacción y cuya presencia en las ecuaciones de los modelos matemáticos es imprescindible: el grado de avance: α , cuya expresión viene dada por la ecuación 28.

Se han realizado los cálculos para todos los ensayos realizados a diferentes tamaños de partícula (2; 1; 0,5 y 0,2 mm) y variando la velocidad de calentamiento.

Los resultados de aplicar la ecuación 28 se han representado en función de la temperatura en grados Kelvin, ya que los modelos matemáticos presentan constantes calculadas para esta escala de temperaturas.

De los resultados obtenidos se observa que el tamaño de partícula influye en la reproducibilidad a los experimentos. Los resultados más coherentes se obtienen para el tamaño de partícula fino: 200 μm .

En la figura 13 se muestra un ejemplo de la aplicación de la ecuación 28 para obtener el avance de la reacción en función de la temperatura en una muestra de caucho triturado de 200 μm de tamaño de partícula. Gráficas similares se han obtenido para los otros tamaños de partícula.

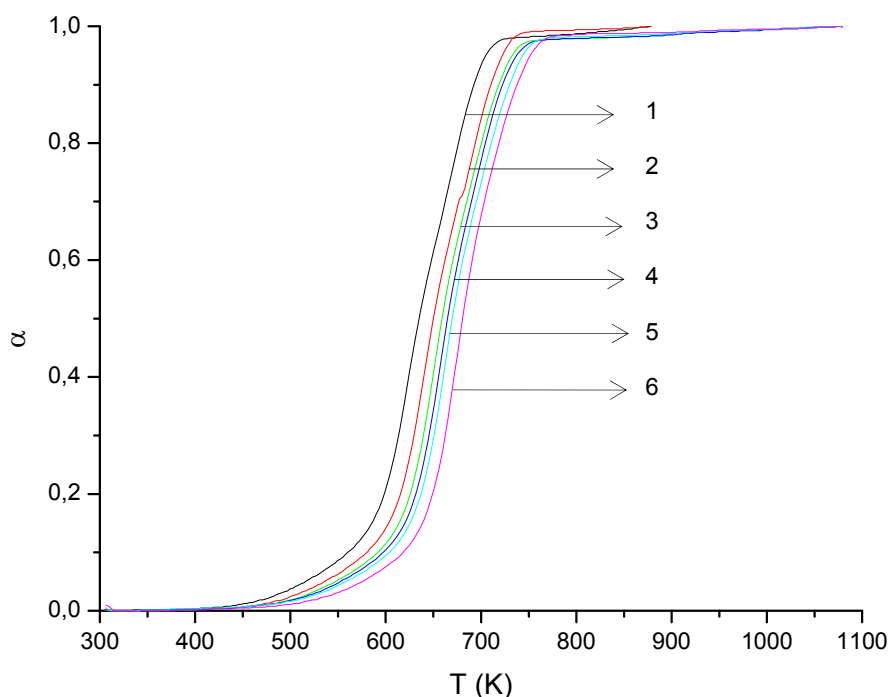


Figura 13 Grado de avance en función de la temperatura para una muestra de neumático triturado de 0,2 mm de tamaño de partícula a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

Si se observa la forma de α respecto de la temperatura, se concluye que es útil derivar α porque así se obtiene una curva que presenta dos picos en la reacción y por tanto se ve más claramente las dos reacciones que corresponden a la descomposición de cada material que forma parte el residuo de neumático de naturaleza binaria.

Esta derivada ha de separarse para poder obtener las dos reacciones y poder estudiarlas independientemente. Este proceso recibe el nombre de deconvolución. Mediante un programa informático: Microcal Origin, es posible esta separación.

La derivada de α respecto T (K) se convierte en dos curvas pertenecientes a cada material que se ajustan muy bien a una ecuación de Gauss (29)

Una vez obtenida la separación de las reacciones correspondientes a la composición binaria del residuo de neumático estudiado, es necesario derivar cada una de ellas para poder aplicar los métodos matemáticos. En la figura 14 se muestra la gráfica obtenida para el tamaño de partícula más pequeño. Se han obtenido resultados similares para el resto de tamaños de partícula de las muestras estudiadas.

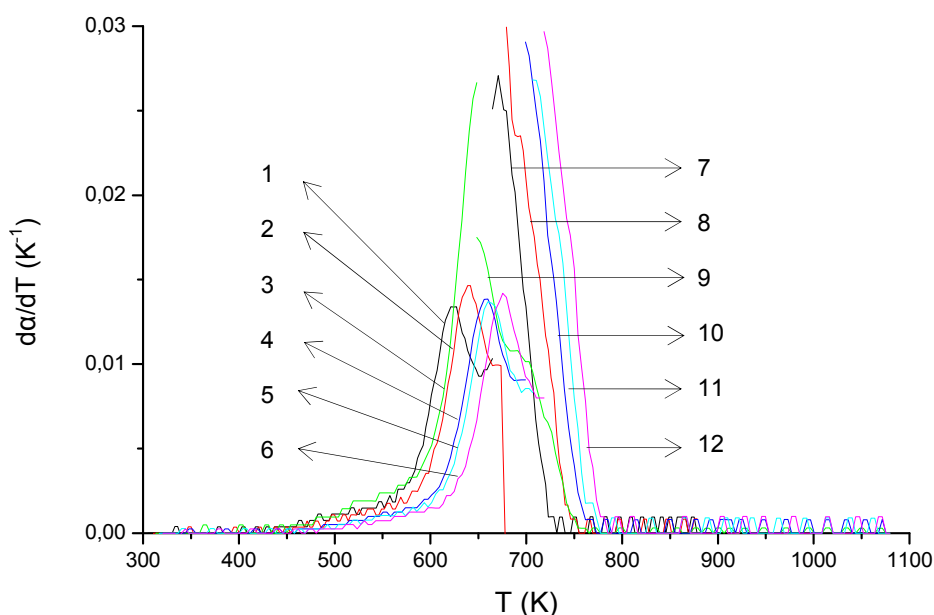


Figura 14 Separación de la derivada del grado de avance en función de la temperatura para una muestra de neumático triturado de 0,2 mm de tamaño de partícula a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. $d\alpha_1/dT$ para 2 °C/min | 7. $d\alpha_2/dT$ para 2 °C/min |
| 2. $d\alpha_1/dT$ para 5 °C/min | 8. $d\alpha_2/dT$ para 5 °C/min |
| 3. $d\alpha_1/dT$ para 10 °C/min | 9. $d\alpha_2/dT$ para 10 °C/min |
| 4. $d\alpha_1/dT$ para 15 °C/min | 10. $d\alpha_2/dT$ para 15 °C/min |
| 5. $d\alpha_1/dT$ para 20 °C/min | 11. $d\alpha_2/dT$ para 20 °C/min |
| 6. $d\alpha_1/dT$ para 40 °C/min | 12. $d\alpha_2/dT$ para 40 °C/min |

Ya hemos comentado anteriormente que el tamaño de grano más fino daba resultados más coherentes, por lo que se aplicaron los métodos matemáticos para el tamaño de partícula de 200 μm y a 2, 5, 10, 15, 20 y 40 °C/min de velocidad de calentamiento.

A continuación se muestra el procedimiento seguido para velocidades de calentamiento de 2°C/min.

El primer paso es la obtención de α en función de la temperatura. (Figura 15)

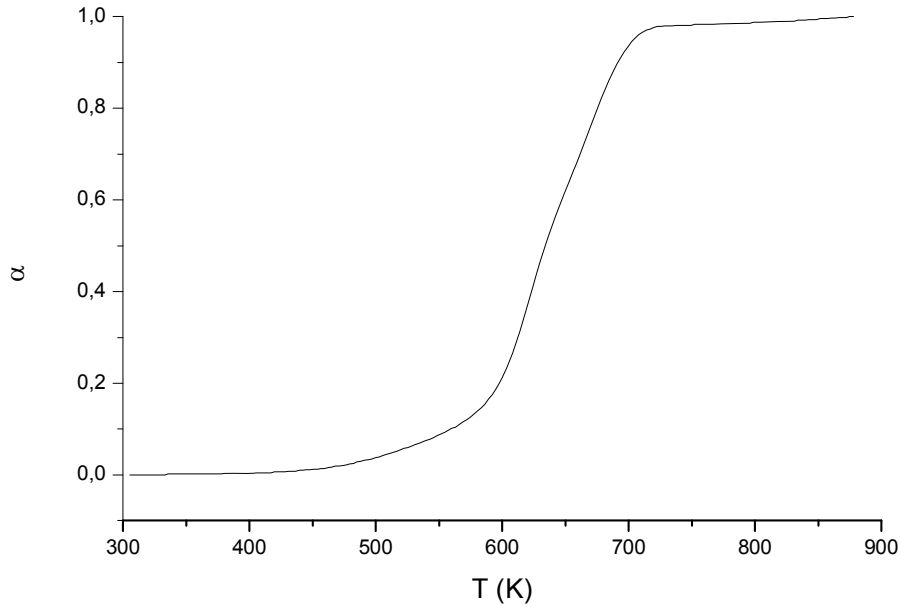


Figura 15 Grado de avance en función de la temperatura para una muestra de 0,2 mm de tamaño de partícula y a 2 °C/min de velocidad de calentamiento.

A continuación se deriva α respecto T y se separa en dos curvas siguiendo un modelo de Gauss. (Figura 16)

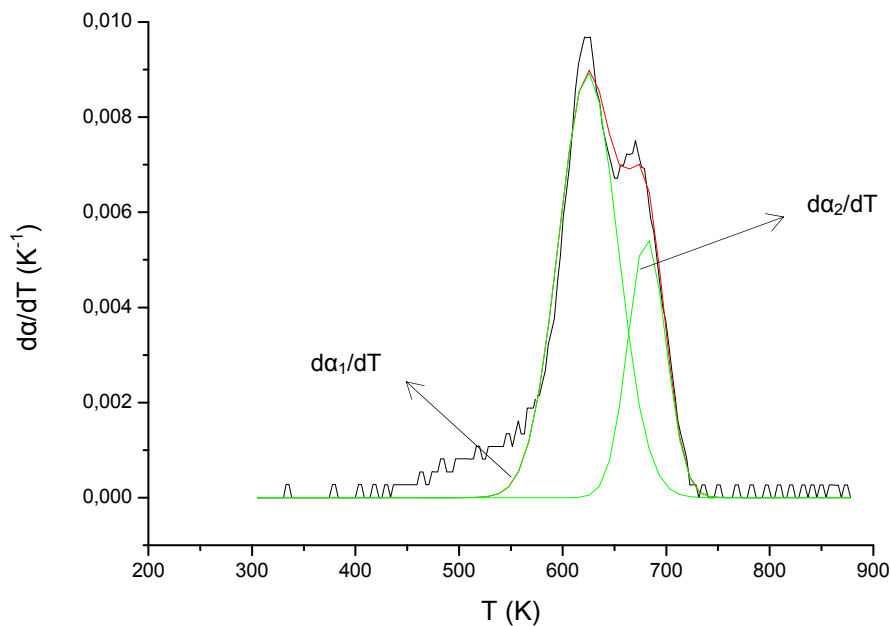


Figura 16 Derivada del grado de avance en función de la temperatura para una muestra de neumático triturado de 0,2 mm de tamaño de partícula y a 2°C/min de velocidad de calentamiento. Separación del grado de avance según modelo de Gauss.

De la aplicación del modelo de Gauss se obtiene un ajuste de cada curva con las constantes de la ecuación 28.

Como ya se tienen las ecuaciones separadas se puede estudiar cada una independientemente.

El primer paso es obtener α , aunque ahora hablaremos de α_1 y α_2 . (Figura 17)

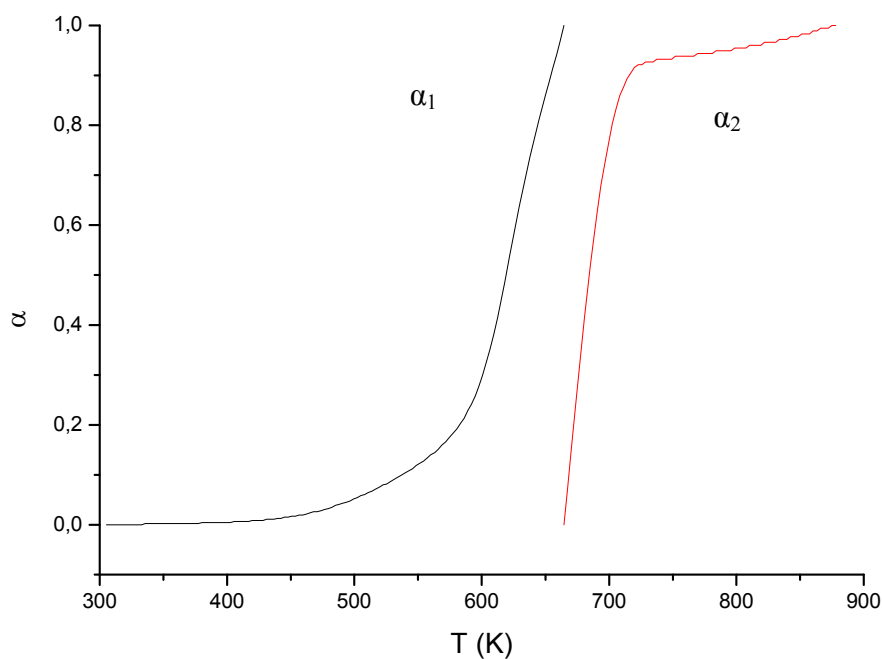


Figura 17 Grado de avance 1 y 2 separados según modelo de Gauss de una muestra de caucho de 0,2 mm de tamaño de partícula y a 2 °C/min de velocidad de calentamiento en el ensayo.

Con este tratamiento previo de los datos, ya podemos aplicar los métodos matemáticos pero para extraer conclusiones, se ha realizado los mismos pasos anteriores para el resto de las velocidades de calentamiento: 5, 10, 15, 20 y 40 °C/min

3.5.1. Friedman

Según el método de Friedman, aplicando la ecuación 1, podemos obtener la energía de activación aparente, el factor de reacción y el factor preexponencial.

Como ya tenemos la $d\alpha/dT$ el siguiente paso es calcular el $\ln(d\alpha/dT)$ y representarlo en función de la inversa de la temperatura. De este modo obtendremos la ecuación de una recta de pendiente la energía de activación (E_a) y de ordenada el factor preexponencial ($\ln A$).

Conocida la energía de activación se podrá por tanto conocer la última constante que nos falta: el orden de reacción: n , mediante otro ajuste lineal en el que la ordenada vuelve a ser el factor preexponencial y la pendiente nos dará este orden de reacción.

Recordar que este modelo sólo se ajusta a un intervalo de degradación del material.

Aplicaremos este modelo para el tamaño de partícula estudiado en el apartado anterior (200 μm) y para cada velocidad de calentamiento en que se ha trabajado.

Al aplicar el modelo para α_1 obtenemos los valores de E_a , A y n para cada velocidad de calentamiento.

A modo de ejemplo se muestra el procedimiento seguido para la el ensayo realizado a 2°C/min (Figuras 18 y 19).

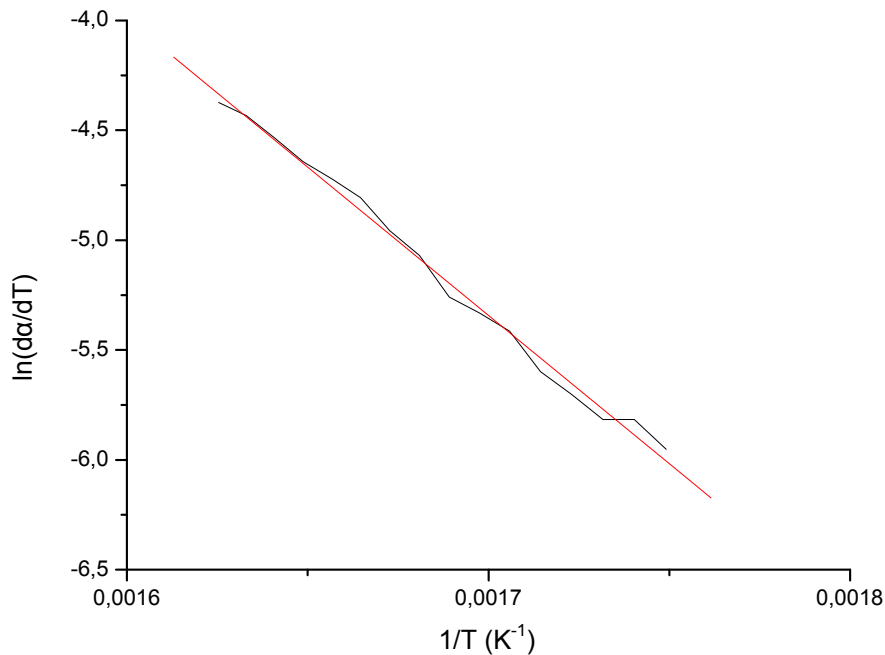


Figura 18 Obtención de la energía de activación aparente según el modelo de Friedman para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a 2 °C/min de velocidad de calentamiento para el grado de avance 1.

A partir de este ajuste matemático se obtiene la energía de activación. Una vez obtenido este valor, se procedió a obtener el factor preexponencial y el orden de la reacción siguiendo la misma ecuación matemática.

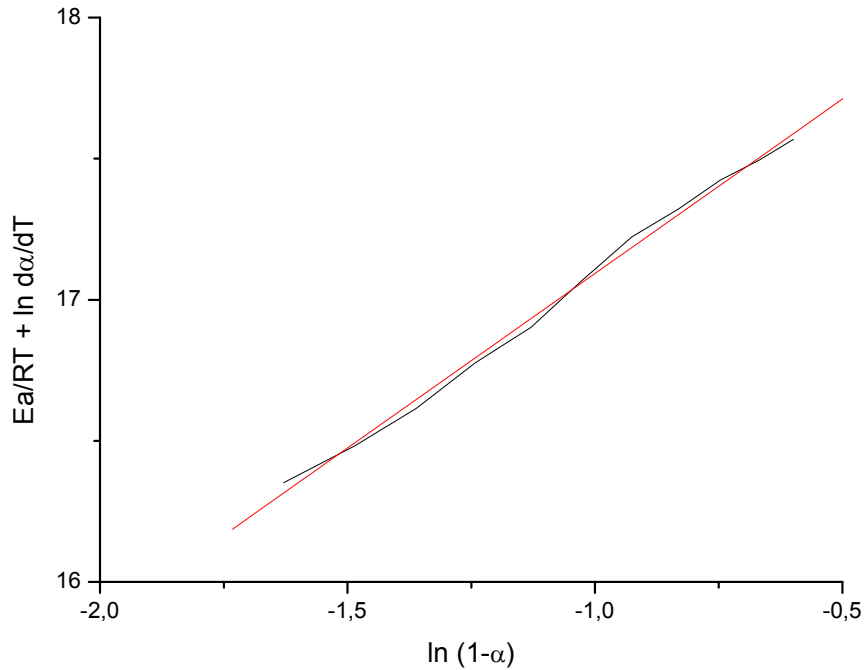


Figura 19 Cálculo del orden de reacción y el factor preexponencial según el modelo de Friedman para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a 2 °C/min de velocidad de calentamiento para el grado de avance 1.

De la misma forma, al aplicar el modelo para α_2 para la muestra de caucho de neumático de 0.2mm de tamaño de partícula, obtenemos los valores de E_a , A y n para cada velocidad de calentamiento. En las Figuras 20 y 21 se muestra los ajustes obtenidos al aplicar el método de Friedman al ensayo realizado a 2°C/min de velocidad de calentamiento.

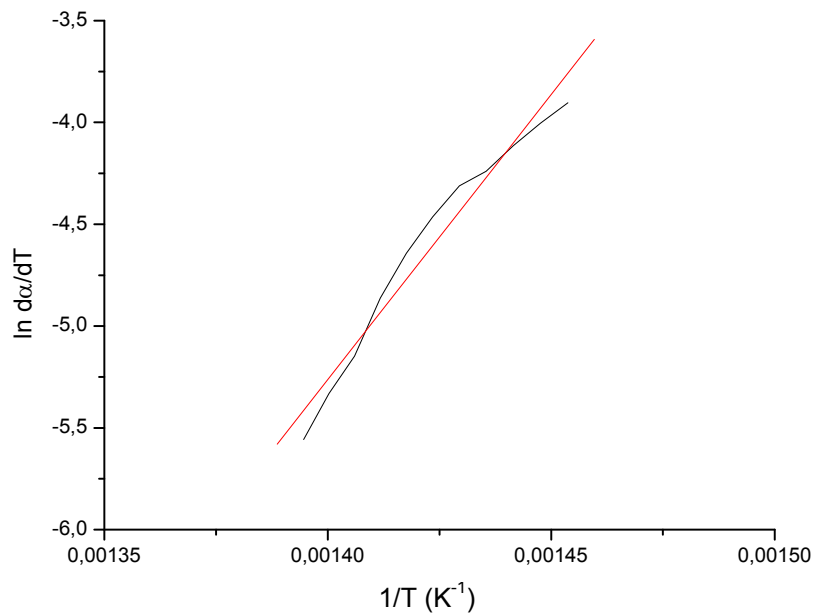


Figura 20 Obtención de la energía de activación aparente según el modelo de Friedman para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a 2 °C/min de velocidad de calentamiento para el grado de avance 2.

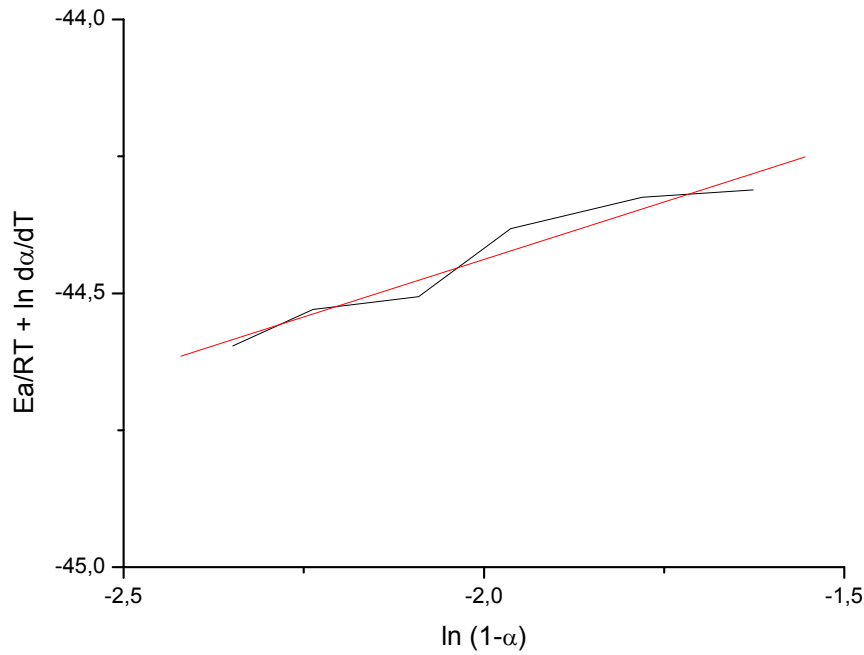


Figura 21 Cálculo del orden de reacción y el factor preexponencial según el modelo de Friedman para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a 2 °C/min de velocidad de calentamiento para el grado de avance 2.

Se han recopilado los datos de cada experimento para evaluar los resultados. Para calcular la energía de activación aparente es necesario representar el $\ln(d\alpha/dT)$ respecto la inversa de la temperatura. Se analizarán los datos para α_1 y α_2 por separado.

Primera Reacción (α_1)

Al agrupar los resultados de α_1 se puede comprobar la coherencia del método en el intervalo estudiado ya que todos los ensayos siguen el mismo modelo de comportamiento. Todos tienen similar pendiente; similar energía de activación.

En cuanto al cálculo del orden de reacción y el factor preexponencial, se observa similar pendiente pero las rectas no son dependientes con la velocidad de calentamiento del ensayo, no hay un orden entre ellas. (Figuras 22, 23, Tabla 3).

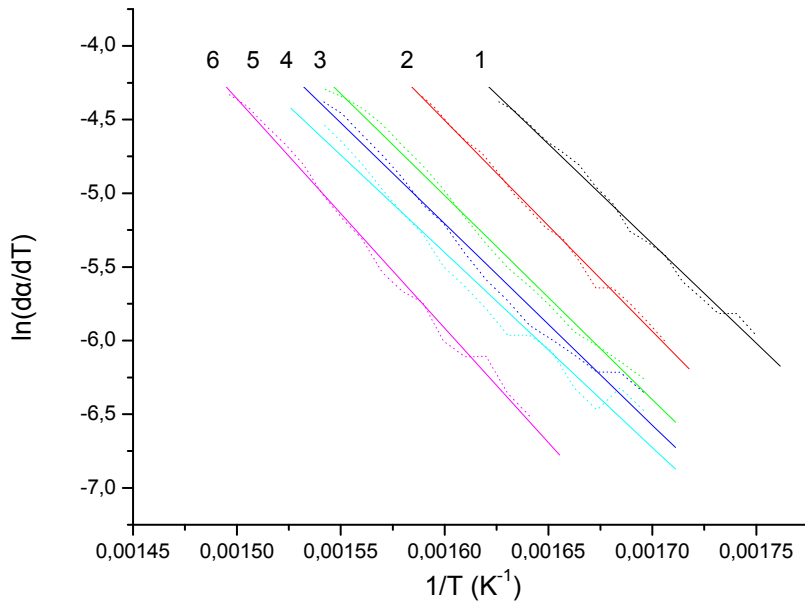


Figura 22 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Friedman para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm para el grado de avance 1 a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

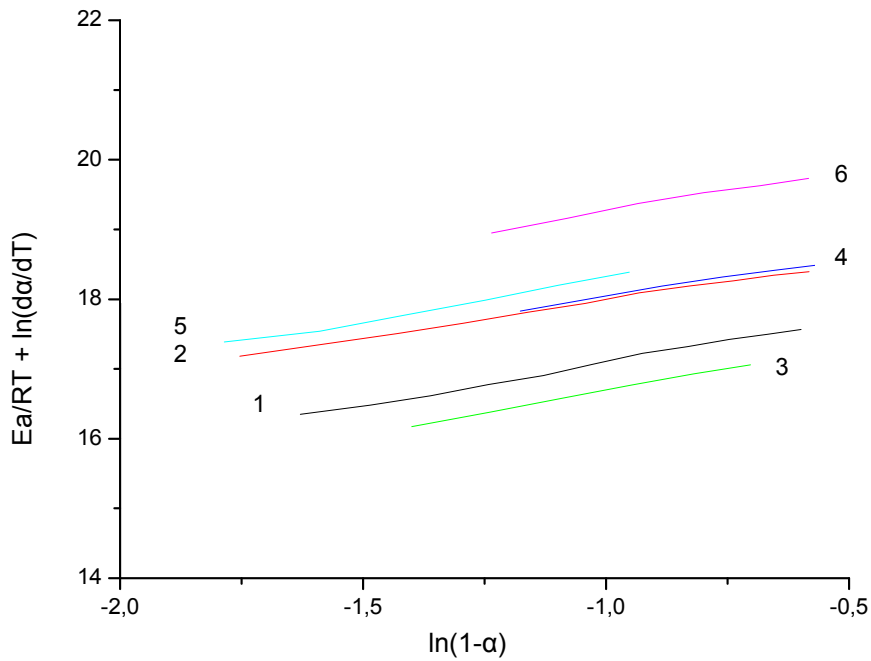


Figura 23 Cálculo del orden de reacción y el factor preexponencial según el modelo de Friedman para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm para el grado de avance 1 a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

Tabla 3 Constantes cinéticas obtenidas de la aplicación del método de Friedman para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a diferentes velocidades de calentamiento para el grado de avance 1.

	lnA	n	Ea (kJ/mol)
2 Din	18,33	1,237	112,23
5 Din	19,05	1,068	118,86
10 Din	17,79	1,119	115,13
15 Din	19,07	1,041	123,43
20 Din	19,58	1,279	126,24
40 Din	20,32	1,07	133,72
Media	19,02	1,14	121,60
Desviación	0,89	0,10	7,86
% Desviación	4,70	8,71	6,46

Segunda Reacción (α_2)

Los resultados de α_2 no muestran casi coherencia del método en el intervalo estudiado. De hecho, los resultados dan algunos negativos, lo que es imposible. (Tabla 4). Por tanto éste método no es bueno para esta la reacción de degradación.

Tabla 4 Constantes cinéticas obtenidas de la aplicación del método de Friedman para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a diferentes velocidades de calentamiento para el grado de avance 2.

	lnA	n	Ea (kJ/mol)
2 Din	-43,6	0,42	-232,72
5 Din	-19,52	1,055	-103,50
10 Din	-66,72	-1,758	-366,16
15 Din	-18,71	0,769	-93,90
20 Din	-73,65	-1,71	-414,01
40 Din	-52,87	-1,198	-295,76

3.5.2. Coats y Redfern

Según el método de Coats y Redfern, aplicando la ecuación 10, podemos obtener la energía de activación aparente (E_a).

Como ya tenemos la $d\alpha/dT$ el siguiente paso es calcular el $\ln(\alpha/T^2)$ y representarlo en función de la inversa de la temperatura. De este modo obtendremos la ecuación de una recta de pendiente la energía de activación.

Se recuerda que este modelo sólo se ajusta a un intervalo de degradación del material.

Aplicaremos este modelo para el tamaño de partícula fino (200 μm) y para cada velocidad de calentamiento en que se ha trabajado.

Al aplicar el modelo para α_1 obtenemos los siguientes valores de E_a para cada velocidad de calentamiento.

A modo de ejemplo se muestra el procedimiento seguido para la el ensayo realizado a 2°C/min (Figuras 24 y 25).

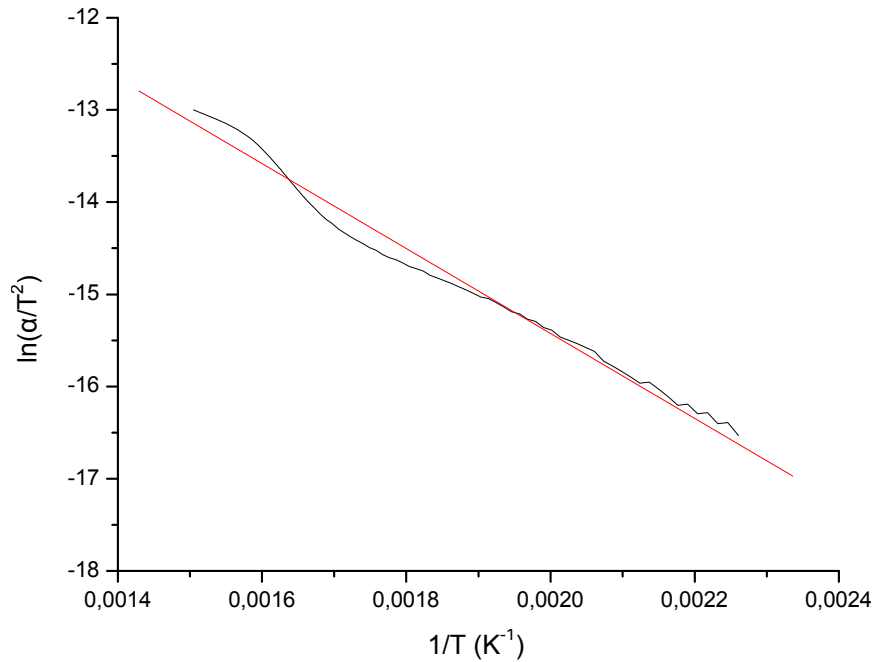


Figura 24 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Coats para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a 2 °C/min de velocidad de calentamiento para el grado de avance 1.

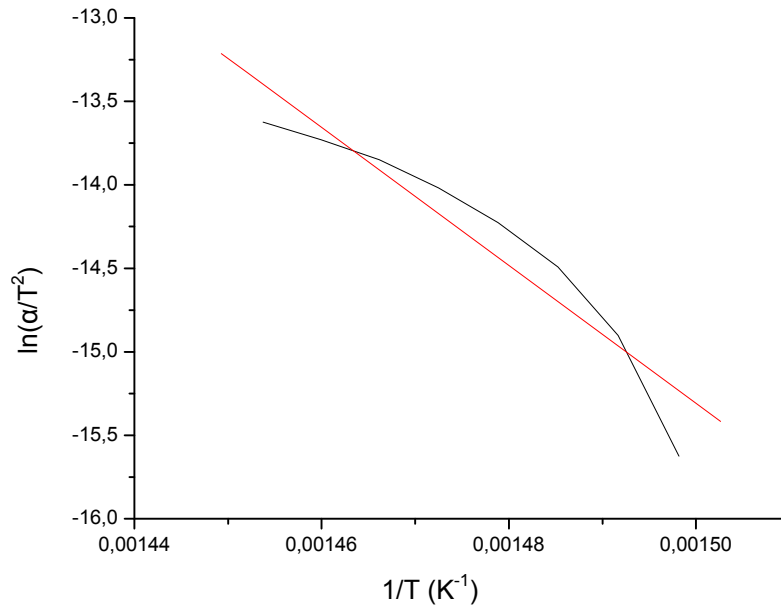


Figura 25 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Coats para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a 2 °C/min de velocidad de calentamiento para el grado de avance 2.

Para calcular la energía de activación aparente es necesario representar el $\ln(\alpha/T^2)$ respecto a la inversa de la temperatura.

No es necesario analizar los datos para α_1 y α_2 por separado ya que se ajustan al método de forma parecida. Se puede comprobar coherencia del método en el primer intervalo, pero en el segundo método los valores son muy elevados. Los valores de la energía de activación son similares. (Figuras 26, 27, Tabla 3.3)

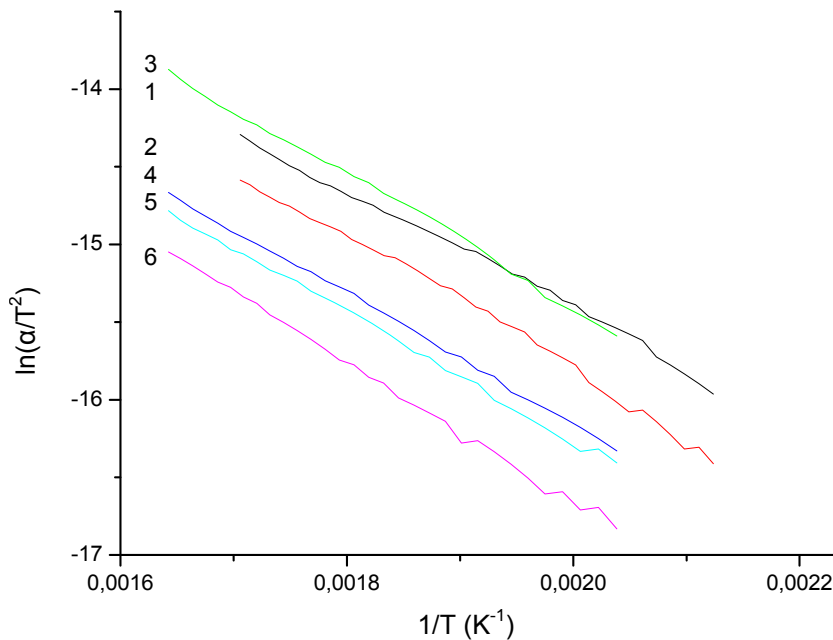


Figura 26 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Coats para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm para el grado de avance 1 a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

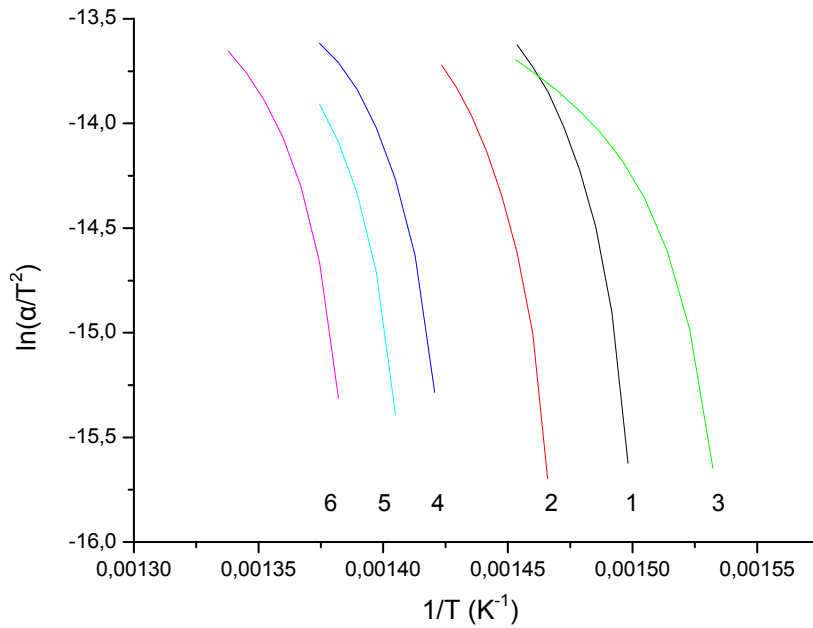


Figura 27 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Coats para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm para el grado de avance 2 a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

La energía de activación obtenida se muestra en la tabla 5.

Tabla 5 Constantes cinéticas obtenidas de la aplicación del método de Coats y Redfern para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a diferentes velocidades de calentamiento para el grado de avance 1 y 2.

Velocidad (°C/min)	Ea α_1 (kJ/mol)	Ea α_2 (kJ/mol)
2	38,30	343,63
5	42,08	357,39
10	39,23	413,81
15	34,36	282,16
20	35,66	392,66
40	39,03	458,46
Media	38,11	374,68
Desviación	5,51	122,30
% Desviación	14,46	32,64

3.5.3. Horowitz y Metzger

Según el método de Horowitz y Metzger, aplicando la ecuación 8, podemos obtener la energía de activación aparente.

Como ya tenemos la $d\alpha/dT$ el siguiente paso es calcular el $\ln(\ln(1/1-\alpha))$ y representarlo en función de $\theta = T - T_s$, siendo T_s la temperatura para la cual se cumple que $e = 1/1-\alpha$. De este modo obtendremos la ecuación de una recta de pendiente la energía de activación.

Para cada ensayo se ha de obtener T_s .

Se recuerda que este modelo sólo se ajusta a un intervalo de degradación del material.

Como en los casos anteriores, aplicaremos este modelo para el tamaño de partícula fino (200 μm) y para cada velocidad de calentamiento en que se ha ensayado.

Al aplicar el modelo para α_1 obtenemos los siguientes valores de E_a para cada velocidad de calentamiento.

A modo de ejemplo se muestra el procedimiento seguido para la el ensayo realizado a 2°C/min (Figuras 28 y 29), cuya $T_s = 530\text{K}$.

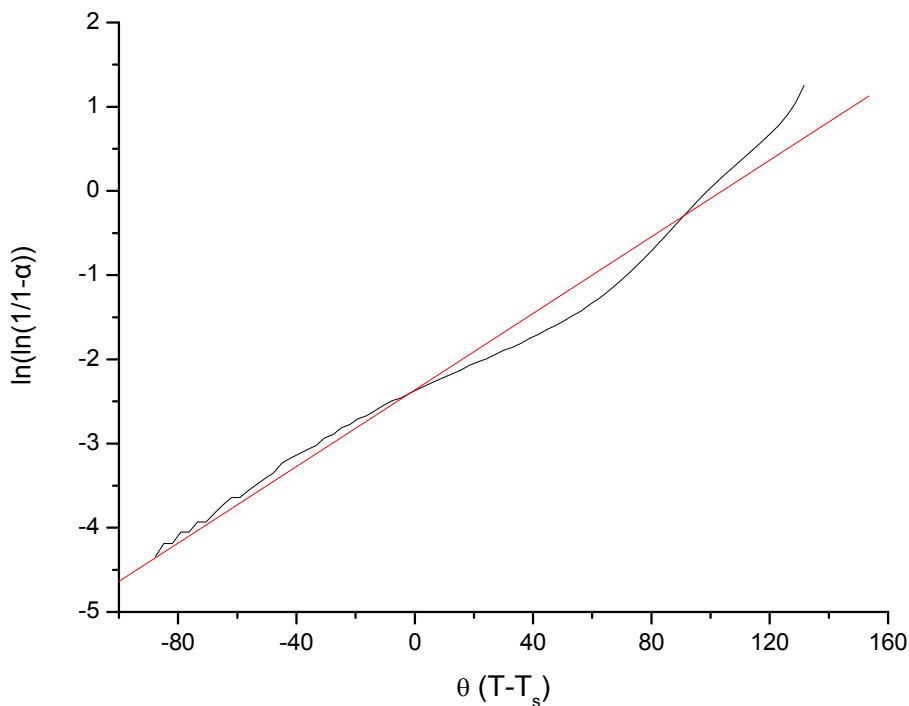


Figura 28 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Horowitz para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a 2 °C/min de velocidad de calentamiento para el grado de avance 1.

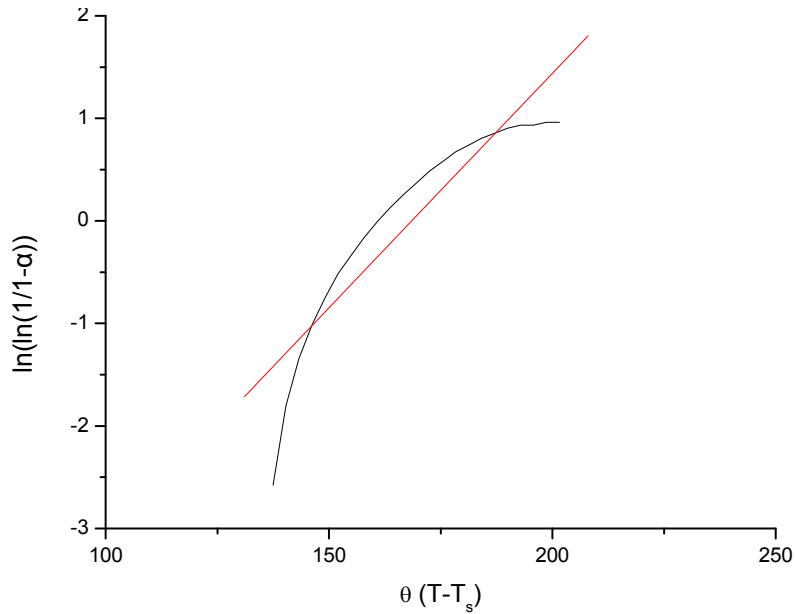


Figura 29 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Horowitz para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a 2 °C/min de velocidad de calentamiento para el grado de avance 2.

Para calcular la energía de activación aparente es necesario representar $\ln(\ln(1/(1-\alpha)))$ respecto a $\theta = T-T_s$.

α_1 y α_2 se ajustan al método de forma parecida. Las curvas siguen la misma tendencia pero hay cierto desorden. Los valores de la energía de activación para α_1 son similares en los ensayos de velocidad de calentamiento 2 y 5 °C/min y diferentes de estos pero similares entre ellos para el resto de ensayos. Para α_2 los valores de la energía de activación no son nada representativos (Figuras 30, 31, Tabla 3.4)

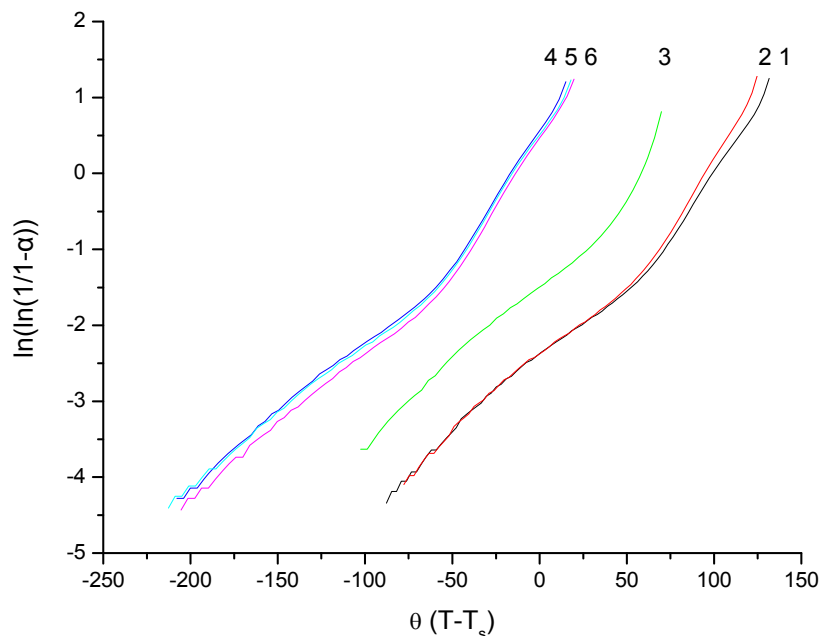


Figura 30 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Horowitz para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm para el grado de avance 1 a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

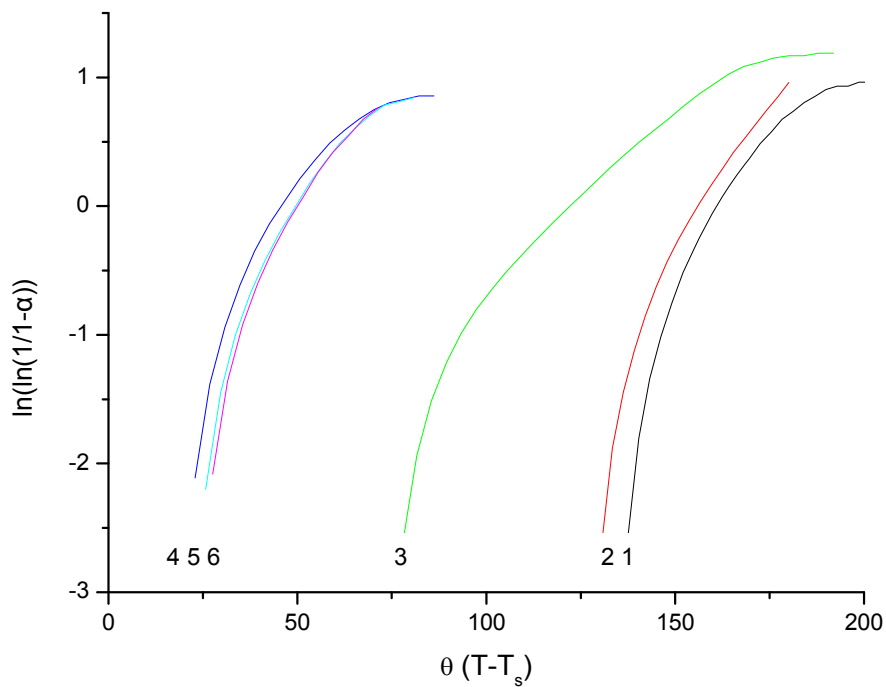


Figura 31 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Horowitz para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm para el grado de avance 2 a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

La energía de activación obtenida se muestra en la tabla 6.

Tabla 6 Energía de activación de Horowitz y Metzger para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a diferentes velocidades de calentamiento para el grado de avance 1 y 2.

Velocidad (°C/min)	Ea α_1 (kJ/mol)	Ea α_2 (kJ/mol)
2	53,13	106,82
5	58,89	154,32
10	83,56	106,59
15	86,17	156,23
20	85,80	191,55
40	89,93	236,44
Media	76,25	158,66
Desviación	31,82	100,22
% Desviación	41,74	63,17

3.5.4. Van Krevelen

Según el método de Van Krevelen, aplicando la ecuación 18, podemos obtener la energía de activación aparente y el factor preexponencial.

Como ya tenemos la $d\alpha/dT$ el siguiente paso es calcular el $\ln[(1/1-\alpha)-1]$ y representarlo en función $\ln T$. De este modo obtendremos la ecuación de una recta de pendiente la energía de activación y de ordenada el factor preexponencial.

Se recuerda que este modelo sólo se ajusta a un intervalo de degradación del material.

Aplicaremos este modelo para el tamaño de partícula fino (200 μm) y para cada velocidad de calentamiento en que se ha ensayado.

Al aplicar el modelo para α_1 obtenemos los siguientes valores de E_a y A para cada velocidad de calentamiento.

A modo de ejemplo se muestra el procedimiento seguido para la el ensayo realizado a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figuras 32 y 33)

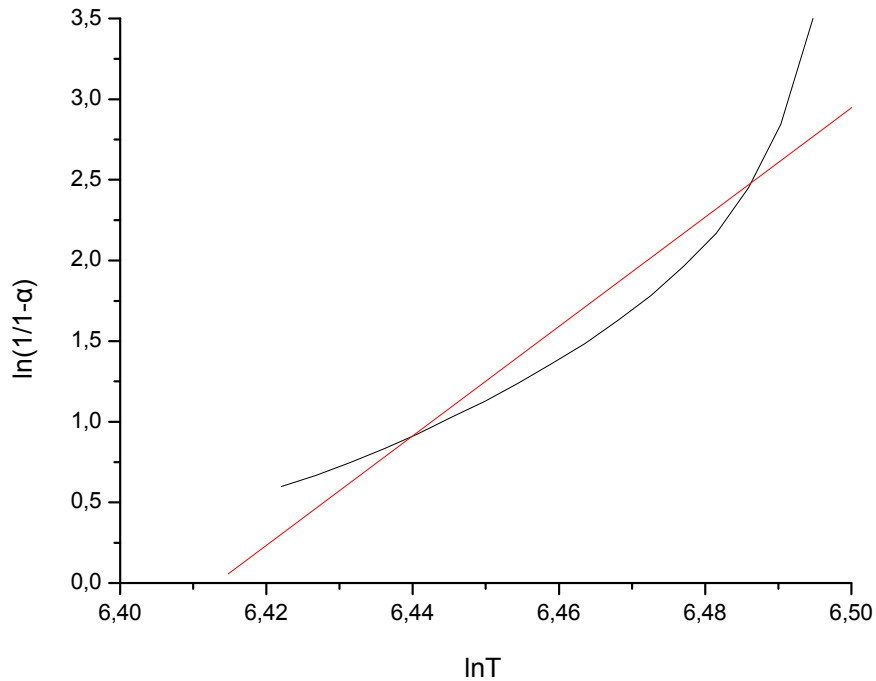


Figura 32 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Horowitz para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ de velocidad de calentamiento para el grado de avance 1.

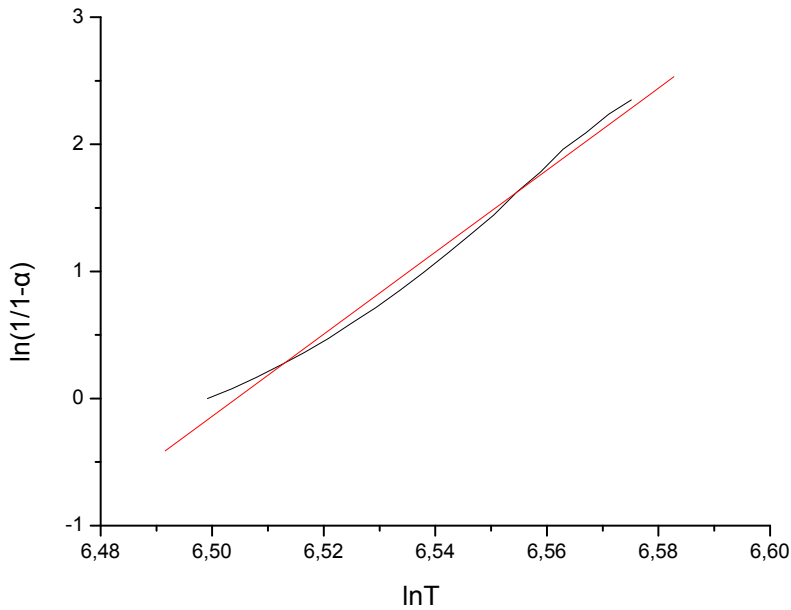


Figura 33 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Horowitz para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a 2 °C/min de velocidad de calentamiento para el grado de avance 2.

Para calcular la energía de activación aparente es necesario representar $\ln(1/1-\alpha)$ respecto al $\ln T$.

α_1 y α_2 se ajustan al método de forma muy parecida. Se puede comprobar cierta coherencia del método en el intervalo estudiado excepto para una velocidad de calentamiento: 10 °C/min. Los valores de la energía de activación son similares. (Figura 34, 35, Tabla 3.5, 3.6)

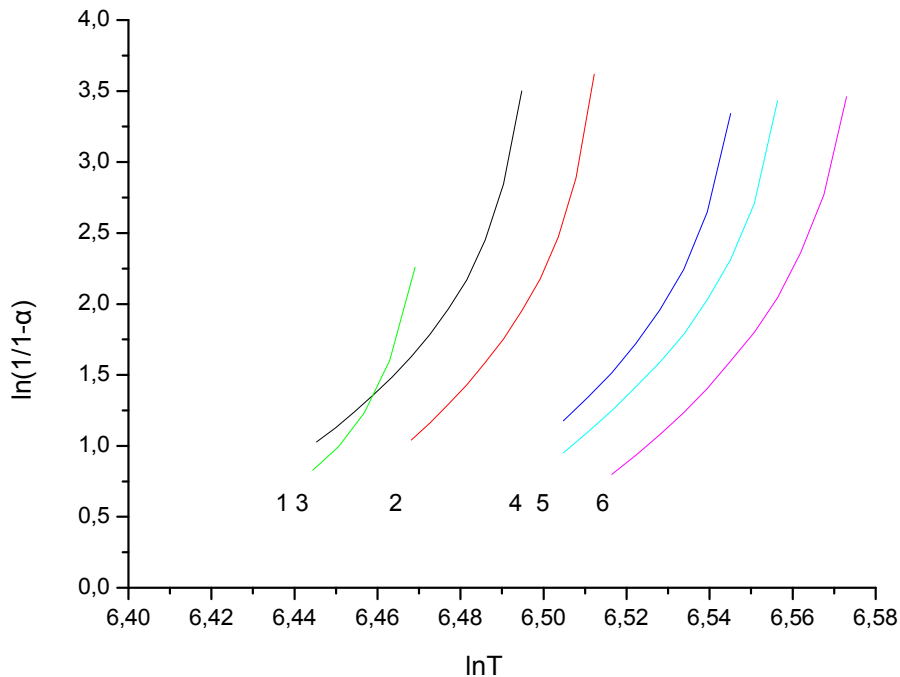


Figura 34 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Horowitz para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm para el grado de avance 1 a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

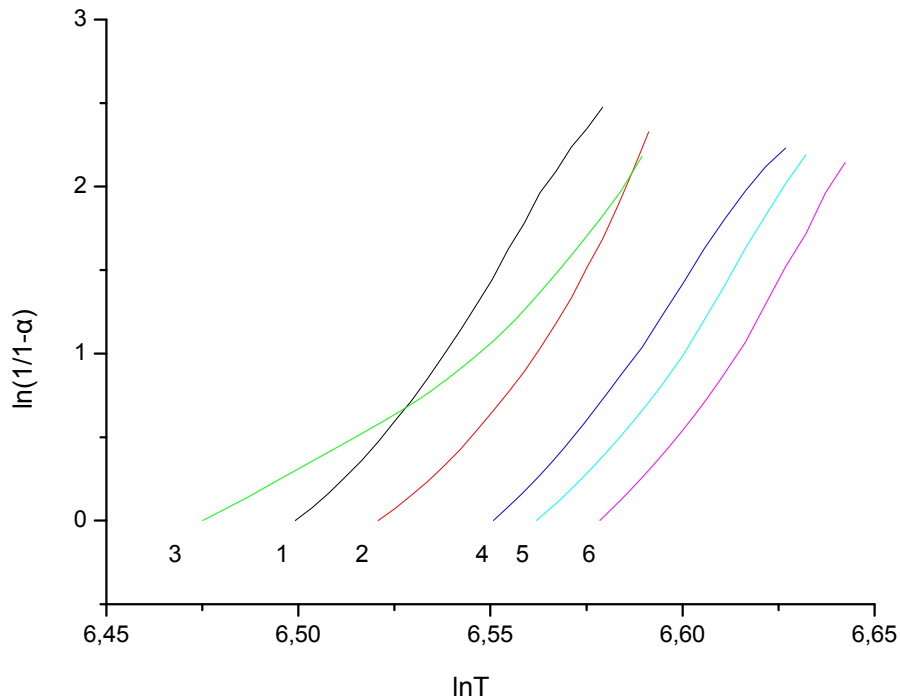


Figura 35 Cálculo de la energía de activación aparente según el modelo de Horowitz para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm para el grado de avance 2 a diferentes velocidades de calentamiento:

- | | |
|--------------|--------------|
| 1. 2 °C/min | 4. 15 °C/min |
| 2. 5 °C/min | 5. 20 °C/min |
| 3. 10 °C/min | 6. 40 °C/min |

Los parámetros cinéticos obtenidos se muestran en la tabla 7 y 8.

Tabla 7 Energía de activación de Van Krevelen para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a diferentes velocidades de calentamiento para el grado de avance 1.

Velocidad (°C/min)	Ea α ₁ (kJ/mol)	A α ₁
2	0,28	-217,51
5	0,32	-250,44
10	0,30	-229,67
15	0,29	-229,00
20	0,27	-209,15
40	0,31	-244,59
Media	0,30	-230,06
Desviación	0,02	15,64
% Desviación	6,72	-6,80

Tabla 8 Energía de activación de Van Krevelen para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a diferentes velocidades de calentamiento para el grado de avance 2.

Velocidad (°C/min)	Ea α_2 (kJ/mol)	A α_2
2	0,27	-209,91
5	0,31	-243,08
10	0,24	-190,53
15	0,26	-201,52
20	0,26	-207,79
40	0,28	-223,36
Media	0,27	-212,70
Desviación	0,02	18,36
% Desviación	8,58	-8,63

3. 6. DISCUSIÓN

Aplicados los métodos y analizados los resultados se puede concluir que en general éstos no se ajustan del todo bien al proceso de degradación que sufre nuestro material. Nos pueden dar una idea de su comportamiento a nivel experimental, pero no son un modelo de comportamiento fiable a seguir.

En general para el primer intervalo de degradación los valores obtenidos, los métodos de Friedman y Horowitz muestran valores esperables, y además coincidentes entre ellos. El método de Coats da valores de energías de activación inferiores a los otros dos métodos y el de Van Krevelen completamente diferente. (Figura 36)

Respecto al segundo intervalo, los valores obtenidos son muy dispersos en el mejor de los casos encontrándose algunas incoherencias como el caso del modelo de Friedman.

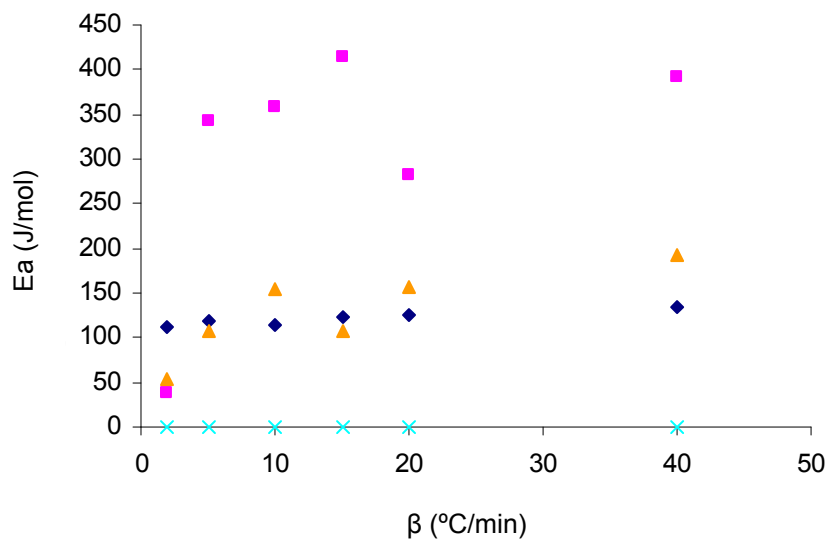


Figura 36 Energía de activación aparente para una muestra de caucho triturado a un tamaño de partícula de 0,2 mm a diferentes velocidades de calentamiento para α_1 aplicando varios métodos:

- ◆ Método de Friedman
- Método de Coats
- ▲ Método de Horowitz
- × Método de Van Krevelen

4. RESULTADOS. REVISIÓN DE LOS MODELOS CLÁSICOS

4.1. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.

En el capítulo 3 se ha empleado los denominados métodos clásicos para el estudio de mezclas elastoméricas, pero hemos encontrado una serie de inconvenientes.

En este capítulo aplicaremos estos métodos a diversos materiales termoplásticos (primero al ABS y posteriormente al PVC, PP y PC) de aplicación industrial con el fin de confirmar nuestra hipótesis de partida.

4.1.1 Métodos basados en medidas del grado de avance.

Método de Friedman.

Aplicación del método para ABS

A partir de los datos obtenidos de ABS (figura 37), se ha aplicado el método de Friedman (ec 1).

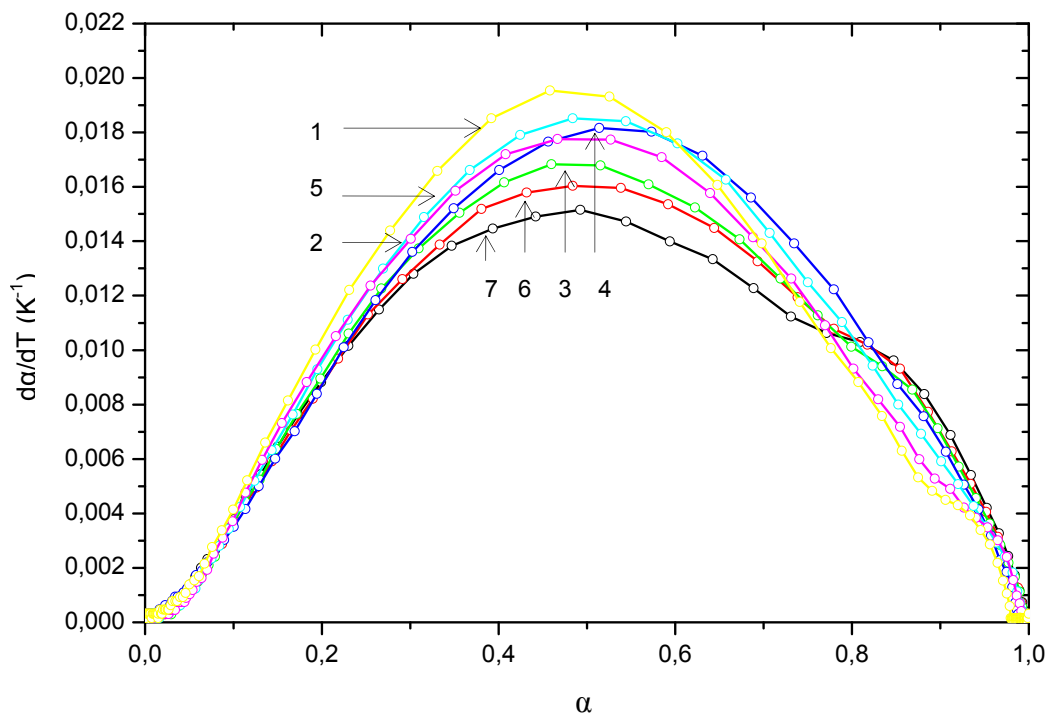


Figura 37 Variación del grado de avance (α) de un ABS reciclado aplicando el modelo de Friedman a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

A partir de la expresión 1 y sin conocer la geometría de la $f(\alpha)$, se puede ha determinado el valor de la energía de activación aparente (E_a) para cada uno de los materiales y velocidades consideradas (figura 38).

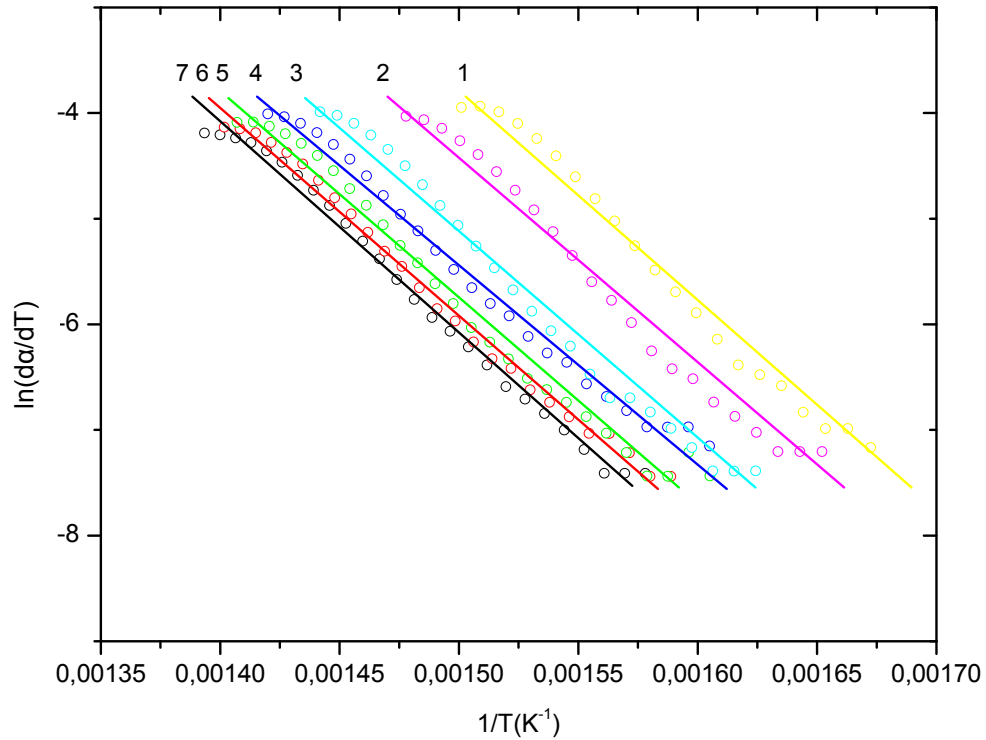


Figura 38 Cálculo de la energía de activación aparente (E_a) según el modelo de Friedman para un ABS a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}C/min$).

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| 1. $\beta = 2^{\circ}C/min$ | 5. $\beta = 20^{\circ}C/min$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}C/min$ | 6. $\beta = 25^{\circ}C/min$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}C/min$ | 7. $\beta = 30^{\circ}C/min$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}C/min$ | |

Mediante estos datos es posible determinar el orden de reacción y el factor preexponencial representando los valores de $\ln(d\alpha/dT) + E_a/R \cdot T$ frente a $\ln(1-\alpha)$. Este ajuste debe dar una línea recta cuya pendiente es el orden de reacción y cuya ordenada en el origen es el $\ln(A/\beta)$, (figura 39).

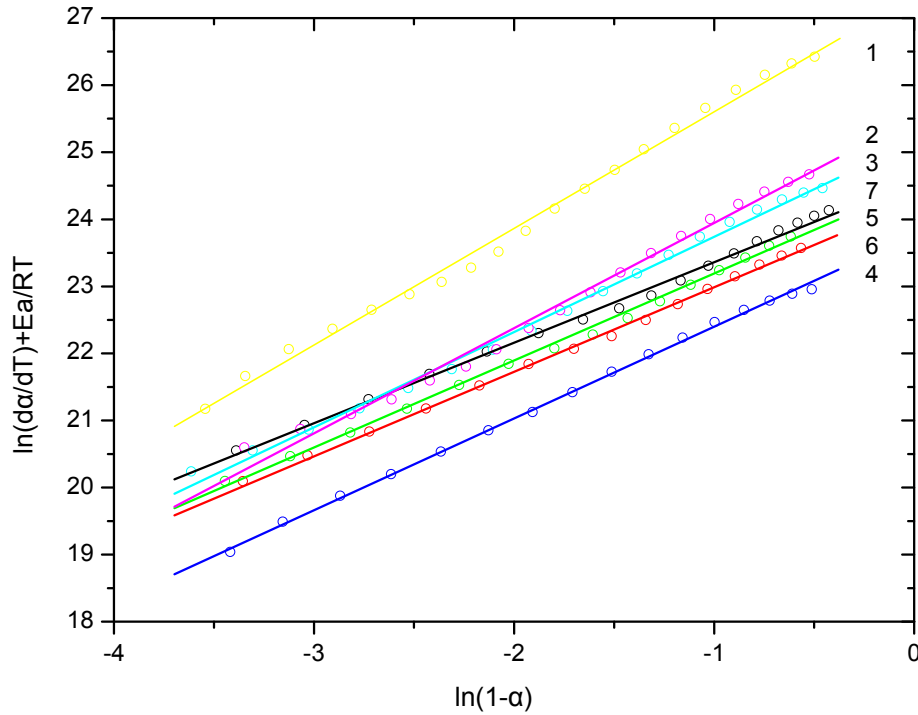


Figura 39 Cálculo del orden de reacción (n) y el factor preexponencial (A) según el modelo de Friedman para un ABS, a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$):

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

Una vez conocida la energía de activación aparente, se pueden determinar el resto de los parámetros cinéticos teniendo en cuenta la expresión 4.

Método de Horowitz y Metzger.

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

Horowitz y Metzger usan la expresión 8 donde: T_s es la temperatura a la cual se cumple que $1/(1-\alpha) = e$ y $\theta = T - T_s$.

Este método requiere la definición de una temperatura de referencia para llevar a cabo la integración de los términos de la ecuación general. La temperatura de referencia, T_s es aquella para la que $1/(1-\alpha) = e$, de tal manera que una representación del $\ln[\ln(1/(1-\alpha))]$ frente a la temperatura, relacionada a la referencia ($\theta = T-T_s$) permite obtener un ajuste lineal en un amplio rango de grados de avance de la reacción de degradación. Dado el buen ajuste de la representación que propone el método en un amplio rango de α , se ha seleccionado prácticamente toda la reacción de degradación para la aplicación del método. El rango de α va desde 0.1 hasta 0.9, obteniéndose representaciones como la que se muestra en la figura 40.

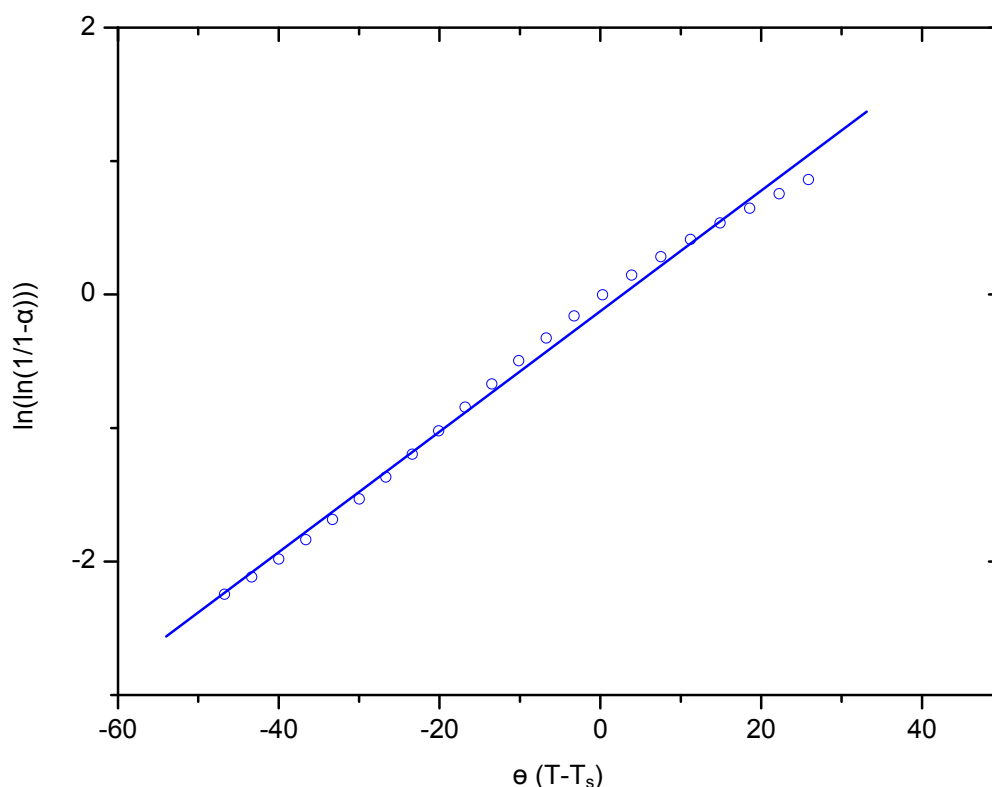


Figura 40 Aplicación del método de Horowitz y Metzger para la obtención de la E_a para un ABS, a una velocidad de calentamiento $\beta=20$ °C/min.

El método además propone una forma sencilla para la determinación del orden de reacción, y para ello se basa en la relación entre el grado de avance en el punto de máxima velocidad de degradación y el orden de reacción (ecuación 9).

De tal manera que si se conoce el grado de avance de la reacción en el punto de máxima velocidad de degradación, es posible intuir el orden de la reacción (figura 41)

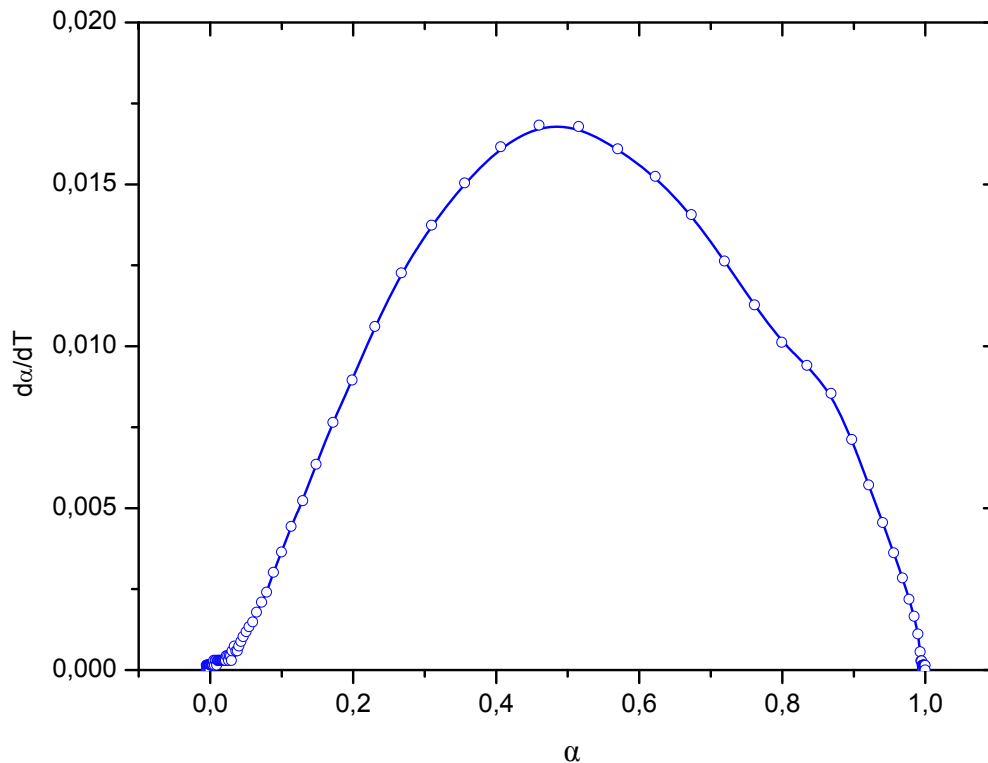


Figura 41 Determinación de la grado de avance para la temperatura de máxima degradación para un ABS reciclado, a una velocidad de calentamiento $\beta = 20$ °C/min.

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

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

Los resultados obtenidos mediante la aplicación del método de Horowitz y Metzger se asemejan en gran medida a los obtenidos mediante el método general de Friedman. Los órdenes de reacción son algo superiores a los obtenidos mediante el método de Friedman pero se mantiene la misma tendencia en las energías de activación aparentes, lo cual es un resultado interesante ya que el método de Horowitz y Metzger permite trabajar con rangos de grados de avance que abarcan prácticamente a la totalidad de la reacción, y no solamente al comienzo de la reacción como se ha visto en la aplicación del método de Friedman.

Método de Coats y Redfern.

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

Coats y Redfern utilizan la ecuación obtenida por integración independiente de los dos términos de la expresión. Así, si se asume la aproximación de la ecuación 12.

Una representación de la ecuación 15, dará líneas rectas con pendiente $-E_a/2.303 R$. De este modo, se puede calcular fácilmente la energía de activación aparente.

Mediante varias operaciones matemáticas, se obtiene la expresión 17, la cual sugiere que la representación del $\ln(\alpha/T^2)$ frente a la inversa de la temperatura ($1/T$) da una línea recta de pendiente $-E_a/R$, suponiendo que el otro término se mantiene constante en el rango de temperaturas considerado. Este método es aplicable con bastante éxito en los resultados obtenidos en aquellos materiales en los cuales no se produce un cambio significativo en el mecanismo en los diferentes rangos de la reacción de degradación. Como se ha comentado anteriormente, el rango más adecuado es el comienzo de la reacción ya que las simplificaciones del modelo son válidas en este rango. Es bastante habitual trabajar con logaritmos decimales, de tal manera que la pendiente de la recta equivale a $(-2.303 \cdot E_a/R)$.

Método de Van Krevelen.

Van Krevelen et al han propuesto un método para la determinación de la energía de activación aparente del proceso de degradación de los carbonos, que en principio es aplicable a la degradación de materiales poliméricos. El método es similar al de Coats y Redfern pero en la integración de los términos se llevan a cabo otras simplificaciones que son adecuadas para los procesos de degradación de los carbonos.

De acuerdo con este método, a una temperatura fija T_m , se puede medir una velocidad máxima. Suponiendo el rango $0,9 \cdot T_m < T < 1,1 \cdot T_m$ se puede obtener ecuación 18.

Así, representando $\ln[1/(1-\alpha)]$ frente a $\ln T$ (figura 42), se obtiene una línea recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden determinar las energías de activación aparentes y factores preexponenciales.

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

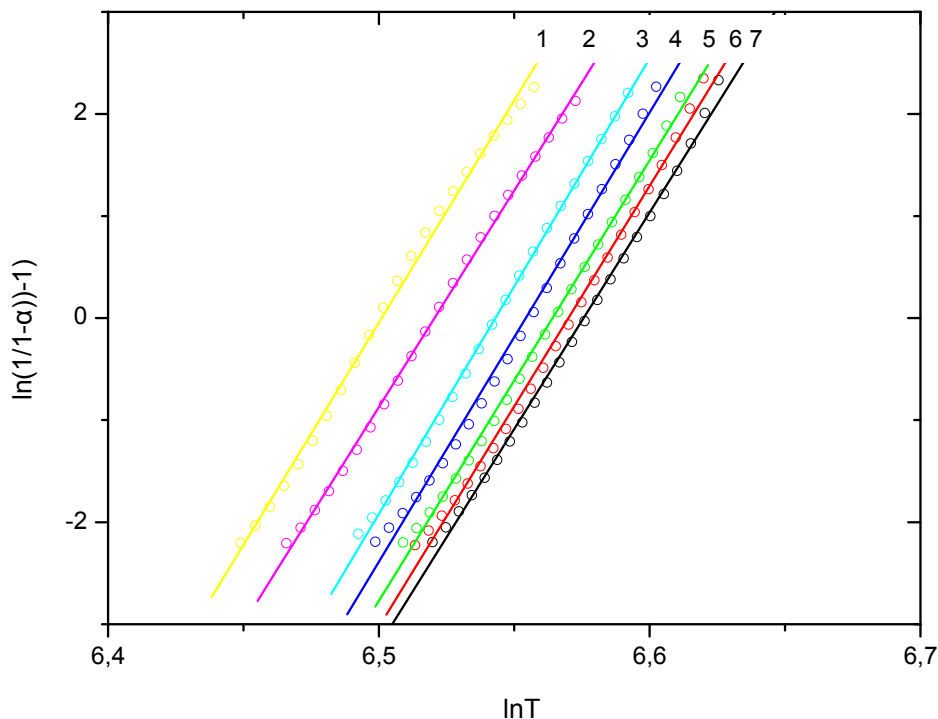


Figura 42 Método de Van Krevelen aplicado a una muestra de ABS, a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$):

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

Al igual que en los otros métodos considerados, se aprecia la misma tendencia en cuanto a la dependencia de las energías de activación aparentes con la velocidad de calentamiento β .

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

4.2 COMPARACIÓN DE LOS MODELOS

Para la comparación de los modelos se han escogido los métodos que son equivalentes, aquellos basados en el grado de avance a diferentes velocidades a diferentes polímeros. Estos métodos son los de Friedman, Horowitz, Coats y Van Krevelen.

Básicamente se ha querido buscar la coincidencia o discrepancia de los resultados obtenidos en los siguientes aspectos:

- Tendencia de la energía de activación con la velocidad de calentamiento. La tendencia de la energía de activación con la velocidad de calentamiento es una información importante y que es específica de cada polímero. Podemos encontrar que a medida que aumentamos la velocidad la energía de activación disminuya, lo cual indica que el polímero es capaz de degradarse por varias vías, disminuyendo su energía de activación. Por el contrario si al aumentar el flujo de calor no se aprecia una disminución o incluso se incrementa el valor de la energía de activación nos encontramos con un polímero que preferentemente presenta una vía de degradación y una buena estabilidad térmica.
- Valor absoluto de las energías obtenidas y límites entre los diferentes métodos.
- Correlación entre los diferentes métodos.

A continuación vamos a mostrar los resultados obtenidos de aplicar estos métodos sobre los materiales estudiados para hacer una comparación entre ellos.

4.2.1 PVC

Los resultados de la energía de activación obtenidos para el PVC al aplicar los diferentes métodos figuran en la tabla 9 y en la figura 43:

Tabla 9 Resumen de las energías de activación obtenidas para PVC por cada modelo empleado en función de la velocidad de calentamiento.

Velocidad (K/min)	Ea (kJ/mol) Friedman	Ea (kJ/mol) Horowitz	Ea (kJ/mol) Coats	Ea (kJ/mol) Van Krevelen
5	210	218	202	276
10	200	212	191	238
15	170	200	174	214
20	182	189	184	252
25	173	184	171	246
30	156	194	161	196
35	163	194	167	201
40	166	186	160	194
45	163	187	160	196
50	149	192	163	217

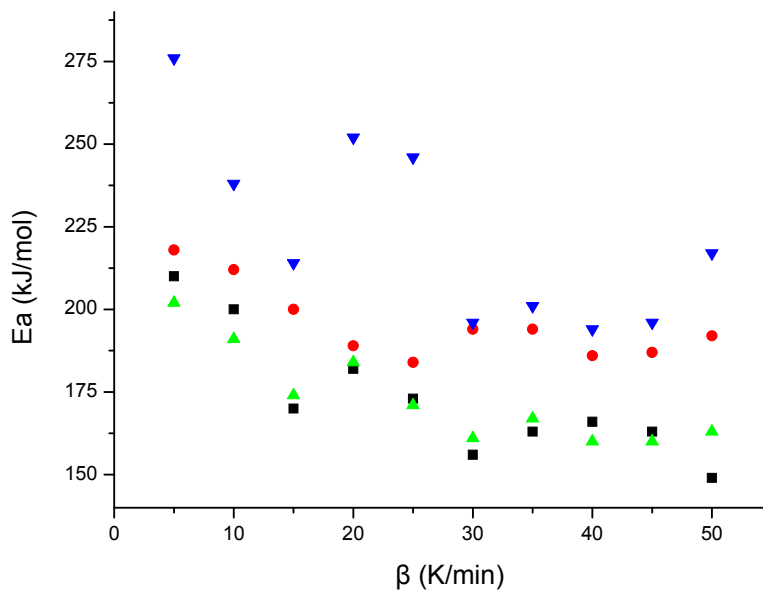


Figura 43 Energías de activación obtenidas para PVC en función de la velocidad de calentamiento por cada modelo empleado:

- Método de Friedman
- Método de Horowitz
- ▲ Método de Coats
- ▼ Método de Van revelen

Los resultados promedios de la energía de activación para cada método son:

Van Krevelen	223 kJ/mol
Horowitz	196 kJ/mol
Coats	173 kJ/mol
Friedman	173 kJ/mol

4.2.2 PP

Los resultados de la energía de activación obtenidos para el PP al aplicar los diferentes métodos se muestran en la tabla 10 y en la figura 44:

Tabla 10 Resumen de las energías de activación obtenidas para PP por cada modelo empleado en función de la velocidad de calentamiento.

Velocidad (K/min)	Ea (kJ/mol) Friedman	Ea (kJ/mol) Horowitz	Ea (kJ/mol) Coats	Ea (kJ/mol) Van Krevelen
1	139	189	172	242
3	132	157	139	205
5	124	154	137	208
10	114	135	115	176
20	111	130	108	172
40	101	132	113	181

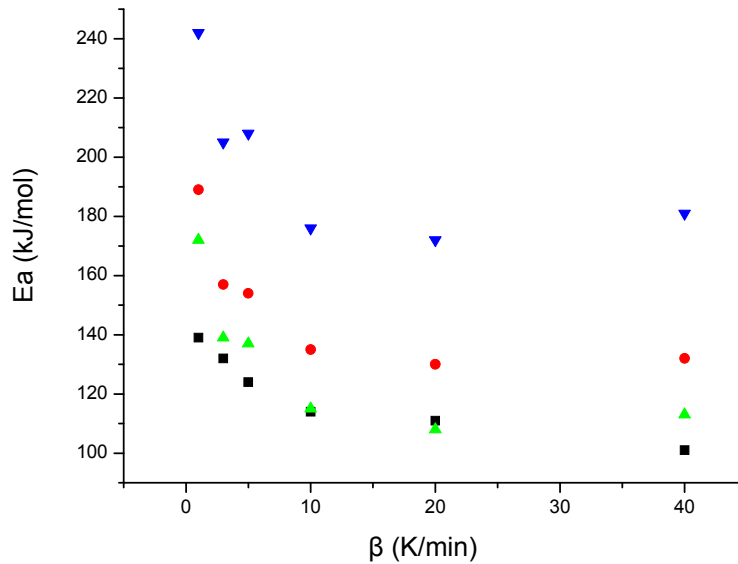


Figura 44 Energías de activación obtenidas para PP en función de la velocidad de calentamiento por cada modelo empleado:

- Método de Friedman
- ◆ Método de Horowitz
- ▲ Método de Coats
- ▼ Método de Van Krevelen

Los resultados promedios de la energía de activación para cada método son:

Van Krevelen	197 kJ/mol
Horowitz	149 kJ/mol
Coats	131 kJ/mol
Friedman	120 kJ/mol

4.2.3 ABS

Los resultados de la energía de activación obtenidos para el ABS al aplicar los diferentes métodos se muestran en la tabla 11 y en la figura 45:

Tabla 11 Resumen de las energías de activación obtenidas para ABS por cada modelo empleado en función de la velocidad de calentamiento.

Velocidad (K/min)	Ea (kJ/mol) Friedman	Ea (kJ/mol) Horowitz	Ea (kJ/mol) Coats	Ea (kJ/mol) Van Krevelen
2	167	176	164	234
5	161	175	159	233
10	163	186	164	251
15	157	190	152	252
20	163	190	158	249
25	163	189	156	250
30	167	187	157	247

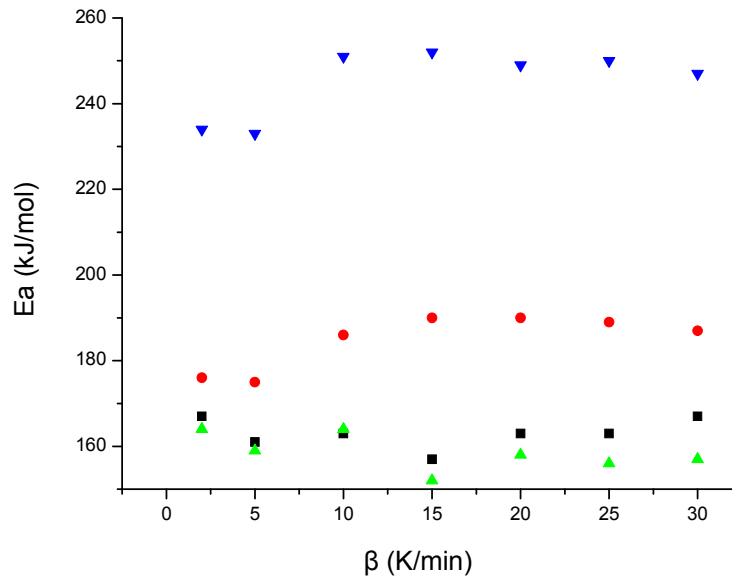


Figura 45 Resumen de las energías de activación obtenidas para ABS en función de la velocidad de calentamiento por cada modelo empleado:

- Método de Friedman
- Método de Horowitz
- ▲ Método de Coats
- ▼ Método de Van revelen

Los resultados promedios de la energía de activación para cada método son:

Van Krevelen	245 kJ/mol
Horowitz	184 kJ/mol
Coats	159 kJ/mol
Friedman	163 kJ/mol

4.2.4 PC

Los resultados de la energía de activación obtenidos para el PC al aplicar los diferentes métodos se muestran en la tabla 12 y en la figura 46:

Tabla 12 Resumen de las energías de activación obtenidas para PC por cada modelo empleado en función de la velocidad de calentamiento.

Velocidad (K/min)	Ea (kJ/mol) Friedman	Ea (kJ/mol) Horowitz	Ea (kJ/mol) Coats	Ea (kJ/mol) Van Krevelen
2	171	181	184	252
5	205	228	229	324
10	223	235	235	333
15	232	280	250	378
20	250	251	256	356
25	286	272	274	392
30	308	305	293	424

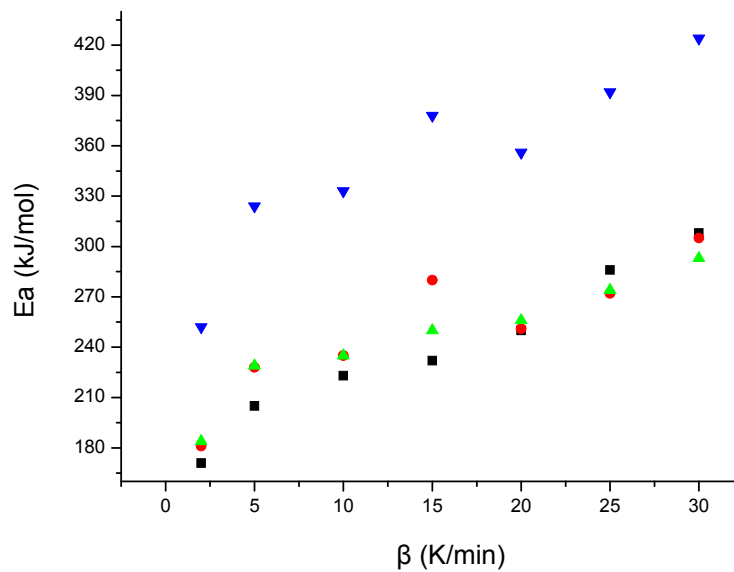


Figura 46 Resumen de las energías de activación obtenidas para PC en función de la velocidad de calentamiento por cada modelo empleado:

- Método de Friedman
- ◆ Método de Horowitz
- ▲ Método de Coats
- ▼ Método de Van Krevelen

Los resultados promedios de la energía de activación para cada método son:

Van Krevelen	351 kJ/mol
Horowitz	250 kJ/mol
Coats	245 kJ/mol
Friedman	239 kJ/mol

Del análisis de estos resultados se pueden observar unas tendencias claras independientemente del polímero estudiado y de su comportamiento térmico:

- El tipo de variación de la energía con la velocidad se mantiene en todos los métodos
- Los valores promedios son siempre superiores en el método de Van Krevelen, además en un valor bastante importante
- Friedman y Coats dan valores muy similares, siendo siempre ligeramente superiores los obtenidos según el método de Horowitz (aproximadamente 10 kJ/mol)

En la figura 47 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para cada material empleando los diferentes métodos.

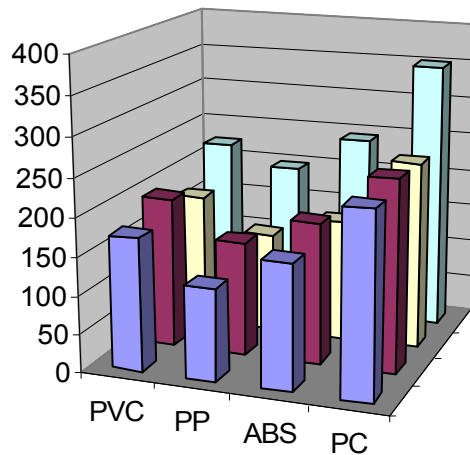


Figura 47 Energías de activación obtenidas para todos los materiales estudiados mediante los métodos de análisis:

- Método de Friedman
- Método de Horowitz
- Método de Coats
- Método de Van Krevelen

4.3 DISCUSIÓN

Se ha realizado una profunda revisión de los modelos clásicos. Se ha analizado la aplicación de los métodos que son equivalentes, aquellos basados en el grado de avance a diferentes velocidades a diferentes polímeros. Estos métodos son los de Friedman, Horowitz, Coats y Van Krevelen.

Del análisis de estos resultados se puede observar unas tendencias claras del polímero estudiado, independientemente de su comportamiento térmico:

- El tipo de variación de la energía con la velocidad se mantiene en todos los métodos
- Los valores promedios son siempre superiores en el método de Van Krevelen, además en un valor bastante importante
- Friedman y Coats dan valores muy similares, siendo siempre ligeramente superiores los obtenidos según el método de Horowitz (aproximadamente 10 kJ/mol)

**5. RESULTADOS. PROPUESTA DE UN NUEVO MODELO DE TRABAJO.
METODO ISOTERMO**

5.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

Hemos visto en capítulos anteriores las limitaciones que presentan los modelos denominados clásicos. El siguiente paso fue mejorar estos modelos utilizando ecuaciones cinéticas convencionales, donde los parámetros introducidos tengan un significado físico.

Como en el caso de los modelos clásicos vamos a partir de las hipótesis más básicas.

En el estudio termogravimétrico de la degradación de un polímero, el planteamiento más simple es aquel que considera un proceso irreversible donde el sólido (P(s)) se descompone dando lugar a compuestos volátiles (V(g)) que es la pérdida de masa detectada por el equipo, y un resto sólido (R(s)) que prosigue la descomposición (ecuación 30).



La velocidad (dN/dt) a la que ocurre este proceso será proporcional a la fracción estadística del número de grupos que queden sin reaccionar (N₀) a la temperatura del proceso (ecuación 31)

$$\frac{dN}{dt} = -K(T)[N_0 - N] \quad (31)$$

Al dividir por el número o la masa inicial tenemos la expresión de la velocidad en función del grado de avance (α)(ecuación 32).

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)[1 - \alpha] \quad (32)$$

Integrando la ecuación V.3 para tiempo cero obtenemos la ecuación 33:

$$\int_{\alpha=1}^{\alpha} \frac{1}{(1-\alpha)} d\alpha = \int_{t=0}^t K(T) dt \quad (33)$$

$$\alpha = 1 - e^{-K(t-t_0)}$$

Esta curva es una exponencial sencilla que tiende a 1 asintóticamente con el tiempo y cuya derivada en el origen corresponde al valor de K. Este es el único parámetro que define la curva para una reacción completa, y marca la velocidad de la reacción.

Atendiendo a las curvas experimentales que se obtienen para la degradación de un polímero, se puede deducir que este planteamiento no parece adecuado, tal como podemos observar en una serie de ensayos realizados de la degradación de un PVC a diferentes temperaturas (Figura 48). En este proceso concreto de degradación se determina la descomposición del polímero midiéndose la volatilización del ácido clorhídrico que se forma.

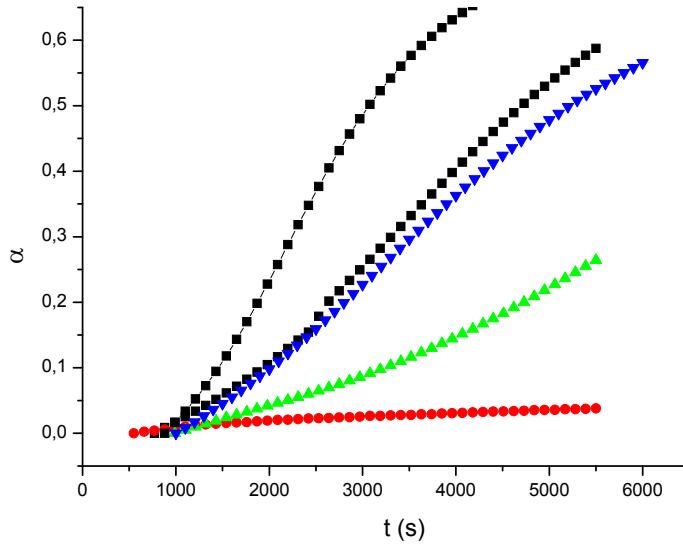


Figura 48 Curvas termogravimétricas experimentales de la degradación del PVC a diferentes temperaturas:

- ◆ T = 200°C
- ▲ T = 205°C
- T = 210°C
- ▼ T = 215°C
- T = 220°C

De las diferentes curvas tan solo la realizada a la temperatura más baja sigue el modelo exponencial antes referido, aunque con la salvaguarda de que no abarcaría la reacción completa de pérdida de clorhídrico, sino tan solo un pequeño porcentaje, tal como se puede observar en la Figura 49.

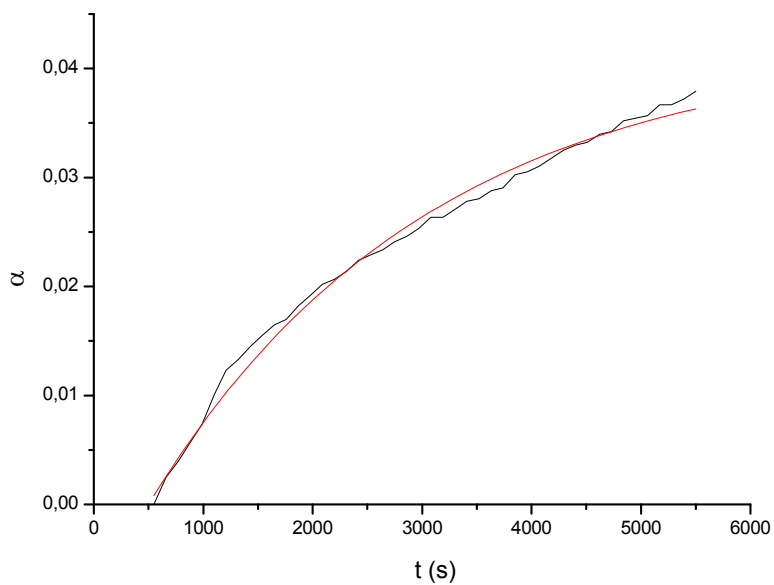


Figura 49 Ajuste exponencial de la curva termogravimétrica de degradación del PVC a 200°C

Sin embargo al aumentar la temperatura de proceso encontramos que las formas de las curvas no se ajustan a este modelo. Según la curva de la degradación del PVC a una temperatura de 205°C (figura 50) ya se puede observar la desviación respecto al comportamiento predicho.

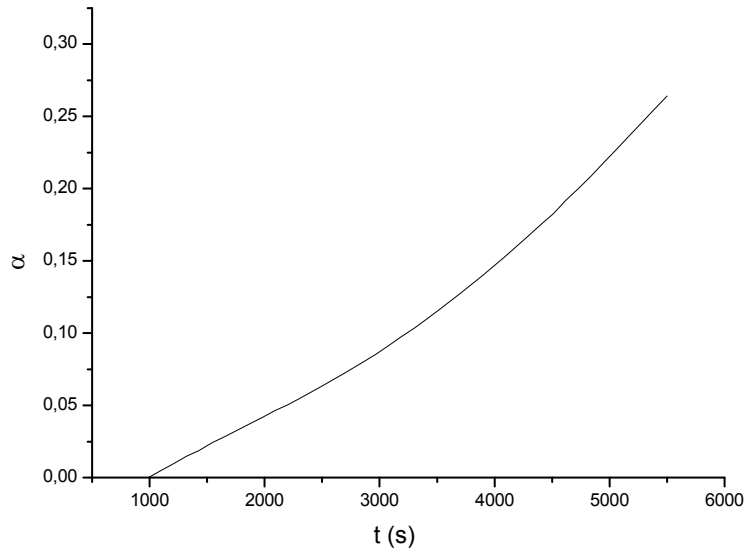


Figura 50 Curva termogravimétrica de degradación del PVC a 205°C

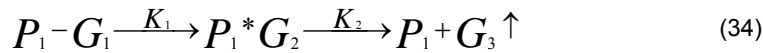
Como conclusión, si en condiciones isotermas ya encontramos desviaciones respecto al modelo planteado difícilmente podemos esperar que el modelo más complejo, el dinámico, donde la temperatura varía y por tanto las constantes implicadas, se ajuste.

Evidentemente siempre se puede trabajar con modelos simplificados, aplicándolos a intervalos donde la forma matemática de la curva se ajusta a un modelo exponencial sencillo, no considerando por ejemplo el tramo inicial de la curva, o utilizando modelos matemáticos que modifican y ajustan el orden “n” de la reacción. Si bien mediante estos modelos podemos encontrar ecuaciones que simulan fielmente el proceso, la dificultad estriba entonces en encontrar un significado físico a estos parámetros.

5.2 MODELO CONSECUTIVO

Uno de los rasgos que se observan en las curvas termogravimétricas de descomposición es la aparición de un periodo de inducción, donde la reacción transcurre lentamente, para en un determinado momento acelerarse hasta llegar a la asíntota, adoptando la forma de sigmoidal característica.

Este tipo de comportamiento lo podemos observar en las reacciones consecutivas. De manera simple cuando seguimos la evolución de un producto de descomposición (G) de un polímero (P_1-G_1), podemos suponer que en un primer momento éste se encuentra unido al polímero (G_1), se descompone con una velocidad (P_1G_2) caracterizada por una constante K_1 pero permaneciendo en su interior (G_2), y desaparece o volatiliza con una velocidad K_2 . Es precisamente este último paso el que determinamos experimentalmente en la balanza termogravimétrica (G_3) (ecuación 34)



A partir de aquí podemos establecer los diferentes balances de masa y de aparición y desaparición de los diferentes compuestos en el transcurso de la reacción (ecuación 35)

$$G_1 + G_2 + G_3 = G_0$$

$$\frac{dG_1}{dt} + \frac{dG_2}{dt} + \frac{dG_3}{dt} = 0$$

$$\frac{dG_1}{dt} = -K_1 G_1 \quad (35)$$

$$\frac{dG_2}{dt} = K_1 G_1 - K_2 G_2$$

$$\frac{dG_3}{dt} = K_2 G_2$$

Este sistema es fácilmente resoluble, ya que simplemente debemos resolver el primer compuesto e ir substituyendo (ecuación 36)

$$\begin{aligned}
 G_1 &= G_0 e^{-K_1 t} \\
 G_2 &= G_0 \left[e^{-K_1 t} \right] \\
 G_3 &= G_0 \left[1 - \frac{1}{(K_1 - K_2)} \left(K_1 e^{-K_2 t} - K_2 e^{-K_1 t} \right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{36}$$

Pues que nuestro interés se centra en el producto final, podemos expresar la ecuación según el grado de avance (ecuación 37):

$$\alpha = \left[1 - \frac{1}{(K_1 - K_2)} \left(K_1 e^{-K_2 t} - K_2 e^{-K_1 t} \right) \right]
 \tag{37}$$

Esta ecuación presenta ciertas características. En primer lugar es de forma sigmoïdal, depende de dos constantes o parámetros, aunque en principio es simétrica respecto a ellas, son intercambiables. La forma de la curva depende de dos factores; por una parte los valores de las constantes, pero por otra parte de la relación entre ellas (figura 51 y 52).

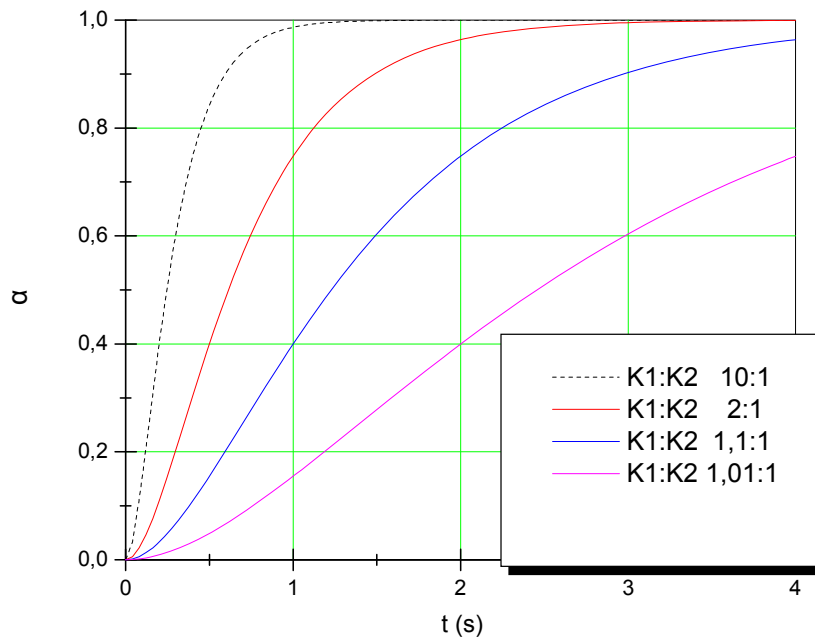


Figura 51 Evolución de las curvas para diferentes valores de las constantes de velocidad, manteniendo constante el valor de una de ellas ($K_2=1$).

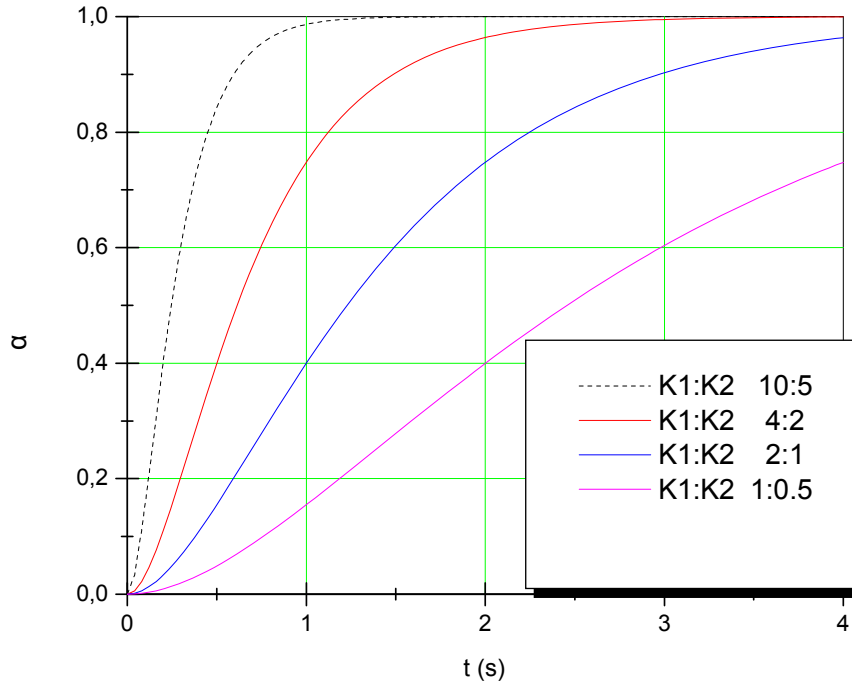


Figura 52 Evolución de las curvas para diferentes valores de las constantes de velocidad, manteniendo constante la relación entre ellas a 2:1

Esta ecuación tiene dos extremos interesantes; en un extremo podemos considerar que la diferencia entre las dos constantes es muy grande; en ese caso la ecuación puede expresarse como la ecuación 38:

$$\alpha = \left[1 - \frac{1}{(K_1 - K_2)} (K_1 e^{-K_2 t} - K_2 e^{-K_1 t}) \right]$$

$$\alpha = \left[\frac{(K_1 - K_2) - (K_1 e^{-K_2 t} - K_2 e^{-K_1 t})}{(K_1 - K_2)} \right] \tag{38}$$

$$\alpha = \left[\frac{(K_1 - K_1 e^{-K_2 t}) - (K_2 - K_2 e^{-K_1 t})}{(K_1 - K_2)} \right]$$

$$\alpha = \left[\frac{K_1(1 - e^{-K_2 t}) - K_2(1 - e^{-K_1 t})}{(K_1 - K_2)} \right]$$

$$K_1 \gg K_2; \quad K_1 - K_2 \approx K_1; \quad \frac{K_2}{K_1} \approx 0$$

$$\alpha \cong (1 - e^{-K_1 t})$$

La solución a la que se llega es lógica, y corresponde a la curva exponencial descrita anteriormente, e indica que al ser tan alta la velocidad de uno de los pasos el sistema es equivalente a un sistema gobernado por un solo paso, el paso más lento.

El caso en que las dos constantes se igualen es menos intuitivo, para resolverlo realizaremos un cambio de variable definiendo la diferencia entre las constantes como δ (ecuación 39)

$$K_1 - K_2 = \delta$$

$$\alpha = \left[1 - \frac{1}{(\delta)} \left[K_1 e^{-(K_1 - \delta)t} - (K_1 - \delta) e^{-K_1 t} \right] \right]$$

$$\alpha = \left[1 - \frac{K_1 e^{-(K_1 - \delta)t} - (K_1 - \delta) e^{-K_1 t}}{\delta} \right]$$

(39)

$$\alpha = \left[1 - \frac{K_1 e^{-K_1 t} e^{\delta t} - K_1 e^{-K_1 t} + \delta e^{-K_1 t}}{\delta} \right]$$

$$\alpha = \left[1 - e^{-K_1 t} \left[\frac{K_1 e^{\delta t} - K_1 + \delta}{\delta} \right] \right]$$

Podemos calcular el límite de la expresión cuando δ tiende a cero, aplicando l'Hôpital (ecuación 40)

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} F(\delta) = \frac{K_1 e^{\delta t} - K_1 + \delta}{\delta} \rightarrow 1 + K_1 t \quad (40)$$

Por lo que la ecuación resultante es la ecuación 41:

$$\alpha = 1 - e^{-K_1 t} (1 + K_1 t) \quad (41)$$

Al representar estas curvas obtenemos también una familia de curvas sigmoidales, cuya forma depende del valor de δ (figura 53).

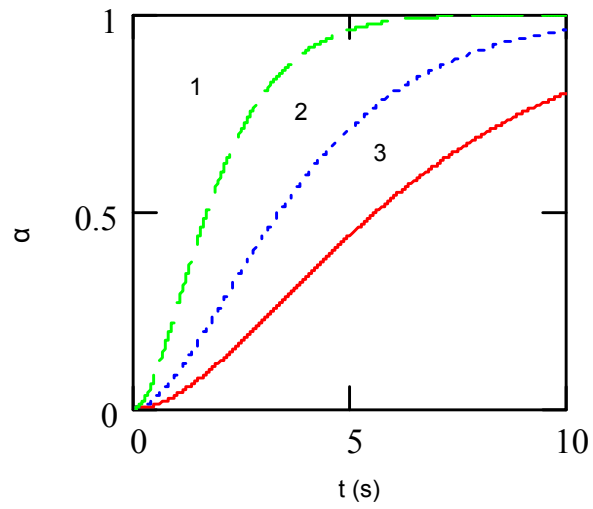


Figura 53 Evolución de las curvas para diferentes valores de las constantes:

1. $\alpha(t, 1.0)$
2. $\alpha(t, 0.5)$
3. $\alpha(t, 0.3)$

5.3 VALIDACIÓN DE LA ECUACIÓN CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para validar la aplicabilidad de la ecuación se han realizado pruebas con la degradación isoterma citada anteriormente con el PVC, utilizando un sistema de iteración para el cálculo de las dos constantes. Se han obtenido resultados para isotermas de 220, 115, 210 y 205°C. A modo de ejemplo se muestran los resultados obtenidos para 210°C en la figura 54.

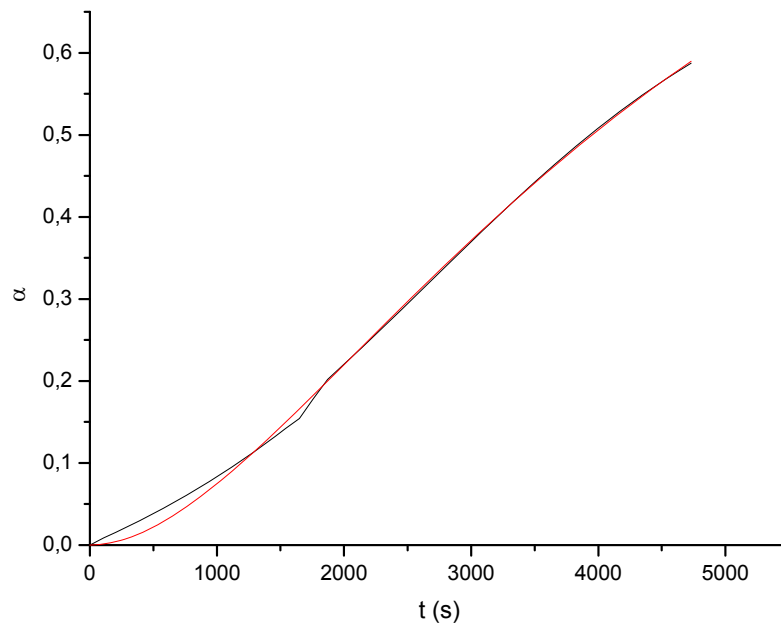


Figura 54 Comparación de los resultados experimentales con el modelo propuesto (línea roja) para las isotermas de degradación del PVC a 210 °C

Los resultados aplicados a análisis isotermos han resultado exactos, por lo cual hemos plantado su aplicación al método dinámico, más útil, pero de mayor complejidad matemática.

5.4 APLICACIÓN AL MÉTODO DINÁMICO

Planteamiento teórico.

De los resultados anteriores vemos que la expresión resultante puede aplicarse a los resultados obtenidos mediante termogravimetría isoterma. El siguiente paso es ver la aplicabilidad de este modelo al método dinámico, donde la Temperatura no es constante en el transcurso de ensayo. En el método dinámico, aunque existen algunas variaciones, el método más empleado es aquel en el que la temperatura crece de manera lineal con el tiempo, en una rampa lineal definida por la velocidad de calentamiento β (ecuación 42)

$$T = T_0 + \beta t \quad (42)$$

Esta dependencia entre temperatura y tiempo dificulta la obtención de una ecuación a partir la ecuación diferencial básica, y como lo modelos clásicos sería necesario para su resolución el empleo de aproximaciones sólo válidas en parte del proceso (ecuación 43 y 44).

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_\alpha \quad (43)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(T, t) \quad (44)$$

Sin embargo, en la bibliografía encontramos la solución propuesta para este problema por diferentes autores. Para ello consideran que el grado de avance depende de manera independiente de ambas variables. Con esta hipótesis la solución es más sencilla, ya que hemos integrado la expresión para una temperatura constante (ecuación 45 y 46)

$$\alpha = g(T) f(t) \quad (45)$$

$$\alpha = \left[1 - \frac{1}{(K_1(T) - K_2(T))} \left(K_1(T) e^{-K_2(T)t} - K_2(T) e^{-K_1(T)t} \right) \right] \quad (46)$$

Sin embargo es muy difícil obtener información de la ecuación 46 teniendo en cuenta la variabilidad de las dos constantes. Es necesario volver a hacer otra hipótesis, y podemos razonar que al aumentar la temperatura, la velocidad del proceso más lento va a ser determinante, y a efectos prácticos el equivalente es el de un proceso donde

las constantes tienden a igualarse según la ecuación determinada en el apartado anterior (ecuación 47)

$$\alpha = 1 - e^{-K(T)t} (1 + K(T)t) \quad (47)$$

Respecto a la variación de K con la temperatura se ha mantenido la hipótesis de una variación exponencial tipo Arrhenius (ecuación 48)

$$K = A \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \quad (48)$$

La obtención de los parámetros (Ea, lnA) de esta ecuación es muy sencilla, y si bien se utilizar aplicaciones matemáticas como el Origin que directamente a través de iteraciones nos permiten obtener los valores deseados, se ha optado por un método de análisis numérico más elemental, buscando una expresión que se ajuste a mínimos cuadrados.

Para ello en un primer paso realizamos un cambio de variable (ecuación 49):

$$\lambda(T) = K(T)t \quad (49)$$

$$\alpha = 1 - e^{-\lambda(T)} (1 + \lambda(T))$$

Esta función no tiene en cuenta los valores de K, y es independiente de la curva con la que analizamos (figura 55)

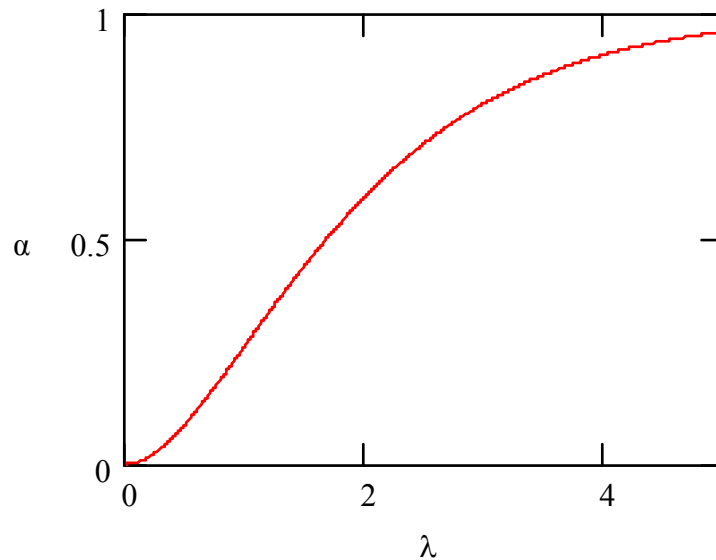


Figura 55 Representación de carácter sigmoide

Podemos construir una tabla con valores arbitrarios de λ y su correspondiente α , válida para cualquier curva, y que abarque el intervalo entre a 0 y uno, como la Tabla 13.

Tabla 13 Tabla de cálculo de la relación α, λ

λ	α
0,4	0,06
0,6	0,12
0,8	0,19
1,2	0,34
1,6	0,48
2	0,59
2,4	0,69
2,8	0,77
3,2	0,83
3,6	0,87
4	0,91

Puesto que el valor de α viene determinado para cada tiempo y Temperatura podemos construir para cada ensayo una tabla con α, λ, T y t . Esto permite obtener la evolución de K con T a lo largo de todo el intervalo de α , a partir de la expresión 50

$$K(T) = \frac{\lambda(T)}{t} \quad (50)$$

Y la representación logarítmica de $K(T)$ nos permitirá obtener E_a y $\ln A$. A partir de estos valores podemos representar la curva, indistintamente respecto al tiempo como respecto a la temperatura, aunque la forma 51 es la más utilizada

$$\alpha(T, \beta) := 1 - \left[\exp \left[-K(A, E, T) \cdot \frac{(T)}{\beta} \right] \right] \cdot \left[1 + K(A, E, T) \cdot \frac{(T)}{\beta} \right] \quad (51)$$

Así observamos que la ecuación propuesta, reproduce el hecho experimental del desplazamiento de las curvas a medida que aumenta la velocidad de ensayo, mucho más importante a velocidades bajas (Figuras 56 – 58).

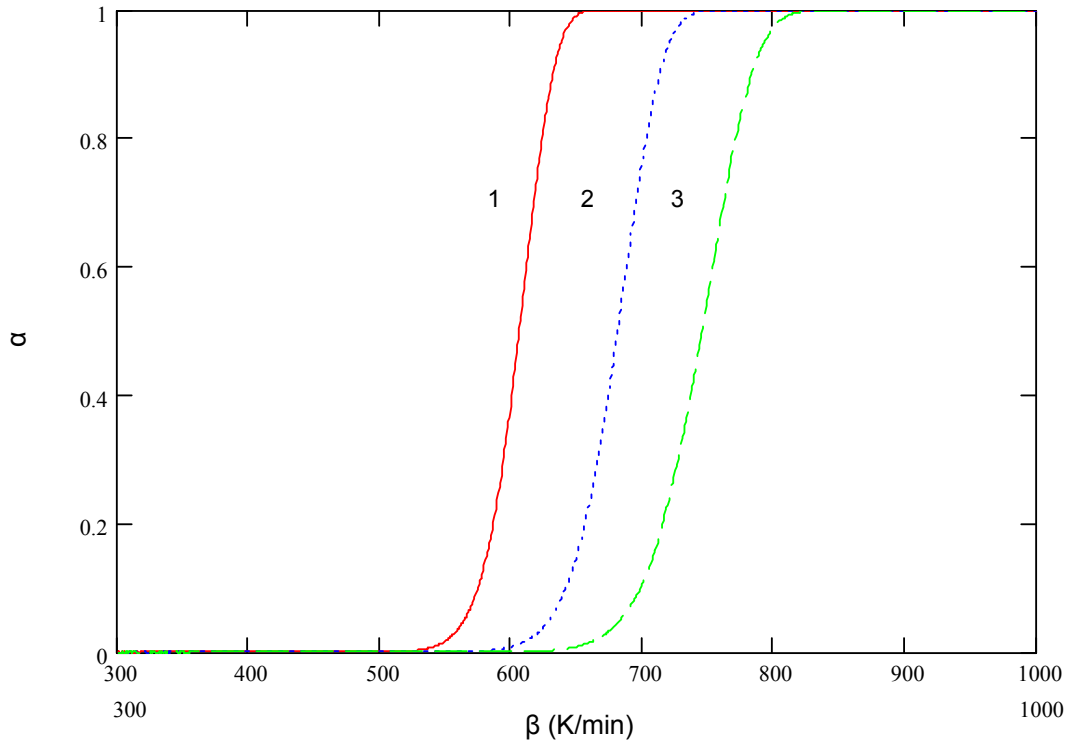


Figura 56 Representación de α en función del tiempo para diferentes valores de velocidad de calentamiento para un valor de $\ln A = 14$, y un valor de E_a de 100 kJ/mol.

1. $\beta = 1$ K/min
2. $\beta = 10$ K/min
3. $\beta = 50$ K/min

También se puede estudiar de forma teórica, como influirá la variación de la energía de activación, observándose que un aumento de la energía de activación desplaza la curva a temperaturas elevadas.

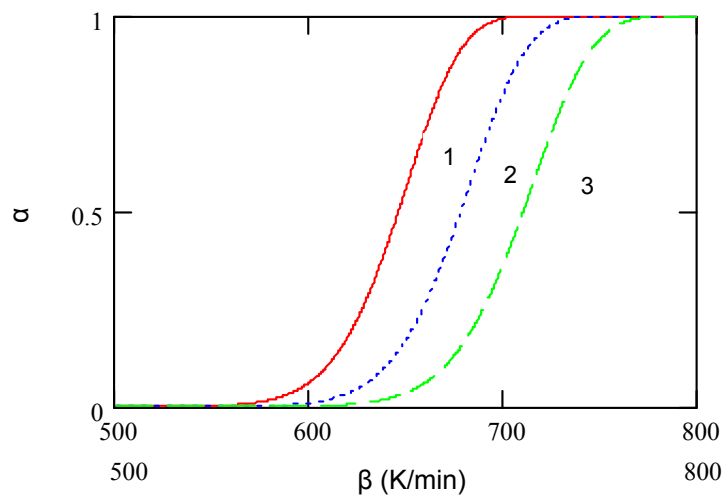


Figura 57 Representación de α en función del tiempo para diferentes valores de E_a , a velocidad de calentamiento 10K/min y un valor de $\ln A = 14$

1. $E_a = 95$ kJ/mol
2. $E_a = 100$ kJ/mol
3. $E_a = 105$ kJ/mol

Por el contrario el parámetro de $\ln A$, tiene un efecto contrario y su aumento origina una disminución de las temperaturas de degradación, tal como se puede observar en la siguiente figura, donde tan solo se ha variado el $\ln A$

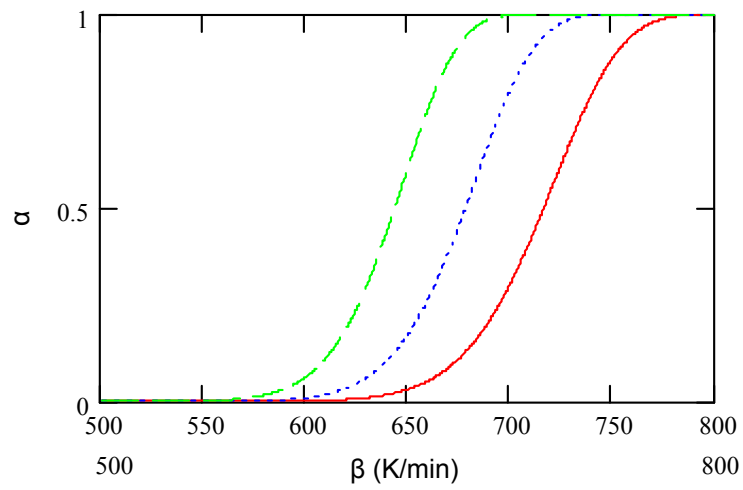


Figura 58 Representación de α en función del tiempo para diferentes valores de $\ln A$, velocidad de calentamiento $\beta=10$ K/min y un valor de $E_a = 100$ kJ/mol

1. $\ln A = 13$
2. $\ln A = 14$
3. $\ln A = 15$

5.5 VALIDACIÓN DEL MODELO PROPUESTO.

Para validar la bondad del modelo propuesto vamos a aplicarlo a dos materiales de gran interés industrial como el PC y ABS. Además de su importancia industrial ambos presentan diferente comportamiento frente a la degradación térmica, ya que mientras el ABS presenta un mecanismo de degradación donde los parámetros cinéticos de descomposición permanecen constantes independientemente de la velocidad de calentamiento (β). En el caso del Policarbonato dependiendo de esta velocidad los parámetros de la cinética son diferentes.

Este hecho se ha indicado con anterioridad, pero en la simple observación de las curvas podemos ver en la figura 59 que su variación con la velocidad de ensayo es muy simétrica.

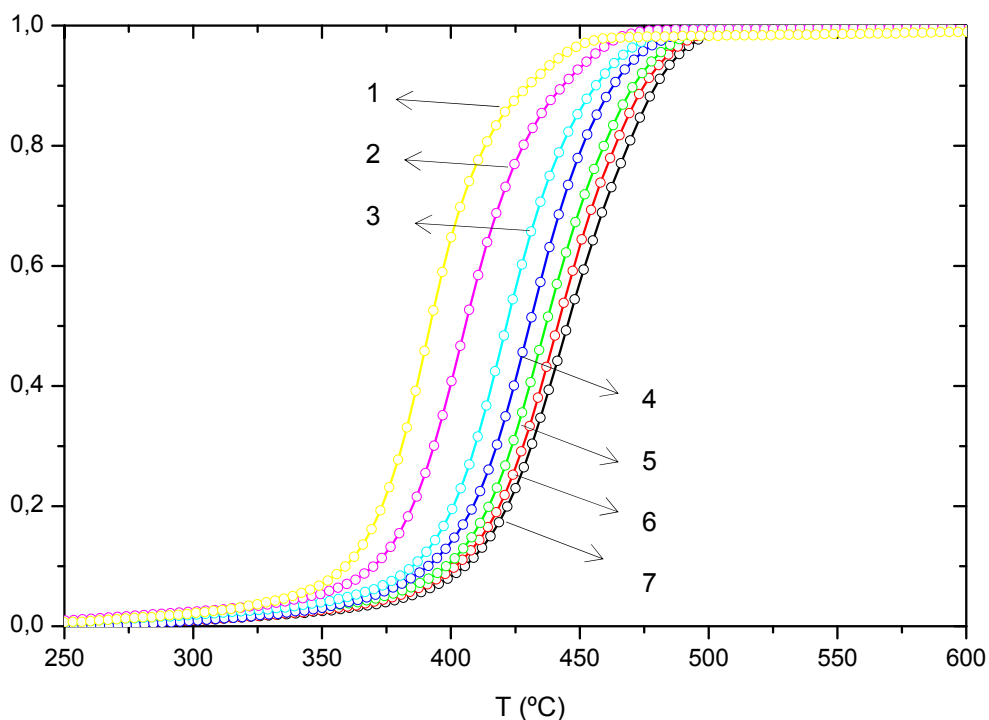


Figura 59 Curvas de degradación de ABS, a diferentes velocidades de calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$):

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

Podemos comprobar la validez de las ecuaciones teóricas presentadas con anterioridad de manera sencilla. El procedimiento, a partir de los termogramas es el siguiente: se construye una tabla como la 5.2. donde seleccionamos de manera arbitraria valores de K^*t (en la columna 1) y determinamos a que valor de α corresponde (en principio es independiente del ensayo, columna 2). Los valores escogidos son los suficientes para obtener una buena representación y un intervalo muy amplio de la reacción, desde una conversión del 0,05 hasta el valor de 0,9.

Este valor de α corresponde a temperaturas y tiempos diferentes según la curva experimental con la que trabajamos (columnas 3 y 4). Calculamos con el tiempo obtenido el valor de K experimental y además podemos representar la variación de K con la temperatura.

La representación logarítmica de K frente a $1/T$, nos da como ordenada el valor de $\ln K$ y como pendiente el valor de la energía de activación, lo que nos permite recalcular K. La tabla 14 es un ejemplo del proceso; es la tabla correspondiente a la degradación del ABS para una velocidad de 2 K/min.

Tabla 14 Parámetros de degradación de ABS para una velocidad de calentamiento de $\beta = 2$ K/min.

$K \cdot t$ (min)	$\alpha_{\text{experimental}}$	T (K)	t (min)	$K_{\text{experimental}}$	$1/T$ (K^{-1})	$\ln K$	$K_{\text{teórica}}$
0,4	0,06155	619	158,0	0,00253	0,00162	-5,97889	0,00258
0,8	0,19121	646	171,5	0,00466	0,00155	-5,36773	0,00546
1,2	0,33737	657	177,0	0,00678	0,00152	-4,99383	0,00728
1,6	0,47507	663	180,0	0,00889	0,00151	-4,72295	0,00849
2,0	0,59399	670	183,5	0,01090	0,00149	-4,51907	0,01011
2,4	0,69156	677	187,0	0,01283	0,00148	-4,35564	0,01200
2,8	0,76892	683	190,0	0,01474	0,00146	-4,21740	0,01387
3,2	0,82880	690	193,5	0,01654	0,00145	-4,10213	0,01636
3,6	0,87431	698	197,5	0,01823	0,00143	-4,00480	0,01968
4,0	0,90842	705	201,0	0,01990	0,00142	-3,91701	0,02305

A continuación se presentan las graficas más interesantes del análisis de degradación del ABS para una velocidad de calentamiento de 2 K/min (figuras 60-62).

Las gráficas representativas para cada velocidad elegida son:

- Variación de los valores K obtenidos
- Determinación de los parámetros cinéticos
- Comparación entre el grado de avance experimental y el obtenido a partir del modelo. La comparación es indiferente si se hace frente al tiempo o la temperatura. Compararemos frente al tiempo en el ABS y frente a la Temperatura para el Policarbonato

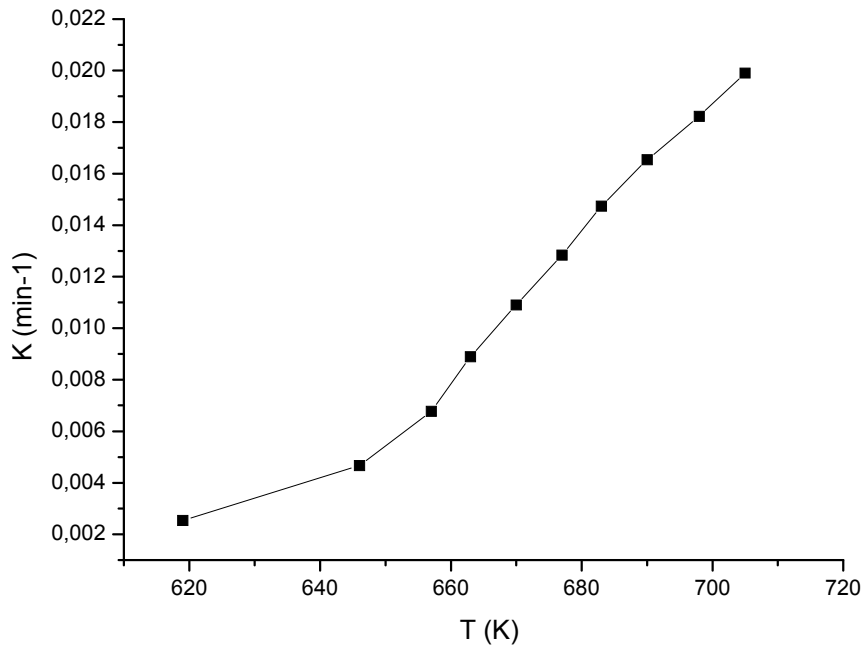


Figura 60 Variación de K experimental con la temperatura

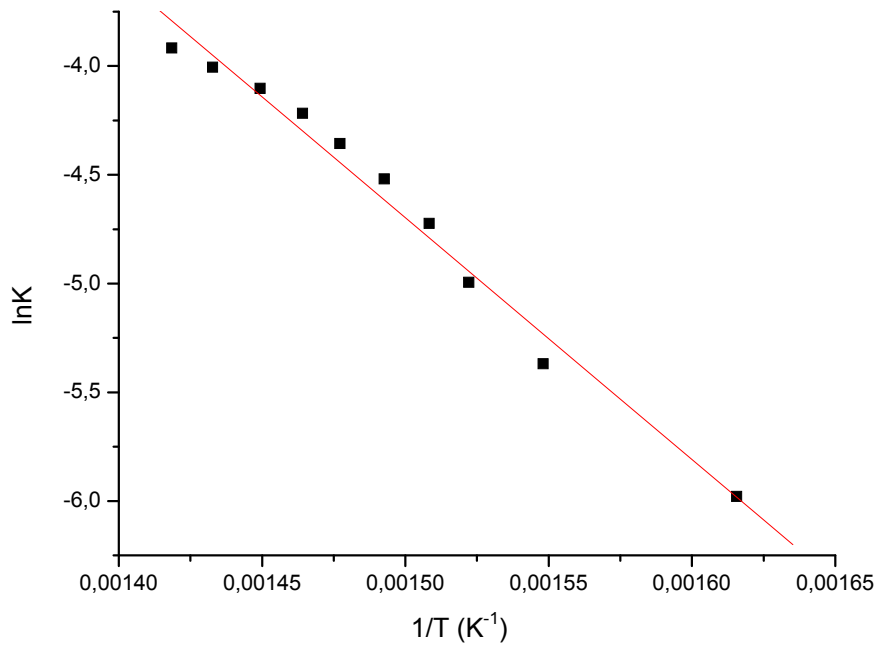


Figura 61 Representación Logarítmica de K frente a la inversa de temperatura

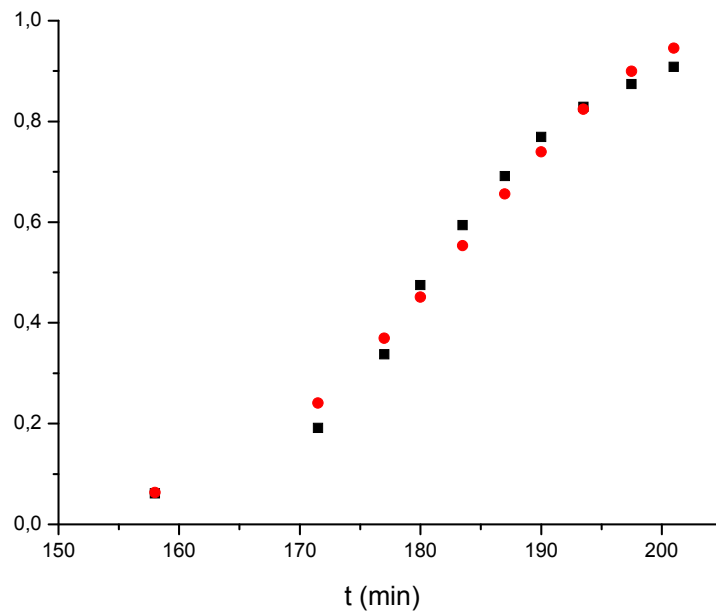


Figura 62 Comparación entre los valores de α experimentales y calculados

Hemos realizado el mismo proceso para el Policarbonato, que como se han indicado con anterioridad los termogramas obtenidos del proceso de degradación presentan una mayor asimetría (Figura 63)

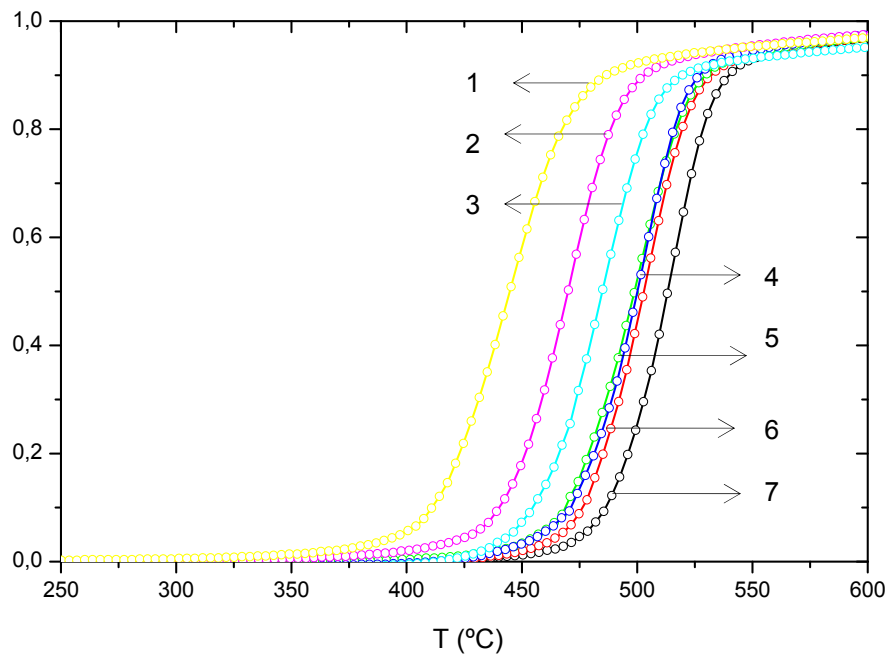


Figura 63 Curvas de degradación de PC reciclado, a diferentes velocidades calentamiento, β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$):

- | | |
|--|--|
| 1. $\beta = 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 5. $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 2. $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 6. $\beta = 25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 3. $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | 7. $\beta = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| 4. $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | |

En las figuras 64, 65, 66 se muestran los resultados obtenidos para una velocidad de calentamiento de 2K/min.

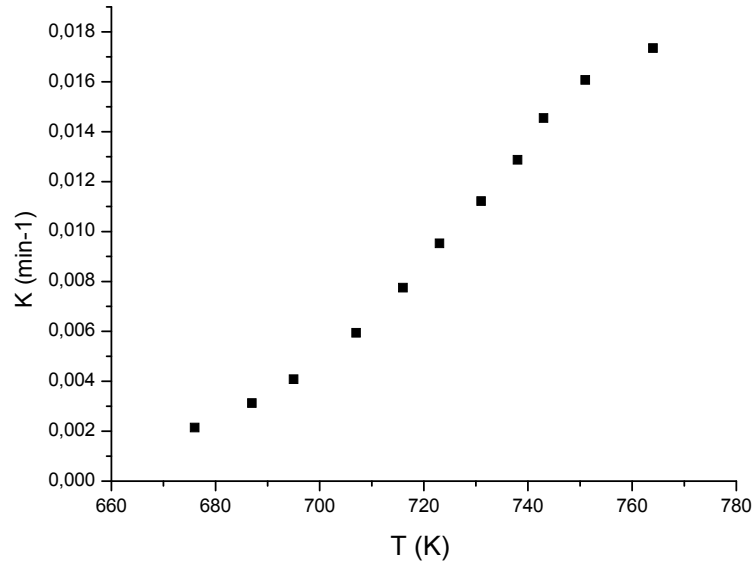


Figura 64 Variación de K experimental con la temperatura

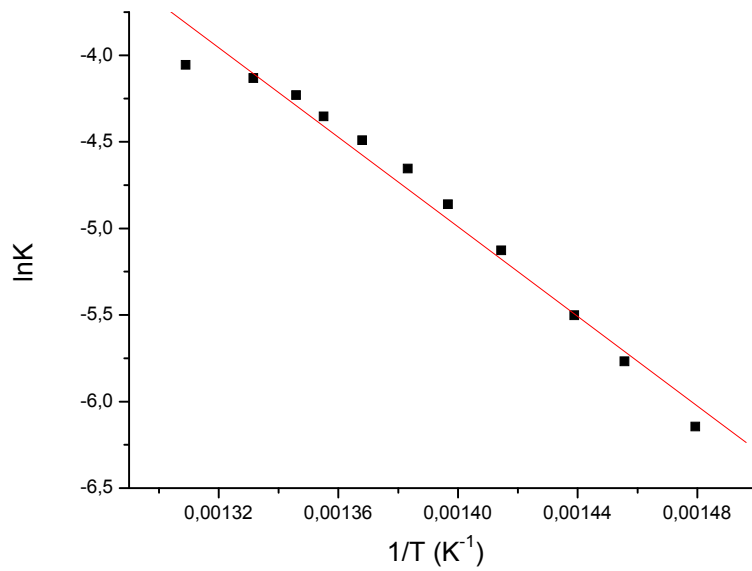


Figura 65 Representación Logarítmica de K frente a la inversa de temperatura

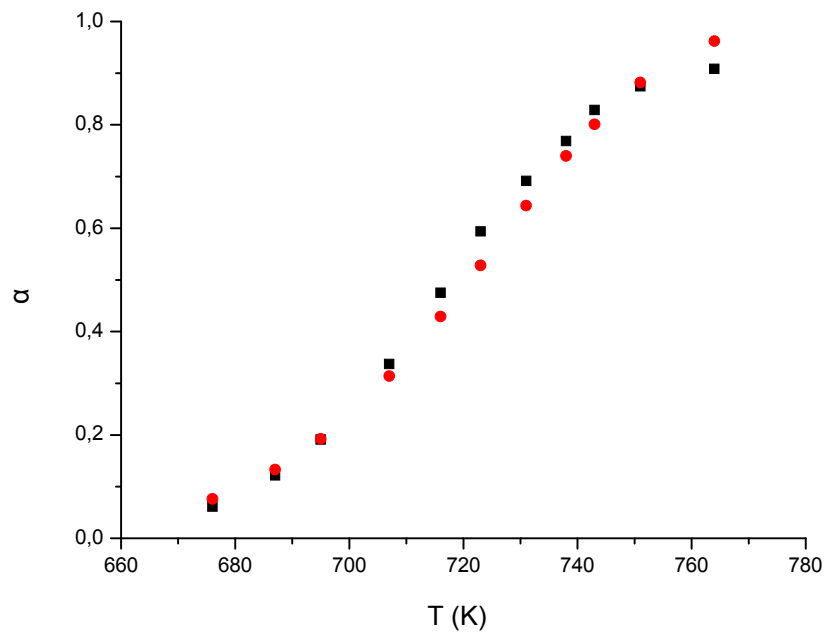


Figura 66 Comparación entre los valores de α experimentales y calculados:

- α experimental
- ◆ α teórica

Los parámetros cinéticos: el valor del $\ln A$ (la ordenada en el origen) y el valor de la energía de activación (E_a) (la pendiente B multiplicada por la constante R) para los materiales estudiados (ABS y PC) se muestran en la tabla 15 y 16.

Tabla 15 Parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste matemático para ABS

β (K/min)	$\ln A$	B	E_a (kJ/mol)	r
2	12,0	-11120	90,4	0,991
5	12,5	-11131	90,5	0,993
10	14,2	-12083	98,2	0,996
15	14,6	-12181	99,0	0,993
20	14,7	-12230	99,4	0,996
25	14,8	-12179	99,0	0,996
30	14,7	-12048	98,0	0,997

Tabla 16 Parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste matemático para PC

β (K/min)	lnA	B	Ea (kJ/mol)	r
2	13,1	-12939	105,2	0,991
5	18,4	-16632	135,2	0,993
10	19,4	-17266	140,4	0,996
15	23,5	-20424	166,0	0,993
20	21,1	-18377	149,4	0,996
25	24,0	-20590	167,4	0,996
30	25,7	-21976	178,7	0,997

De los resultados obtenidos se destacan hay varios puntos:

- Cuando realizamos las curvas teóricas a partir de los parámetros obtenidos el ajuste es muy bueno en un intervalo que es prácticamente todo el proceso (desde α 0.05 hasta 0.9).
- Los valores cinéticos obtenidos siguen la misma tendencia que los obtenidos con otros modelos, pero los valores son más consistentes, con menor variación (figura 67 y 68)
- No es necesario la incorporación del orden de reacción "n". El orden de reacción es importante cuando hablamos de cinética de reacción entre moléculas, donde tiene un significado físico muy claro, como es el número de especies que intervienen en una reacción, pero en la descomposición de un sólido no parece tener mucho sentido, quedando a todos los efectos como un parámetro más que nos permite ajustar diferentes modelos pero sin un verdadero significado. Con este modelo nos evitamos este punto.
- Respecto a las desviaciones que existen, el origen puede estar en la variación de la constante de velocidad con la temperatura, donde quizás el modelo de Arrhenius sí que es una buena aproximación, pero no exacta.

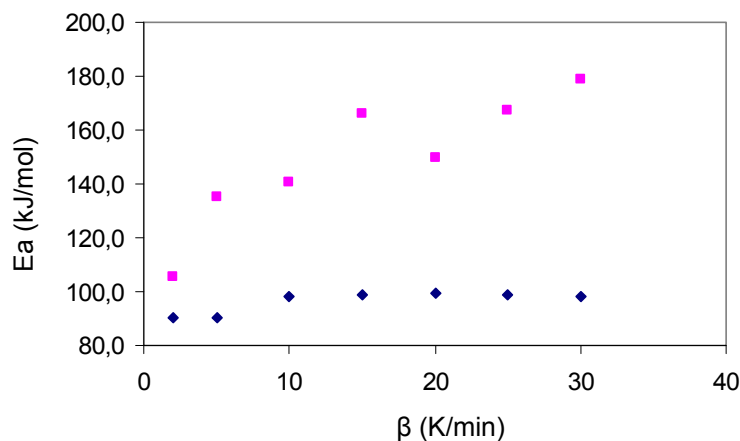


Figura 67 Representación de la energía de activación en función de la velocidad de calentamiento para los materiales estudiados (ABS y PC)

◆ ABS
 ■ PC

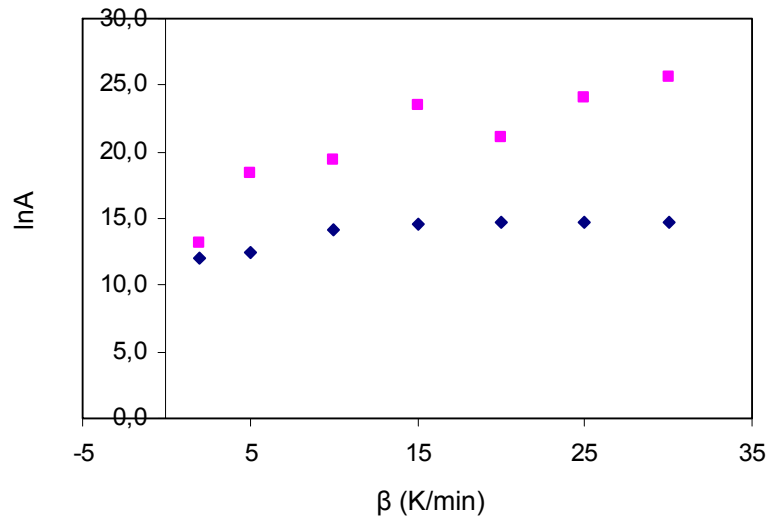


Figura 68 Representación del $\ln A$ en función de la velocidad de calentamiento para los materiales estudiados (ABS y PC)

- ◆ ABS
- PC

La mayor coherencia del modelo nos llevo a representar todos los valores de $\ln K$ frente a la inversa de la temperatura conjuntamente (figuras 69 y 70) y el resultado fue en principio sorprendente, ya que visualmente se observa que los resultados pueden prácticamente englobarse en una única correlación, a excepción de la curva realizada a más baja velocidad en el ABS

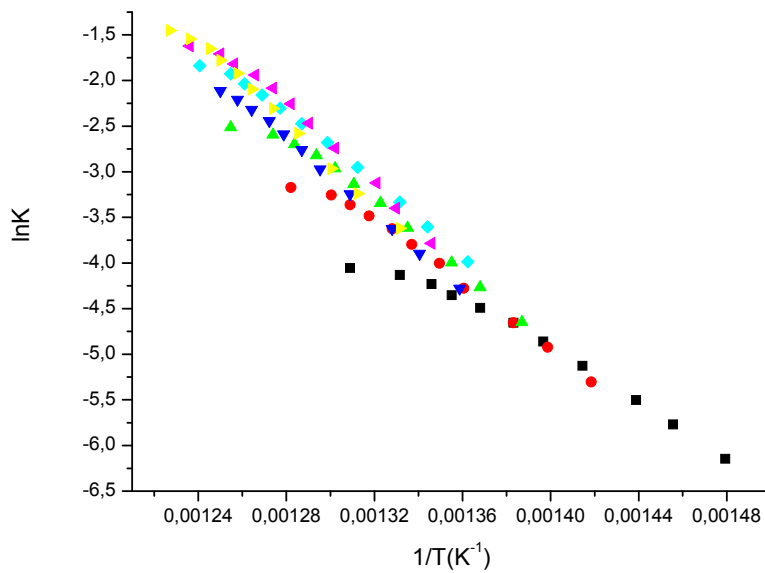


Figura 69 Representación del $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura para el PC a diferentes velocidades de calentamiento:

- 2°C/min
- 5°C/min
- ▲ 10°C/min
- ▼ 15°C/min
- ◆ 20°C/min
- ◆ 25°C/min
- ▲ 30°C/min

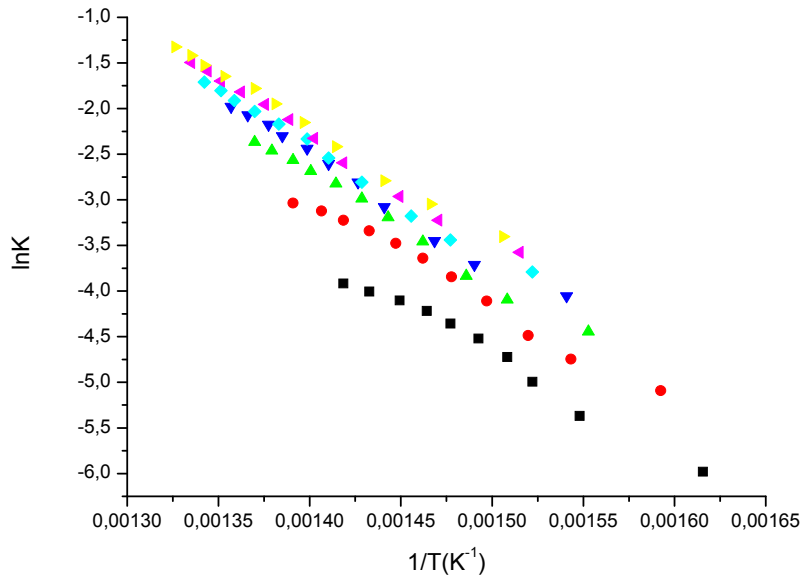


Figura 70 Representación del $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura para el ABS a diferentes velocidades de calentamiento:

- 2°C/min
- 5°C/min
- ▲ 10°C/min
- ▼ 15°C/min
- ◆ 20°C/min
- ▲ 25°C/min
- ▲ 30°C/min

En las figuras 71 y 72 se muestra todos los resultados obtenidos para el ABS.

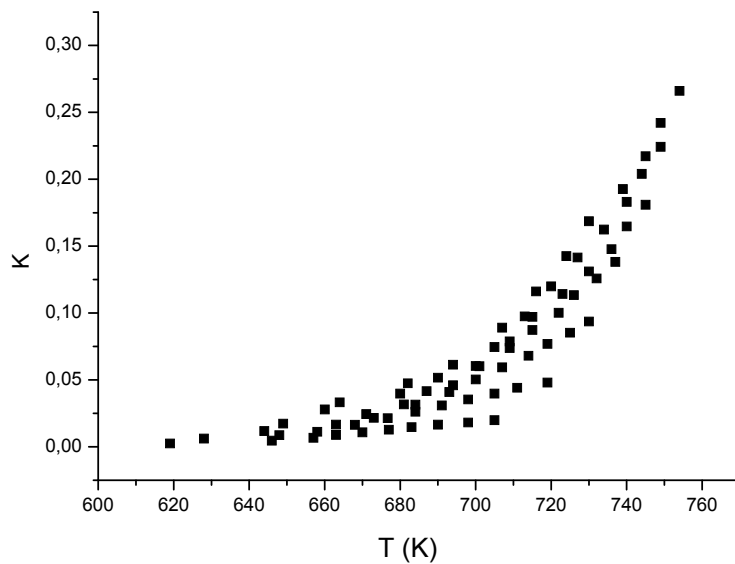


Figura 71 Representación conjunta para el ABS

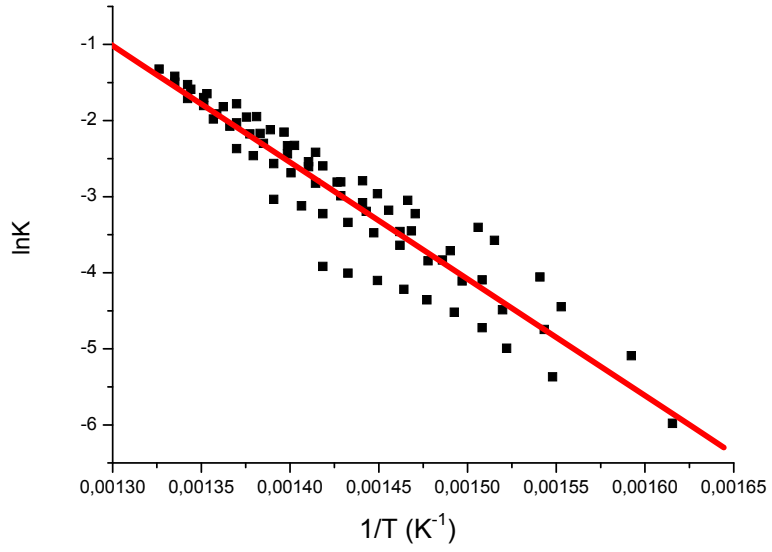


Figura 72 Representación conjunta para el ABS

En las figuras 73 y 74 se muestra todos los resultados obtenidos para el PC.

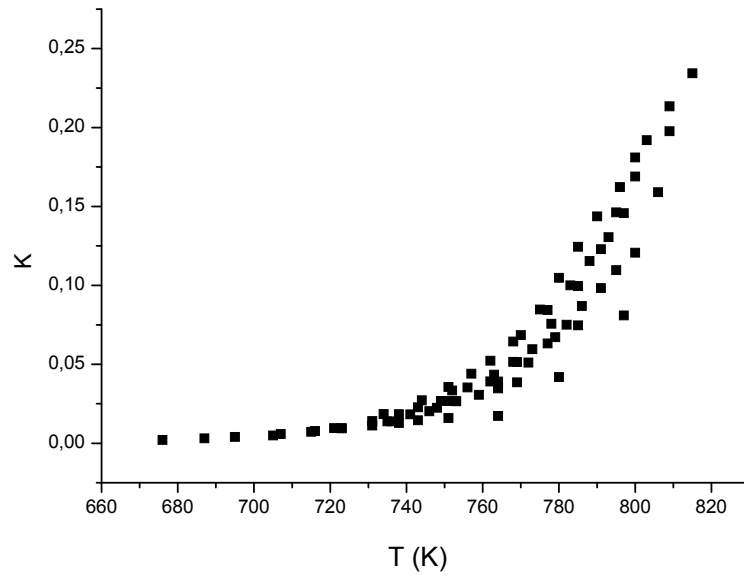


Figura 73 Representación conjunta para el PC

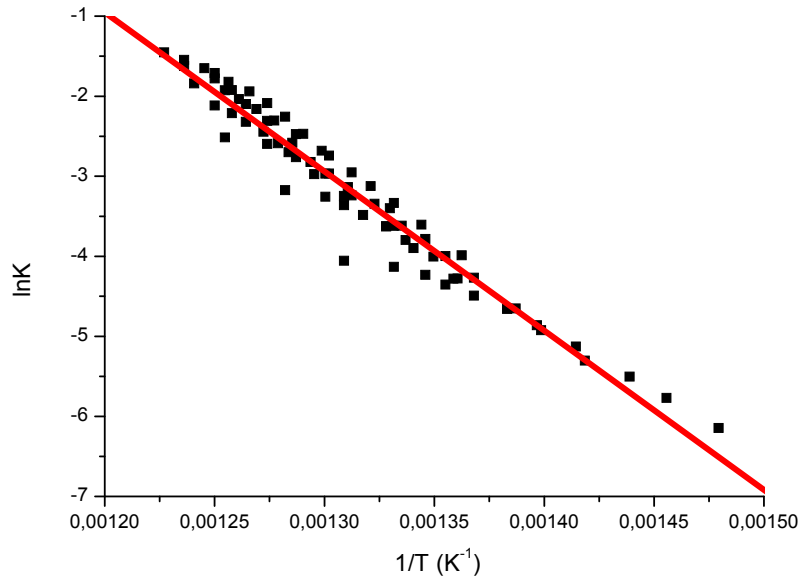


Figura 74 Representación conjunta para el PC

Los valores globales así determinados se muestran en la tabla 17 y los ajustes realizados en las figuras 75 y 76:

Tabla 17 Parámetros cinéticos del ABS y PC en función de la velocidad de calentamiento.

β (K/min)	ABS				PC			
	lnA	B	Ea (kJ/mol)	r	lnA	B	Ea (kJ/mol)	r
2	12,0	-11120	90,4	0,991	13,1	-12939	105,2	0,991
5	12,5	-11131	90,5	0,993	18,4	-16632	135,2	0,993
10	14,2	-12083	98,2	0,996	19,4	-17266	140,4	0,996
15	14,6	-12181	99,0	0,993	23,5	-20424	166,0	0,993
20	14,7	-12230	99,4	0,996	21,1	-18377	149,4	0,996
25	14,8	-12179	99,0	0,996	24,0	-20590	167,4	0,996
30	14,7	-12048	98,0	0,997	25,7	-21976	178,7	0,997
Global	18,0	-15400	125,0	0,940	22,9	-20000	162,6	0,970

Resulta paradójico que en el ABS, cuya variación individual parece menor, los parámetros obtenidos de forma global difieran de los individuales. Matemáticamente se justifica porque las representaciones individuales son paralelas, pero desplazadas con la temperatura.

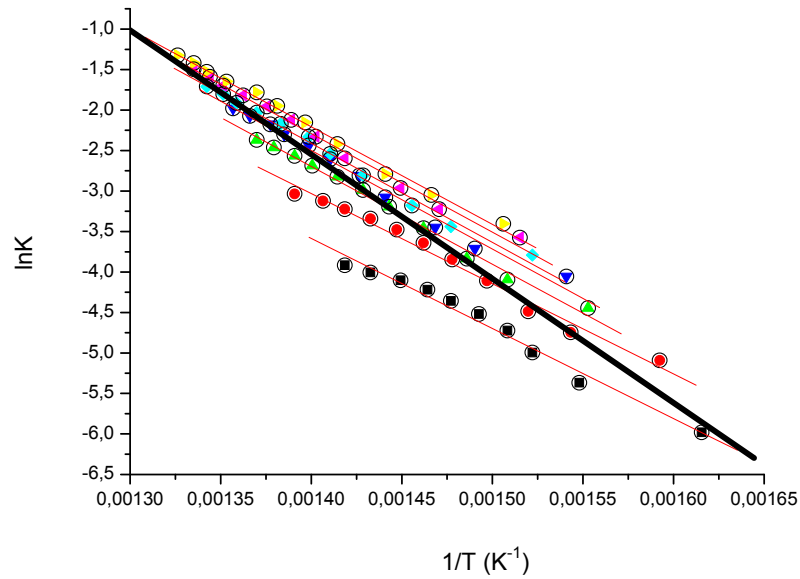


Figura 75 Representaciones para el ABS

Esto no ocurre con el policarbonato, que con mayor variación individual, los parámetros globales son sin embargo intermedios, debido a que no existe ese paralelismo en las representaciones individuales.

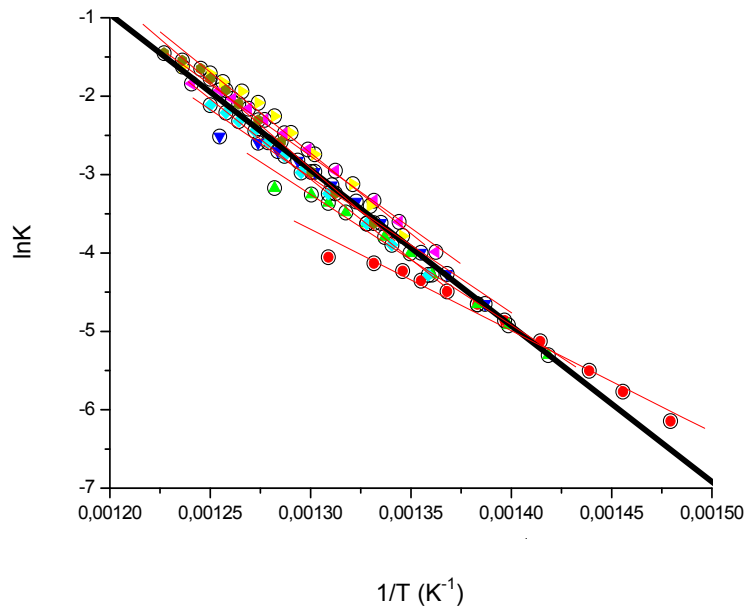


Figura 76 Representaciones para el PC

Por último nos queda ver como repercutiría la utilización de estos parámetros globales en la reproducibilidad de los resultados. Hemos analizado las velocidades extremas de ambos polímeros (figura 77 y 78). En el caso del Policarbonato se pierde reproducibilidad, aunque dentro de unos límites aceptables.

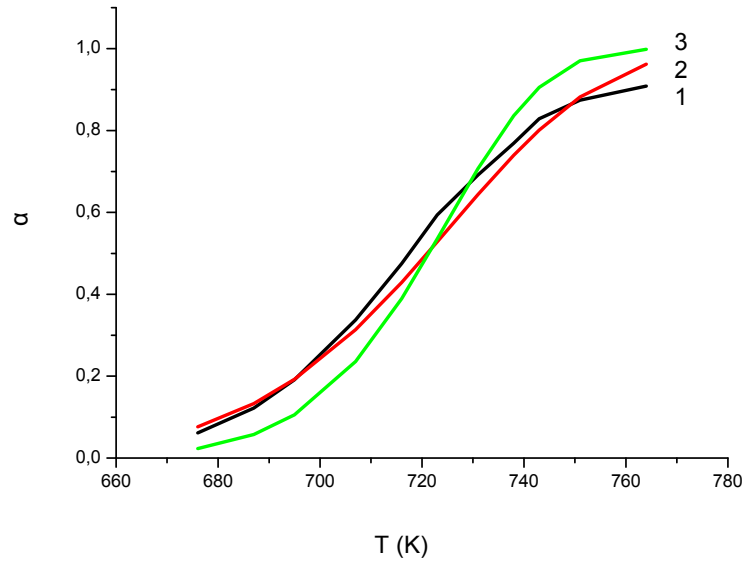


Figura 77 Policarbonato V =2 K/min.
 1. α experimental
 2. α teórica
 3. α global

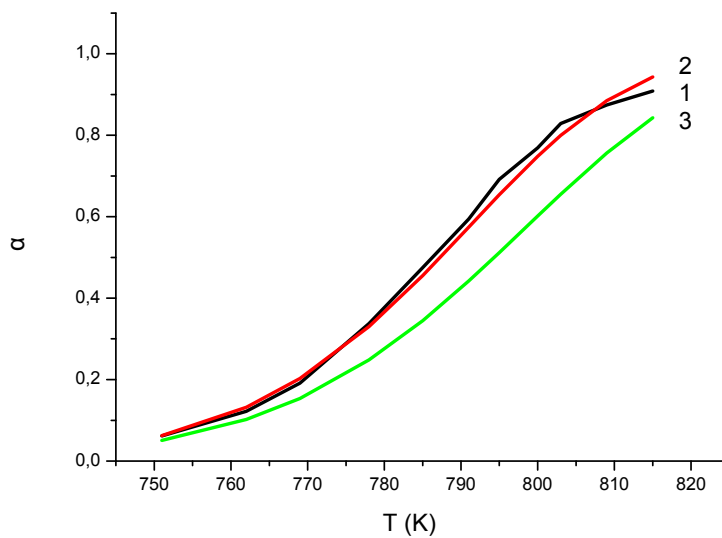


Figura 78 Policarbonato V =30 K/min.
 1. α experimental
 2. α teórica
 3. α global

Para el caso del ABS la comparación resultante es mucho más pobre, sobre todo a velocidades altas donde difiere en gran manera, tal como podemos observar en las figuras 79 y 80.

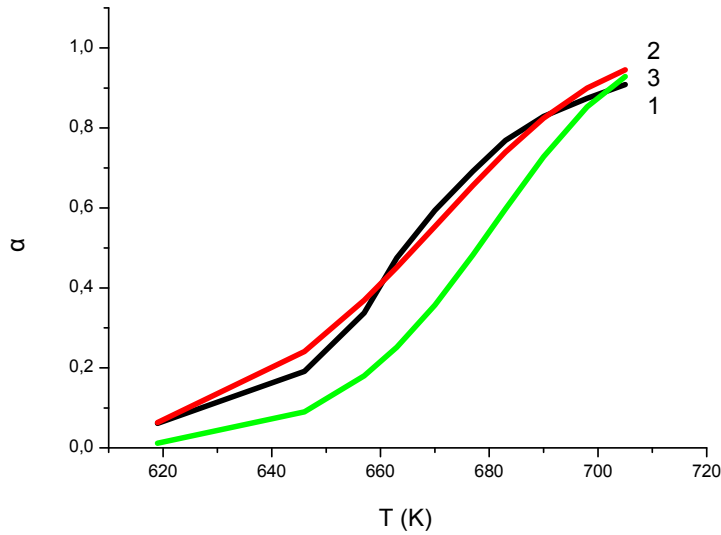


Figura 79 ABS, $V=2$ K/min.

1. α experimental
2. α teórica
3. α global

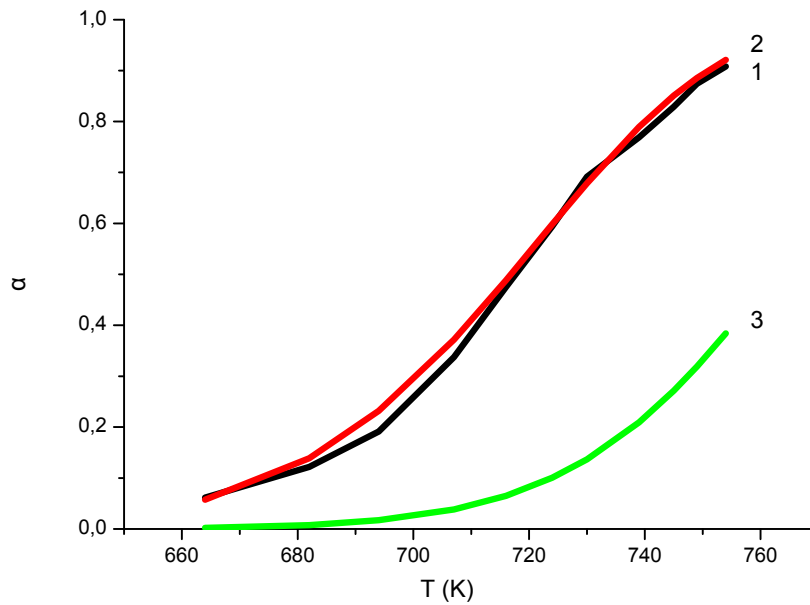


Figura 80 ABS, $V=30$ K/min.

1. α experimental
2. α teórica
3. α global

Por tanto, aunque la utilización de unos parámetros “globales” nos permitiría solventar el problema de una constante de degradación dependiente de la velocidad de calentamiento, en la práctica representa una pérdida de reproducibilidad no aceptable en el caso del ABS.

5.6 DISCUSIÓN

Se ha propuesto un nuevo modelo basado en las reacciones consecutivas. De manera simple cuando seguimos la evolución de un producto de descomposición (G) en un polímero (P), podemos suponer que en un primer momento este se encuentra unido al polímero, este se descompone con una velocidad caracterizada por una constante K_1 pero permaneciendo en su interior y desaparece o volatiliza con una velocidad K_2 . Es precisamente este último paso el que determinamos experimentalmente en la balanza termogravimétrica.

La validación con resultados experimentales fue muy positiva por lo que se paso a su aplicación al método dinámico.

La validación en el método dinámico se ha considerado positiva debido a:

- Cuando realizamos las curvas teóricas a partir de los parámetros obtenidos el ajuste es muy bueno en un intervalo que es prácticamente todo el proceso, independientemente del polímero analizado, Policarbonato o ABS. Los valores siguen la misma tendencia que los obtenidos con otros modelos, pero los valores son más consistentes, con menor variación
- En el modelo no es necesaria la incorporación del orden de reacción "n". El orden de reacción es importante cuando hablamos de cinética de reacción entre moléculas, donde tiene un significado físico muy claro, como es el número de especies que intervienen en una reacción, pero en la descomposición de un sólido no parece tener mucho sentido, quedando a todos los efectos como un parámetro más que nos permite ajustar diferentes modelos pero sin un verdadero significado. Con este modelo nos evitamos este punto.

6. RESULTADOS. APLICACIÓN DEL NUEVO MODELO EN ESTUDIO ISOTERMO DE EVA. PREDICCIÓN MODELO ENSAYOS DINAMICOS

6.1 INTRODUCCIÓN

Se ha visto y comprobado que los modelos clásicos presentan ciertas limitaciones y que basándose en ecuaciones cinéticas se puede mejorar dichos modelos, pero todavía quedan aspectos por aclarar. Quizás el principal aspecto sea la mala relación entre los modelos isotermos y dinámicos.

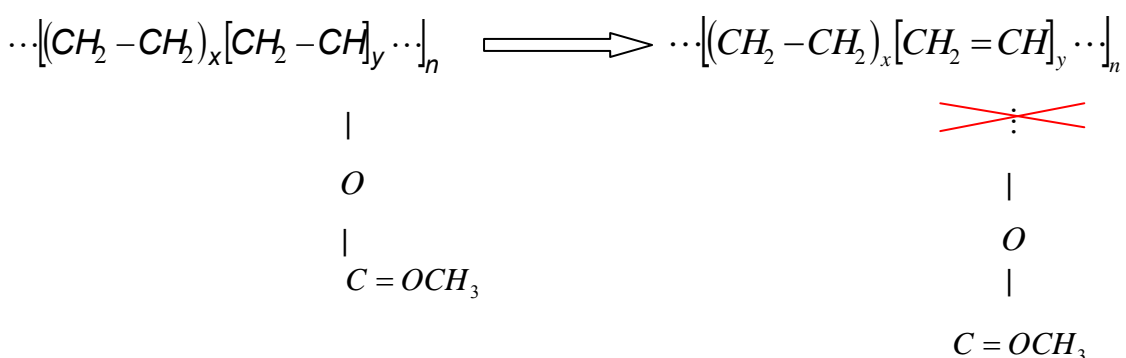
En general, cuando se realiza el análisis térmico de la degradación de un polímero mediante termogravimetría, se diferencia entre métodos isotermos y dinámicos, presentando cada uno de ellos diferentes ventajas e inconvenientes. Para modelizar estos procesos se parte de una reacción básica a partir de la cual se plantea un modelo matemático que se ajuste al proceso determinado experimentalmente.

Un buen modelo debería ser consecuente con ambas técnicas experimentales, tanto isotermas como dinámicas^{29,30}. En este trabajo se ha evaluado tres modelos matemáticos a partir de una reacción de degradación simple, como es la desacetilación del Etilen Vinil Acetato (EVA) con el fin de estudiar dicha correlación entre los modelos isotermos y dinámicos. Para ello se han determinado los parámetros cinéticos mediante técnicas isotermas y se han trasladado estos resultados a las curvas determinadas mediante métodos dinámicos.

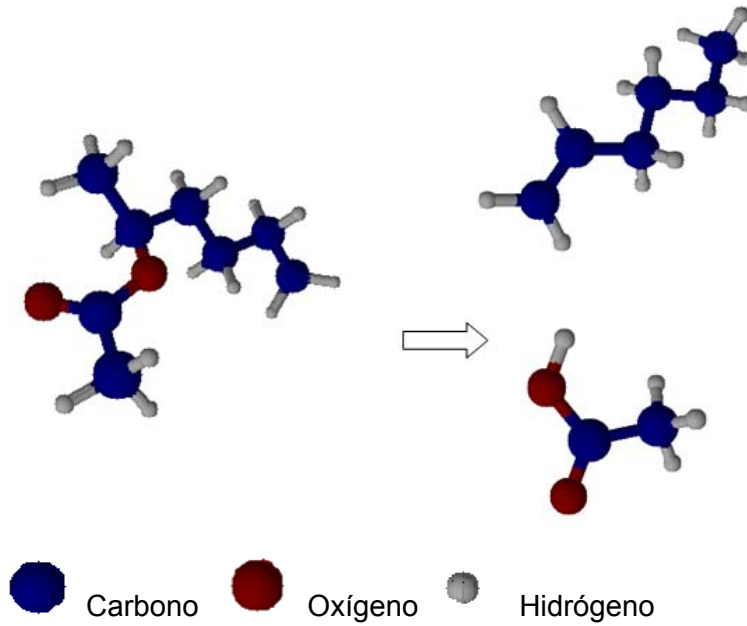
La degradación del EVA^{31,32} fue estudiada en un principio mediante la técnica de la termogravimetría^{33,34} con el fin de conocer los parámetros cinéticos de la degradación, y con posterioridad se han ido incorporando técnicas como TGA-IR³⁵ y la pirolisis masas que ha además han aportado información sobre los gases generados en la degradación. Otros aspectos como la oxidación térmica y la degradación del grupo vinil acetato en otros copolímeros y blends también ha sido objeto de estudio.

El EVA, a semejanza de otros compuestos con grupos vinilos, como es el PVC, presenta una descomposición térmica en dos saltos³⁶. En el primer intervalo se produce la desacetilación del grupo vinilo, entre los 250°-350°C, mientras que en segundo intervalo se produce la escisión de las cadenas. La primera aplicación de la termogravimetría fue determinar cuantitativamente el porcentaje de copolímero presente en la mezcla basándose en los pesos moleculares relativos del grupo acetato y etileno.

El esquema simplificado de la desacetilación que ocurre en el primer salto:



y mostrado en 3D, tenemos:



Suponiendo que la pérdida de peso determinada por termogravimetría (P_{TG}) en el primer salto corresponde principalmente a la formación de ácido acético, podemos calcular el porcentaje de vinil acetato del copolímero a partir de la expresión 52:

$$\%VA = \frac{m * MW_{VA}}{m * MW_{VA} + n * MW_E} * 100 = \frac{W_{VA}}{W_{VA} + W_E} * 100$$

$$LW_{TG1} = \frac{60.1}{86.1} * W_{VA} \tag{52}$$

$$\%VA = 1.4(\%LW_{TG1})$$

Esta expresión tiene valor analítico, y nos da una primera información de la forma de degradación del EVA.

Nuestro principal objetivo es conocer la cinética de descomposición del EVA. Para ello, sabemos que la pérdida de peso es función de la temperatura y del tiempo; y vamos a comprobar si existe algún tipo de influencia del contenido en acetato del material, y además veremos si es función del peso inicial de muestra.

6.2 INFLUENCIA DEL PESO DE LA MUESTRA.

Se ha seguido el mismo planteamiento que en el capítulo 5 para intentar conocer si existe alguna influencia del peso inicial de la muestra en la cinética de degradación del EVA.

Para ello se ha planteado un modelo matemático que nos indica que el grado de reacción no es función del peso inicial. Para probar esto, hemos realizado ciertas experiencias fijando valores constantes para la temperatura ($T=250^{\circ}\text{C}$) y para el contenido en acetato (27%), y hemos variado el peso inicial de muestra.

Para corroborar los resultados obtenidos, realizamos la misma experiencia, pero esta vez a otra temperatura determinada ($T=300^{\circ}\text{C}$), pero manteniendo el mismo contenido en acetato (27%).

A partir de estos dos ensayos, se han obtenido los valores de K.

Con esta metodología se comprobarán varios aspectos:

- Si existe una influencia del peso, el modelo cinético deberá influir con el fenómeno de la difusión, por tanto no se tratará de un proceso simple.
- Si existe entonces una cierta influencia del peso, esta experiencia nos permite conocer que intervalo de pesos es el más aconsejable.

Se han analizado un total de 7 pesos diferentes del mismo material; estos datos corresponden al inicio de la reacción para valores de $\alpha < 0.2$; podemos verlo en la tabla 18.

Tabla 18 Pesos iniciales para el material EVA-Alcudia PA-440 estudiados termogravimétricamente a 250°C

Muestra	Peso inicial (mg)
1	1.48
2	3.51
3	7.18
4	9.71
5	15.63
6	21.94
7	29.78

Si comparamos los resultados obtenidos de la termogravimetría con la variación de peso perdido en valor absoluto muestran la tendencia lógica de que a mayor peso inicial mayor es el peso que se pierde, tal y como se muestra en la figura 81.

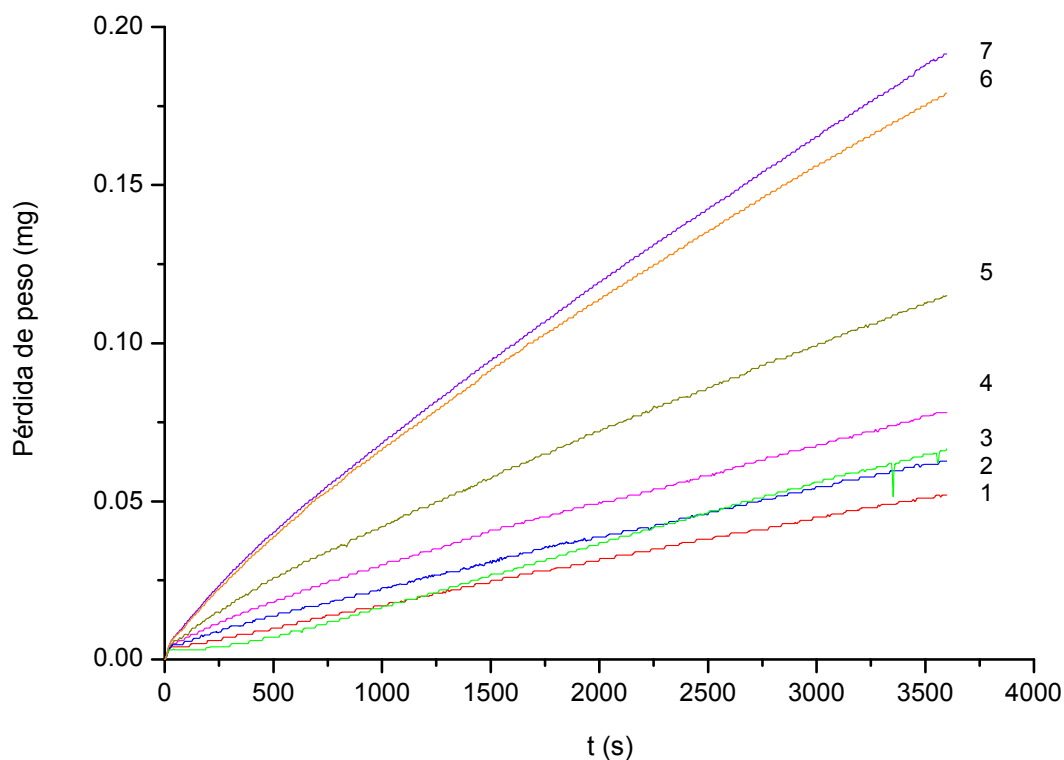


Figura 81 Representación de la masa perdida frente al tiempo a una isoterma de 250°C de varias muestras de EVA PA-440:

1-	1,48 mg	5.	15,63 mg
2-	3,35 mg	6.	21,94 mg
3-	7,81 mg	7.	29,78 mg
4-	9,71 mg		

Sin embargo los resultados de las muestras 2 y 3 muestran que tienen pérdidas de peso similares, cosa que no debería suceder.

Este hecho se refleja al analizar el valor del grado de avance de la reacción experimental (α_{exp}). Vemos entonces que las curvas son dependientes del peso inicial, y así se muestra que con menor peso inicial el grado de avance de la reacción es más rápido (figura 82).

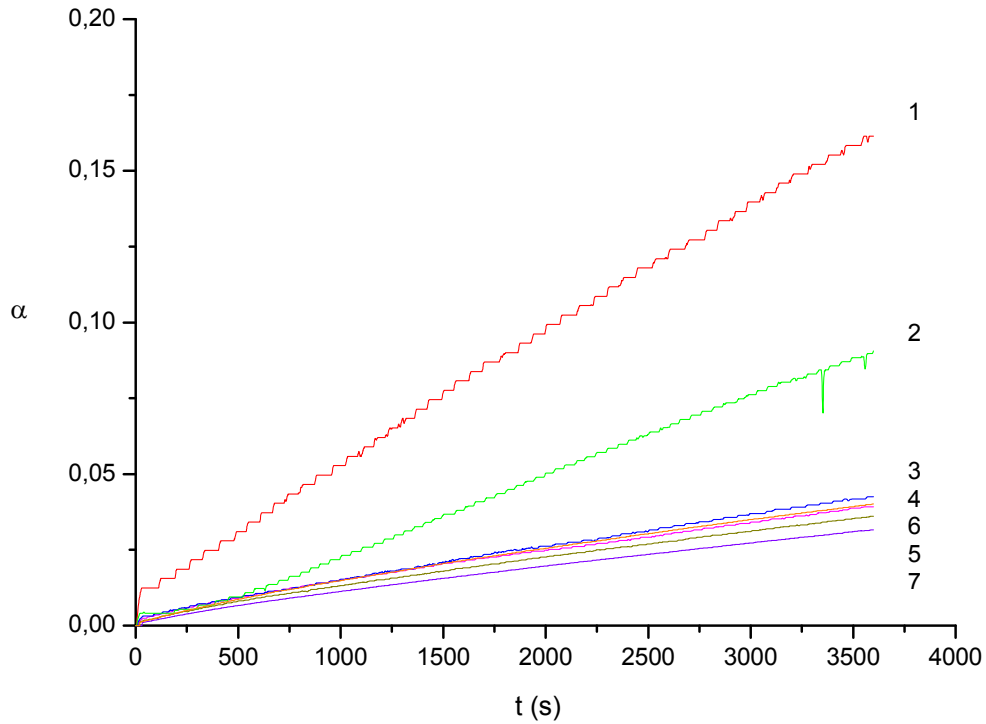


Figura 82 Representación del grado de avance (α) frente al tiempo a una isoterma de 250°C de varias muestras de EVA PA-440:

1-	1,48 mg	5.	15,63 mg
2-	3,35 mg	6.	21,94 mg
3-	7,81 mg	7.	29,78 mg
4-	9,71 mg		

A continuación procedemos a calcular la constante de velocidad K para cada uno de las muestras de EVA PA-440 con diferente masa y a una isoterma de 250°C (figuras 83-89) siguiendo un método iterativo.

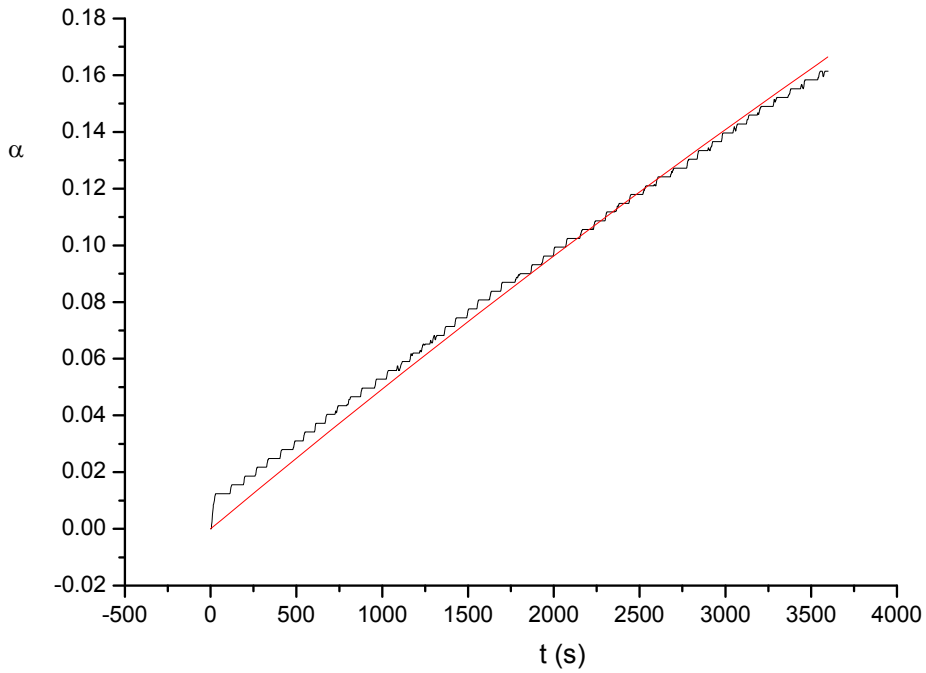


Figura 83 Variación del grado de avance en función del tiempo para la muestra 1 (masa 1,48 mg) de EVA PA-440 a 250°C de temperatura de ensayo.

Del ajuste matemático empleado se obtiene el valor de K. Se ha seguido el mismo procedimiento en el resto de muestras de EVA estudiadas.

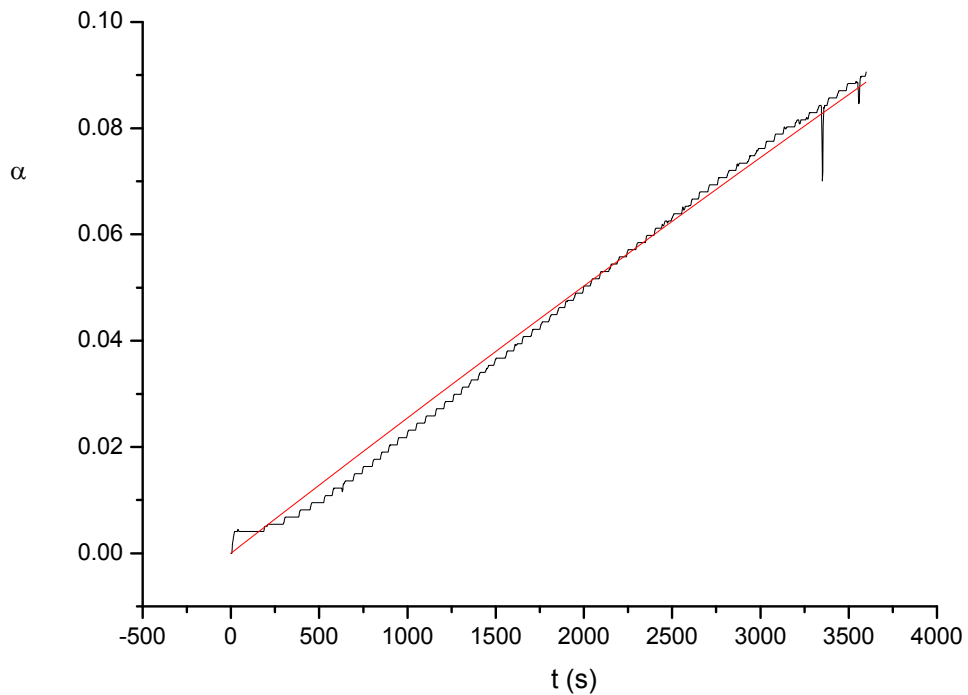


Figura 84 Variación del grado de avance en función del tiempo para la muestra 1 (masa 3,51 mg) de EVA PA-440 a 250°C de temperatura de ensayo.

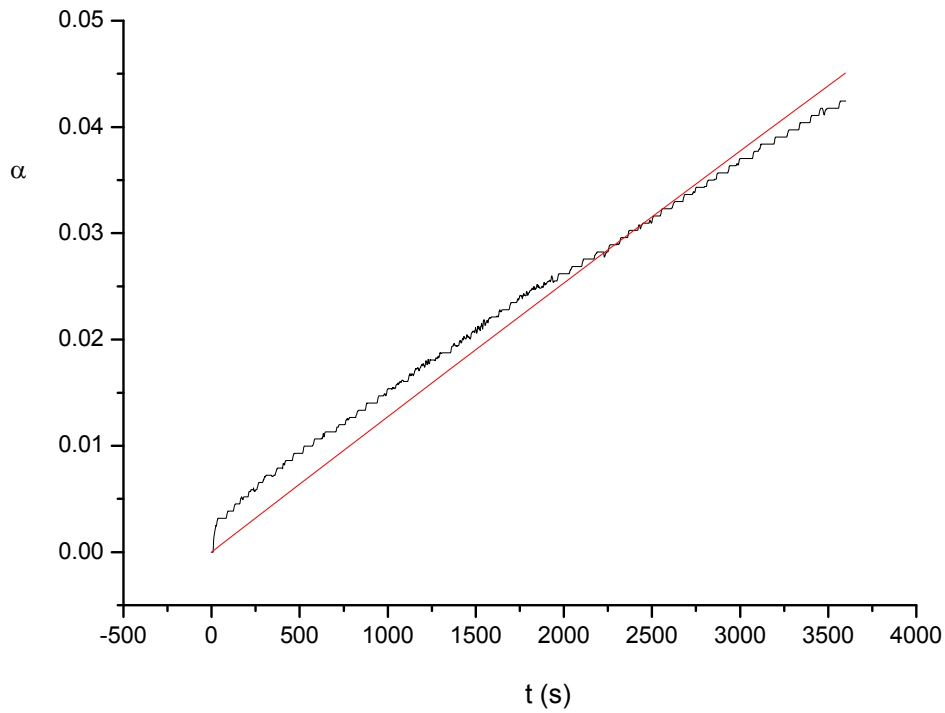


Figura 85 Variación del grado de avance en función del tiempo para la muestra 1 (masa 7,18 mg) de EVA PA-440 a 250°C de temperatura de ensayo.

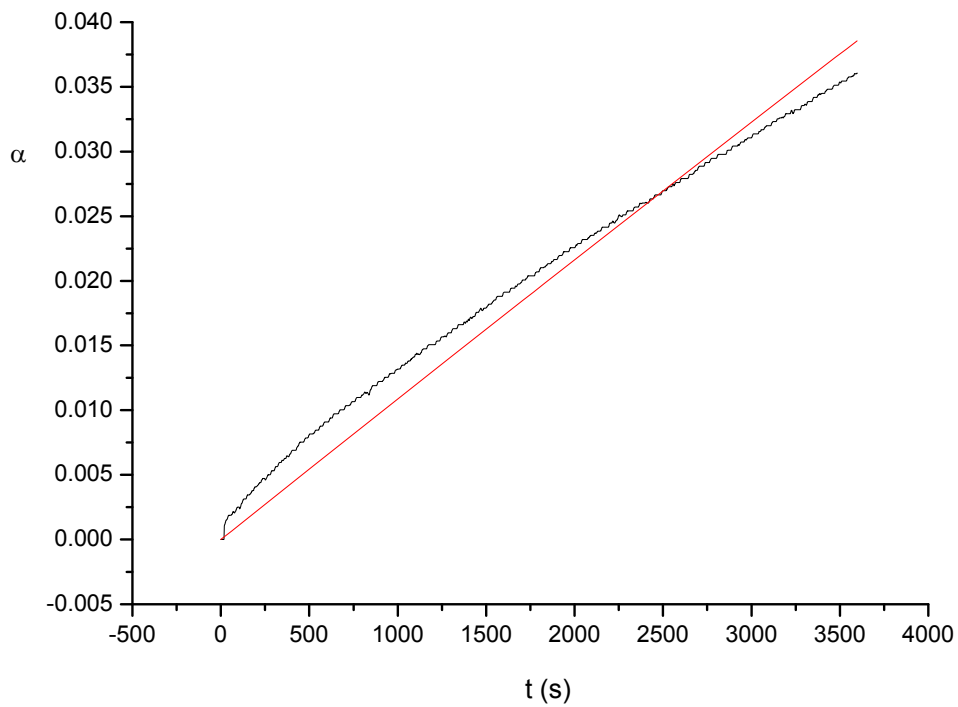


Figura 86 Variación del grado de avance en función del tiempo para la muestra 1 (masa 9,71 mg) de EVA PA-440 a 250°C de temperatura de ensayo.

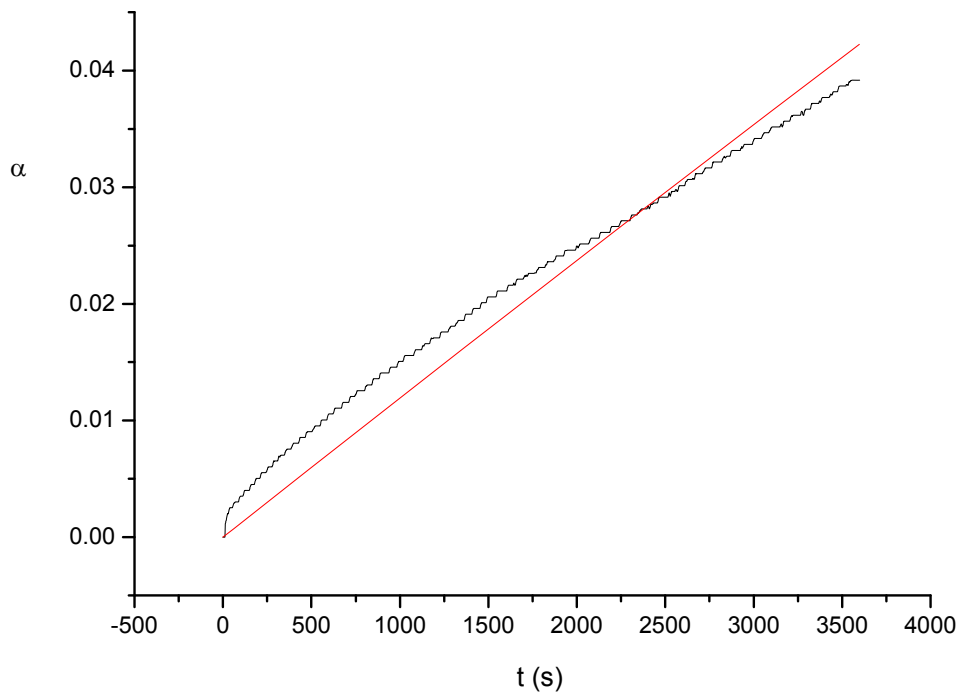


Figura 87 Variación del grado de avance en función del tiempo para la muestra 1 (masa 15,63 mg) de EVA PA-440 a 250°C de temperatura de ensayo.

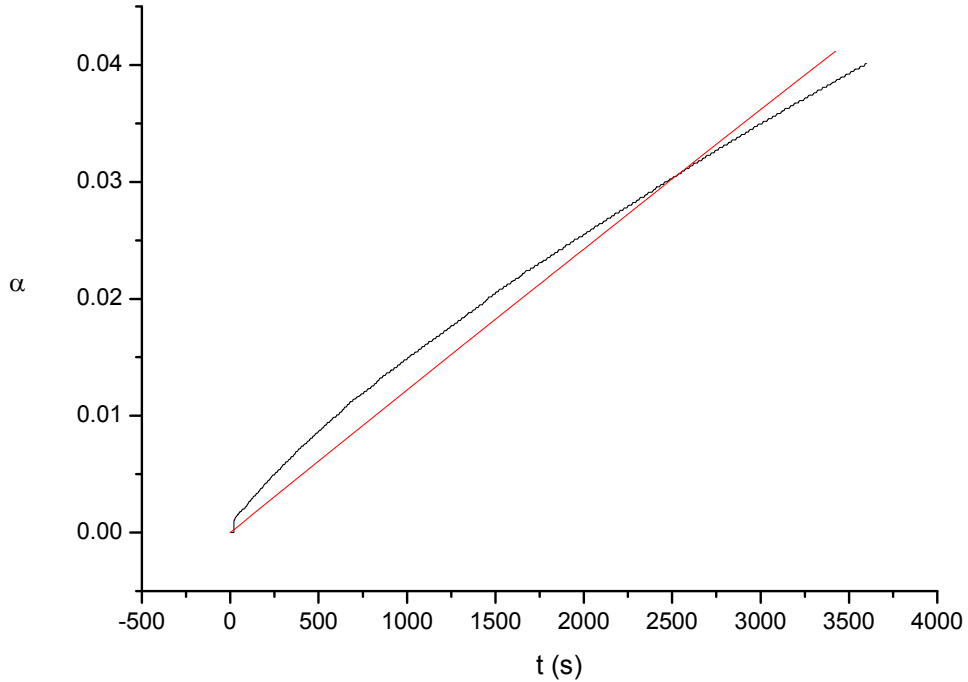


Figura 88 Variación del grado de avance en función del tiempo para la muestra 1 (masa 21,94 mg) de EVA PA-440 a 250°C de temperatura de ensayo.

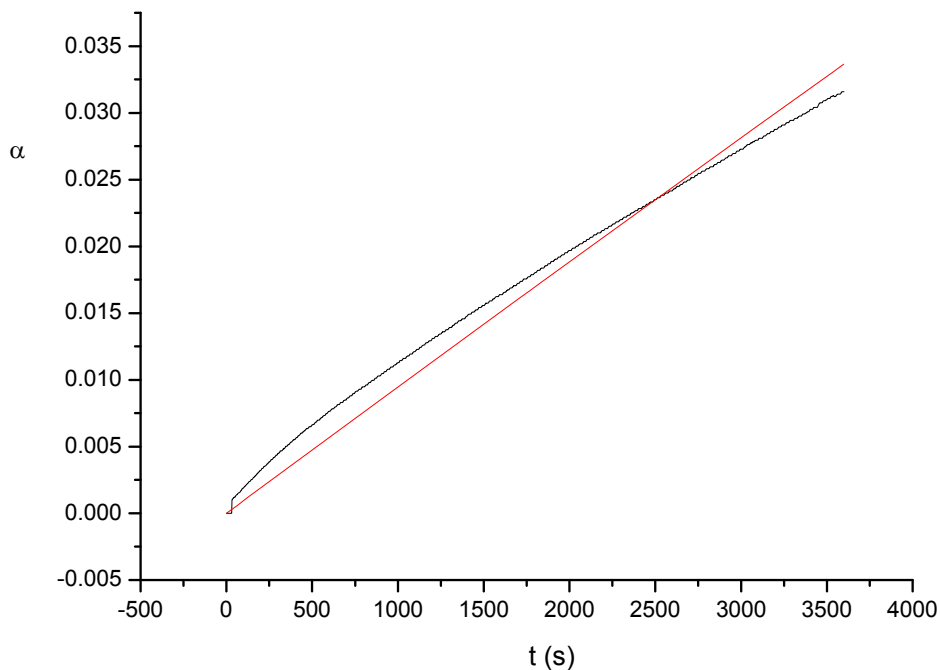


Figura 89 Variación del grado de avance en función del tiempo para la muestra 1 (masa 29,78 mg) de EVA PA-440 a 250°C de temperatura de ensayo.

En la tabla 19 se muestran los valores obtenidos de K.

Tabla 19 Valores de 'K' obtenidos por método iterativo para EVA Alcudia PA-440 a una isoterma de 250°C

Masa inicial (mg)	K (s ⁻¹)
1.48	0.0000500
3.51	0.0000300
7.18	0.0000100
9.71	0.0000100
15.63	0.0000100
21.94	0.0000100
29.78	0.0000095

Si representamos el parámetro 'K' obtenido de cada peso, y para un tiempo fijo, el resultado nos muestra una curva, donde podemos observar que; para pesos iniciales bajos existe una fuerte dependencia del peso de inicio tal y como se muestra en la figura 90.

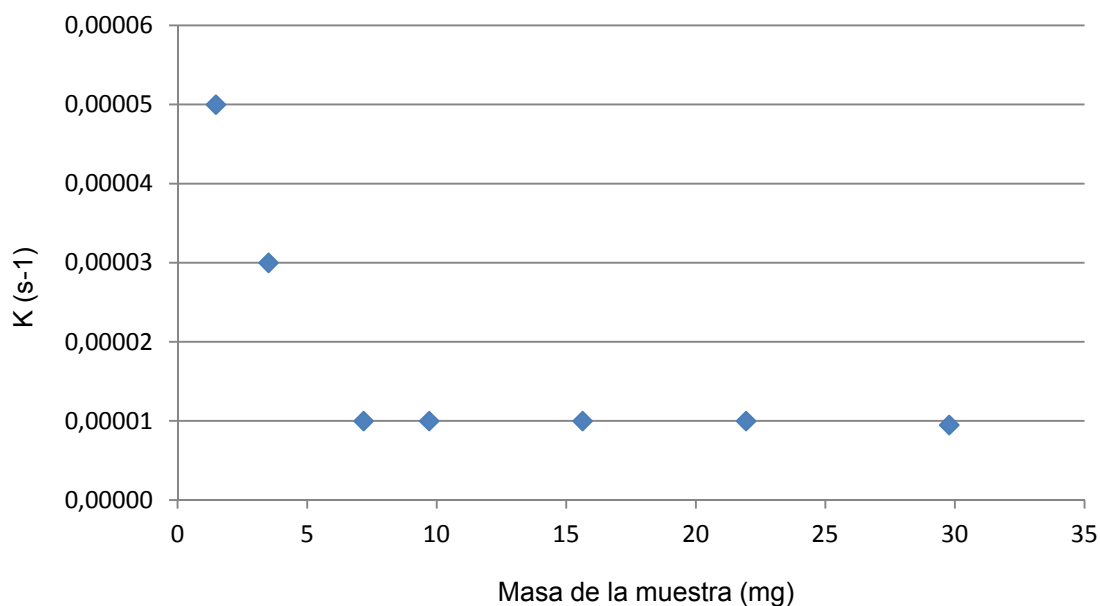


Figura 90 Representación del parámetro 'K' para cada muestra de EVA PA-440.

A continuación, hemos realizado el mismo procedimiento pero esta vez utilizando una temperatura de 300°C.

En la tabla 20 se muestra los pesos de las diferentes muestras estudiadas.

Tabla 20 pesos iniciales para el material EVA-Alcudia PA-440 para una isoterma de 300°C

Muestra	Masa inicial (mg)
1	1.54
2	3.52
3	7.04
4	9.23
5	15.16
6	20.01

Los resultados obtenidos con la termogravimetría, de igual manera, si los comparamos con la variación de peso perdido en valor absoluto muestran la tendencia lógica de que a mayor peso inicial mayor es el peso que se pierde, tal y como se muestra en la figura 91.

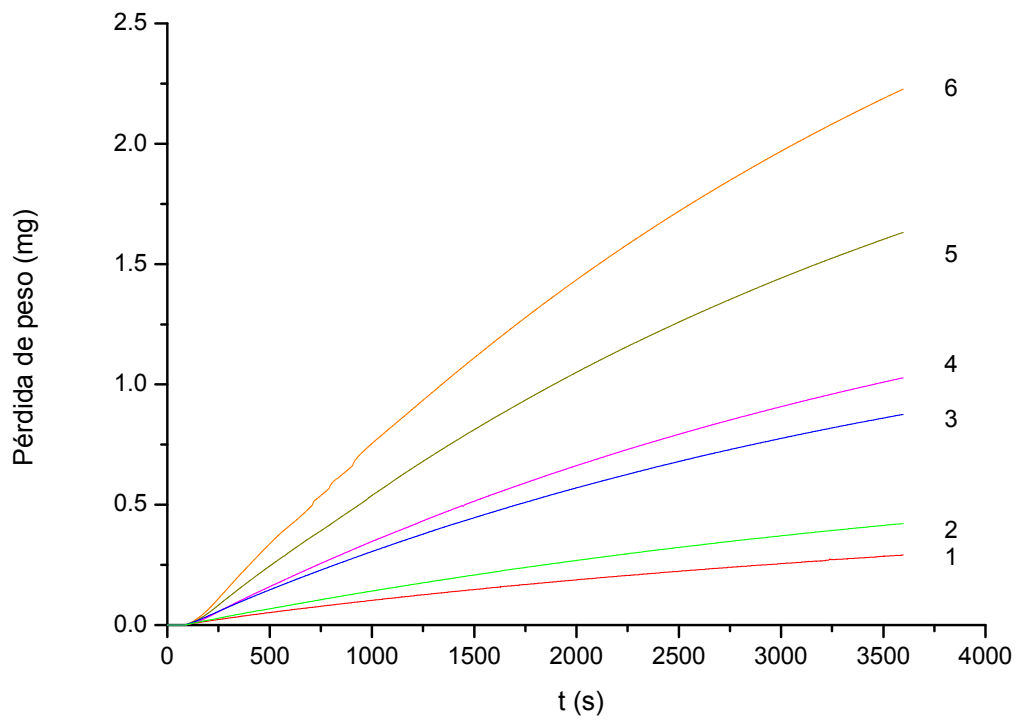


Figura 91 Representación de la masa perdida frente al tiempo a una isoterma de 300°C de varias muestras de EVA PA-440:

1-	1,54 mg	4-	9,23 mg
2-	3,52 mg	5-	15,16 mg
3-	7,04 mg	6-	20,01 mg

De la misma forma obtenemos el gráfico del grado de avance de la reacción representado en la figura 92.

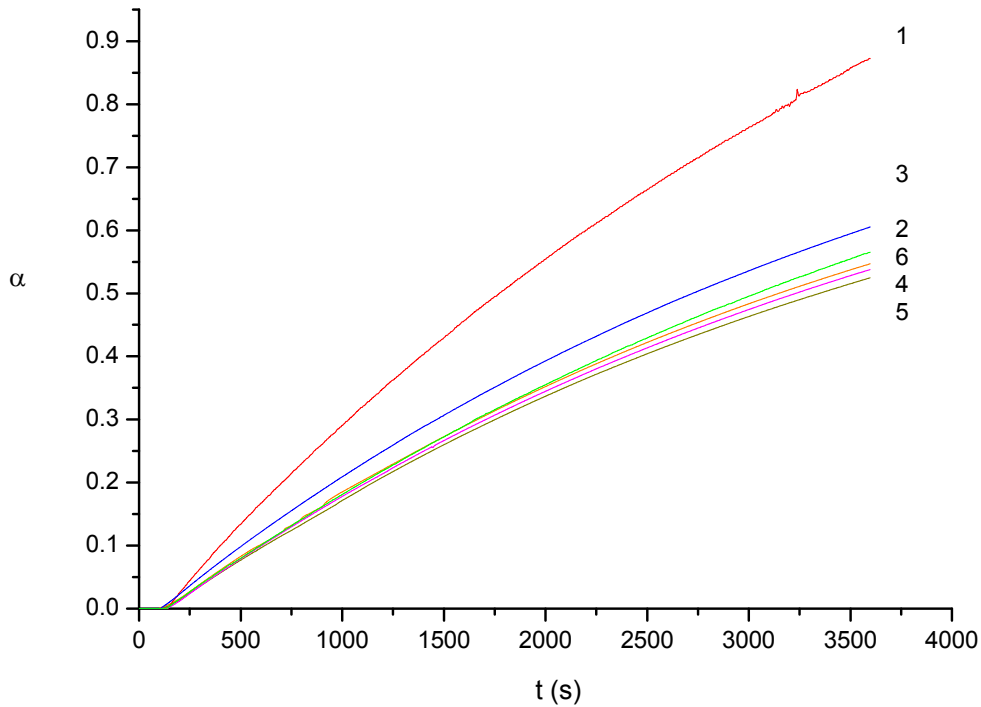


Figura 92 Representación del grado de avance (α) frente al tiempo a una isoterma de 300°C de varias muestras de EVA PA-440:

- | | |
|------------|-------------|
| 1- 1,54 mg | 4- 9,23 mg |
| 2- 3,52 mg | 5- 15,16 mg |
| 3- 7,04 mg | 6- 20,01 mg |

En la tabla 21 se muestra los valores obtenidos de K.

Tabla 21 Valores de 'K' obtenidos para EVA Alcudia PA-440 por método iterativo a una isoterma de 300°C

Masa inicial (mg)	K (s ⁻¹)
1.54	0.00046
3.52	0.00024
7.04	0.00026
9.23	0.00023
15.16	0.00022
20.01	0.00023

Representando de nuevo el parámetro 'K' obtenido de cada peso, para un tiempo fijo, el resultado nos muestra una curva (figura 92), donde podemos observar un resultado similar al anterior, existe una gran variación cuando tratamos con pesos pequeños.

Si comparamos los dos gráficos; el de la isoterma de 250°C y el de la isoterma de 300°C, representados en la figura 93, vemos como las dos curvas se asemejan bastante. Se observa como para bajos valores de pesos iniciales de muestra, los valores del parámetro K, son mayores que para mayores pesos de muestra.

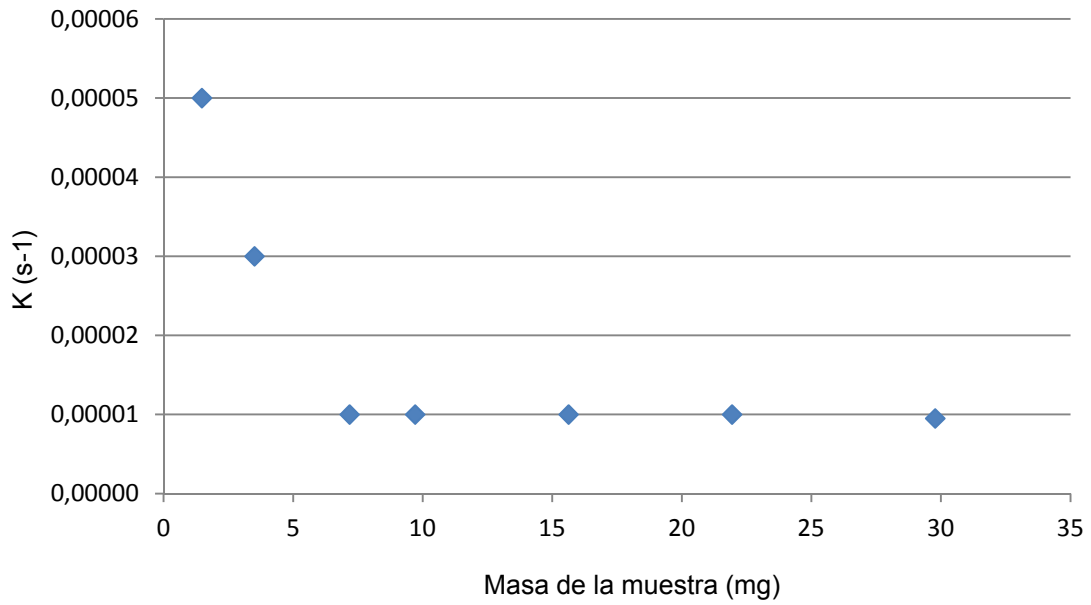


Figura 93 Representación del parámetro 'K' para cada muestra de EVA PA-440

En la figura 94 se muestra una comparativa de los datos obtenidos.

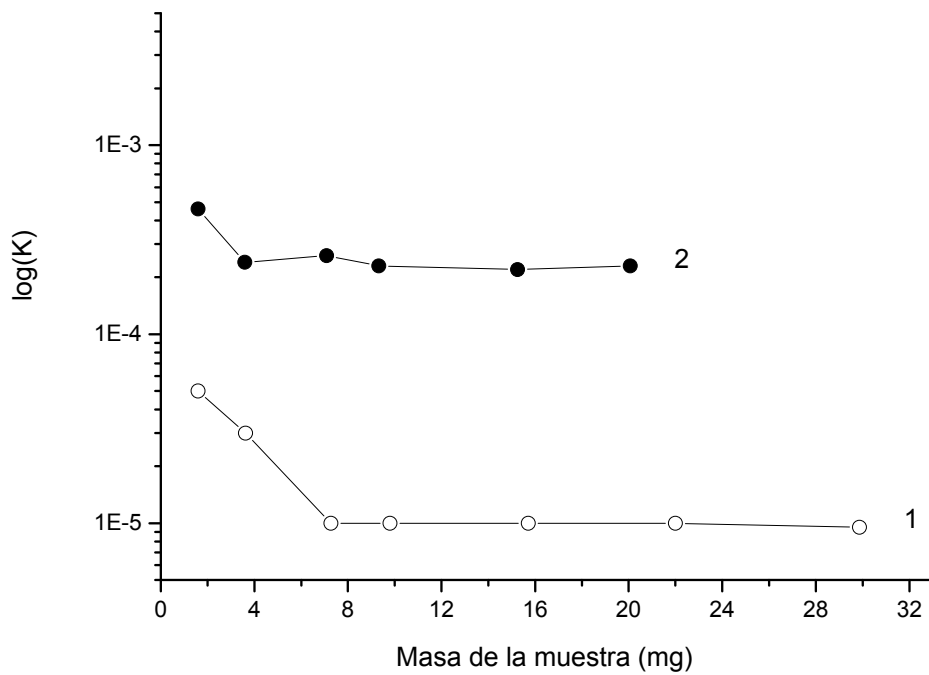


Figura 94 Comparación de resultados obtenidos para el material EVA PA-440 a isothermas de 250°C y 300°C

1. 250°C
2. 300°C

Concluyendo, se observa la influencia que tiene el peso de la muestra, a la hora de obtener el parámetro K, cuando se trata de pesos pequeños, ya que en el resto de pesos vemos como apenas influye.

Análisis de resultados

Al analizar el valor del grado de avance de la reacción se observa como las curvas son dependientes del peso inicial, y así se demuestra que **con menor peso inicial el grado de avance de la reacción es más rápido.**

En la propia muestra se pueden dar fenómenos como la difusión ó diversos factores experimentales como la geometría de los crisoles, o la conductividad térmica del material, que hacen que el peso de la muestra influya decisivamente en el desarrollo del ensayo. Por lo tanto, el fenómeno de la difusión influye en gran medida sobre el modelo cinético.

Al representar el parámetro 'K' obtenido de cada peso, y para un tiempo fijo, el resultado muestra una curva, donde se puede observar que; para pesos iniciales bajos existe una fuerte dependencia del peso de inicio.

A partir de los resultados obtenidos, se puede determinar concretamente el intervalo de pesos adecuado para trabajar.

6.3. CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.

Si nos fijamos en la ecuación fundamental de la cinética, se observa que un objetivo importante es conocer el valor de 'K', ya que esta ecuación depende de la constante de velocidad, además de la cantidad de muestra que haya, según lo demostrado en el apartado anterior.

La ecuación V.4 es una curva exponencial sencilla que tiende asintóticamente con el tiempo y cuya derivada en el origen corresponde al valor de K. Este es el único valor que define la curva para una reacción completa, y marca la velocidad de la reacción.

Una vez realizados los ensayos preliminares en los que observamos que el peso de la muestra influye en los resultados, cuando tenemos pesos pequeños de muestra, proseguimos con el estudio, para observar si existe alguna influencia de la temperatura de la muestra. Para ello se ha realizado el ensayo de los diferentes materiales a distintas isothermas, desde 250°C hasta 300°C

A continuación hemos calculado la constante de velocidad (K) para cada una de las temperaturas ensayadas con los diversos materiales y para ello hemos usado un método iterativo que aproxima el resultado de 'K'.

Una vez calculada la constante de velocidad (K), la relacionamos con la ecuación de Arrhenius, para de esta manera poder estudiar su energía de activación (E_a).

Los resultados obtenidos para los cinco grados de EVA estudiados se reflejan en las figuras 95-114.

EVA-ALCUDIA PA-570 (13% acetato de vinilo).

En la figura 95 se muestra la pérdida de masa de varias muestras ensayadas a diferentes temperaturas.

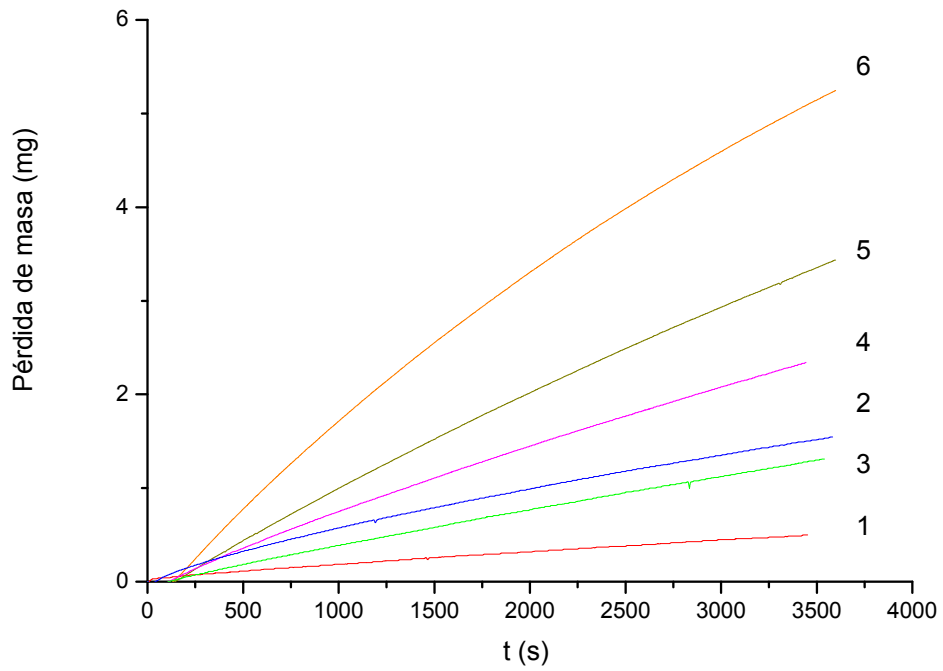


Figura 95 Representación de la masa perdida de las diversas muestras de EVA PA-570 frente al tiempo a diferentes isotermas:

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 T=250°C | 4 T=280°C |
| 2 T=260°C | 5 T=290°C |
| 3 T=270°C | 6 T=300°C |

A partir de estos datos obtenemos el gráfico del grado de avance de la reacción (α) (figura 96).

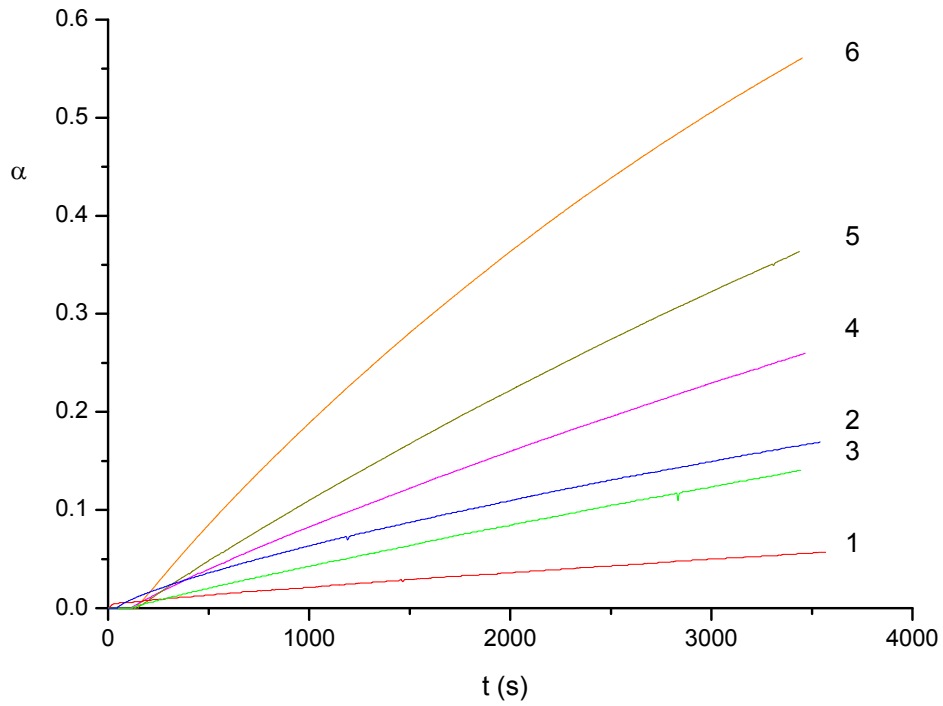


Figura 96 Representación del grado de avance (α) de las diversas muestras de EVA PA-570 frente al tiempo a diferentes isotermas:

1 T=250°C	4 T=280°C
2 T=260°C	5 T=290°C
3 T=270°C	6 T=300°C

Proseguimos con el cálculo de la constante de velocidad (K) a diferentes isotermas con un método iterativo. A modo de ejemplo se muestra en la figura 97 el gráfico obtenido para 300°C de temperatura de ensayo.

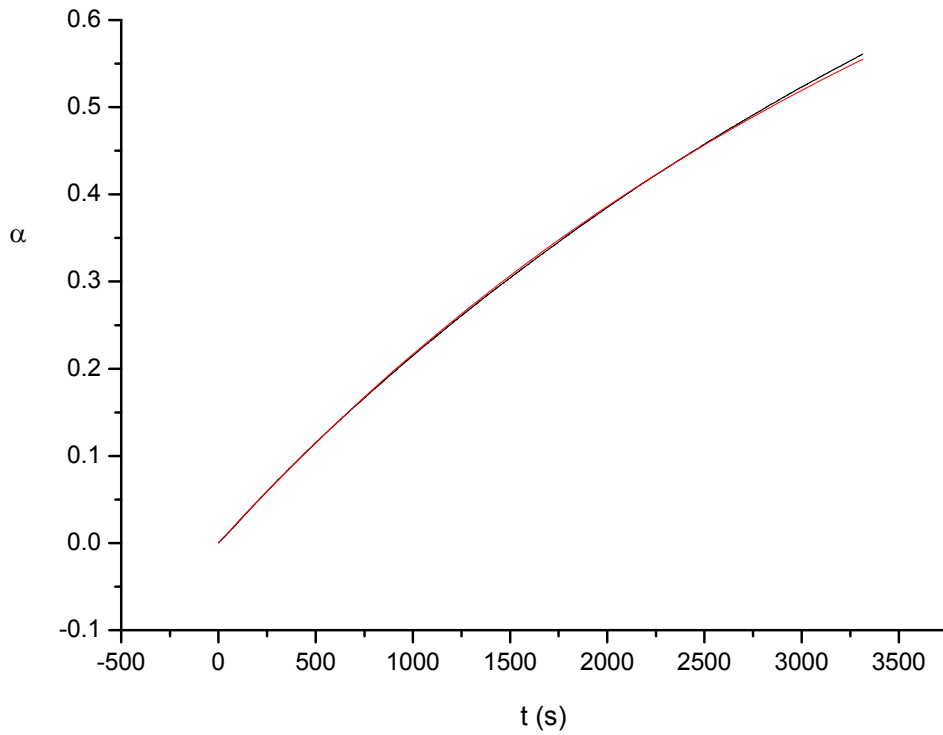


Figura 97 Grado de avance del material EVA PA-570 en función del tiempo a una isoterma de 300°C.

Reagrupamos los valores de la constante de velocidad K obtenidos en la tabla 22.

Tabla 22 Valores de K obtenidos para EVA Alcudia PA-570 por método iterativo a diferentes isotermas.

T (°C)	K (s ⁻¹)
250	0.00002
260	0.00006
270	0.00005
280	0.00009
290	0.00014
300	0.00024

Representado $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura obtenemos una curva (figura 98) que tiene de pendiente el valor de E_a/R .

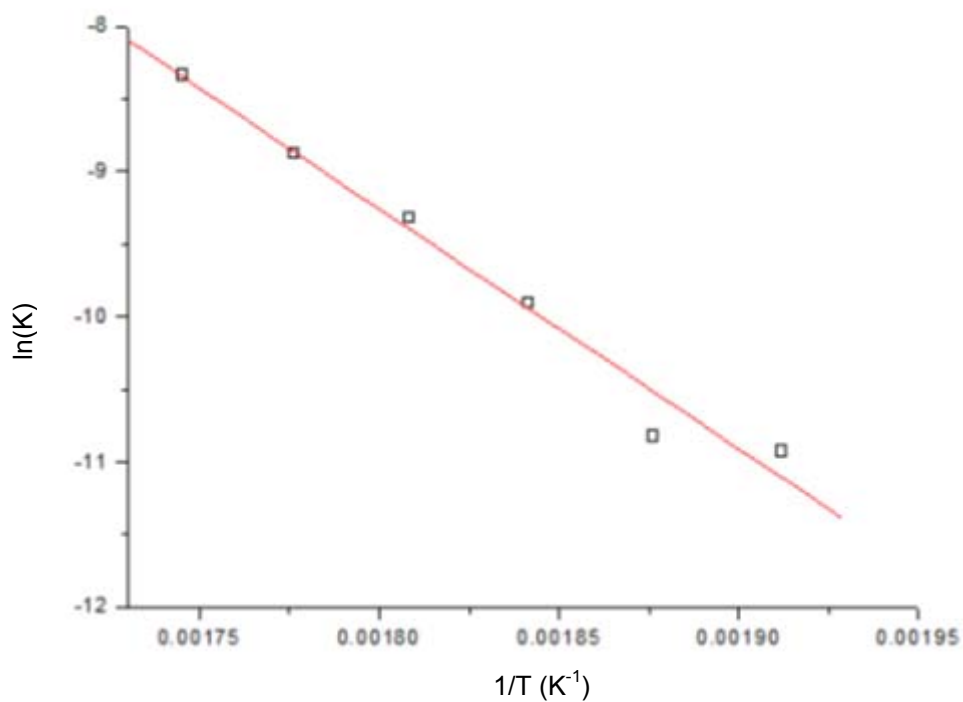


Figura 98 Representación del $\ln K$ frente a $1/T$ para el material EVA PA-570

El valor de E_a es 137.8 KJ/mol

Repetimos el procedimiento para el resto de materiales.

EVA-ALCUDIA PA-538 (18% acetato de vinilo).

En la figura 99 se muestra la pérdida de masa de varias muestras ensayadas a diferentes temperaturas.

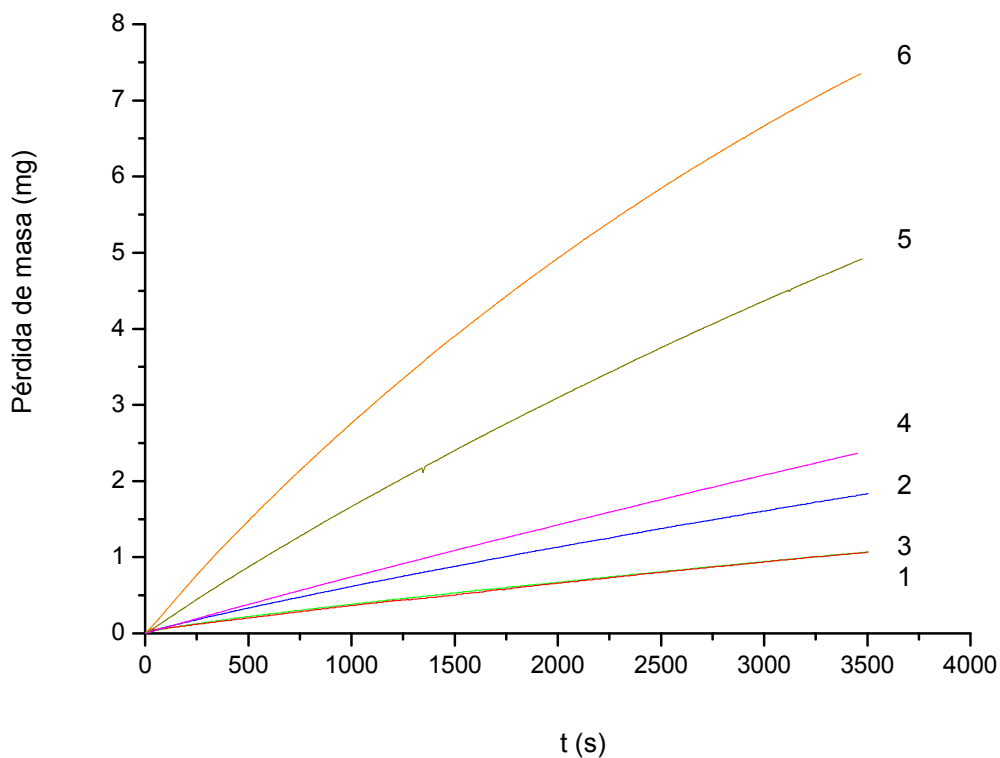


Figura 99 Representación de la masa perdida de las diversas muestras de EVA PA-538 frente al tiempo a diferentes isotermas:

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 T=250°C | 4 T=280°C |
| 2 T=260°C | 5 T=290°C |
| 3 T=270°C | 6 T=300°C |

A partir de estos datos obtenemos el gráfico del grado de avance de la reacción (α) (figura 100).

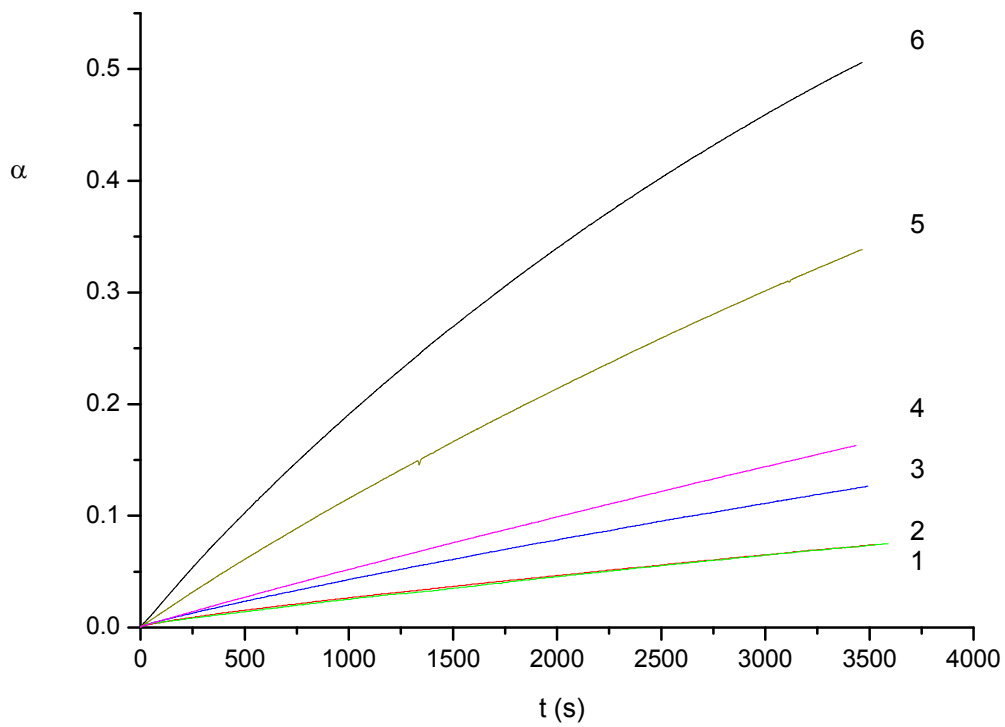


Figura 100 Representación del grado de avance (α) de las diversas muestras de EVA PA-538 frente al tiempo a diferentes isotermas:

1 T=250°C	4 T=280°C
2 T=260°C	5 T=290°C
3 T=270°C	6 T=300°C

Proseguimos con el cálculo de la constante de velocidad (K) a diferentes isotermas con un método iterativo. A modo de ejemplo se muestra en la figura 101 el gráfico obtenido para 300°C de temperatura de ensayo.

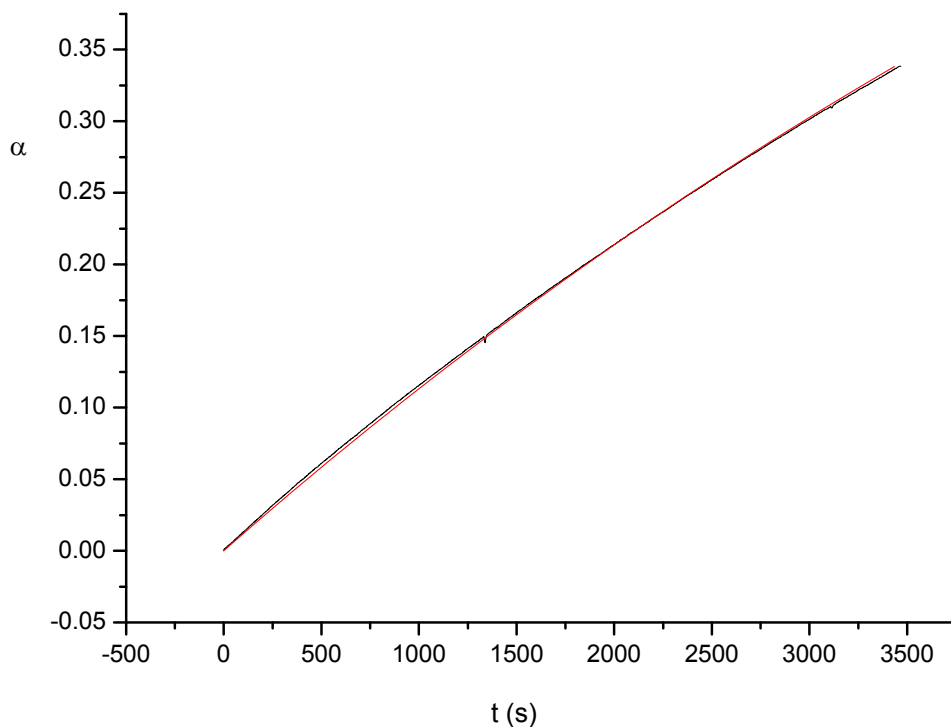


Figura 101 Grado de avance del material EVA PA-538 en función del tiempo a una isoterma de 300°C.

Se reagrupan los valores de la constante de velocidad K obtenidos en la tabla 23.

Tabla 23 Valores de 'K' obtenidos por método iterativo a diferentes isotermas

MATERIAL	T (°C)	K (s ⁻¹)
EVA Alcudia PA-538	250	0.00002
	260	0.00002
	270	0.00004
	280	0.00005
	290	0.00012
	300	0.00021

Representado $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura obtenemos una curva (figura 102) que tiene de pendiente el valor de E_a/R .

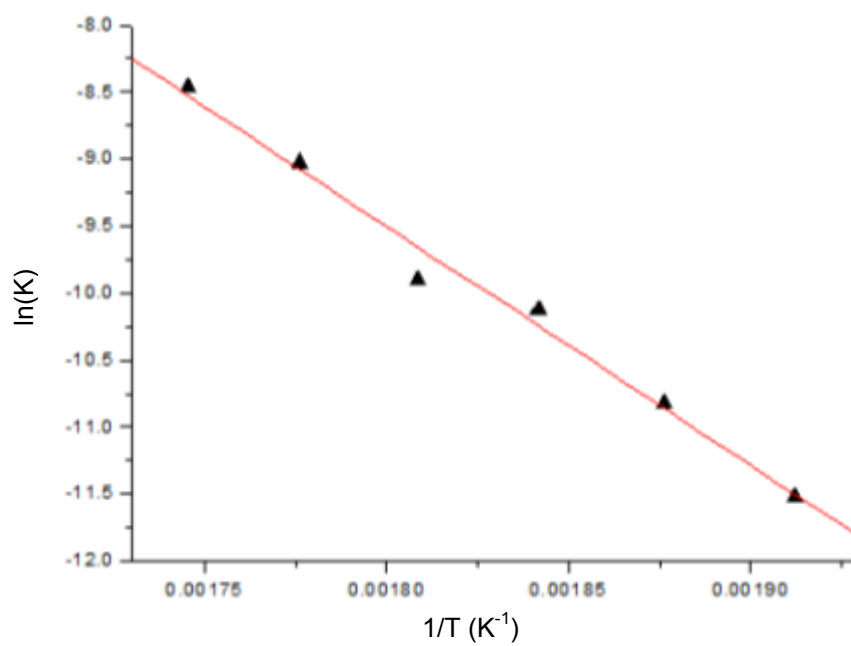


Figura 102 Representación del lnK frente a 1/T para el material EVA PA-538

El valor de E_a es 148.16 KJ/mol

EVA-ALCUDIA PA-440 (27% acetato de vinilo).

En la figura 103 se muestra la pérdida de masa de varias muestras ensayadas a diferentes temperaturas.

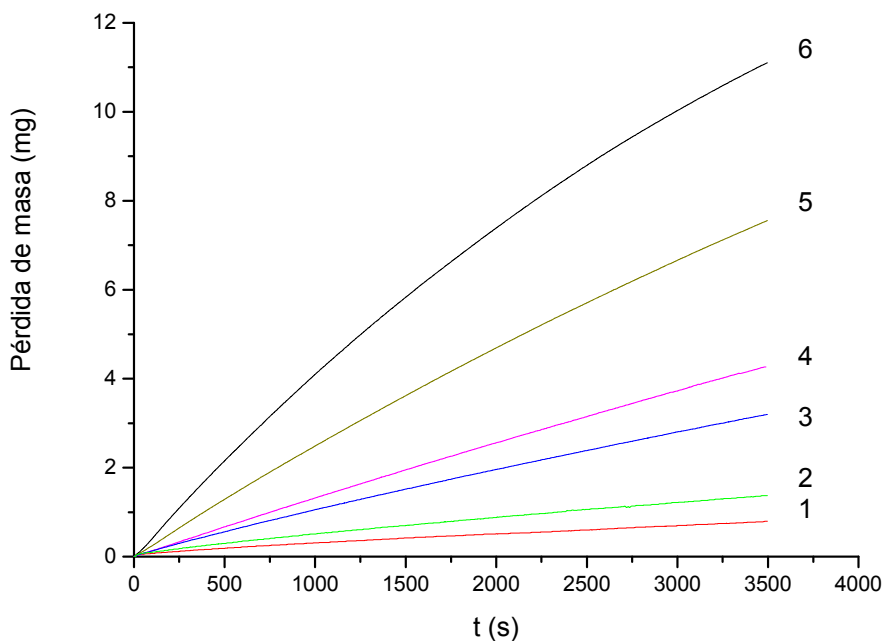


Figura 103 Representación de la masa perdida de las diversas muestras de EVA PA-440 frente al tiempo a diferentes isotermas:

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 T=250°C | 4 T=280°C |
| 2 T=260°C | 5 T=290°C |
| 3 T=270°C | 6 T=300°C |

A partir de estos datos obtenemos el gráfico del grado de avance de la reacción (α) (figura 104).

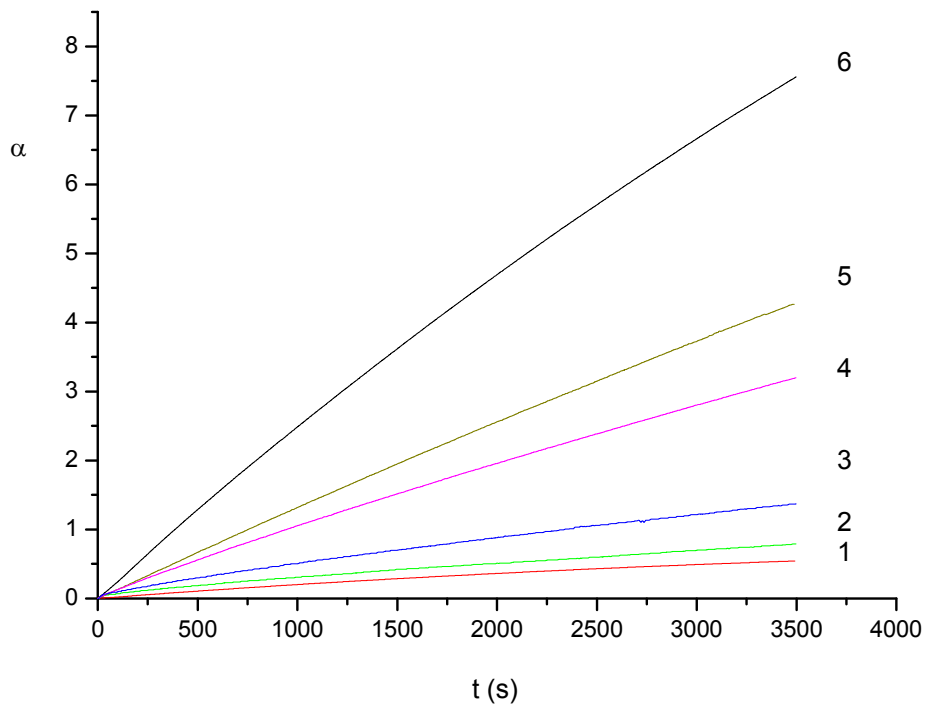


Figura 104 Representación del grado de avance (α) de las diversas muestras de EVA PA-440 frente al tiempo a diferentes isoterms:

1 T=250°C	4 T=280°C
2 T=260°C	5 T=290°C
3 T=270°C	6 T=300°C

Proseguimos con el cálculo de la constante de velocidad (K) a diferentes isoterms con un método iterativo. A modo de ejemplo se muestra en la figura 105 el gráfico obtenido para 300°C de temperatura de ensayo.

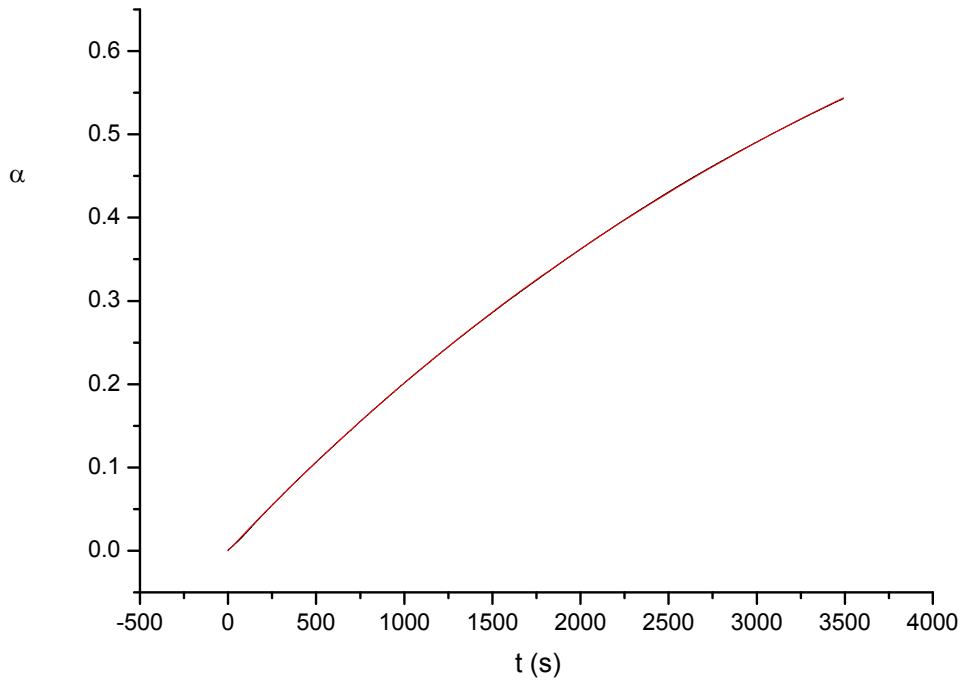


Figura 105 Grado de avance del material EVA PA-440 en función del tiempo a una isoterma de 300°C.

Se reagrupan los valores de la constante de velocidad K obtenidos en la tabla 24.

Tabla 24 Valores de 'K' obtenidos para EVA Alcudia PA-440 por método iterativo a diferentes isotermas

T (°C)	K (s ⁻¹)
250	0.00001
260	0.00002
270	0.00005
280	0.00007
290	0.00013
300	0.00022

Representado $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura obtenemos una curva (figura 106) que tiene de pendiente el valor de E_a/R .

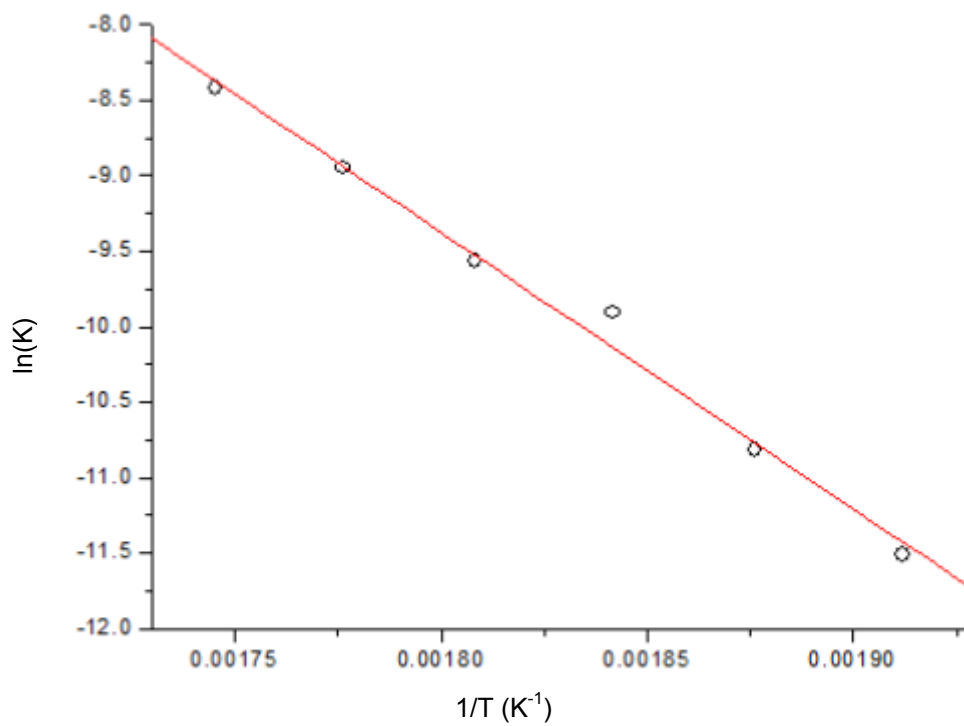


Figura 106 Representación del lnK frente a 1/T para el material EVA PA-440

El valor de E_a es 152.7 KJ/mol

EVA-ALCUDIA PA-443 (28% acetato de vinilo).

En la figura 107 se muestra la pérdida de masa de varias muestras ensayadas a diferentes temperaturas.

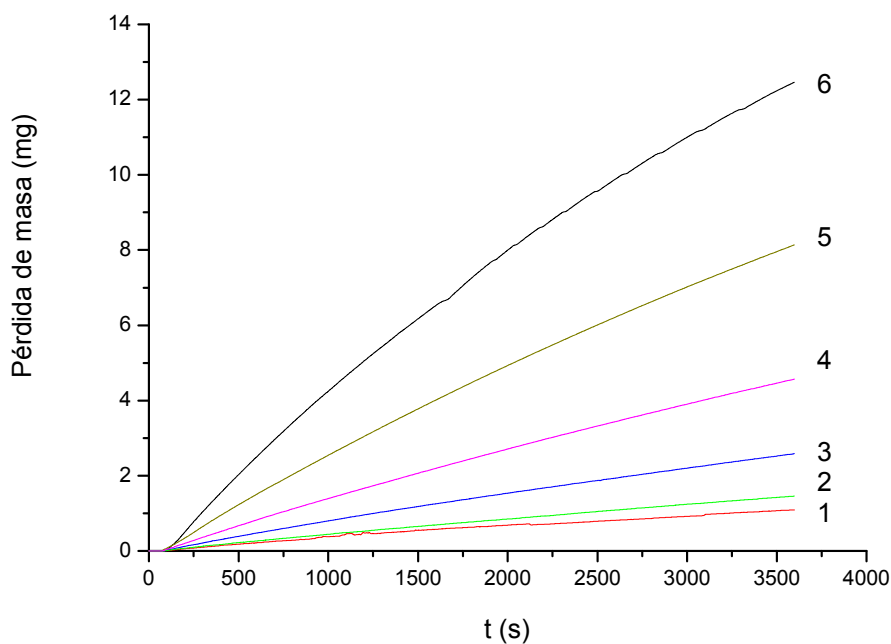


Figura 107 Representación de la masa perdida de las diversas muestras de EVA PA-443 frente al tiempo a diferentes isotermas:

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 T=250°C | 4 T=280°C |
| 2 T=260°C | 5 T=290°C |
| 3 T=270°C | 6 T=300°C |

A partir de estos datos obtenemos el gráfico del grado de avance de la reacción (α) (figura 108).

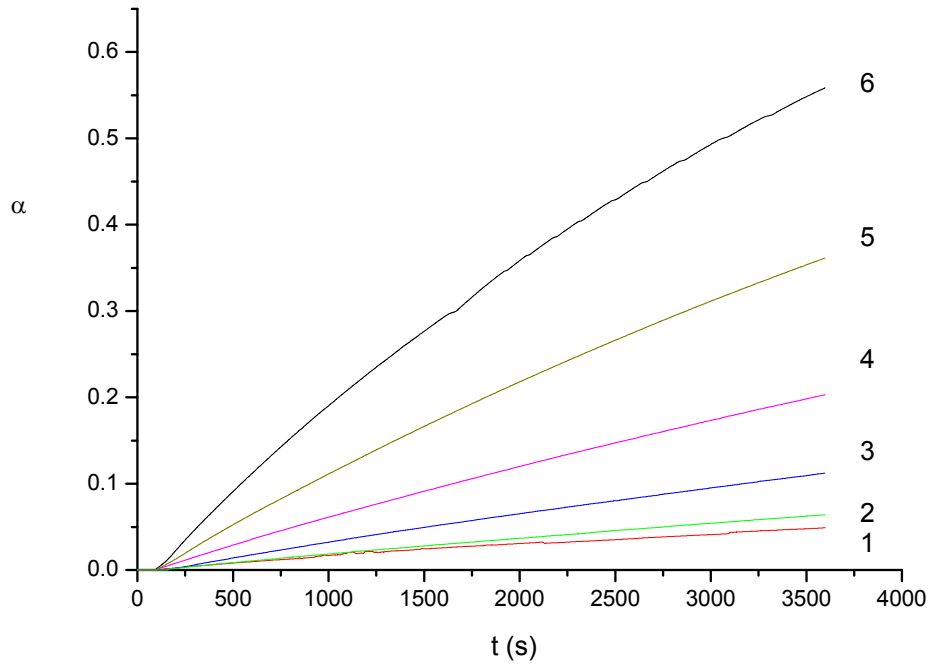


Figura 108 Representación del grado de avance (α) de las diversas muestras de EVA PA-443 frente al tiempo a diferentes isotermas:

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 T=250°C | 4 T=280°C |
| 2 T=260°C | 5 T=290°C |
| 3 T=270°C | 6 T=300°C |

Proseguimos con el cálculo de la constante de velocidad (K) a diferentes isotermas con un método iterativo. A modo de ejemplo se muestra en la figura 109 el gráfico obtenido para 300°C de temperatura de ensayo.

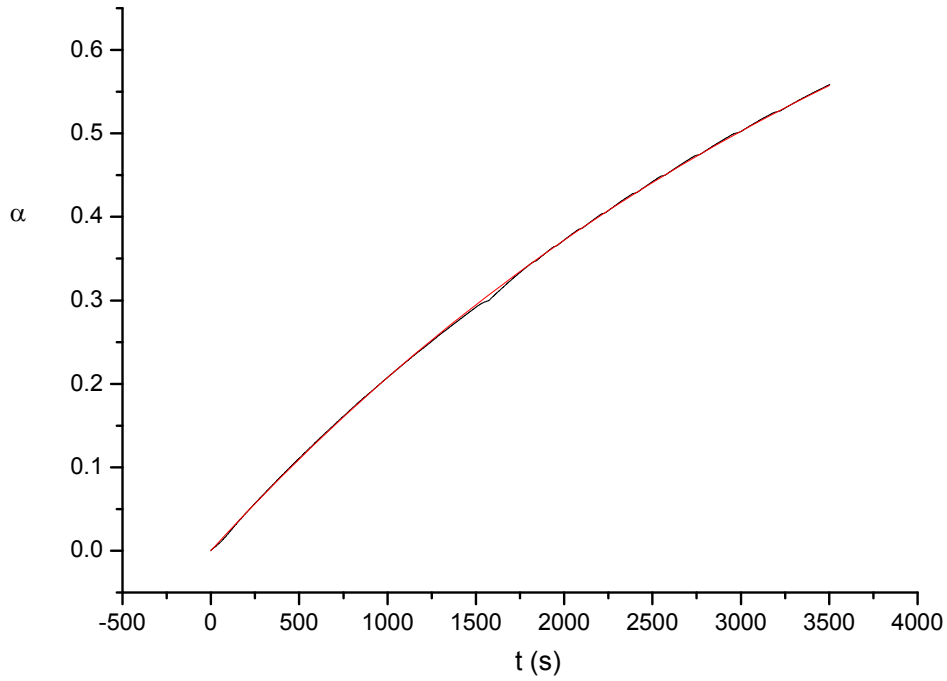


Figura 109 Grado de avance del material EVA PA-443 en función del tiempo a una isoterma de 300°C.

Se reagrupan los valores de la constante de velocidad K obtenidos en la tabla 6.8.

Tabla 25 Valores de 'K' obtenidos para EVA Alcudia PA-443 por método iterativo a diferentes isotermas

T (°C)	K (s ⁻¹)
250	0.00002
260	0.00002
270	0.00004
280	0.00007
290	0.00013
300	0.00023

Representado $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura obtenemos una curva (figura 110) que tiene de pendiente el valor de E_a/R .

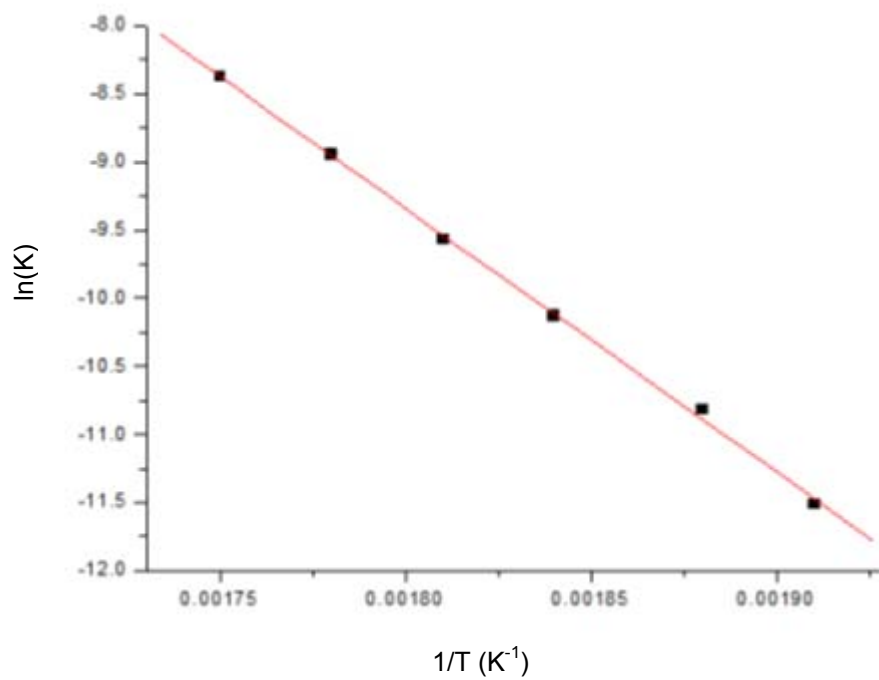


Figura 110 Representación del lnK frente a 1/T para el material EVA PA-443

El valor de E_a es 160.64 KJ/mol

EVA-ALCUDIA PA-460 (33% acetato de vinilo).

En la figura 111 se muestra la pérdida de masa de varias muestras ensayadas a diferentes temperaturas.

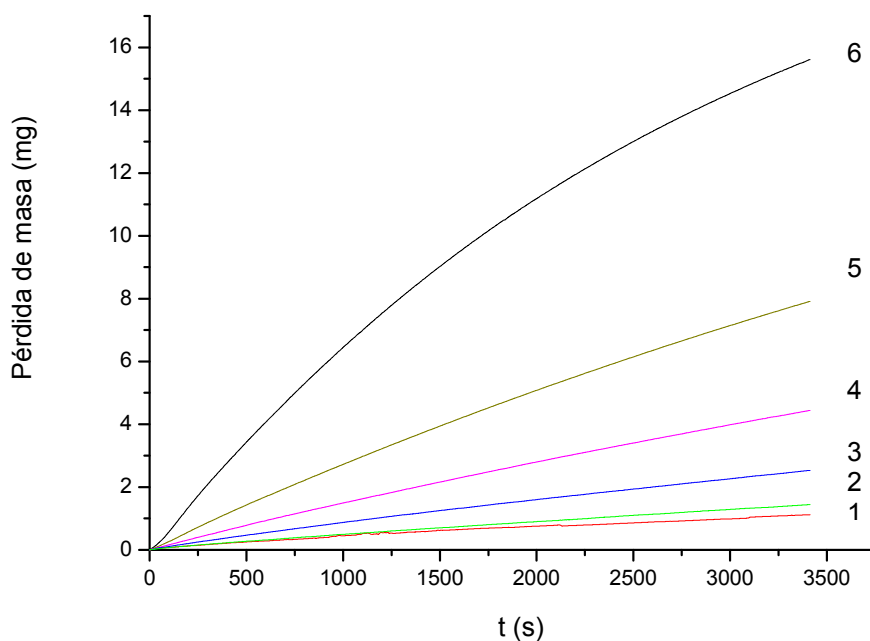


Figura 111 Representación de la masa perdida de las diversas muestras EVA PA-460 frente al tiempo a diferentes isotermas:

- | | |
|-----------|-----------|
| 1 T=250°C | 4 T=280°C |
| 2 T=260°C | 5 T=290°C |
| 3 T=270°C | 6 T=300°C |

A partir de estos datos obtenemos el gráfico del grado de avance de la reacción (α) (figura 112).

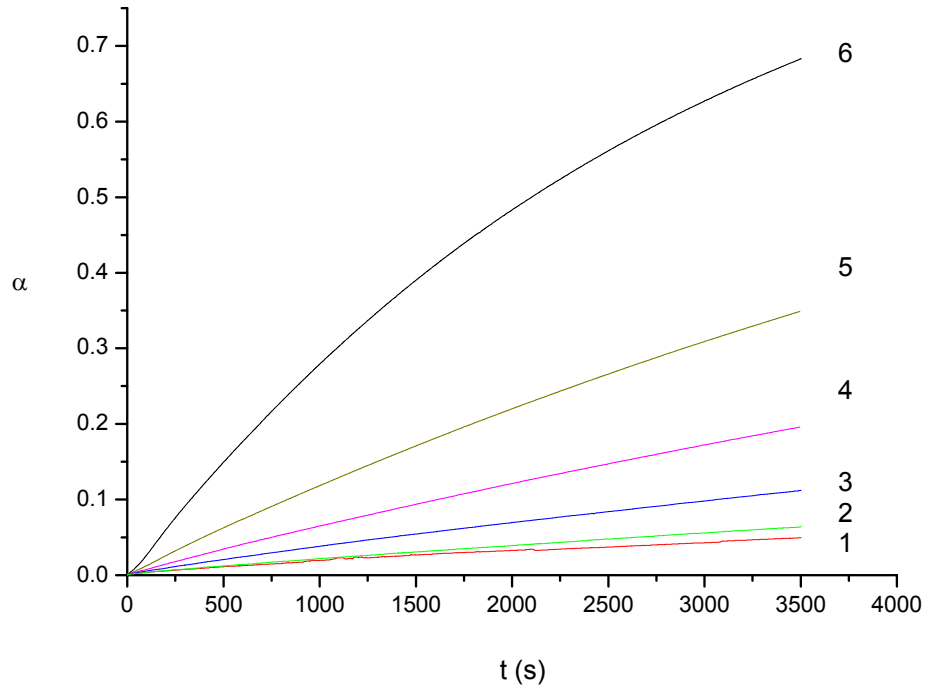


Figura 112 Representación del grado de avance (α) de las diversas muestras de EVA PA-460 frente al tiempo a diferentes isotermas:

1 T=250°C	4 T=280°C
2 T=260°C	5 T=290°C
3 T=270°C	6 T=300°C

Proseguimos con el cálculo de la constante de velocidad (K) a diferentes isotermas con un método iterativo. A modo de ejemplo se muestra en la figura 113 el gráfico obtenido para 300°C de temperatura de ensayo.

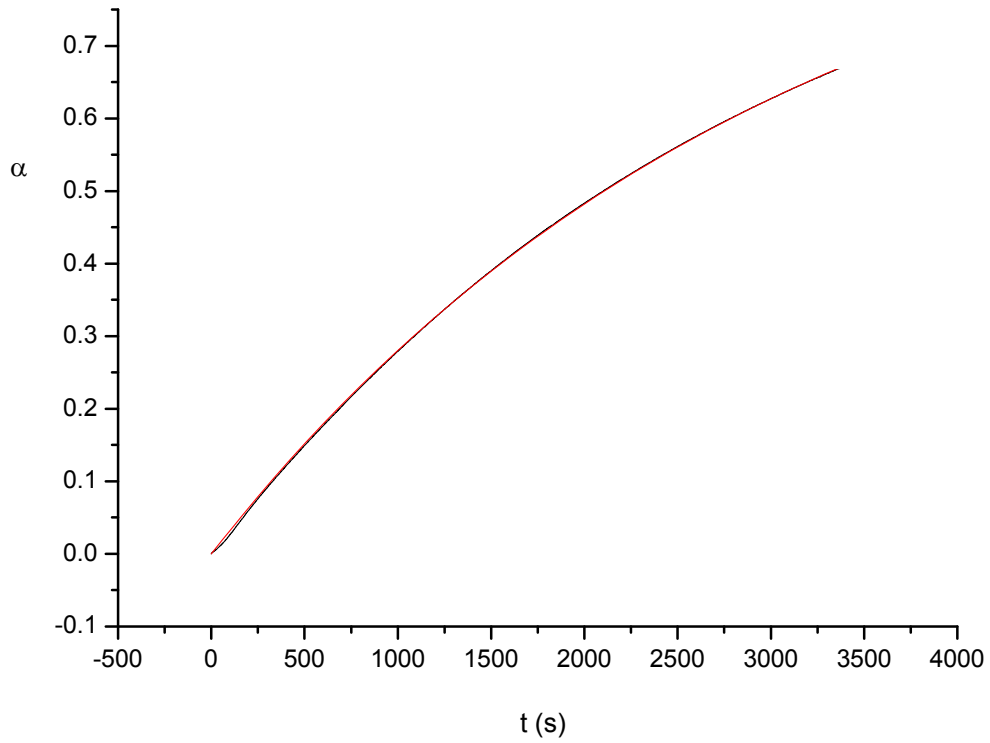


Figura 113 Grado de avance del material EVA PA-460 en función del tiempo a una isoterma de 300°C.

Se reagrupan los valores de la constante de velocidad K obtenidos en la tabla 6.9.

Tabla 26 Valores de 'K' obtenidos para EVA Alcudia PA-460 por método iterativo a diferentes isotermas

T (°C)	K (s ⁻¹)
250	0.00002
260	0.00002
270	0.00004
280	0.00006
290	0.00012
300	0.00033

Representado $\ln K$ en función de la inversa de la temperatura obtenemos una curva (figura 114) que tiene de pendiente el valor de E_a/R .

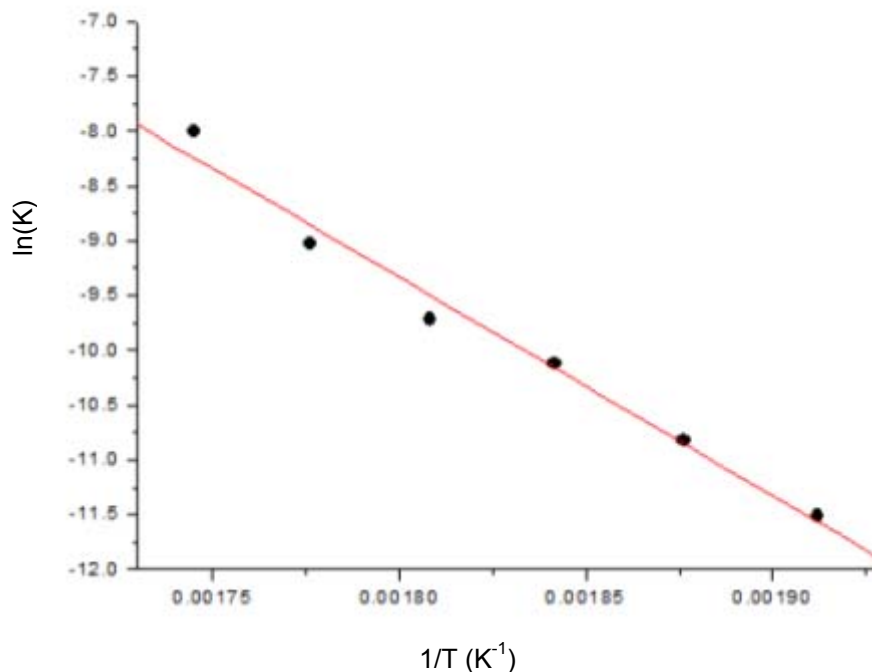


Figura 114 Representación del $\ln K$ frente a $1/T$ para el material EVA PA-460

El valor de E_a es 165.6 KJ/mol

Análisis de resultados

A la vista de los gráficos, vemos como a medida en que aumenta la temperatura existe una pérdida mayor de peso de la muestra, podemos afirmar por tanto que la pérdida de muestra es proporcional, y por tanto que la temperatura no influye en gran medida en nuestro estudio.

Agrupando todos los valores obtenidos en la tabla 27 tenemos:

Tabla 27 Tabla resumen de datos cinéticos obtenidos

Material	% VA	MFI (g/10min)	Pendiente	$\ln A$	E_a (KJ/mol)
PA-570	13	0.3	-19100	20.6	137.8
PA-538	18	2.0	-17800	22.6	148.2
PA-440	27	7.0	-18300	23.7	152.7
PA-443	28	400.0	-19300	25.4	160.6
PA-460	33	25.0	-19900	26.5	165.6

Estos resultados muestran una buena linealidad (correlación lineal cercana a 0.999) del ajuste empleado. Se ha representado el valor del $\ln A$ y de E_a con los diferentes porcentajes de acetato, y lo que se ha observado es que la influencia de porcentaje en acetato es menor, pero se obtiene energías de activación para muestras en mayor contenido de acetato. A partir de estos resultados podemos intentar predecir su comportamiento.

A continuación se ha realizado un tercer estudio para ver la influencia de la energía de activación en nuestro estudio. Los resultados se muestran en las figuras 115 y 116.

En la figura 115 se ha representado la energía de activación de cada muestra, y se comprueba que existe una tendencia lógica.

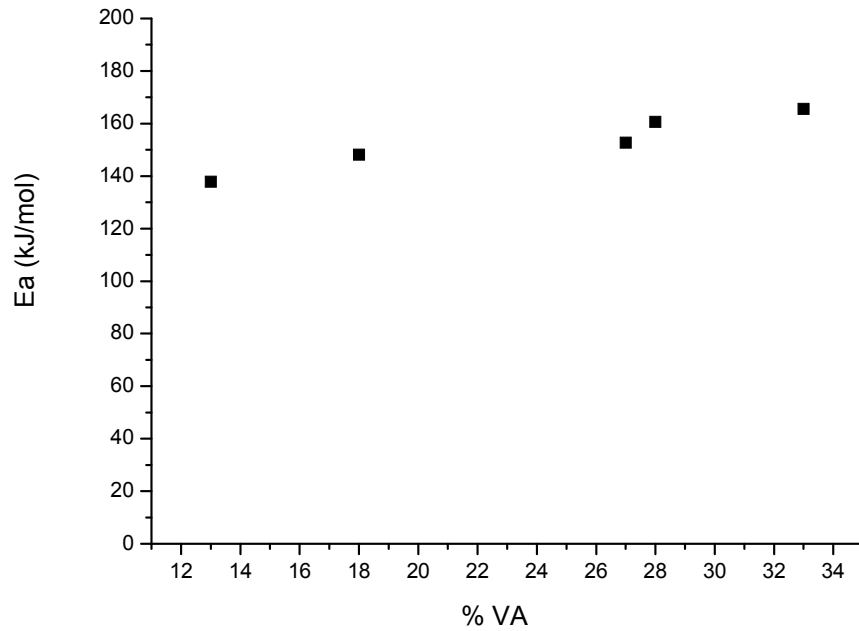


Figura 115 Representación de E_a frente al porcentaje de vinil acetato de cada material.

En la figura 6.35 se representa el $\ln(A)$ frente a la energía de activación (E_a).

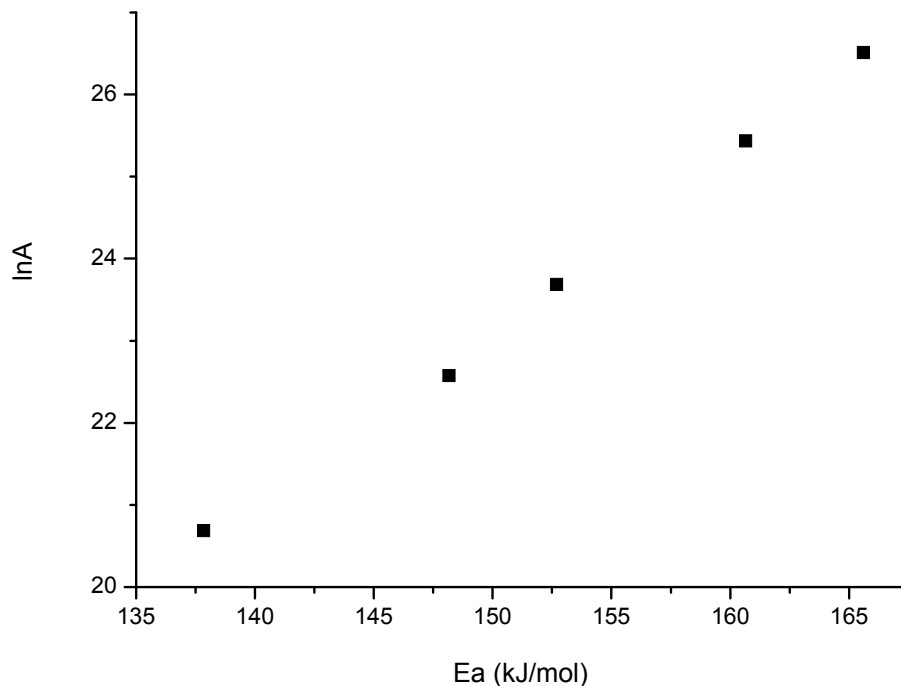


Figura 116 Representación de $\ln A$ frente a la energía de activación

En la figura 116 se observa como los valores siguen la misma tendencia, tienen poca variación, siendo también lo esperado.

6.4. PREDICCIÓN DEL MODELO DINÁMICO. SELECCIÓN DE LOS CRITERIOS DE INTEGRACIÓN.

Una vez obtenidos los parámetros cinéticos isoterms (tabla 6.10) es interesante comparar las curvas que obtendríamos con una temperatura variable si introducimos directamente estos parámetros. Se realizó este proceso, obteniendo la representación de las velocidades de reacción teórica de todos los materiales frente a la temperatura mediante mathcad® (figura 117).

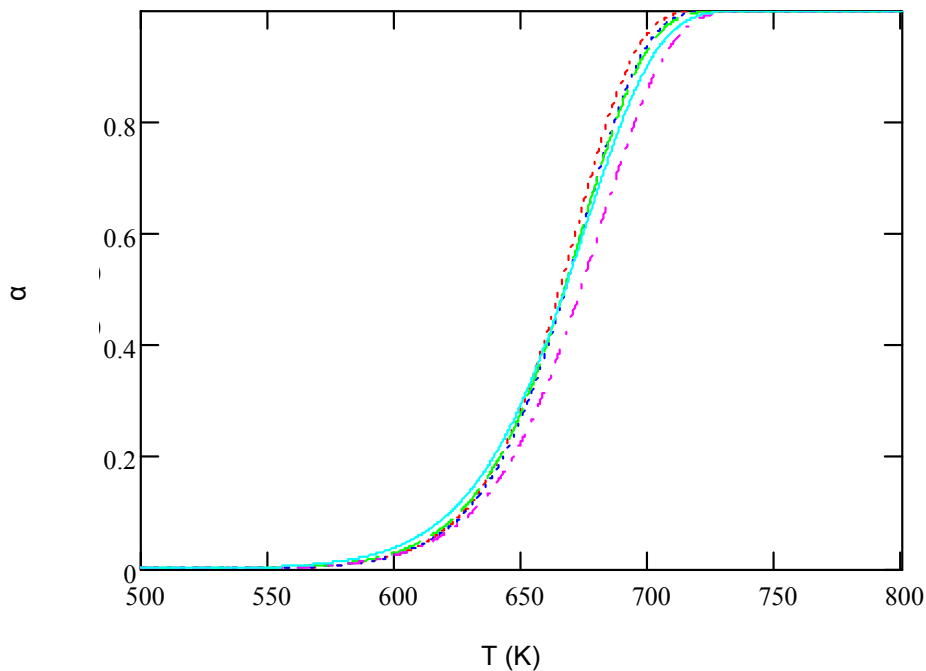


Figura 117 curvas de degradación con lo diferentes materiales.

En la figura 6.36 se observa que la variación del grado de avance es muy similar a todos los materiales y a priori puede ser una buena vía de modelización. Sin embargo, cuando hemos trabajado con isoterms, la ecuación original incluye el término “ t_0 ”.

En este método hacemos coincidir el tiempo inicial del proceso con el tiempo de inicio de la reacción, por lo que la ecuación queda como la expresión 53:

$$\alpha(T, t) = 1 - e^{-K(t-t_0)} \Rightarrow \alpha(T, t) = 1 - e^{-K(t)} \quad (53)$$

En el caso dinámico no tenemos esa opción y debemos diferenciar entre la temperatura y tiempo inicial, y el tiempo inicial del proceso.

Recapitulando tenemos que diferenciar:

- T_i, t_i - condiciones iniciales del ensayo. Por definición $t_i = 0$
- T, t - los datos experimentales del ensayo. $T(t) = T_i + \beta t$
- t_0 es tiempo que nosotros debemos considerar de inicio del proceso y que nos viene dado por la integración del ecuación cinética.

¿Cuál es la expresión correcta que debemos utilizar? Para ello suponemos un polímero “tipo”, con valores de $\ln A$ y E_a dentro del rango normal de estos valores. Este polímero lo ensayamos con el método dinámico, a una velocidad de calentamiento β . Para ello utilizamos dos temperaturas arbitrarias de inicio del ensayo ($T_{i1} < T_{i2}$). La lógica nos dice que los resultados deben cumplir lo siguiente:

- Si representamos frente a T , el grado de avance α debe ser similar.
- Si representamos frente a t , el grado de avance del experimento iniciado a temperatura mayor llevara un adelanto equivalente $\Delta t = (T_{i2} - T_{i1}) / \beta$.
- K debe ser solo función de la temperatura.

Si hacemos t_0 coincidir con el inicio del experimento ($t_i = 0$) las expresiones correctas serían las siguientes:

En función de T	En función de t
$T = T_i + \beta t \Rightarrow t = (T - T_i) / \beta \quad (54)$ $\alpha(T) = 1 - e^{-K((T-T_i)/\beta)}$	$\alpha(t) = 1 - e^{-K(t)} \quad (56)$
$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (55)$	$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R(T_i + \beta t)} \quad (57)$

Y vamos a representar estas funciones para los dos casos. Hemos supuesto el siguiente caso:

Parámetros Polímero:

- $\ln A = 15$
- $E_a = 100 \text{ KJ/mol}$

Parámetros ensayo:

- $\beta = 10 \text{ K/min} = 1/6 \text{ K/s}$
- $T_{i1} = 300 \text{ K} \quad T_{i2} = 330 \text{ K}$

Cuando representamos α frente al tiempo observamos el desplazamiento lógico que cabría esperar (figura 118).

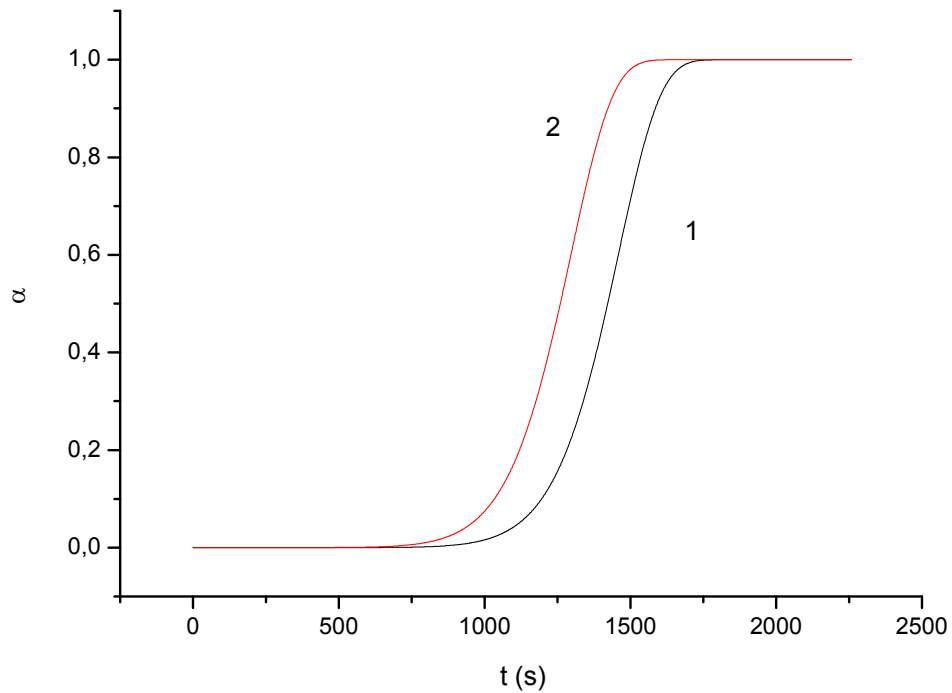


Figura 118 curvas de degradación con lo diferentes materiales.

1. α_1
2. α_2

El desplazamiento exacto predicho sería: $\Delta t = (330-300)/(1/6) = 180 \text{ s}$

En la grafica $\alpha = 0.5$ se produce a los siguientes valores:

- $\alpha_1 = 1420 \text{ s}$
- $\alpha_2 = 1260 \text{ s}$
- $\Delta t = 160 \text{ s}$

Es decir no hay coincidencia entre los resultados.

Esta discrepancia se observa en la figura 119 al representar las dos graficas frente a T, donde se observa que no son curvas coincidentes:

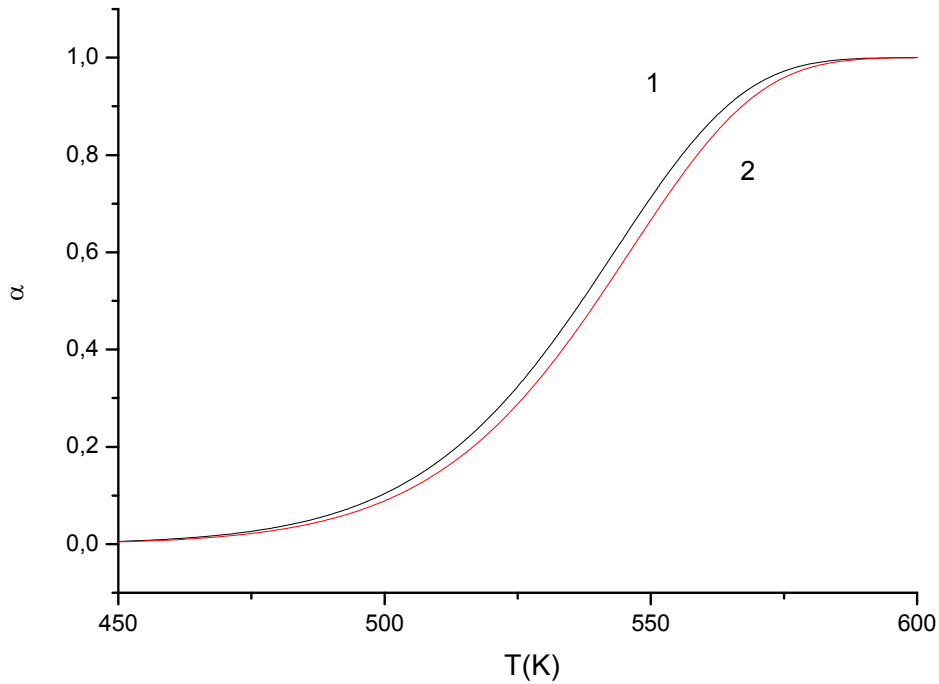


Figura 119 curvas de degradación con lo diferentes materiales.

1. α_1
2. α_2

Por tanto tenemos que definir un valor de t_0 distinto. Podemos hacer la suposición de que el proceso se inicia a $T_i = 0$, por lo que las ecuaciones quedarían:

$T_0 = 0, t_0 = -T_i/\beta$	
En función de T	En función de t
$T = T_i + \beta t \Rightarrow t = (T - T_i) / \beta$ 58 $\alpha(T) = 1 - e^{-K(T/\beta)}$	$\alpha(t) = 1 - e^{-K(t+T_i/\beta)}$ 60
$LnK = LnA - \frac{E_a}{RT}$ 59	$LnK = LnA - \frac{E_a}{R(T_i + \beta t)}$ 61

Procediendo con el mismo ejemplo que en el caso anterior los resultados son los que se muestran a continuación. En este caso, como el anterior, cuando representamos α frente al tiempo (figura 120) observamos el desplazamiento lógico que cabría esperar

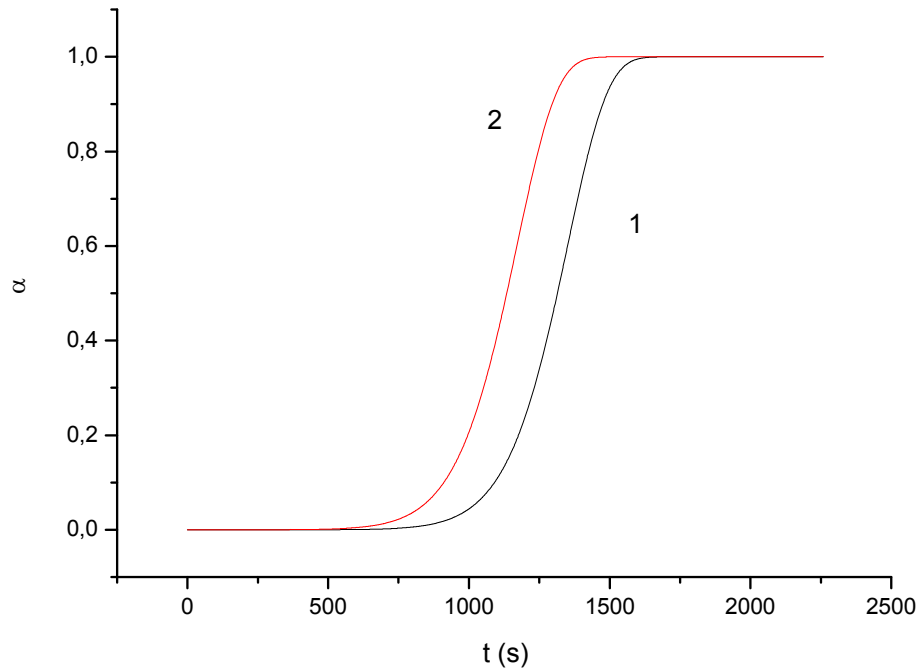


Figura 120 curvas de degradación con lo diferentes materiales.

1. α_1
2. α_2

Pero cuando analizamos desplazamiento exacto predicho (180 s) con el graficado, el desplazamiento es mayor que el esperado, y de signo contrario al caso anterior (entonces era menor).

En la gráfica $\alpha = 0.5$ se produce a los siguientes valores:

- $\alpha_1 = 1344$ s
- $\alpha_2 = 1134$ s
- $\Delta t = 210$ s

Como en la ecuación en función de T, como no depende de t, los resultados son coincidentes (figura 121).

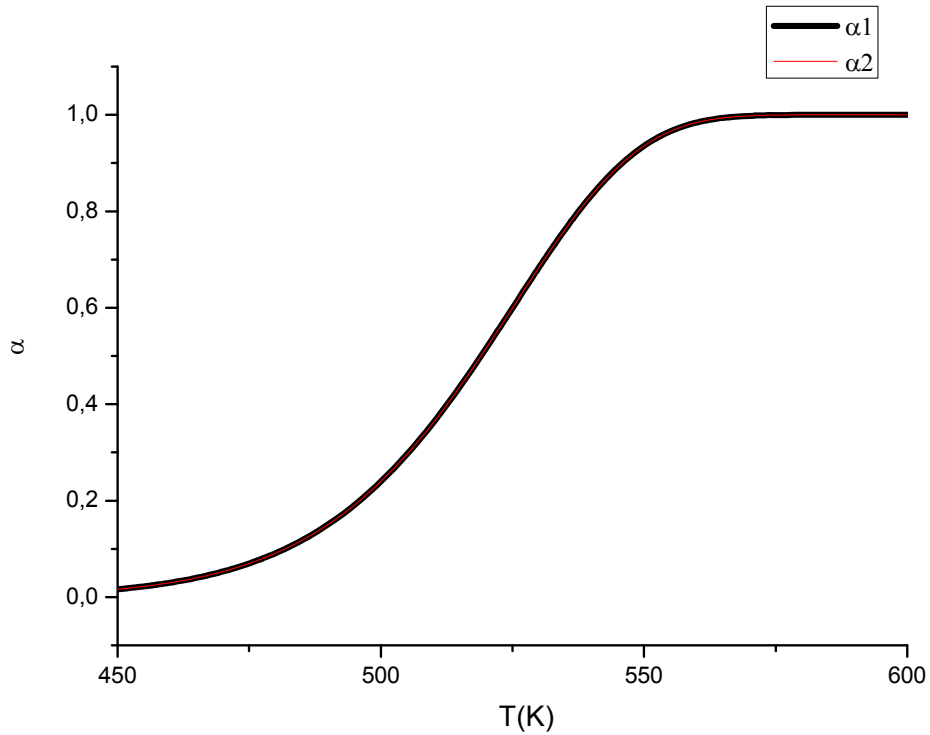


Figura 121 curvas de degradación con lo diferentes materiales.

Sin embargo los valores de degradación no son coincidentes con el caso anterior, por lo que pensamos que todavía existe otra posibilidad, que es la introducción de un parámetro termodinámico. La degradación térmica es una reacción termoquímica y por tanto sujeta a la tercera ley de la termodinámica. Esto indica que solo se producirá de manera espontánea a partir de una temperatura, la temperatura de degradación (ec. 62)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$T_d = \frac{\Delta H}{\Delta S} \tag{62}$$

Por tanto el t_0 sería el tiempo al cual se alcanza esa temperatura. Las ecuaciones serían:

En función de T	E
$T = T_i + \beta t \Rightarrow t = (T - T_i) / \beta$ $T_d = T_i + \beta t_o \Rightarrow t_o = (T_d - T_i) / \beta$ $T < T_d \Rightarrow \alpha(T) = 0$ $T \geq T_d \Rightarrow \alpha(T) = 1 - e^{-K \left(\frac{T - T_d}{\beta} \right)}$	$t < t_d \Rightarrow \alpha(t) = 0$ $t \geq t_d \Rightarrow \alpha(t) = 1 - e^{-K(t - t_o)}$
$LnK = LnA - \frac{E_a}{RT}$	$LnK = LnA - \frac{E_a}{R(T_i + \beta t)}$

En este caso debemos introducir un nuevo parámetro del Polímero.

Parámetros Polímero:

- $LnA = 15$
- $E_a = 100 \text{ kJ/mol}$
- $T_d = 410 \text{ K}$

Parámetros ensayo:

- $\beta = 10 \text{ K/min} = 1/6 \text{ K/s}$
- $T_{i1} = 300 \text{ K}$, $t_{o1} = 600 \text{ s}$
- $T_{i2} = 330 \text{ K}$, $t_{o2} = 420 \text{ s}$

Como en los casos anteriores, cuando representamos α frente al tiempo observamos el desplazamiento lógico que cabría esperar, pero además en este caso el desplazamiento coincide con lo predicho.

- $\alpha(1) = 1490 \text{ s}$
- $\alpha(2) = 1310 \text{ s}$
- $\Delta t = 180 \text{ s}$

Por tanto será este criterio el que utilizaremos para conocer si a partir de las curvas isotermas podemos definir o predecir un comportamiento dinámico.

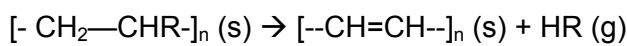
6.5. PREDICCIÓN DEL MODELO DINÁMICO. DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DEGRADACIÓN.

Para determinar la T_d del EVA hemos considerado dos hipótesis, la primera si la calculamos sin ningún tipo de dato experimental y la segunda hipótesis si la obtenemos de los valores de las curvas isotermas. Hemos descartado obtener el valor de T_d de las curvas dinámicas ya que son precisamente los resultados que queremos reproducir.

a) Obtención de la T_d a partir de los valores termodinámicos.

El EVA es un material elegido porque su mecanismo principal de degradación es la eliminación. La degradación de un polímero puede ser debido a dos mecanismos principales, eliminación y rotura de cadenas. Estos mecanismos pueden ser prioritarios o combinados. Los ejemplos más claros de eliminación se dan en el PVC (elimina clorhídrico), Polivinil alcohol (agua) o Polivinil acetato (elimina acético), pero además pueden ser seguidos por roturas o recombinación de cadenas. En el caso del EVA, al tratarse de un copolímero PVAc/PE el grupo acetato no está presente en todos los Monómeros, sino que aparece más diluido y por tanto los mecanismos diferentes a la eliminación también son menos significativos.

De forma general la reacción sería:



La entalpía de la reacción supone:

- La formación de un enlace RH
- La ruptura de un enlace R-C y ruptura de un enlace R-C
- La formación de un enlace doble C-C en sustitución del enlace simple

Tenemos facilidad para conocer los datos termodinámicos a 298 K. Vamos a utilizar estos datos ya que la experiencia indica que por ejemplo para la entropía de reacción en donde intervienen sólidos y gases varía relativamente poco con la temperatura según Stull³⁷ y colaboradores. Como ejemplo:

- Valores DS (Cal/K)

Reacción	ΔS_{298}	ΔS_{1000}
Zr+ O ₂ = ZrO ₂	-46,3	-44,1
C+ O ₂ = CO ₂	0,7	0,3
C+CO ₂ =CO	42,0	41,9
C+MgO = Mg (g)+CO	74,9	72,1
C+SiO ₂ = SiO (g)+CO	86,1	93,3

Las tablas que hemos utilizado (Tabla 28 y 29) provienen de www.waxasoft.com:

Tabla 28 Energías medias de enlace

Enlace	Energía (kJ/mol)
H-H	436
C-H	415
N-H	390
O-H	460
C-C	347
C-N	285
C-O	352
N-N	159
C=C	610
C=N	615
C=O	730
N=N	418
O=O	494
C≡C	830
C≡N	887
N≡N	946

Tabla 29 Entropías a 25 °C y 1 atm.

Compuesto	Entropía (J/(mol·K))	Compuesto	Entropía (J/(mol·K))
H (g)	114,6	HF (g)	173,8
H ₂ (g)	130,7	HCl (g)	186,9
O ₂ (g)	205,0	HBr (g)	198,7
O ₃ (g)	237,6	HI (g)	206,6
Cl ₂ (g)	222,9	H ₂ S (g)	205,8
Br ₂ (g)	245,2	NO (g)	210,8
Br ₂ (l)	152,3	NO ₂ (g)	240,1
I ₂ (g)	260,6	CaO (s)	39,7
I ₂ (s)	116,7	CaCO ₃ (s)	92,9
N ₂ (g)	191,5	CH ₄ (g)	186,3
H ₂ O (g)	188,8	C ₂ H ₂ (g)	200,9
H ₂ O (l)	69,9	C ₂ H ₄ (g)	219,4
H ₂ O ₂ (j)	109,6	C ₂ H ₆ (g)	229,2
CO (g)	197,9	C ₃ H ₈ (g)	270,3
CO ₂ (g)	213,6	C ₆ H ₆ (g)	269,2
NH ₃ (g)	192,5	C ₆ H ₆ (l)	173,4

Utilizando los valores a 298 K tenemos en la tabla 30 los resultados para cada material:

Tabla 30 Valores de temperatura (K) obtenidas para cada material.

Material	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/molK)	$T_{teórica}$ (K)	$T_{experimental}$ (K)
PVC	-72,2 HCl	186,9	386	423
PVOH	-107,0 H ₂ O	189,0	566	523
EVA	-107,0 Acético	195,0	549	523

Los resultados no son coincidentes con los resultados experimentales, pero si del mismo rango. Esto nos indica que un cálculo más preciso, además de interpretaciones sobre qué valores termodinámicos emplear (por ejemplo se han encontrado valores diferentes para el acético), sí que puede servir en primera aproximación.

b) Determinarla a partir de los valores isoterms.

De forma intuitiva, los ensayos isoterms comienzan ligeramente por encima de la temperatura de degradación. Se puede emplear esta temperatura o buscar este valor de manera más objetiva. En este caso se ha utilizado el criterio de ajustar los valores menores de K a una recta y tomar como T_d el corte con el eje de temperaturas de esta recta (figura 122).

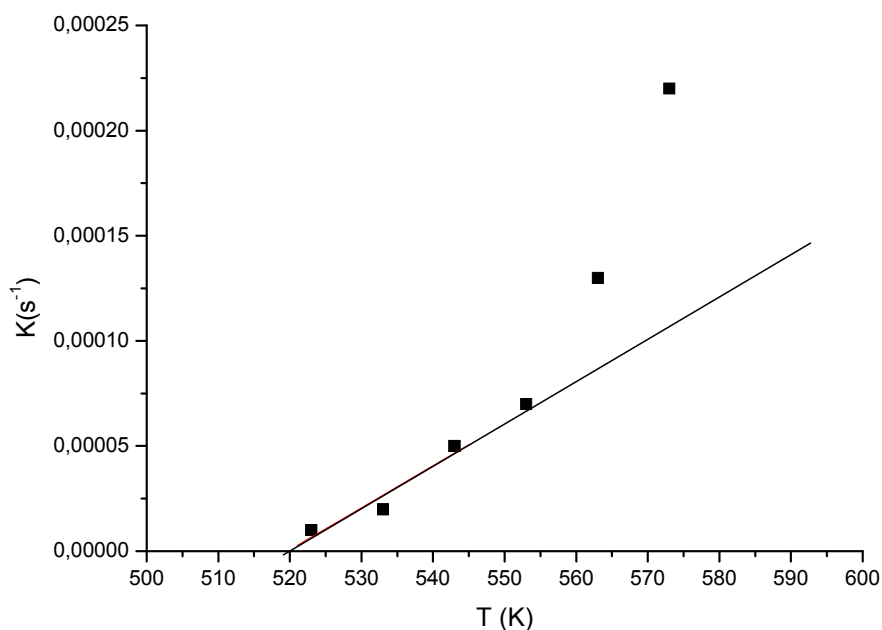


Figura 122 Valores de K (EVA-PA-4409)

Utilizando este criterio la temperatura que se obtiene es ligeramente menor a la utilizada experimentalmente de manera intuitiva, y creemos que a priori puede ser la correcta.

Para ello suponemos un polímero “tipo”, con valores de $\ln A$ y E_a dentro del orden normal de estos valores. Este polímero lo ensayamos con el método dinámico, con una velocidad. Para ello utilizamos dos temperaturas arbitrarias de inicio del ensayo (T_{11}, T_{12}).

6.6. PREDICCIÓN DEL MODELO DINÁMICO. APLICACIÓN A LA DEGRADACIÓN.

Hemos realizado la simulación de los materiales empleados.

EVA-ALCUDIA PA-570 (13% Acetato de vinilo).

En la figura 123 se observa una comparación del grado de avance calculado con el experimental para el PA-570.

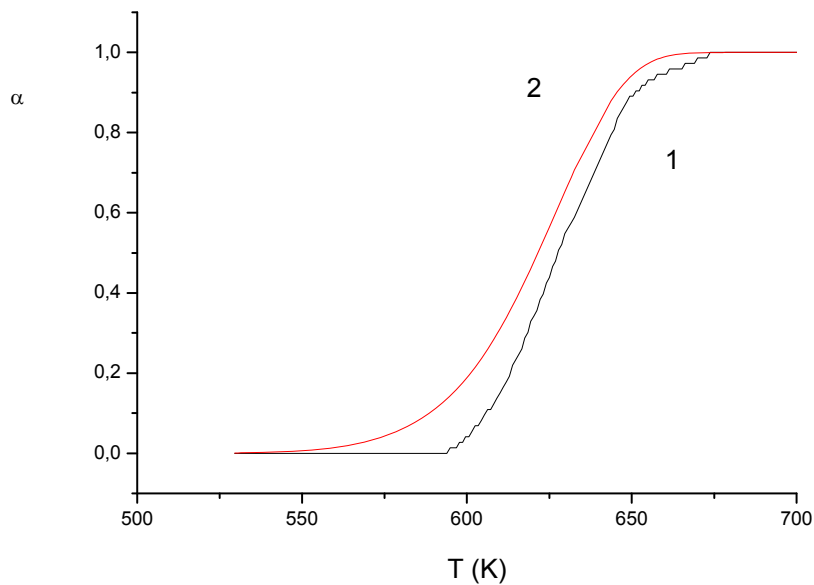


Figura 123 Comparación entre α teórica y α experimental para el material PA-570.

- 1. $\alpha_{\text{experimental}}$
- 2. $\alpha_{\text{teórica}}$

EVA-ALCUDIA PA-538 (18% Acetato de vinilo)

En la figura 124 se observa una comparación del grado de avance calculado con el experimental para el PA-538.

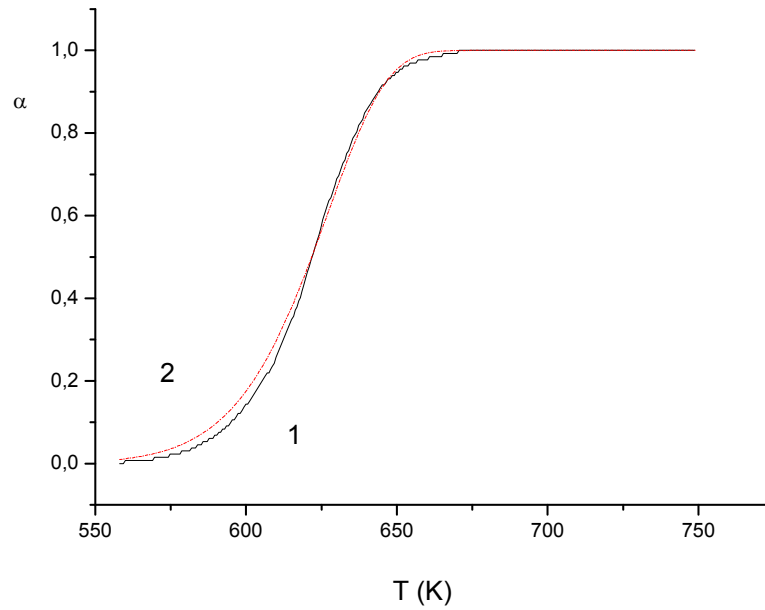


Figura 124 Comparación entre α teórica y α experimental para el material PA-538

- 1. $\alpha_{experimental}$
- 2. $\alpha_{teórica}$

EVA-ALCUDIA PA-440 (27% Acetato de vinilo)

En la figura 125 se observa una comparación del grado de avance calculado con el experimental para el PA-440.

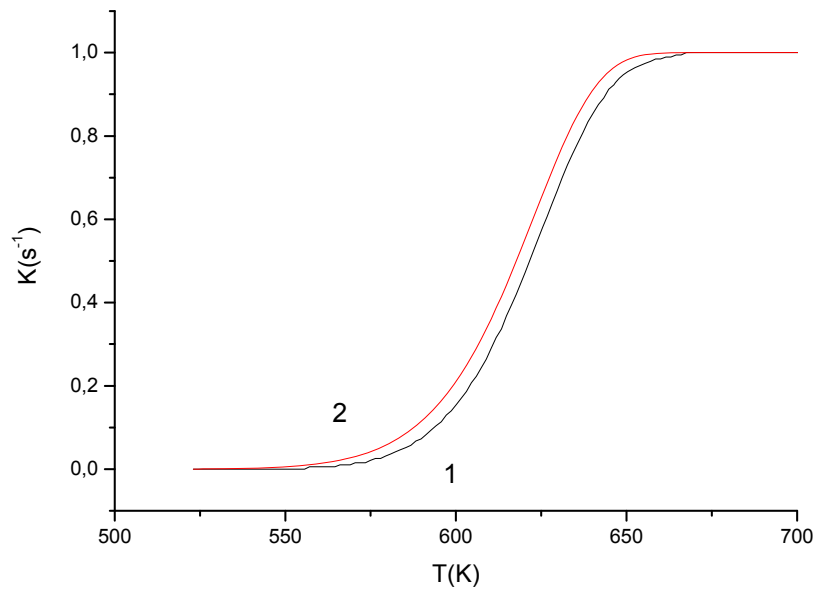


Figura 125 Comparación entre α teórica y α experimental para el material PA-440.

- 1. $\alpha_{experimental}$
- 2. $\alpha_{teórica}$

EVA-ALCUDIA PA-443 (28% Acetato de vinilo)

En la figura 126 se observa una comparación del grado de avance calculado con el experimental para el PA-443.

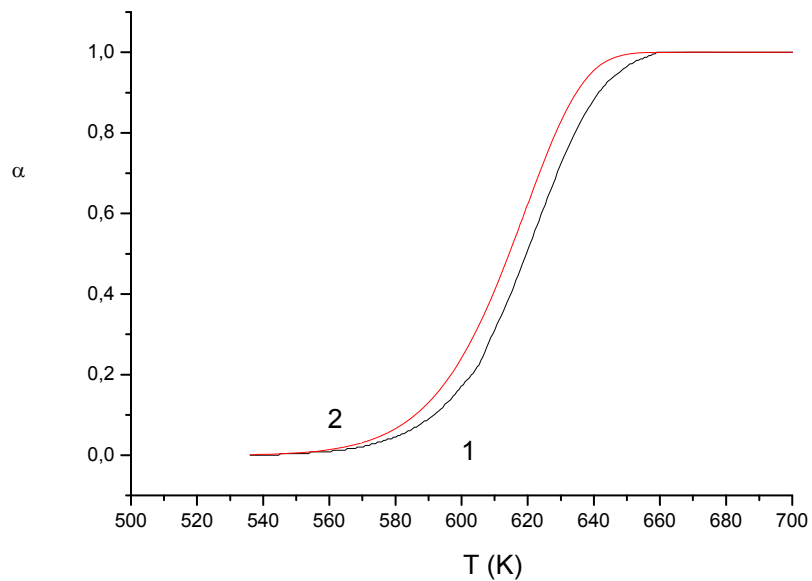


Figura 126 Comparación entre α teórica y α experimental para el material PA-443

- 1. $\alpha_{\text{experimental}}$
- 2. $\alpha_{\text{teórica}}$

EVA-ALCUDIA PA-460 (33% Acetato de vinilo)

En la figura 127 se observa una comparación del grado de avance calculado con el experimental para el PA-460.

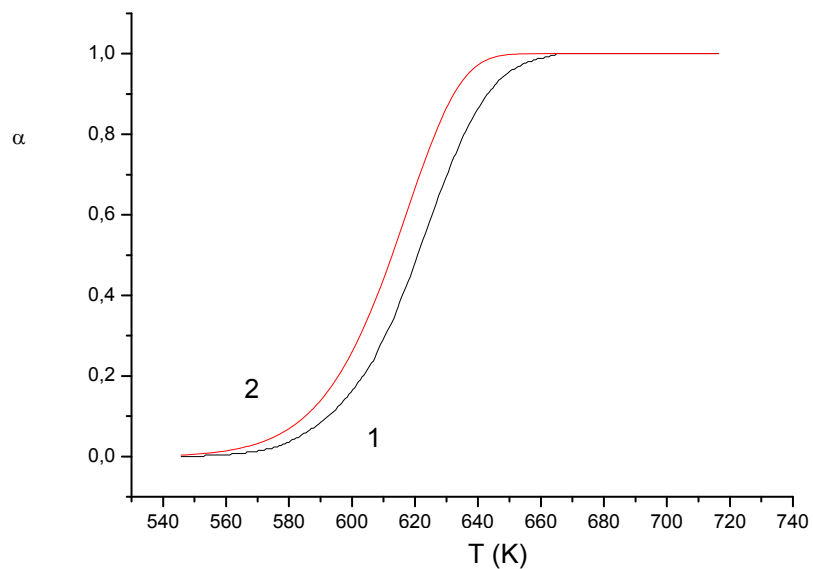


Figura 127 Comparación entre α teórica y α experimental para el material PA-460

- 1. $\alpha_{\text{experimental}}$
- 2. $\alpha_{\text{teórica}}$

- En un primer análisis, se observa como el ajuste es bastante bueno en un intervalo que es prácticamente todo el proceso (desde α 0.05 hasta 0.9).
- Respecto a las desviaciones que existen, el origen puede estar en la variación de la constante de velocidad con la temperatura, donde quizás el modelo de Arrhenius si que es una buena aproximación, pero no exacta o bien a factores experimentales. Por ello hemos hecho el mismo análisis a diferentes velocidades de trabajo, que se representa en la figura 128.

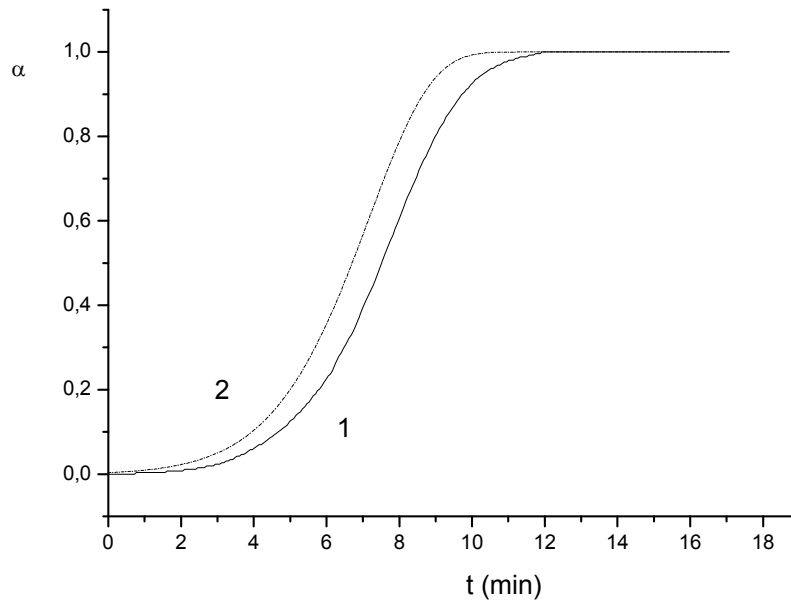


Figura 128 Comparación entre α teórica y α experimental para el material PA-460

1. $\alpha_{\text{experimental}}$
2. $\alpha_{\text{teórica}}$

6.7 DISCUSIÓN

Influencia en el peso de la muestra.

Con los resultados obtenidos se observa como la variación de peso perdido muestra una tendencia lógica de que a mayor peso inicial mayor es el peso que se pierde.

En cambio existen resultados que muestran que tienen pérdidas de peso similares, cosa que no debería suceder. Este hecho se refleja al analizar el valor del grado de avance de la reacción experimental (α_{exp}). Se observa entonces que las curvas son dependientes del peso inicial, y así se demuestra que con menor peso inicial el grado de avance de la reacción es más rápido.

Por tanto se puede concluir que de modo general el peso de la muestra no influye en el estudio, salvo cuando se trabaje con bajos pesos iniciales donde si existe una fuerte dependencia.

Cálculo de parámetros.

En primer lugar, no es necesaria la incorporación del orden de reacción "n". El orden de reacción es importante cuando hablamos de cinética de reacción entre moléculas, donde tiene un significado físico muy claro, (número de especies que intervienen en una reacción), pero en la descomposición de un sólido no parece tener mucho sentido, quedando a todos los efectos como un parámetro más que nos permite ajustar diferentes modelos pero sin un verdadero significado.

Se observa como existe relación entre el peso de la muestra y el valor del parámetro K, viendo como para pesos pequeños de muestra el valor de K también se desvía bastante del resto de valores. Por tanto, el valor de K influye al usar pesos pequeños de muestra.

Para el cálculo de la energía de activación, los resultados muestran una buena linealidad ya que los valores de 'R' son cercanos a 0.999. Se ha representado el valor del $\ln A$ y de E_a con los diferentes porcentajes de acetato, y lo que se ha observado es que la influencia de porcentaje en acetato es menor, pero se obtienen energías de activación para muestras en mayor contenido de acetato.

Validación del modelo.

En un primer análisis, se observa como el ajuste es bastante bueno, en un intervalo que abarca prácticamente todo el proceso (desde α 0.05 hasta 0.9). A diferencia de otros métodos hay que tener en cuenta que no se utiliza ningún valor de la propia curva para predecir el comportamiento de esta.

Respecto a las desviaciones que existen, el origen pensamos puede estar en factores de inercia del propio proceso experimental, por lo que se diseñaran experimentos para mejorar este comportamiento.

7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se resumen las siguientes conclusiones:

1. En la bibliografía hemos encontrado que en la actualidad siguen utilizándose los modelos denominados clásicos, donde a partir de los mismo planteamientos teóricos o ecuación básica se proponen nuevos modelos.
2. En principio todos los parámetros obtenidos a partir de los métodos clásicos tienen significado físico. Sin embargo presentan como principal inconveniente su baja reproducibilidad con los resultados experimentales, ajustándose solo a una sección de la curva experimental. Son además de aplicación subjetiva, y por tanto los resultados dependen de la aplicación del mismo. Presentan inconvenientes como la correlación existente entre la Energía de Activación y Factor pre-exponencial, no constantes u orden de reacción no enteras.
3. En general encontramos un divorcio entre métodos isoterms y dinámicos, cuando un modelo coherente debería englobar ambos tipos de métodos.
4. Según los resultados de la aplicación de los métodos clásicos (Friedman, Coats, Horowitz, Van Krevelen) para estudiar la degradación de materiales elastoméricos, se puede concluir que en general éstos no se ajustan del todo bien al proceso de degradación que sufre el material. Nos pueden dar una idea de su comportamiento a nivel experimental, pero no son un modelo de comportamiento fiable a seguir.
5. Del análisis de los resultados obtenidos de la aplicación de estos métodos clásicos a varios materiales (elastómeros, PP, PC, ABS, PVC) se puede observar unas tendencias claras del polímero estudiado, independientemente de su comportamiento térmico:
 - El tipo de variación de la energía con la velocidad se mantiene en todos los métodos.
 - Los valores promedios son siempre superiores en el método de Van Krevelen, además en un valor bastante importante
 - Friedman y Coats dan valores muy similares, siendo siempre ligeramente superiores los obtenidos según el método de Horowitz (aproximadamente 10 kJ/mol)
6. Se ha propuesto un nuevo modelo basado en las reacciones consecutivas. De manera simple cuando seguimos la evolución de un producto de descomposición (G) en un polímero (P), podemos suponer que en un primer momento este se encuentra unido al polímero, este se descompone con una velocidad caracterizada por una constante K1 pero permaneciendo en su interior y desaparece o volatiliza con una velocidad K2. Es precisamente este último paso el que determinamos experimentalmente en la balanza termogravimétrica. La validación con resultados experimentales fue muy positiva por lo que se pasó a su aplicación al método dinámico.
7. La validación en el método dinámico del modelo propuesto se ha considerado positiva debido a:
 - Cuando realizamos las curvas teóricas a partir de los parámetros obtenidos el ajuste es muy bueno en un intervalo que es prácticamente todo el proceso, independientemente del polímero analizado, PC o ABS. Los valores siguen la

- misma tendencia que los obtenidos con otros modelos, pero los valores son más consistentes, con menor variación
- En el modelo no es necesaria la incorporación del orden de reacción "n". El orden de reacción es importante cuando hablamos de cinética de reacción entre moléculas, donde tiene un significado físico muy claro, como es el número de especies que intervienen en una reacción, pero en la descomposición de un sólido no parece tener mucho sentido, quedando a todos los efectos como un parámetro más que nos permite ajustar diferentes modelos pero sin un verdadero significado. Con este modelo nos evitamos este punto.
8. Se ha aplicado el método propuesto a otro material: EVA. A partir del análisis de la influencia del peso de la muestra en los resultados, se puede concluir que de modo general el peso de la muestra no influye en el estudio, salvo cuando se trabaje con bajos pesos iniciales donde si existe una fuerte dependencia.
 9. Se observa que existe relación entre el peso de la muestra y el valor de la constante de velocidad (K), viendo que para pesos pequeños de muestra el valor de K se desvía del resto de valores.
 10. Para el cálculo de la energía de activación, los resultados muestran una buena linealidad en el ajuste obtenido aplicando el método propuesto. Se ha representado el valor del $\ln A$ y de E_a con los diferentes porcentajes de acetato, y lo que se ha observado es que la influencia de porcentaje en acetato es menor, pero se obtienen energías de activación para muestras en mayor contenido de acetato.
 11. Se observa como el ajuste es bastante bueno, en un intervalo que abarca prácticamente todo el proceso (desde α 0.05 hasta 0.9). A diferencia de otros métodos hay que tener en cuenta que no se utiliza ningún valor de la propia curva para predecir el comportamiento de esta.
 12. Respecto a las desviaciones que existen, el origen puede estar en factores de inercia del propio proceso experimental, por lo que se diseñaran experimentos para mejorar este comportamiento.

8. BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ H. Friedman, "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic", *J. Polym. Sci.* (6), 183-195, 1964.
 - ² P. Chatterjee, C. Conrad, "Thermogravimetric Analysis Applied to the determination of kinetic parameters". *J. Polym. Sci.*, (6), 594-597, 1968.
 - ³ H. Horowitz, G. Metzger, "A New Analysis of Thermogravimetric Traces", *Anal. Chem.* (35), 1464-1468, 1963.
 - ⁴ A. Coats, J. Redfern, "Kinetic Parameters from Thermogravimetric data. II." *J. Polym. Sci.*,(4), 917-920, 1964.
 - ⁵ D. Van Krevelen, C. Van Hereden, "Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds" *Fuel*, (30), 253-259, 1951.
 - ⁶ J. Flynn, L. Wall, "A Quick, Direct Method for the determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data", *J. Polym. Sci.*, (4), 323-328, 1966.
 - ⁷ A. Jiménez, J. López, "Kinetic analysis of the thermal degradation of PVC plastisols", *J. Appl. Polym. Sci.* (8), 83-96, 1999.
 - ⁸ J. Serumgard, A. Eastman, "Scrap Tire Recycling: Regulatory and Market development Progress". American Chemical Society, (5), 237-244, 1995.
 - ⁹ K. Baranwal W. Klingensmith "Recycled Rubber. Rubber Technology". Munich: Hanser Gardner Publications, 284 –296, 2001.
 - ¹⁰ J. Lin, C. Chan, "Pyrolytic treatment of Rubber Waste-Pyrolysis Kinetics of Styrene-Butadiene Rubber", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, (66), 7-14, 1996.
 - ¹¹ I. Rodriguez, M. Laresgoiti, "Pyrolysis of Scrap Tires". *Fuel Processing Technology*, (72), 9-22, 2001.
 - ¹² J. Chen K. Chen, "On the Pyrolysis Kinetics of Scrap Automotive Tires", *Journal of Hazardous Materials*, (84), 43-55, 2001.
 - ¹³ I. Marco, M. Laresgoiti, "Pyrolysis of Scrap Tires", *Fuel processing Technology*, (72), 9-22, 2001.
 - ¹⁴ F. Smith „Rubber Recycling: Emerging Markets and New Technology“, American Chemical Society, 202-207, 1995.
 - ¹⁵ X. Castells "Reciclaje de residuos diversos. Residuos de vehículos fuera de uso". *Reciclaje de residuos industriales*. Madrid: Díaz de Santos, 495 –497, 2000.
 - ¹⁶ J. Morin R. Farris, "Recycling of 100% Cross-Linked Rubber by High-Temperature High-Pressure Sintering", *Antec Papers*, 2758-2762, 2001.
 - ¹⁷ N. Kumar, S. Roy, "Structural Changes in Rubber During Milling", *Journal of Applied Polymer Science*, (45), 937-945, 1992.

- ¹⁸ C. Ferrer, V. Amigó, "Proceso de Sinterización", Tecnología de Materiales II, Valencia: Universidad Politécnica de de Valencia S.P.U.P.V.-98.474, 325-378, 1998.
- ¹⁹ J. Morin, D. Williams, "A Novel Method to Recycle Scrap Tires High Pressure High-Temperature Sintering", Rubber Chemistry and Technology, (75), 955-968, 2002.
- ²⁰ J. Royo "Fabricación de artículos de caucho. Manual de tecnología del Caucho". Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 393-394, 1989.
- ²¹ J. Royo, "Cauchos de uso general. Caucho natural y poliisoprenos sintéticos", Manual de tecnología del Caucho, Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 243-250, 1989.
- ²² "Plan Nacional de Neumáticos Usados (PNNFU) 2001-2006". *B.O.E. n°260*. Madrid: Ministerio de la Presidencia. Imprenta Nacional, 39547-39555, 2001.
- ²³ V. Sarma, F. Fortuna, "Disposal of Waste Tires for Energy Recovery and Safe Environment", Applied Energy, 65, 381-394, 2000.
- ²⁴ M. Blumenthal "Neumáticos". Manual McGraw-Hill de Reciclaje. Madrid: McGraw-Hill / Interamericana de España, S.A., 18.1 –18.16, 1996.
- ²⁵ W. Warner, "Methods of Devulcanization". Rubber Chemistry and Technology, (67), 559-566, 1994.
- ²⁶ W. Warner, "Chemical Methods of Devulcanizing Thermoset Rubber", ACS Symposium Series, (609), 245-253, 1995.
- ²⁷ H. Exner, "Particle Shape Analysis", Powder Metalurgy, ASM Handbook, ASM International, (7), 235-245, 1993.
- ²⁸ J. Hubbard, "Particle Size and Size Distribution", Powder Metalurgy, ASM Handbook, ASM International, (7), 212-232, 1993.
- ²⁹ X.Cai, H. Shen, "Apparent Activation Energies of the non-isothermal degradation of EVA", J. Therm. Anal. Cal., (55), 67-76, 1999.
- ³⁰ M. Marin, A. Jimenez, J. López, J.Vilaplana, "Thermal degradation of Ethylene (Vinyl acetate)", Journal of Thermal Analysis, (47), 247-258, 1996.
- ³¹ Ch. Ibragimov, F. Novruzova, Kh. Gadziakhmedzade, F. Khalafov, "Kinetics of the Reaction of Polyisobutylene Modification with Acrylonitrile and Vinyl Acetate", Russian Journal of Applied Chemistry, (79), 1381-1383, 2006.
- ³² A. Zattera, O. Bianchi, M. Zeni, Ferreira, "Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila EVA", Polimeros, (15), 73-78, 2005.
- ³³ - T. Uyar, A. E. Tonelli, J. Hacaloglu, "Thermal degradation of polycarbonate, poly(vinyl acetate) and their blends", Polymer Degradation and Stability, (91), 2960-2967, 2006.

- ³⁴ S. Chattopadhyay, G. Madras, "Thermal degradation kinetics of poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate)", *Polymer Degradation and Stability*, (78), 519–524, 2002.
- ³⁵ A. Marcilla, A. Gómez, S. Menargues, "TG/FTIR study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, (74), 224–230, 2005.
- ³⁶ M. Costache, D. Jiang, C. Wilkie, "Thermal degradation of ethylene-vinyl acetate copolymer composites", *Polymer*, (46), 6947-6958, 2005.
- ³⁷ D. Stull, H. Profet., *JANAF Thermochemical Tables*, NSRDS-NBS 37, U.S. GPO, (1971)

APÉNDICE I. Otra bibliografía consultada

Applied Catalysis B-Environmental.

A. Durmus, S Koc, "Thermal-Catalytic Degradation Kinetics of Polypropylene Over Bea, Zsm-5 and Mor Zeolites", Applied Catalysis B-Environmental, (61), 316-322, 2005.

Analytical Chemistry.

H. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Analytical Chemistry, (29), 1702-1706, 1957.

H. Horowitz, G. Metzger, "A New Analysis of Thermogravimetric Traces", Analytical Chemistry, (35), 1464-1468, 1963.

Applied Organometallic Chemistry.

Z. Akhter, M. Bashir, "Synthesis, Characterization and Thermal Degradation Kinetics of Ferrocene-Containing Aramids", Applied Organometallic Chemistry, (19), 848-853, 2005.

Chemical Engineering Journal.

T. Liou, "Kinetics study of thermal decomposition of electronic packaging material", Chemical Engineering Journal, (98), 39-51, 2004.

S. KIM, "Pyrolysis Characteristics of Polystyrene and Polypropylene in a Stirred Batch Reactor", Chemical Engineering Journal, (98), 53-60, 2004.

Chemical Journal of Chinese Universities.

N. Huang, Q. Zhang "Flame Retardant and Thermal Degradation Kinetics of Novel Copolyester Containing Phosphorus Linked Pendant Groups", Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese, (28), 2219-2224, 2007.

Energy Sources.

S. Ma, J. Lu, "Study on the pyrolysis dechlorination of PVC waste", Energy Sources, (26), 387-396, 2004.

Environmental Chemistry Letters.

J. Kucerik, B. Bakajova, "Antioxidant Effect of Lignite Humic Acids and Its Salts on the Thermo-Oxidative Stability/Degradation of Polyvinyl Alcohol Blends", Environmental Chemistry Letters, (6), 241-245, 2008.

High Performance Polymers.

C. Hamciuc, A. Ipatu, "Thermal Degradation Kinetics of Some Aromatic Poly (1,3,4-Oxadiazole-Ether)S", High Performance Polymers, (20), 296-310, 2008.

Industrial & Engineering Chemistry Research.

F. Barontini, K. Marsanich, "The thermal degradation process of tetrabromobisphenol A", Industrial & Engineering Chemistry Research, (43), 1952-1961, 2004.

B. Saha, A. Ghoshal, "Hybrid Genetic Algorithm and Model-Free Coupled Direct Search Methods for Pyrolysis Kinetics of Zsm-5 Catalyzed Decomposition of Waste Low-Density Polyethylene", Industrial & Engineering Chemistry Research, (46), 5485-5492, 2007.

International Journal of Chemical Reactor Engineering.

A. Habibi, J. De Wilde, "Kinetic Modeling of the Thermal Degradation of Methacrylate Copolymers by Thermogravimetric Methods", International Journal of Chemical Reactor Engineering, (5), 2007.

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

P. Mousques, J.L Dirion, "Modeling of solid particles pyrolysis". J. Anal. Appl. Pyrolysis (58-59), 733-745, 2001.

C. Ulloa, A. Gordon, "Distribution of activation energy model applied to the rapid pyrolysis of coal blends" J. Anal. Appl. Pyrolysis, (71), 465-483, 2004.

P. Straka, J. Nahunkova, "Kinetics of copyrolysis of coal with polyamide 6". J. Anal. Appl. Pyrolysis, (71), 213-221, 2004.

J. Conesa, J. Caballero, "Artificial neural network for modelling thermal decompositions" J. Anal. Appl. Pyrolysis, (71), 343-352, 2004.

W. Strezov, J. Lucas, "Experimental and modelling of the thermal regions of activity during pyrolysis of bituminous coals". J. Anal. Appl. Pyrolysis, (71), 375-392, 2004.

G. Moroi, "Influence of ion species on the thermal degradation of polyurethane interaction products with transition metal ions", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, (71), 485-500, 2004.

G. Guruz, U. Uçtepe, "Mathematical modelling of thermal decomposition of coal" J. Anal. Appl. Pyrolysis, (71), 537-551, 2004.

K. Murata, K. Sato, "Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, (71), 569-589, 2004.

P. Zhu, S. Sui, "A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY-GC-MS", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (71), 645-655, 2004.

J. Shie, D. Lin, "Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid wastes", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (71), 695-707, 2004.

T. Bhaskar, J. Kaneko, "Effect of poly (ethylene terephthalate) on the pyrolysis of brominated flame retardant containing high impact polystyrene and catalytic debromination of the liquid products", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (71), 765-777, 2004.

M. Boutin, J. Lesage, "Identification of the isocyanates generated during the thermal degradation of a polyurethane car paint", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (71), 791-802, 2004.

J. Heikkinen, J. Hordijk, "Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, (71), 883-900, 2004.

M. Larestogui, B. Caballero, "Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis". *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, (71), 917-934, 2004.

R. Murillo, M. Navarro, "Activation of pyrolytic tire char with CO₂, kinetic study". *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, (71), 945-967, 2004.

L. Tang, H. Huang, "An Investigation of sulfur distribution during thermal pyrolysis of used tires", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, (72), 35-40, 2004.

P. Kannan, J. Biernacki, A Review of Physical and Kinetic Models of Thermal Degradation of Expanded Polystyrene Foam and Their Application to the Lost Foam Casting Process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (78), 162-171, 2007.

Journal of Applied Polymer Science.

A. Jiménez, V. Berenguer, J. "Thermal Degradation Study of Poly(vinyl Chloride), Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data", *Journal of Applied Polymer Science*, (50), 1565-1573, 1993.

W. Chang, G. Tzeng, "Effect of the Compatibilizers on Flame Retardant Polycarbonate (PC)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Alloys", *Journal of Applied Polymer Science*, (65), 795-805, 1997.

H. Ishida, Y. Lee, "Infrared and Thermal Analysis of Polybenzoxazine and Polycarbonate Blends", *Journal of Applied Polymer Science*, (81), 1021-1034, 2001.

G. Sivalingam, G. Madras, "Thermal degradation of ternary blends of poly (E-caprolactone)/poly (vinyl acetate)/poly (vinyl chloride)", *Journal of Applied Polymer Science*, (93), 1378-1383, 2004.

C. Wan, G. Tian, "Processing thermal stability and degradation kinetics of poly(vinyl chloride)/montmorillonite composites", *Journal of Applied Polymer Science*, (92), 1521-1526, 2004.

Y. Gupta, A. Chakraborty, "Thermal and thermooxidative degradation of engineering thermoplastics and life estimation", *Journal of Applied Polymer Science*, (92), 1737-1748, 2004.

J. Reyes, A. Marcilla, "Kinetic Study of the Decompositions Involved in the Thermal Degradation of Commercial Azodicarbonamide", *Journal of Applied Polymer Science*, (107), 339-346, 2008.

I. Brnardic, J. Macan, "Thermal Degradation Kinetics of Epoxy/Organically Modified Montmorillonite Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, (107), 1932-1938, 2008.

F. Dogan, H. Akat, "Synthesis, Characterization, and Thermal Degradation Kinetics of Poly (Decamethylene 2-Oxoglutarate)", *Journal of Applied Polymer Science*, (108), 2328-2336, 2008.

R. Moriana, L. Contat, "Thermal Characterisation of Photo-Oxidized Hdpe/Mater-Bi and Ldpe/Mater-Bi Blends Buried in Soil", *Journal of Applied Polymer Science*, (109), 1177-1188, 2008.

I. Acar, G. Pozan, "Thermal Oxidative Degradation Kinetics and Thermal Properties of Poly (Ethylene Terephthalate) Modified With Poly (Lactic Acid)", *Journal of Applied Polymer Science*, (109), 2747-2755, 2008.

A. Agic, E. Bajsic, "Strategy for Kinetic Parameter Estimation-Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers", *Journal of Applied Polymer Science*, (103), 764-772, 2007.

X. Chen, J. Yu, "Thermal Oxidative Degradation Kinetics of Pp and Pp/Mg (Oh)(2) Flame-Retardant Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, (103), 1978-1984, 2007.

M. Foroutan, S. Khoei, "Thermal Degradation Kinetics of Poly (Imide-Silica) Hybrid Films. I. Nanocomposites Prepared From Hfpa and Bis(4-Amino Phenyl) Ether by Sol-Gel Process", *Journal of Applied Polymer Science*, (104), 3228-3235, 2007.

L. Franco, S. Bedorin, "Comparative Thermal Degradation Studies on Glycolide/Trimethylene Carbonate and Lactide/Trimethylene Carbonate Copolymers", *Journal of Applied Polymer Science*, (104), 3539-3553, 2007.

H. Lin, Q. Zhuang, "Kinetics of Thermal Degradation of Poly(P-Phenylene Benzobisoxazole)", *Journal of Applied Polymer Science*, (103), 3675-3679, 2007.

B. Liu, Y. Li, "Thermal Degradation Kinetics of Poly (N-Adamantyl-Exo-Nadimide) Synthesized by Addition Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, (103),

3003-3009, 2007.

A. Mohamed, S. Gordon, "Poly (Lactic Acid)/Polystyrene Bioblends Characterized by Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimetry, and Photoacoustic Infrared Spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, (106), 1689-1696, 2007.

Q. Zhou, X. Feng, "Thermal Characteristics and Pyrolysis of Methyl-Di (Phenylethynyl)Silane Resin", *Journal of Applied Polymer Science*, (103), 605-610, 2007.

M. Kumar, Siddaramaiah, "Thermogravimetric Analysis and Morphological Behavior of Castor Oil Based Polyurethane-Polyester Nonwoven Fabric Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, (106), 3521-3528, 2007.

X. Li, H. Cao, "Thermal Degradation Kinetics of Rigid Polyurethane Foams Blown With Water", *Journal of Applied Polymer Science*, (102), 4149-4156, 2006.

H. Pehlivan, D. Balkose, "Effect of Zeolite Filler on the Thermal Degradation Kinetics of Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, (101), 143-148, 2006.

S. Shukla, D. Srivastava, "Blends of Modified Epoxy Resin and Carboxyl-Terminated Polybutadiene. I", *Journal of Applied Polymer Science*, (100), 1802-1808, 2006.

K. Srivastava, M. Kaushik, "The Effect of Orientation of Various Phenols on the Degradation Kinetics of Blends of Resole and Epoxy", *Journal of Applied Polymer Science*, (102), 4171-4176, 2006.

Y. Hu, X. Zheng, "Synergistic Thermal Stabilization Effect of Polyamide/Melamine on Polyoxymethylene", *Journal of Applied Polymer Science*, (97), 2387-2391, 2005.

S. Mule, R. Ghadage, "Thermal Degradation Kinetics of Polyesters Containing Mesogenic Aromatic Diols", *Journal of Applied Polymer Science*, (97), 784-792, 2005.

W. Tang, X. Li, "Thermal Decomposition Kinetics of Thermotropic Copolyesters Made From Trans-P-Hydroxycinnamic Acid and P-Hydroxybenzoic Acid", *Journal of Applied Polymer Science*, (91), 445-454, 2004.

C. Wan, G. Tian, "Processing Thermal Stability and Degradation Kinetics of Poly(Vinyl Chloride)/Montmorillonite Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, (92), 1521-1526, 2004.

L. Zhang, J. Ma, "Kinetics of Thermal Degradation of Thermotropic Poly (P-Oxybenzoate-Co-Ethylene-2,6-Naphthalate) by Single Heating Rate Methods", *Journal of Applied Polymer Science*, (91), 3915-3920, 2004.

A. Mohamed, S. Gordon, "Poly(Lactic Acid)/Polystyrene Bioblends Characterized by Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimetry, and Photoacoustic Infrared Spectroscopy", *Journal of Applied Polymer Science*, (106), 1689-1696, 2007.

I. Acar, G. Pozan, "Thermal Oxidative Degradation Kinetics and Thermal Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Modified with Poly(Lactic Acid)", *Journal of Applied Polymer Science*, (109), 2747-2755, 2008.

Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

S. Kim, I. Hwang, "Peak separation method for estimating apparent kinetic parameters of dehydrochlorination reactions of PVC, Independent reactions", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (10), 484-491, 2004.

J. Lee, S. Horiuchi, "Effect of Palladium Nanoparticles on the Thermal Degradation Kinetics of Alpha Crystalline Syndiotactic Polystyrene", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, (12), 862-867, 2006.

Journal of Macromolecular Science.

X. Chen, J. Yu, "Flammability and Thermal Oxidative Degradation Kinetics of Magnesium Hydroxide and Expandable Graphite Flame Retarded Polypropylene Composites", *Journal of Macromolecular Science, Part a-Pure and Applied Chemistry*, (45), 712-720, 2008.

K. Zheng, X. Yao, "Synthesis and Thermal Behavior of Silica-Graft-Polypropylene Nanocomposites Studied by Step-Scan DSC and TGA", *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, (45), 493-505, 2006.

E. Hamciuc, C. Hamciuc, "Polyimide-Polydimethylsiloxane Copolymers", Evaluation of the Thermal and Electrical Properties. *Journal of Macromolecular Science, Part a-Pure and Applied Chemistry*, (44), 1069-1078, 2007.

Journal of Nanoscience and Nanotechnology.

G. Chigwada, E. Kandare, "Thermal Stability and Degradation Kinetics of Polystyrene/Organically-Modified Montmorillonite Nanocomposites", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (8), 1927-1936, 2008.

Z. Peng, L. Kong, "Poly (Vinyl Alcohol)/Silica Nanocomposites, Morphology and Thermal Degradation Kinetics", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, (6), 3934-3938, 2006.

Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.

J. Miller, U. Kale, "Rapid estimation of kinetic parameters for thermal decomposition of penicillins by modulated thermogravimetric analysis", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, (35), 65-73, 2004.

Journal of Polymer Science.

H. Friedman, "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic", *Journal of Polymer Science, Part C*, (6), 183-195, 1964.

P. Charterjee, C. Conrad, "Thermogravimetric Analysis Applied to the Determination of Kinetic Parameters", *Journal of Polymer Science, Part A-1*, (6), 594-597, 1968.

H. Brack, D. Ruegg, "Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis investigation of the thermal properties and degradation of some radiation-grafted films and membranes", *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, (42), 2612-2624, 2004.

T. Wu, S. Hsu, "Thermal Degradation Kinetics of Biodegradable Poly (3-Hydroxybutyrate)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, (46), 1207-1213, 2008.

F. Dogan, H. Akat, "Synthesis, Characterization and Thermal Degradation Kinetics of Poly (Imino Isophthaloyl Imino (2,4,8,10-Tetraaksoaspiro [5,5] Undekan-3,9-Dipropylene))", *Chinese Journal of Polymer Science*, (26), 47-53, 2008.

H. Qin, S. Zhang, "Zero-Order Kinetics of the Thermal Degradation of Polypropylene/Clay Nanocomposites", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, (43), 3713-3719, 2005.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

J. Grebowicz, "Thermal Properties of Polycarbonate Grade Bisphenol A", *Journal of Thermal Analysis*, (46), 1151-1166, 1996.

J. Pysiak, Y. Al-Badwi. "Kinetic equations for thermal Dissociation processes. Part IV", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (76), 521-528, 2004.

M. Bartkowiak, R. Zakrzewski, "Thermal degradation of lignins isolated from wood", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (77), 295-304, 2004.

W. Sukowski, J. Borek, "Application of TG for valuation of selected Aliphatic Diamide stabilisation effect low density polyethylene", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (77), 363-372, 2004.

H. Kim, H. Yang, "Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (76), 395-404, 2004.

Z. Huang, W. Shi, "Effect of Poly (Bisphenol an Acryloxyethyl Phosphate) on the Activation Energy in Thermal Degradation of Urethane Acrylate", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (88), 833-841, 2007.

Y. Bolbukh, V. Tertykh, "Tg and DSC Studies of Filled Porous Copolymers", *Journal of*

Thermal Analysis and Calorimetry, (86), 125-132, 2006.

H. Polli, L. Pontes, "Thermal Analysis Kinetics Applied to Flame Retardant Polycarbonate", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (86), 469-473, 2006.

L. Degirmenci, T. Durusoy, "Thermal Degradation Kinetics of Goynuk Oil Shale with Polystyrene", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (79), 663-668, 2005.

H. Polli, L. Pontes, "Application of Model-Free Kinetics to the Study of Thermal Degradation of Polycarbonate", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (79), 383-387, 2005.

K. Rejitha, S. Mathew, "Quantitative correlation of kinetic parameters and procedural factors in non-isothermal thermogravimetry-dependence of heating rate and sample mass", J Therm Anal Calorim, (100), 909-916, 2010.

Journal of Vinyl & Additive Technology.

J. Garcia, K. Koelling, "PVC degradation during injection molding, Experimental evaluation", Journal of Vinyl & Additive Technology, (10), 17-40, 2004.

Korean Journal of Chemical Engineering.

H. Jun, S. Oh, "A Kinetic Analysis of the Thermal-Oxidative Decomposition of Expandable Polystyrene", Korean Journal of Chemical Engineering, (23), 761-766, 2006.

Materials Letters.

Q. Liu, Y. Zou, "Mechanic Properties and Thermal Degradation Kinetics of Terpolymer Poly(Propylene Cyclohexene Carbonate)S", Materials Letters, (62), 3294-3296, 2008.

Macromolecular Materials and Engineering.

T. Zaharescu, M. Kaci, "Thermal stability of gamma irradiated low density polyethylene films containing hindered amine stabilizers", Macromolecular Materials And Engineering, (289), 524-530, 2004.

Macromolecular Research.

S. Lee, B. Jin, "Thermal Degradation Kinetics of Antimicrobial Agent, Poly (Hexamethylene Guanidine) Phosphate". Macromolecular Research, (14), 491-498, 2006.

Macromolecular Theory and Simulations.

S. Bose, Y. Git, "Mathematical modelling and computer simulation of linear polymer degradation, Simple scissions", *Macromolecular Theory and Simulations*, (13), 453-473, 2004.

Meteoritics & Planetary Science.

N. Fray, Y. Benilan, "Experimental study of the degradation of polymers, Application to the origin of extended sources in cometary atmospheres", *Meteoritics & Planetary Science*, (39), 581-587, 2004.

Polymer.

J. Lee, Y. Liao, "Effect of Metal Nanoparticles on Thermal Stabilization of Polymer/Metal Nanocomposites Prepared by a One-Step Dry Process", *Polymer*, (47), 7970-7979, 2006.

I. Hamerton, A. Emsley, "Studies on a Dicyanate Containing Four Phenylene Rings and Polycyanurate Copolymers. 3. Application of Mathematical Models to Determine the Kinetics of the Thermal Degradation Processes", *Polymer*, (45), 2193-2199, 2004.

Polymer Degradation and Stability.

M. Ghaemy, G. Scott, "Photo- and Thermal Oxidation of ABS, Correlation of Loss of Impact Strength with Degradation of the Rubber Component", *Polymer Degradation and Stability*, (3), 233-242, 1981.

I. McNeill, A. Rincon, "Thermal Degradation of Polycarbonates, Reaction Conditions and Reaction Mechanisms", *Polymer Degradation and Stability*, (39), 13-19, 1993.

M. Suzuki, C. Wilkie, "The Thermal Degradation of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer as Studied by TGA/FTIR", *Polymer Degradation and Stability*, (47), 217-221, 1995.

M. Day, J. Cooney, "Degradation of Contaminated Plastics, a Kinetic Study", *Polymer Degradation and Stability*, (48), 341-349, 1995.

S. Owen, J. Harper, "Mechanical, Microscopical and Fire Retardant Studies of ABS Polymers", *Polymer Degradation and Stability*, (64), 449-455, 1999.

A. Jiménez, J. López, "Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of PVC Plastics", *Journal of Applied Polymer Science*, (63), 1069-1079, 1999.

W. Jiang, S. Tjong, "Thermal Stability of Polycarbonate Composites Reinforced with Potassium Titanate Whiskers, Effect of Coupling Agents Addition", *Polymer Degradation and Stability*, (66), 241-246, 1999.

J. Park, S. Oh, "A Kinetic Analysis of Thermal Degradation of Polymers Using a Dynamic Method", *Polymer Degradation and Stability*, (67), 535-540, 2000.

- D. Dong, S. Tasaka, "Thermal Degradation of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer in Bean Oil", *Polymer Degradation and Stability*, (73), 319-326, 2001.
- B. Rivaton, J. Mailhot, "Comparison of the Photochemical and Thermal Degradation of Bisphenol-A Polycarbonate and Trimethylcyclohexane-Polycarbonate", *Polymer Degradation and Stability*, (75), 17-33, 2002.
- M. Motyakin, S. Schlick, "Thermal Degradation at 390 K of Poly (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) (ABS) Containing a Hindered Amine Stabilizer, a Study by ID and 2D Electron Spin Resonance Imaging (ESRI) and ATR-FTIR)", *Polymer Degradation and Stability*, (76), 25-36, 2002.
- B. Tiganis, L. Burn, "Thermal Degradation of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) blends", *Polymer Degradation and Stability*, (76), 425-434, 2002.
- G. Montaudo, S. Carroccio "Thermal Oxidation of Poly (Bisphenol-A Polycarbonate) Investigated by SEC/MALDI", *Polymer Degradation and Stability*, (77), 137-146, 2002.
- A. Boldizar, K. Möller, "Degradation of ABS during Repeated Processing and Accelerated Ageing", *Polymer Degradation and Stability*, (81), 359-366, 2003.
- Z. Gao, I. Amasaki, "Assesment of the Error of the Pre-exponential Factor Obtained from the Isoconversional Plot and the Single Heating Rate Plot for Dynamic Thermogravimetric Measurement of Polymer Degradation", *Polymer Degradation and Stability*, (81), 127-135, 2003.
- R. Navarro, L. Torre, "Thermal Degradation of Recycled Polypropylene Toughened with Elastomers", *Polymer Degradation and Stability*, (81), 203-214, 2003.
- S. Yang, J. Castilleja, "Thermal analysis of an acrylonitrile-butadiene-styrene/SWNT composite", *Polymer Degradation and Stability*, (83), 383-388, 2004.
- B. Li, J. He, "Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE-wood-fibre composites", *Polymer Degradation and Stability*, (83), 241-246, 2004.
- L. Gorghiu, S. Jipa, "The effect of metals on thermal degradation of polyethylenes", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 7-11, 2004.
- V. Alvarez, A. Vazquez, "Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 13-21, 2004.
- N. Vrandecic, I. Klaric, "Kinetics of thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends", *Polymer Degradation And Stability*, (84), 31-39, 2004.
- T. Kamo, Y. Kodera, "Effects of pressure on the degradation of poly (vinyl chloride)", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 79-85, 2004.

P. Budrugaec, E. Segal, "The use of the IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-isothermal data", *Polymer Degradation And Stability*, (84), 311-320, 2004.

G. Sivalingam, R. Karthik, "Blends of poly (epsilon-caprolactone) and poly(vinyl acetate), mechanical properties and thermal degradation", *Polymer Degradation And Stability*, (84), 345-351, 2004.

L. Li, C. Guan, "Thermal stabilities and the thermal degradation kinetics of polyimides", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 369-373, 2004.

Z. Kaneko, T. Hou, "Kinetics of thermal degradation of poly (methyl methacrylate) studied with the assistance of the fractional conversion at the maximum reaction rate", *Polymer degradation and stability*, (84), 399-403, 2004.

M. Brebu, T. Bhaskar, "Thermal degradation of PE and PS mixed with ABS-Br and debromination of pyrolysis oil by Fe- and Ca-based catalysts", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 459-467, 2004.

S. Bourbigot, J. Gilman, "Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 483-492, 2004.

Q. Zhou, L. Zheng, "Catalytic degradation of low-density polyethylene and polypropylene using modified ZSM-5 zeolites", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 493-497, 2004.

Y. Hu, C. Chen, "Thermal degradation kinetics of poly (n-butyl acrylate) initiated by lactams and thiols", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 505-514, 2004.

P. Paik, K. Kar, "Kinetics of Thermal Degradation and Estimation of Lifetime for Polypropylene Particles, Effects of Particle Size", *Polymer Degradation and Stability*, (93), 24-35, 2008.

B. Rimez, H. Rahier, "The Thermal Degradation of Poly(Vinyl Acetate) and Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate), Part Ii, Modelling the Degradation Kinetics", *Polymer Degradation and Stability*, (93), 1222-1230, 2008.

C. Chen, Q. Wang, "Thermal Oxidative Degradation Kinetics of Flame-Retarded Polypropylene With Intumescent Flame-Retardant Master Batches in Situ Prepared in Twin-Screw Extruder", *Polymer Degradation and Stability*, (92), 280-291, 2007.

X. Meng, Y. Huang, "Thermal Degradation Kinetics of Polyimide Containing 2,6-Benzobisoxazole Units", *Polymer Degradation and Stability*, (92), 962-967, 2007.

A. Mohamed, S. Gordon, "Polycaprolactone/Polystyrene Bioblends Characterized by Thermogravimetry, Modulated Differential Scanning Calorimetry and Infrared Photoacoustic Spectroscopy", *Polymer Degradation and Stability*, (92), 1177-1185,

2007.

M. Nair, G. Thomas, "Thermogravimetric Analysis of PVC/Elnr Blends", *Polymer Degradation and Stability*, (92), 189-196, 2007.

K. Chrissafis, K. Paraskevopoulos, "Thermal Degradation Kinetics of the Biodegradable Aliphatic Polyester, Poly (Propylene Succinate)", *Polymer Degradation and Stability*, (91), 60-68, 2006.

H. Kumar, A. Kumar, "Physico-Mechanical, Thermal and Morphological Behaviour of Polyurethane/Poly (Methyl Methacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Networks", *Polymer Degradation and Stability*, (91), 1097-1104, 2006.

M. Macan, I. Brnardic, "Thermal Degradation of Epoxy-Silica Organic-Inorganic Hybrid Materials", *Polymer Degradation and Stability*, (91), 122-127, 2006.

J. Sun, Y. Huang, "Thermal Degradation Kinetics of Poly(Methylphenylsiloxane) Containing Methacryloyl Groups", *Polymer Degradation and Stability*, (91), 339-346, 2006.

Y. Liu, C. Chou, "The Effect of Silicon Sources on the Mechanism of Phosphorus-Silicon Synergism of Flame Retardation of Epoxy Resins", *Polymer Degradation and Stability*, (90), 515-522, 2005.

Y. Hu, C. Chen, "Thermal Degradation Kinetics of Poly (N-Butyl Acrylate) Initiated by Lactams and Thiols", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 505-514, 2004.

L. Li, C. Guan, "Thermal Stabilities and the Thermal Degradation Kinetics of Polyimides", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 369-373, 2004.

Y. Liu, W. Wei, "Novel Thermosetting Resins Based on 4-(N-Maleimido)Phenylglycidylether - III. Studies on the Thermal Degradation Kinetics and Mechanisms of the Cured Resins", *Polymer Degradation and Stability* (86), 135-145, 2004.

G. Sivalingam, P. De, "Thermal Degradation Kinetics of Vinyl Polyperoxide Copolymers", *Polymer Degradation and Stability*, (84), 173-179, 2004.

P. Paik, K. Kar, "Kinetics of Thermal Degradation and Estimation of lifetime for Polypropylene Particles: Effects of particle size", *Polymer Degradation and Stability*, (93), 24-35, 2008.

B. Rimez, H. Rahier, "The thermal Degradation of Poly(Vinyl Acetate) and Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate), Part II: Modeling the Degradation Kinetics", *Polymer Degradation and Stability*, (93), 1222-1230, 2008.

Polymer Engineering and Science.

C. Albano, G. Sánchez, "Study of the Mechanical, Thermal, and Thermodegradative Properties of Virgin PP with Recycled and Non-Recycled HDPE", *Polymer Engineering and Science*, 39 (8), 1456-1462, 1999.

Polymers for Advanced Technologies.

E. Kandare, H. Deng, "Thermal Stability and Degradation Kinetics of Poly (Methyl Methacrylate)/Layered Copper Hydroxy Methacrylate Composites", *Polymers for Advanced Technologies*, (17), 312-319, 2006.

Polymer International.

J. Dahiya, S. Rana, "Thermal degradation and morphological studies on cotton cellulose modified with various arylphosphorodichloridites", *Polymer International*, (53), 995-1002, 2004.

H. Wang, X. Tao, "Thermal Degradation Kinetics and Lifetime Prediction of a Luminescent Conducting Polymer", *Polymer International*, (53), 20-26, 2004.

H. Li, H. Chuang, "Synthesis, Properties and Pyrolysis of Siloxane- and Imide-Modified Epoxy Resin Cured With Siloxane-Containing Dianhydride", *Polymer International*, (54), 1416-1421, 2005.

Polymer Journal.

E. Meaurio, L. Cesteros, "Blends of poly (mono n-alkyl itaconates) with tertiary polyamides, Specific interactions and thermal degradation", *Polymer Journal*, (36), 84-90, 2004.

C. Hamciuc, T. Vlad-Bubulac, "Kinetics of Thermal Degradation in Non-Isothermal Conditions of Some Phosphorus-Containing Polyesters and Polyesterimides", *European Polymer Journal*, (43), 980-988, 2007.

Polymer Letters.

A. Coats, J. Redfern, "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data", *Polymer Letters*, (3), 917-920, 1965.

J. Flynn, L. Wall, "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data", *Polymer Letters*, (4), 323-328, 1966.

Polymer-Plastics Technology and Engineering.

T. Su, H. Jiang, "Thermal Stabilities and the Thermal Degradation Kinetics of Poly (Epsilon-Caprolactone)", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (47), 398-403, 2008.

Y. Hu, L. Ye, "Study on the Thermal Stabilization Effect of Polyamide on

Polyoxymethylene”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (45), 839-844, 2006.

Polymer Testing.

C. Marazzato, Y. Peneva, “Kinetics of Non-Isothermal Degradation of Nanocomposites Based on Functionalized Polyethylenes”, *Polymer Testing*, (26), 526-536, 2007.

Polymers & Polymer Composites.

Z. Wang, P. Pi, “Analysis of Most Probable Mechanism Functions and Thermal Degradation Kinetics of N-Phenylmaleimide-Styrene-Maleic Copolymers”, *Polymers & Polymer Composites*, (15), 409-414, 2007.

M. Kumar, Siddaramaiah, “Thermal and Morphological Studies of Acrylonitrile-Butadiene (Nbr) Latex Reinforced Jute Nonwoven Fabric Composites”. *Polymers & Polymer Composites*, (14), 391-402, 2006.

Process Safety and Environmental Protection.

N. Miskolczi, L. Bartha, “Kinetic model of the chemical recycling of waste polyethylene into fuels”, *Process Safety and Environmental Protection*, (82), 223-229, 2004.

Russian Journal of Applied Chemistry.

E. Koverzanova, S. Usachev, “Specific features of thermal degradation of polypropylene in the presence of magnesium hydroxide”, *Russian Journal Of Applied Chemistry*, (77), 445-448, 2004.

Thermochimica Acta.

S. Basan, O. Güven, “A Comparison of Various Isothermal Thermogravimetric Methods Applied to the Degradation of PVC”, *Thermochimica Acta*, (106), 169-178, 1986.

S. Cheng, B.Z. Wunderlich, “Thermal Analysis of Thermoplastic Polymers”, *Thermochimica Acta*, (134), 161-166, 1988.

X. Gao, D. Chen, “The Effect of the Reaction Heat on Kinetic Analysis by TG under a Rising Temperature Program. Part 1”, *Thermochimica Acta*, (215), 83-95, 1993.

X. Gao, D. Chen, “The Effect of the Reaction Heat on Kinetic Analysis by TG under a Rising Temperature Program. Part 2”, *Thermochimica Acta*, (215), 96-106, 1993.

F. Carrasco, “The Evaluation of Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, Comparison between Established Methods and the General Analytical Equation”, *Thermochimica Acta*, (214), 115-134, 1993.

H. Cui, J. Yang, "Thermogravimetric analysis of two Chinese used tires", *Thermochimica Acta*, (333), 173-175, 1999.

C. Gamlin, N. Dutta, "Influence of ethylene-polypropylene ratio on the thermal degradation behaviour of EPDM elastomers", *Thermochimica Acta*, (367), 173-175, 2001.

B. Holland, J. Hay, "The value and limitations of non isothermal kinetics in the study of polymer degradation", *Thermochimica Acta*, (388), 173-175, 2002.

Y. Liu, W. Wei, "Thermal stability of epoxy-silica hybrid materials by thermogravimetric analysis", *Thermochimica Acta*, (412), 139-147, 2004.

E. Silva, D. Melo, "An investigation about the solid state thermal degradation of acetylsalicylic acid, polymer formation", *Thermochimica Acta*, (414), 101-104, 2004.

B. Saha, P. Reddy, "Model-Free Kinetics Analysis of Nanocrystalline H₂Sm-5 Catalyzed Pyrolysis of Polypropylene (Pp)", *Thermochimica Acta*, (468), 94-100, 2008.

H. Azimi, M. Rezaei, "Non-Isothermal Degradation Kinetics of Mma-St Copolymer and Eps Lost Foams", *Thermochimica Acta*, (474), 72-77, 2008.

C. Chiang, R. Chang, "Thermal Stability and Degradation Kinetics of Novel Organic/Inorganic Epoxy Hybrid Containing Nitrogen/Silicon/Phosphorus by Sol-Gel Method", *Thermochimica Acta*, (453), 97-104, 2007.

A. Krkljes, M. Marinovic-Cincovic, "Dynamic Thermogravimetric Degradation of Gamma Radiolytically Synthesized Ag-Pva Nanocomposites", *Thermochimica Acta*, (460), 28-34, 2007.

K. Chrissafis, K. Paraskevopoulos, "Characterization and Thermal Degradation Mechanism of Isotactic Polypropylene/Carbon Black Nanocomposites", *Thermochimica Acta*, (465), 6-17, 2007.

D. Devapal, S. Packirisamy, "Thermal Degradation Kinetics of Poly (Methylvinylsilylene-Co-Styrene)", *Thermochimica Acta*, (409), 151-156, 2004.

Waste Management.

N. Ciliz, E. Ekinci, "Pyrolysis of virgin and waste polypropylene and its mixtures with waste polyethylene and polystyrene", *Waste Management*, (24), 173-181, 2004.

D. Na, Z. Yu-Feng, "Thermogravimetric Analysis and Kinetic Study on Pyrolysis of Representative Medical Waste Composition", *Waste Management* (28), 1572-1580, 2008.

