



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



**UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA**  
**MASTER DE INGENIERIA MECANICA Y MATERIALES**

## **PROYECTO FIN DE MASTER**

**“EVALUACION DE MODELOS DE DEGRADACION DE  
POLIMEROS BASADOS EN LA LIGNINA”**

**ALUMNO:** José Fernando Fiaco García.

**DIRECCION:** - Dr. Juan López Martínez.

- MSc. Marina P. Arrieta.

## **Agradecimientos:**

Al Profesor Dr. Juan López Martínez, del Departamento de Ingeniería Mecánica y Materiales del Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Vera, Valencia, por su dirección y apoyo durante el desarrollo del proyecto.

A MSc. Marina P. Arrieta, del Instituto de Tecnología de Materiales de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universidad Politécnica de Valencia, por su colaboración e implicación en los temas del proyecto.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación de España que ha financiado el presente trabajo (proyecto MAT2011-28468-C02-02).

## INDICE

<b>1. Introducción.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1. Justificación .....</b>	<b>12</b>
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Análisis Termogravimetrico (TGA) .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Métodos Cinéticos. ....</b>	<b>21</b>
<b>2.3. Métodos basados en medidas del grado de avance.....</b>	<b>24</b>
2.3.1. Método de Friedman .....	24
2.3.2. Método de Horowitz y Metzger. ....	30
2.3.3. Método de Coats y Redfern.....	34
2.3.4. Método de Van Krevelen .....	37
<b>3. Etapa Experimental. ....</b>	<b>40</b>
<b>3.1 Materiales. ....</b>	<b>40</b>
<b>3.2 Preparación de la muestras .....</b>	<b>41</b>
<b>3.3 Análisis Termogravimetrico (TGA).....</b>	<b>42</b>
<b>3.4. Metodología y herramientas para el cálculo de los     parámetros cinéticos.....</b>	<b>46</b>
<b>3.5. Calculo de los parámetros cinéticos utilizando     (OriginPro8).....</b>	<b>47</b>
3.5.1. PASO 1.....	48
3.5.2. PASO 2.....	51
3.5.3. PASO 3.....	52
3.5.4. PASO 4.....	54
3.5.5. PASO 5.....	58
3.5.6. PASO 6.....	60
3.5.7. PASO 7.....	63
3.5.8. PASO 8.....	66
<b>4. Resultados. ....</b>	<b>70</b>

<b>4.1. Método de Friedman .....</b>	<b>71</b>
4.1.1 PLA.....	71
4.1.2 PHB .....	85
4.1.3 ARB .....	92
4.1.4. Comparación de resultados entre el PLA, PHB y PHB, para el método de Friedman.....	99
<b>4.2. Método de Horowitz y Metzger.....</b>	<b>100</b>
4.2.1 PLA.....	100
4.2.2 PHB .....	105
4.2.3 ARB .....	110
4.2.4. Comparación de resultados entre el PLA, PHB y PHB, para el método de Horowitz y Metzger. ....	115
<b>4.3. Método de Coats y Redfern.....</b>	<b>116</b>
4.3.1 PLA.....	116
4.3.2 PHB .....	120
4.3.3 ARB .....	124
4.3.4. Comparación de resultados entre el PLA, PHB y PHB, para el método de Coats y Redfern.....	127
<b>4.4. Método de Van Krevelen. ....</b>	<b>129</b>
4.4.1 PLA.....	129
4.4.2 PHB .....	133
4.4.3 ARB .....	137
4.4.4. Comparación de resultados entre el PLA, PHB y PHB, para el método de Van Krevelen. ....	140
<b>5. Conclusiones .....</b>	<b>142</b>
<b>6. Referencias .....</b>	<b>144</b>

## **1. Introducción.**

Las buenas características que presentan los materiales plásticos han hecho que vayan ganando terreno en diferentes sectores industriales, ofreciendo desde aplicaciones sencillas, en la industria del envase y embalaje, hasta aplicaciones más exigentes con fines estructurales de los plásticos para ingeniería en medicina, agricultura, construcción, aeronáutica, de la automoción, etc. Prácticamente todo lo que consumimos o bien es de plástico o viene envasado o embalado por materiales plásticos. Así, los materiales plásticos representan una fuente de generación de residuos y contaminación para el medio ambiente. De esta manera, los plásticos biodegradables han ganado especial interés en los últimos años debido a que representan una alternativa prometedora para minimizar el impacto ambiental que generan los plásticos sintéticos, transcurrida su vida útil [1].

Los materiales plásticos biodegradables representan una nueva generación de materiales capaces de reducir significativamente el impacto ambiental en términos de consumo de energía y generación de residuos después de su utilización [1]. La biodegradabilidad de los plásticos depende de la estructura química del material y de la composición del producto final, no sólo de la materia prima empleada para su fabricación. Las velocidades de

biodegradabilidad dependen enormemente del espesor y geometría de los artículos fabricados. [1].

*Biodegradable:* La “American Society of Testing and Materials” (ASTM) define un material biodegradable como “aquel capaz de descomponerse en dióxido de carbono, metano, agua, componentes inorgánicos o biomasa, mediante la acción enzimática de microorganismos que puede ser medida por tests estandarizados en un período específico de tiempo, en condiciones normalizadas de depósito”. En esencia, los materiales biodegradables son degradados por acción enzimática dando lugar a moléculas más simples que se encuentran en el medioambiente, principalmente dióxido de carbono y agua [2].

Los polímeros biodegradables se clasifican además en cuatro categorías principales basándose en su origen y producción [4]:

- **Polímeros directamente extraídos de fuentes naturales.** Son polímeros naturales, fácilmente disponibles, extraídos de animales marinos o vegetales. Algunos ejemplos son los polisacáridos (almidón, celulosa, quitosano) y las proteínas (caseínas, gluten, colágeno, gelatina, etc.).
- **Polímeros producidos por síntesis química clásica a partir de monómeros biológicos renovables.** El más conocido es el ácido poliláctico (PLA), un biopolíester obtenido a partir de monómeros de ácido láctico.

- **Polímeros producidos por microorganismos o bacterias modificadas genéticamente.** Los principales polímeros de este grupo son los polihidroxicanoatos (PHAs). El PHA más conocido es el poli(hidroxibutirato).
- **Polímeros sintéticos a partir de derivados del petróleo:** el ejemplo más claro es la policaprolactona (PCL).

## **Polímeros generados a partir de la madera.**

Los tipos de polímeros celulósicos más importantes son los siguientes[4]:

- acetato de celulosa [ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ], fabricado a partir de la reacción entre la celulosa y el ácido acético.
- acetato butirato de celulosa, es un éster compuesto producido por el tratado de fibras de celulosa con ácido butírico [ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ], anhídrido butírico [ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ ], ácido acético [ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ] y anhídrido acético [ $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ] en presencia de ácido sulfúrico [ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ].
- propionato de celulosa, formado al tratar las fibras de celulosa con ácido propiónico [ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ], ácido acético y anhídridos en presencia de ácido sulfúrico.
- nitrato de celulosa, fabricado al tratar las fibras de celulosa con una mezcla de ácido nítrico [ $\text{HNO}_3$ ] y ácido sulfúrico.

Los polímeros celulósicos son producidos principalmente a partir de madera.

Actualmente existen dos tipos de procesos para separar la celulosa del resto de los componentes de la madera (lignina y hemicelulosa), a partir de los cuales se llega a obtener celulosa de una pureza cercana al 97%. Un proceso de tipo químico (también denominado “Kraft”) y otro proceso de tipo mecánico [4].



## **Polímeros generados a partir de lignina.**

Merece una mención especial el desarrollo en los últimos años de tecnologías para producir polímeros generados a partir de lignina. Ésta es un producto derivado de la industria papelera (es separada de la celulosa para fabricar la pulpa) y se estima que su producción anual es de 50 millones de toneladas por año [4].

En el proceso de obtención, la lignina se mezcla con fibras naturales (lino, cáñamo u otras fibras vegetales) y aditivos naturales generando una fibra compuesta que puede ser procesada a altas temperaturas y, como si fuera un material termoplástico sintético, puede ser moldeada en máquinas de procesamiento de plástico convencionales [4].

TECNARO GmbH una empresa *incubada de Fraunhofer* Institute for Chemical Technology ICT, ha desarrollado el ARBOFORM® (ARB), un material termoplástico sostenible, echo de 100% de materiales renovables, por su origen y composición es principalmente usado en aplicaciones de inyección de moldes.

El ARB se puede procesar en una máquina de inyección como un termoplástico normal, y sus posibles aplicaciones son sumamente diversas y pueden darse en la industria de la construcción, en la fabricación de piezas para el interior de automóviles, muebles, juguetes, instrumentos musicales, instrumentos de precisión, etc [5].

## **Ácido poliláctico (PLA)**

El almidón es un polímero natural, un gran hidrato de carbono que las plantas sintetizan durante la fotosíntesis que sirve como reserva de energía. Los cereales como el maíz y trigo contienen gran cantidad de almidón y son la fuente principal para la producción de PLA. Los bioplásticos producidos a partir de este polímero tienen la característica de una resina que puede inyectarse, extruirse y termoformarse [6].

El PLA es uno de los plásticos biodegradables actualmente más estudiados, se encuentra disponible en el mercado desde 1990. Es utilizado en la fabricación de botellas transparentes para bebidas frías, bandejas de envasado para alimentos, y otras numerosas aplicaciones [6].

## **Polihidroxicanoatos**

Los PHAs son producidos generalmente por bacterias Gram negativas, aunque existen bacterias Gram positivas también productoras en menor escala. El primer PHA descubierto fue el Poli(hidroxibutirato) PHB, que fue descrito en el instituto Pasteur en 1925 por el microbiólogo Lemoigne quien observó la producción de PHB por *Bacillus megaterium*. Posteriormente, en 1958 Macrae e Wildinson observaron que *Bacillus megaterium* acumulaba el polímero cuando la relación glucosa/nitrógeno en el medio de cultivo

no se encontraba en equilibrio y observaron su degradación cuando existía falta o deficiencia de fuentes de carbono o energía. A partir de este hecho, se encontraron inclusiones de PHA en una extensa variedad de especies bacterianas. En la actualidad se conocen aproximadamente 150 diferentes polihidroxicanoatos [6].

En general los PHAs son insolubles en agua, biodegradables, no tóxicos, por lo cual uno de los principales beneficios que se obtienen de la aplicación de PHAs, es el ambiental. La utilización de estos productos, reduce la dependencia del petróleo por parte de la industria plástica, provoca una disminución de los residuos sólidos y se observaría una reducción de la emisión de gases que provocan el efecto invernadero [6].

Los puntos de interés en cuanto a aplicaciones de plásticos biodegradables, de acuerdo con la IBAW (Asociación Internacional y Grupo de Trabajo de Polímeros Biodegradables) se centran en los sectores de embalaje, medicina, agricultura y productos desechables. Sin embargo, con el avance de esta industria se ha ampliado la utilización de materiales biodegradables aplicándose en: teléfonos móviles, ordenadores, dispositivos de audio y video. De acuerdo a esta información se ha establecido que el 10% de los plásticos que actualmente se emplean en la industria electrónica pueden ser reemplazados por polímeros [6].

## **1.1. Justificación**

El comportamiento de los materiales plásticos frente a la degradación térmica es un tema de gran interés dentro del campo de investigación de los polímeros y por tanto la Ciencia de los Materiales, debido a distintas razones. [7]

- Los materiales plásticos, representan un producto casi imprescindible en la actualidad, está presente en todas las actividades y aplicaciones de los seres vivos. Es un producto muy versátil, pero genera residuos muy complejos de tratar y de controlar, lo cual está provocando problemas bastante alarmantes a nivel mundial de contaminación.
- Durante su uso, los materiales plásticos pueden estar sometidos a posibles efectos de degradación, donde la temperatura es un factor importante, eso si combinada con otros factores como pueden ser la luz solar la presencia de agentes reactivos, como por ejemplo el oxígeno atmosférico. Un campo muy relacionado es el comportamiento de los materiales frente al fuego.
- Los polímeros comunes pueden ser empleados como base para la preparación de otros compuestos de mayor valor añadido como pueden ser fibras o polímeros técnicos mediante pirolisis. Se trata en este caso de un proceso de degradación

inducida, conducente no a la pérdida de propiedades sino a la mejora. Relacionado con este campo encontramos en el campo de la investigación aeroespacial el estudio de polímeros que se pirolizan de forma controlada al alcanzar elevadas temperaturas, protegiendo piezas más delicadas.

- Los polímeros naturales basados en la lignina, son una alternativa prometedora que permitirá minimizar el impacto ambiental provocado por los plásticos sintéticos derivados del petróleo e incluso permitirán reducir el consumo energético para su producción. Los termoplásticos biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA), polihidroxitirato (PHB) y el Arboform (ARB), son polímeros biodegradables que comienzan a introducirse en el mercado. De esta manera el tratamiento de sus residuos cobra especial importancia y por lo tanto los termoplásticos biodegradables representan un objetivo de estudio ya que ofrecen una solución a una amplia variedad de problemas de contaminación y aplicaciones.

La cinética de la degradación térmica se puede estudiar y evaluar mediante diferentes métodos. Podemos aplicar métodos isotermos donde a temperatura constante medimos la evolución del peso de la muestra. Los métodos dinámicos, donde la temperatura es variable, ya que la modificamos con rampas predeterminadas, generalmente con una velocidad lineal y donde realizamos el seguimiento de la muestra [7].

En el presente proyecto se usaran parámetros isotermos para intentar llegar a los resultados que podríamos obtener con los modelos dinámicos.

A partir de las recientes bibliografías y publicaciones científicas, se verifica los modelos más utilizados en el estudio de la degradación. Se realiza una predicción de modelos dinámicos con los parámetros isotermos obtenidos experimentalmente.

En este trabajo se ha estudiado la degradación térmica del PLA y otros polímeros biodegradables como el PHB y ARB mediante análisis termogravimetro (TGA). El tratamiento de residuos de plásticos biodegradables, representa actualmente una alternativa que permite la recuperación de recursos.

## 2. Objetivos

El objetivo principal del presente proyecto, es la aplicación de diferentes modelos y métodos termogravimétricos, para el estudio de los procesos de degradación térmica de polímeros biodegradables.

Sin embargo, debemos tener en cuenta que al trabajar con estos modelos, podemos encontrarnos una serie de problemas que limitan la utilidad de los mismos.

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 quedan limitados a una mera reproducción empírica de los resultados [7].

El (TGA) Análisis termogravimétrico, es una técnica que nos permite, a partir de curvas termogravimétricas conocer los parámetros que caracterizan los procesos de degradación, pero hay que tener en cuenta una serie de consideraciones en la realización de ensayos, puesto que debido a la naturaleza de la técnica, se pueden obtener señales distintas como consecuencia de fenómenos de absorción, desorción o evaporación de componentes volátiles en función de las condiciones de la muestra o del programa utilizado. Los parámetros en consideración serían los siguientes: La velocidad de calentamiento, tipo de atmósfera, caudal del gas empleado,

geometría y tamaño de la muestra. Muchos estudios han demostrado la necesidad de controlar los parámetros para obtener resultados reproducibles y asimilables al comportamiento real de los materiales [7].

Los ensayos se llevan a cabo en una atmosfera de nitrógeno, con el fin de garantizar la realización de los ensayos en una atmosfera inerte, para evitar los procesos de degradación termoxidativa acelerados por la presencia de oxígeno. Por otro lado, el flujo continuo de gas renueva continuamente la atmosfera del horno favoreciendo la eliminación de cualquier componente gaseoso producido durante el proceso de degradación.

En cuanto a la geometría de la muestra, es importante usar tamaños y geometrías similares, para que la relación (superficie/volumen) sea lo más semejante posible. La necesidad de utilizar muestras de pequeños tamaños y pesos, radica en los procesos de difusión, Si la relación superficie/volumen de la muestra es muy elevada, es posible despreciar los fenómenos derivados de los procesos de difusión, mientras que la utilización de muestras de gran tamaño, con baja relación superficie/volumen son más sensibles a los procesos de difusión que alteran o enmascaran la señal registrada por el equipo, donde se realizan los ensayos [7].

Para ello desarrollo una estrategia que se basa en una serie de objetivos que son los siguientes:



- Poder predecir el comportamiento del material usado frente a la temperatura.
- Comprobar la ecuación fundamental (*Ecuación 1*), de esa manera se podrá controlar el porcentaje de degradación de material.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)n\right) \quad \text{Ecuación 1}$$

- Determinación de parámetros isotermos.
- Comparación de los modelos isotermos con los modelos dinámicos.

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 cuál es 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.

## 2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es una técnica analítica que determina la pérdida de peso de un material en función de la temperatura o el tiempo, lo que permite asociar dichos cambios a determinados procesos de degradación. Cuando estudiamos la variación del peso que experimenta un material en función de la temperatura al ser calentado a velocidad constante hablamos de ensayos dinámicos, y cuando es en función del tiempo de tratamiento a una temperatura especificada son ensayos isotérmicos. La medición se lleva a cabo en atmósferas perfectamente definidas, habitualmente nitrógeno (condiciones inertes) o bien en aire u oxígeno (condiciones oxidativas). La masa de la muestra sometida a un programa de temperaturas queda registrada por una balanza de alta sensibilidad en cada instante.

La técnica permite trabajar de tres formas distintas, dependiendo del programa térmico utilizado.

1. Termogravimetría isoterma, en el cual la masa de la muestra se registra en función del tiempo trabajado a una temperatura constante.
2. Termogravimetría cuasi-isoterma, en el cual la muestra se calienta hasta masa constante en un programa creciente de temperatura de muy bajo gradiente.

3. Termogravimetría dinámica, en el cual la muestra se calienta en una atmósfera habitualmente inerte y donde la temperatura va cambiando de un modo predeterminado, normalmente con velocidad lineal. Este último caso es el más habitual en los estudios de análisis térmicos.

El TGA es una de las principales técnicas que se utilizan en el análisis de polímeros, es una herramienta útil para caracterizar a la degradación térmica (cantidad y velocidad de pérdida de masa), estabilidad térmica, y el comportamiento de vida media de los materiales poliméricos. Una de las limitaciones más importantes de los materiales plásticos es su baja resistencia a la temperatura en comparación a otros materiales (metales, cerámicos, etc.), la técnica de TGA puede aportar información sobre la estabilidad térmica del material, para definir su rango de temperatura de utilización. Estas caracterizaciones proporcionan valiosa información para la selección del material, la predicción de rendimiento del producto y la calidad del producto. Sobre todo es una técnica especialmente adecuada para estudiar el comportamiento en condiciones térmicas extremas y se han descrito un amplio número de aplicaciones en numerosos materiales: comparación de estabildades térmicas relativas, efecto de los aditivos en la resistencia térmica del polímero, estudios sobre cinéticas de degradación, etc. El desarrollo de las reacciones de degradación está directamente relacionado con la velocidad de pérdida de masa y la pérdida de masa propiamente dicha, aspectos que pueden resolverse mediante TGA. Los resultados experimentales

permiten desarrollar modelos teóricos de degradación de materiales que pueden ser útiles para predecir el comportamiento térmico del material. A partir de las curvas termogravimétricas, podemos 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.

Con el fin de conocer su comportamiento a altas temperaturas y su resistencia a la degradación térmica se estudió mediante TGA la estabilidad térmica del PLA, PHB y ARB.

## **2.2 Métodos Cinéticos.**

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 pre exponenciales 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.

En todos estos métodos se emplean los siguientes símbolos:

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

Todos los estudios cinéticos utilizan la ecuación básica de velocidad (*Ecuación 2*):

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \quad \text{Ecuación 2}$$

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

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

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{Ecuación 3}$$

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

---

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot (1 - \alpha)^n \quad \text{Ecuación 4}$$

Introduciendo la velocidad de calentamiento,  $\beta$ :

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot dT \quad \text{Ecuación 5}$$

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

## 2.3. Métodos basados en medidas del grado de avance.

### 2.3.1. Método de Friedman

El método más general, aplicación directa de la ecuación cinética, es el propuesto por Friedman 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  $\alpha$ , determinada usando diferentes velocidades de calentamiento [8]. Este método utiliza la siguiente ecuación diferencial:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ecuación 6}$$

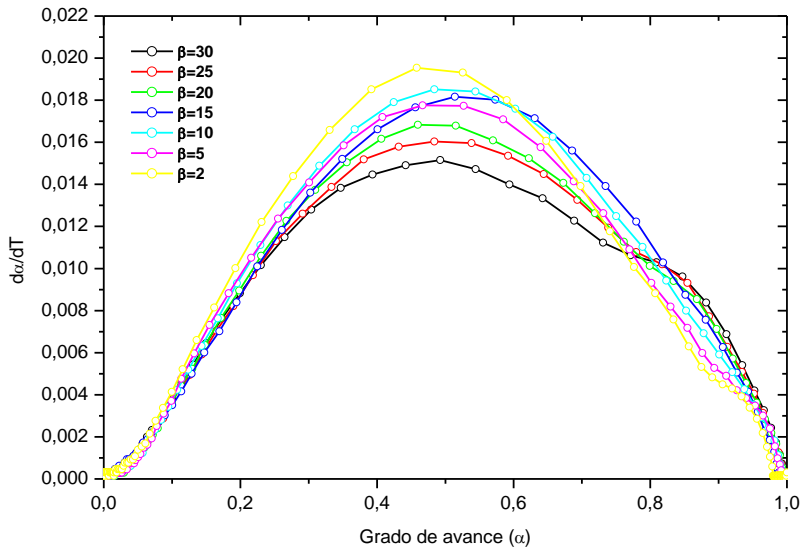
Así, representando  $\ln(d\alpha/dt)$  frente a  $1/T$  para un valor constante de  $\alpha$ , es posible obtener valores para las energías de activación aparentes, órdenes de reacción y factores pre exponenciales.

El método de Friedman es considerado uno de los más directos en la determinación de los parámetros cinéticos ya que no precisa de aproximaciones o simplificaciones sobre la ecuación general que expresa la evolución de la cinética del proceso. En este método es necesario trabajar con un rango de grados de avance  $\alpha$  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 [8].



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  $(\alpha)$ . La observación de estas curvas muestra un máximo en torno al rango de  $\alpha=0.4 - 0.6$ , ver Figura 2.3.1.1, de tal manera que si se pretende obtener un buen ajuste lineal, será necesario trabajar con un rango de  $\alpha$  inferior al punto máximo. Este rango coincide con el comienzo de la reacción de degradación del material y será muy útil en la determinación de los parámetros cinéticos del polímero.

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 pre exponencial [8].



**Figura 2.3.1.1 Geometría de la  $f(\alpha)$  para modelo de Friedman. Polímero: ABS reciclado.**

Al trabajar con curvas dinámicas, en las que las muestras se someten a un programa térmico con una velocidad de calentamiento ( $\beta$ ), es necesario el cambio de la variable tiempo ( $t$ ) a la variable temperatura ( $T$ ) para una correcta aplicación del modelo. Teniendo en cuenta que  $\beta = \frac{dT}{dt}$  y sustituyendo en la expresión anterior, se tiene la siguiente relación:

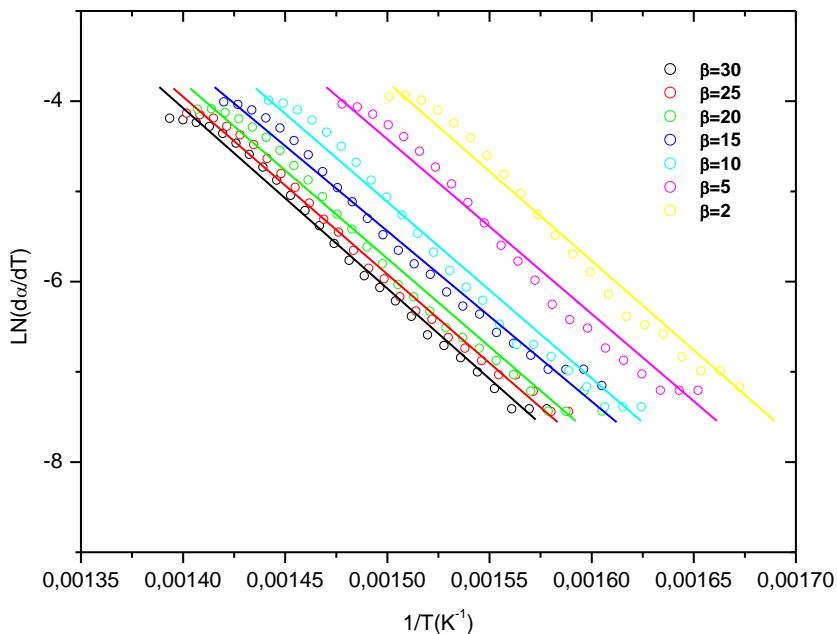
$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right)} \cdot f(\alpha) \quad \text{Ecuación 7}$$

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

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

Ecuación 8

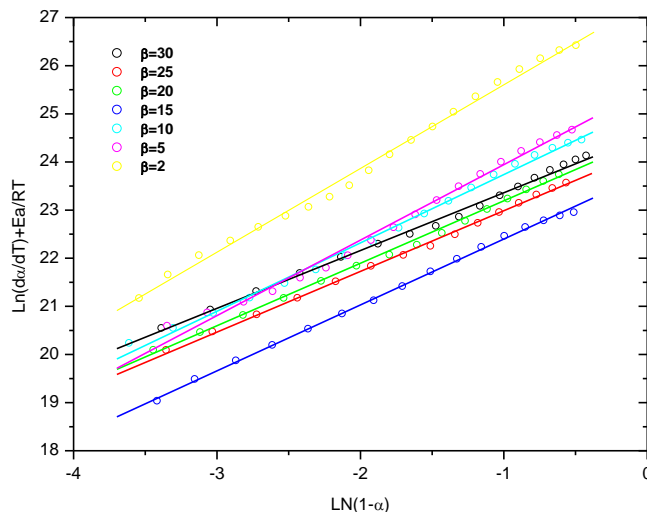
A partir de esta expresión y sin conocer la geometría de la  $f(\alpha)$ , se puede determinar el valor de la energía de activación aparente ( $E_a$ ) para cada uno de los materiales y velocidades consideradas (Figura 2.3.1.2).



**Figura 2.3.1.2 Cálculo de la energía de activación aparente ( $E_a$ ), según el modelo de Friedman, para un ABS a diferentes velocidades de calentamiento,  $\beta$  ( $^{\circ}C/min$ ).**

El cálculo de la energía de activación aparente ( $E_a$ ) es independiente de la función que depende del grado de avance ( $\alpha$ ). No obstante, para calcular el orden de reacción y el factor preexponencial, es necesario proponer una geometría para esta

función, geometría que se adapte lo máximo posible a las observadas en la degradación. En los modelos de degradación de sólidos es bastante habitual considerar que la velocidad de degradación de una muestra está directamente relacionada con la cantidad de material que no se ha degradado todavía, de tal manera que es apropiado utilizar una función del tipo  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ , siendo  $n$  el orden de la reacción. De esta manera, y reajustando los términos de la ecuación general (una vez conocido el valor de la energía de activación aparente ( $E_a$ ), es posible determinar el orden de reacción y el factor preexponencial representando los valores de  $\ln(d\alpha/dT) + E_a/R \cdot T$  frente a  $\ln(1-\alpha)$ . Este ajuste debe dar una línea recta cuya pendiente es el orden de reacción y cuya ordenada en el origen es el  $\ln(A/\beta)$ , (Figura 2.3.1.3).



**Figura 2.3.1.3 Cálculo del orden de reacción ( $n$ ) y el factor pre exponencial ( $A$ ) según el modelo de Friedman, para un ABS a diferentes velocidades de calentamiento,  $\beta$  (°C/min).**

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{Ea}{R \cdot T} + \ln[(1-\alpha)^n] \quad \text{Ecuación 9}$$

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

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{Ea}{R \cdot T} + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad \text{Ecuación 10}$$

Chatterjee y Conrad propusieron un método similar al de Friedman utilizando la siguiente ecuación: [8]

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \ln\alpha = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecuación 11}$$

### 2.3.2. 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 [8].

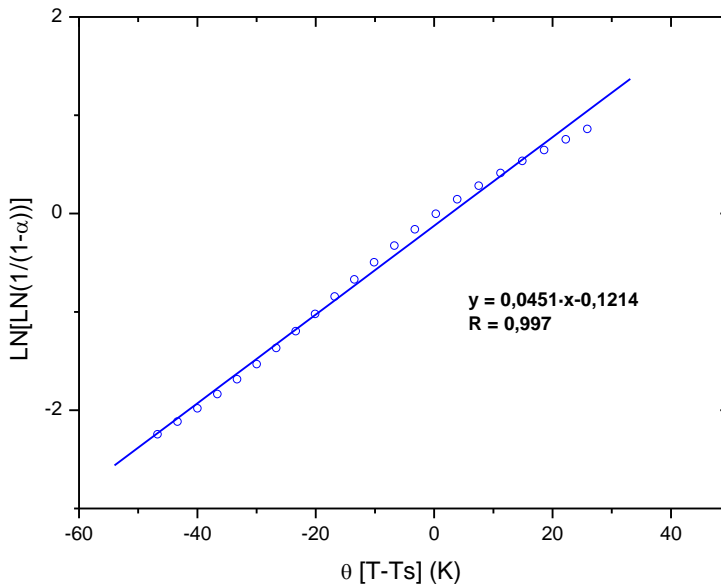
Horowitz y Metzger usan la siguiente expresión:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \right) \right] = \frac{E_a \cdot \theta}{R \cdot T_s^2} \quad \text{Ecuación 12}$$

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

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

prácticamente toda la reacción de degradación para la aplicación del método. El rango de  $\alpha$  va desde 0.1 hasta 0.9, obteniéndose representaciones como la que se muestra en la Figura 2.3.2.1.



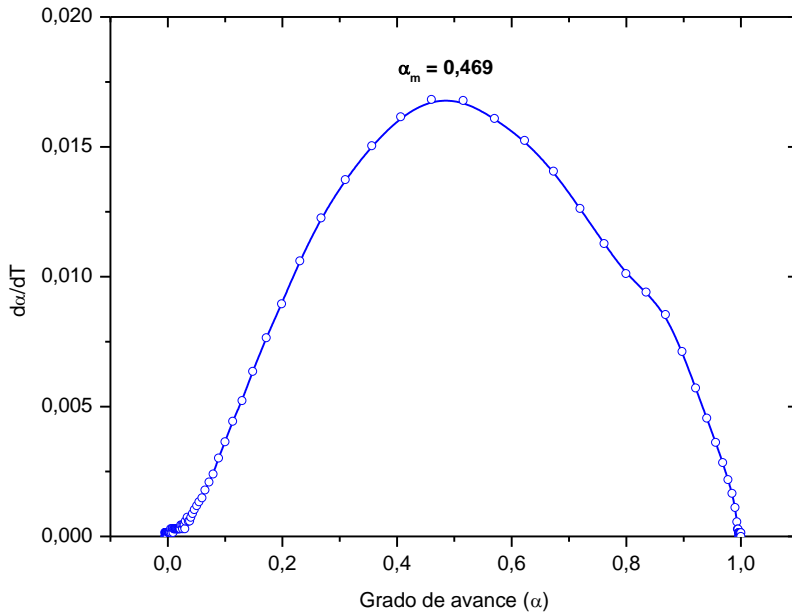
**Figura 2.3.2.1 Aplicación del método de Horowitz y Metzger para la obtención de la  $E_a$ , para un ABS a una velocidad de calentamiento  $\beta=20$  °C/min.**

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.

$$\alpha_m = n \frac{1}{1-n}$$

*Ecuación 13*

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 2.3.2.2)



**Figura 2.3.2.2 Determinación de la grado de avance para la temperatura de máxima degradación, para un ABS 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.

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

*Ecuación 14*



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. [8]

### 2.3.3. 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 las expresiones generales de la cinética de la reacción [8].

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \cdot dT \quad \text{Ecuación 15}$$

Coats y Redfern utilizan la ecuación obtenida por integración independiente de los dos términos de la expresión (13). Así, si se asume la aproximación:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad \text{Ecuación 16}$$

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

$$\left( \frac{A \cdot R T^2}{\beta \cdot E_a} \right) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a} \right) \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right)} \right] \quad \text{Ecuación 17}$$

igualando términos, queda:

$$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)} \right] = \ln \left( \frac{A \cdot R}{\beta \cdot E_a} \right) \left( 1 - \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a} \right) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{Ecuación 18}$$

Por ello, una representación de:

$$-\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)} \right] = f \left( \frac{1}{T} \right) \quad \text{Ecuación 19}$$

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

La integración de la parte derecha de la expresión integral, para valores pequeños de  $\alpha$ , deja la expresión (15) de la siguiente manera:

$$\alpha = \left( \frac{A \cdot R \cdot T^2}{\beta \cdot E_a} \right) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a} \right) \cdot e^{\left( \frac{-E_a}{R \cdot T} \right)} \right] \quad \text{Ecuación 20}$$

de tal manera que:

$$\ln \left( \frac{\alpha}{T^2} \right) = \ln \left( \frac{A \cdot R}{\beta \cdot E_a} \right) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{2 \cdot R \cdot T}{E_a} \right) \right] - \left( \frac{E_a}{R \cdot T} \right) \quad \text{Ecuación 21}$$

Expresión que sugiere que la representación del  $\ln(\alpha/T^2)$  frente a la inversa de la temperatura ( $1/T$ ) da una línea recta cuya pendiente es:  $-E_a/R$ , 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  $(-2.303 \cdot E_a/R)$ . [8]

### 2.3.4. Método de Van Krevelen

Van Krevelen et col. Han propuesto un método para la determinación de la energía de activación aparente del proceso de degradación de los carbones, que en principio es aplicable a la degradación de materiales poliméricos. El método es similar al de Coats y Redfern pero en la integración de los términos se llevan a cabo otras simplificaciones que son adecuadas para los procesos de degradación de los carbones [8].

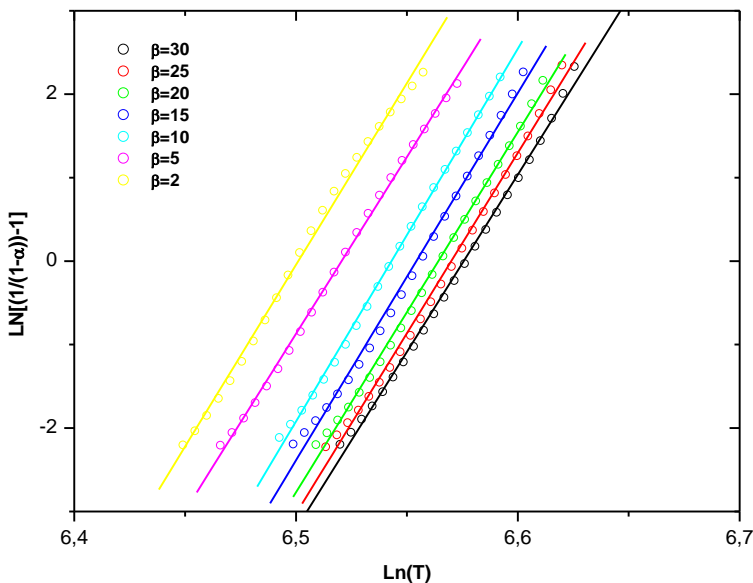
De acuerdo con este método, a una temperatura fija  $T_m$ , se puede medir una velocidad máxima. Suponiendo el rango  $0,9 \cdot T_m < T < 1,1 \cdot T_m$  se puede obtener la siguiente ecuación:

$$\ln\left[\frac{1}{1-\alpha}-1\right]=\ln\left[\frac{A}{\beta}\cdot\left(\frac{0,368}{T_m}\right)^{\frac{E_a}{R\cdot T}}\cdot\frac{1}{\frac{E_a}{R\cdot T_m}+1}\right]+\left(\frac{E_a}{R\cdot T_m+1}\right)\cdot\ln T \quad \text{Ecuación 22}$$

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

Otra de las consideraciones del método hace referencia al rango de temperaturas en el cual se desarrolla la reacción de degradación. En particular, el método exige que la reacción tenga lugar entre  $0,9 \cdot T_m$  y  $1,1 \cdot T_m$ , siendo  $T_m$  la temperatura a la cual la velocidad de reacción

es máxima. Esta temperatura se corresponde con el pico de la derivada. Es un método poco restrictivo en cuanto a condiciones de aplicación ya que generalmente las reacciones de degradación de materiales poliméricos se dan en el rango de temperaturas anteriormente mencionado, pudiéndose trabajar con la práctica totalidad de la reacción ( $0,1 < \alpha < 0,9$ ).



**Figura 2.3.4.1 Método de Van Krevelen aplicado a una muestra de ABS a diferentes velocidades de calentamiento,  $\beta$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).**

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 ( $\beta$ ). [8]

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

**Tabla 1. Resumen de los métodos cinéticos empleados.**

<b>Método</b>	<b>Expresión</b>	<b>Pendiente</b>	<b>Ordenada al Origen</b>
Friedman	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \ln\alpha = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$\frac{-Ea}{R}$	$\ln A - n * \ln(1 - \alpha)$
Horowitz-Metzger	$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)\right] = f(0)$	$\frac{-Ea}{R * T_s^2}$	-
Coats-Redfern	$-\ln\left[\frac{1 - (1 - \alpha)}{T^2}\right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$	$\frac{-Ea}{2.303 * R}$	-
Van Krevelen	$\ln\left[\frac{1}{1 - \alpha}\right] = f(\ln[T])$	$\left(\frac{-Ea}{R * T_m}\right) + 1$	-

### 3. Etapa Experimental.

#### 3.1 Materiales.

Los materiales utilizados en el presente trabajo se describen a continuación.

- **Ácido Poli (láctico) (PLA):** Es un biopoliéster obtenido de la polimerización del ácido láctico, producido por fermentación o síntesis química. Es un polímero termoplástico biodegradable. [8].
- **Ácido Polihidroxibutirato (PHB):** Es un polímero perteneciente a la clase de los poliésteres, producido por ciertos microorganismos, aparentemente en respuesta a condiciones de estrés fisiológicos. [9].
- **Arboform (ARB):** Es un bioplástico compuesto por tres componentes naturales, Lignina, fibra celulosa y otros aditivos, es un termoplástico que puede ser moldeado, y se le llama madera líquida. [10].



### **3.2 Preparación de la muestras**

Las muestras fueron preparadas en formato de película delgada o film con la finalidad de simular las aplicaciones industriales de estos materiales. Para ellos se utilizó una mezcladora Haake PolyLab QC (Thermo Fischer Scientific Inc, Waltham, USA) como la que se muestra en la Figura 3.2.1.



***Figura 3.2.1 Mezcladora Haake PolyLab QC.***

Para evitar la presencia de humedad, las grasas de PLA, PHB y ARB, fueron previamente secadas durante toda una noche a 80°C en el caso del PLA y a 40°C en el caso del PHB y ARB antes de ser procesados. Las mezclas se realizaron a 170°C a una velocidad de rotación constante de 50rpm durante 5 min. Una vez mezclada la granza de cada uno de los materiales se prepararon los films por

moldeo por compresión en una prensa de platos calientes (Mini C 3850, Caver, Inc. USA) (Figura 3.2.2). Las mezclas fueron colocadas a 170°C en los platos calientes durante 3 min sin aplicar presión para favorecer la fusión del material, seguido de 1 min a 2 MPa, 1min a 3,5 MPa y finalmente mantenido 5 min a 3,5 MPa, con la finalidad de liberar las burbujas de aire atrapadas. [11].



**Figura 3.2.2 Prensa de platos calientes Mini C 3850.**

### **3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).**

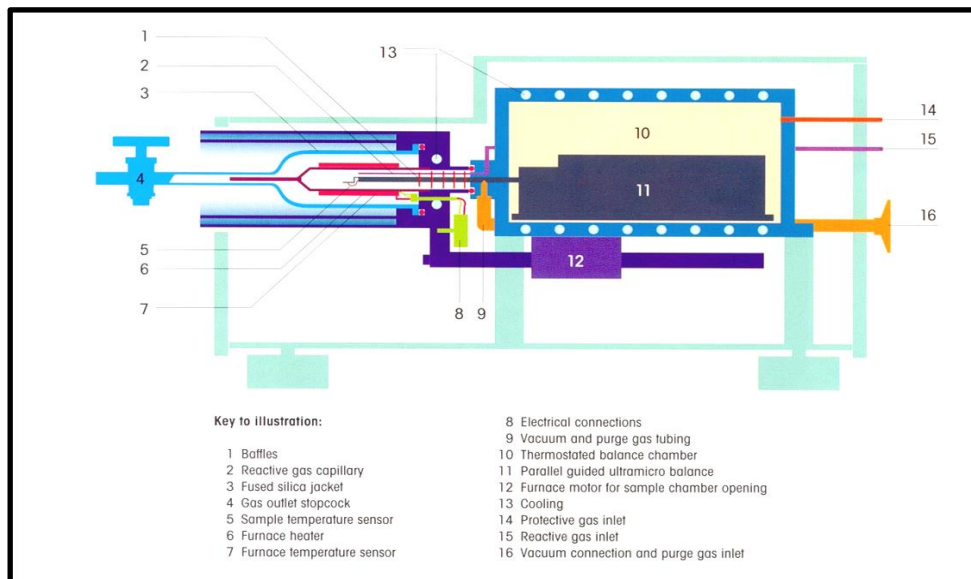
El análisis termogravimétrico se fundamenta en la medida de la variación del peso que experimenta un material en función de la temperatura al ser calentado a velocidad constante (ensayos dinámicos), o en función del tiempo de tratamiento a una temperatura especificada (ensayos isotérmicos).

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. En la Figura 3.3.2, se muestra una imagen de la 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, que permiten obtener resultados reproducibles con cantidades de muestra de tan sólo unos miligramos y muestras de cualquier fase del proceso industrial, sin necesidad de tratamiento previo. Los experimentos suelen llevarse a cabo en atmósfera para evitar reacciones no deseadas.

En la Figura 3.3.1, se muestra un esquema de la termobalanza utilizada en este proyecto.



**Figura 3.3.1. Esquema de una termobalanza.**

### **Características del Equipo**

Su rango de temperatura va desde la temperatura ambiente hasta 1000°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.



**Figura 3.3.2 Termobalanza para realizar una termogravimetría.**

### **3.4. Metodología y herramientas para el cálculo de los parámetros cinéticos.**

En este proyecto partimos de los datos experimentales realizados en el Instituto de tecnología de Materiales de la UPV de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy. Se han realizado una serie de ensayos termogravimétrico con los tres materiales de estudio antes mencionados (PLA, PHB y ARB), luego se registraron los resultados a las diferentes velocidades de aplicación de la temperatura, para poder procesar la información y calcular los parámetros cinéticos que nos permiten analizar mediante la técnica termogravimétrica, el comportamiento de cada material.

La principal dificultad que presenta el estudio de los parámetros cinéticos es la gran cantidad de datos que deben procesarse. Para ello, pueden utilizarse programas informáticos que facilitan el análisis de los datos. En el presente trabajo, para el procesamiento y cálculo de los parámetros cinéticos se utilizó la herramienta informática "OriginPro8" la cual facilita el procesamiento de los datos, mediante la aplicación de las expresiones correspondientes a los distintos métodos cinéticos seleccionados para desarrollar el proyecto.

### **3.5. Calculo de los parámetros cinéticos utilizando (OriginPro8).**

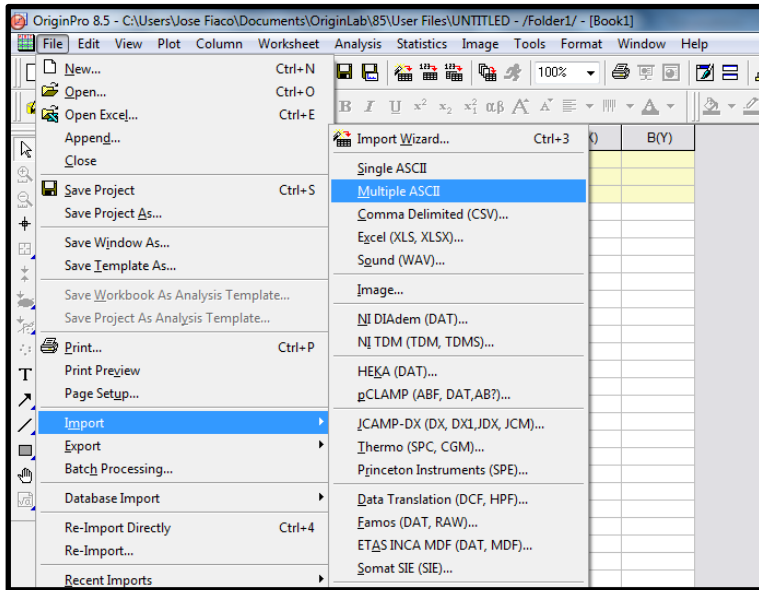
A continuación se presentan los pasos para realizar correctamente los cálculos de los parámetros cinéticos de la degradación y comportamiento de un polímero, por la acción de la temperatura, con una determinada velocidad de aplicación Utilizando la herramienta informática OriginPro (versión8).

Utilizaremos el método de Friedman como ejemplo, para explicar el procedimiento de trabajo, en esta oportunidad con una velocidad de 2°C por minuto de aumento de la temperatura que va desde 30°C a 600°C aproximadamente.

Para iniciar los cálculos, necesitamos algunos datos importantes obtenidos del equipo TGA utilizado, donde colocamos una muestra de polímero biodegradable (cantidad determinada en gramos) y lo sometemos a un aumento gradual de la temperatura, para obtener un resumen de la pérdida de masa de la muestra a lo largo del programa de temperatura seleccionado. Los datos finales del ensayo se guardan en un archivo con extensión .txt, para poder importar dichos resultados a la aplicación informática OriginPro (Versión 8). A partir de los datos obtenidos, esta herramienta nos permite calcular, graficar y analizar el comportamiento de cualquier material, mediante métodos científicos ya existentes.

### 3.5.1. PASO 1

Primero que todo debemos abrir OriginPro e importar el archivo .txt, (File – Import – Múltiple ASCII), ver Figura 3.5.1.1.



**Figura 3.5.1.1 Importar archivo .txt.**

Al importar el archivo .txt es importante verificar los datos, de que tengan el (.) y la (,) correctamente, es decir, el separador de miles y el separador decimal correctamente ubicado.

Si los datos no están correctos es necesario importar los datos primero desde Excel para corregir los valores, he incluso podemos limpiar los datos y dejar solo los datos con los que necesitamos trabajar. Ver Figura 3.5.1.2, 3.5.1.3, 3.5.1.4 y 3.5.1.5.



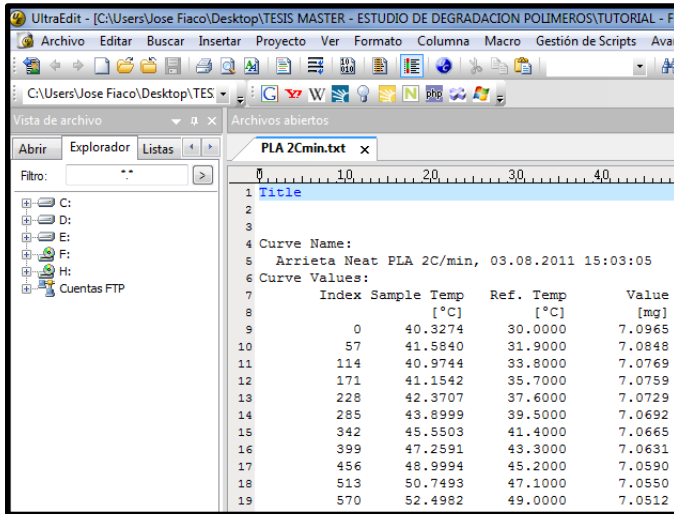


Figura 3.5.1.2. Datos correctos, desde archivo .txt

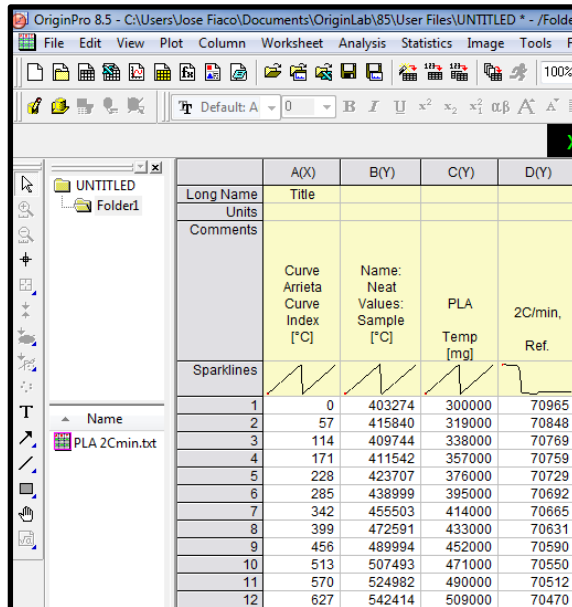
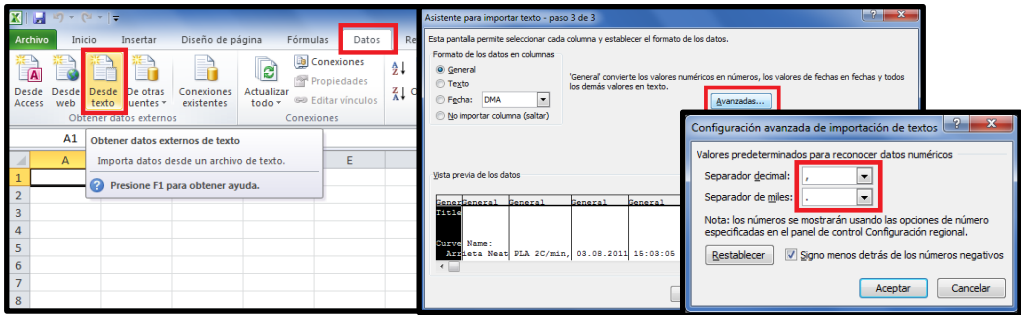


Figura 3.5.1.3. Datos incorrectos sin separadores decimales y de miles.



**Figura 3.5.1.4. Importando datos desde Excel para corregir valores.**

Curve Name	Index	amplitude Temp [~C]	Ref. Temp [~C]	Value [mg]
Curve Name: ieta Neat		PLA 2C/min,	03.08.2011	15:03:05
Curve Values:				
	0	40,3274	30	7,0965
	57	41,584	31,9	7,0848
	114	40,9744	33,8	7,0769
	171	41,1542	35,7	7,0759
	228	42,3707	37,6	7,0729
	285	43,8999	39,5	7,0692
	342	45,5503	41,4	7,0665
	399	47,2591	43,3	7,0631
	456	48,9994	45,2	7,059
	513	50,7493	47,1	7,055
	570	52,4982	49	7,0512
	627	54,2414	50,9	7,047
	684	55,9933	52,8	7,0434

**Figura 3.5.1.5. Datos correctos con separador decimal.**

Una vez con los datos corregidos podemos copiarlos directamente de una hoja de cálculo Excel y pegarlos en una hoja de OriginPro.

### 3.5.2. PASO 2

Una vez que los datos experimentales están introducidos en OriginPro, procedemos a calcular todos los datos necesarios para graficar y analizar. Colocar los comentarios y unidades de los valores. Ver Figura 3.5.2.1.

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)
Long Name				
Units		°C	°C	g
Comments		Temp Real (Equipo)	Temp programada (Equipo)	Masa (PLA)
1	0	40,3274	30	7,0965
2	57	41,584	31,9	7,0848
3	114	40,9744	33,8	7,0789
4	171	41,1542	35,7	7,0759
5	228	42,3707	37,6	7,0729
6	285	43,8999	39,5	7,0692
7	342	45,5503	41,4	7,0665
8	399	47,2591	43,3	7,0631
9	456	48,9994	45,2	7,059
10	513	50,7493	47,1	7,055
11	570	52,4982	49	7,0512
12	627	54,2414	50,9	7,047
13	684	55,9933	52,8	7,0434
14	741	57,7452	54,7	7,0398
15	798	59,228	56,6	7,0332
16	855	61,3302	58,5	7,0321
17	912	63,0838	60,4	7,0277
18	969	64,8056	62,3	7,024

**Figura 3.5.2.1. Datos iniciales corregidos, unidades e identificación de columnas.**

### 3.5.3. PASO 3

Resulta conveniente representar en una columna nueva los datos de la masa en (%) para ver el porcentaje resultante que va quedando de la masa durante el proceso y trabajar con estos valores. Esto permite normalizar las distintas muestras para que puedan ser comparables unas con otras. Para ello es necesario añadir una nueva columna y crear la fórmula que calcule los valores correspondientes. Ver ecuación 1 y Figura 3.5.3.1.

Añadimos una nueva columna, seleccionamos la columna y hacemos lo siguiente, (Click Derecho – Set column Values...), multiplicamos la columna D por 100, dividido por la masa inicial.

$$\frac{\text{Columna D} * 100}{m_i}$$

Ecuación 23

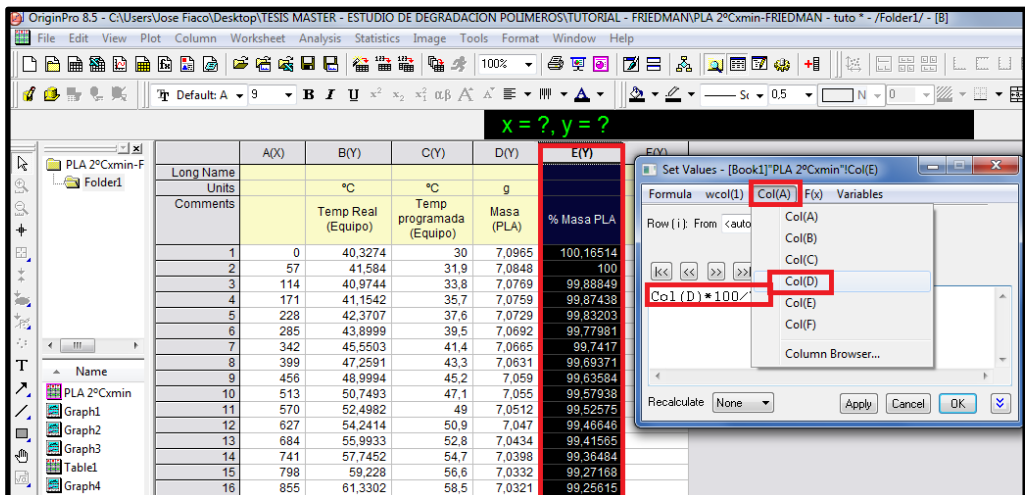


Figura 3.5.3.1. Columna del % de la masa durante el proceso.

Ahora en otra columna nueva representamos la temperatura programada del equipo expresada en °K, ya que más adelante necesitamos calcular parámetros con la temperatura en esas unidades, por ejemplo la constante de los gases, que la encontramos en (J/mol\*°K). Ver ecuación 2. Seleccionamos la nueva columna, (Click Derecho – Set column Values...). Ver Figura 3.5.3.2.

Columna C + 274

Ecuación 24

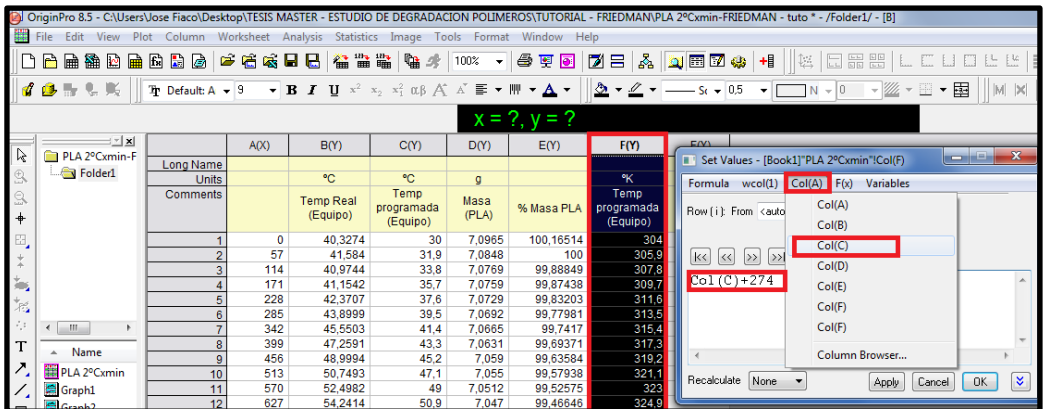
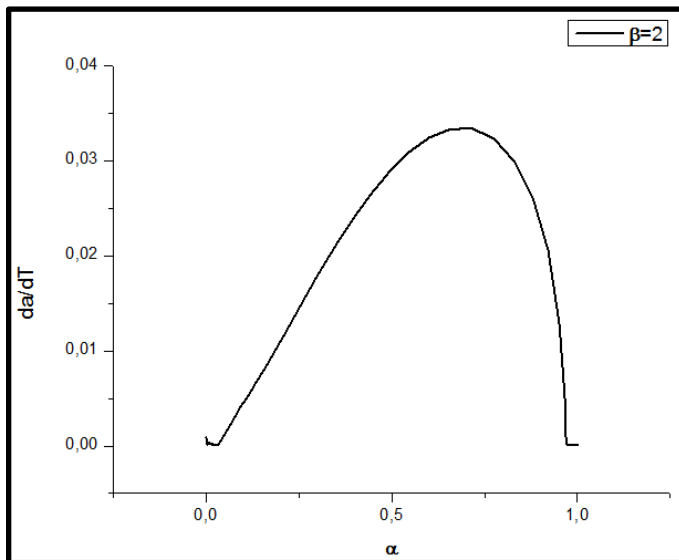


Figura 3.5.3.2. Columna temperaturas en °K

### 3.5.4. PASO 4

En este paso ya podemos empezar a calcular los parámetros necesarios para graficar y poder analizar los resultados, usando las formulas del Método de Friedman.

Primero que nada necesitamos representar los valores del grado de avance de la reacción en una gráfica que nos facilitara el rango de grado de avance. La Figura 3.5.4.1, muestra un ejemplo de como se ve la gráfica característica.



**Figura 3.5.4.1. Representación del rango del grado de avance de la reacción.**

Debemos representar en el eje “Y”,  $da/dT$  y en el eje “X” representar  $\alpha$ . Para ello añadimos una nueva columna donde calcularemos el valor de  $\alpha$  con la ecuación 3. Ver Figura 3.5.4.2.

$$\frac{W(inic) - W(cada\ valor\ de\ masa\ en\ la\ columna)}{W(inic) - W(final)}$$

Ecuación 25

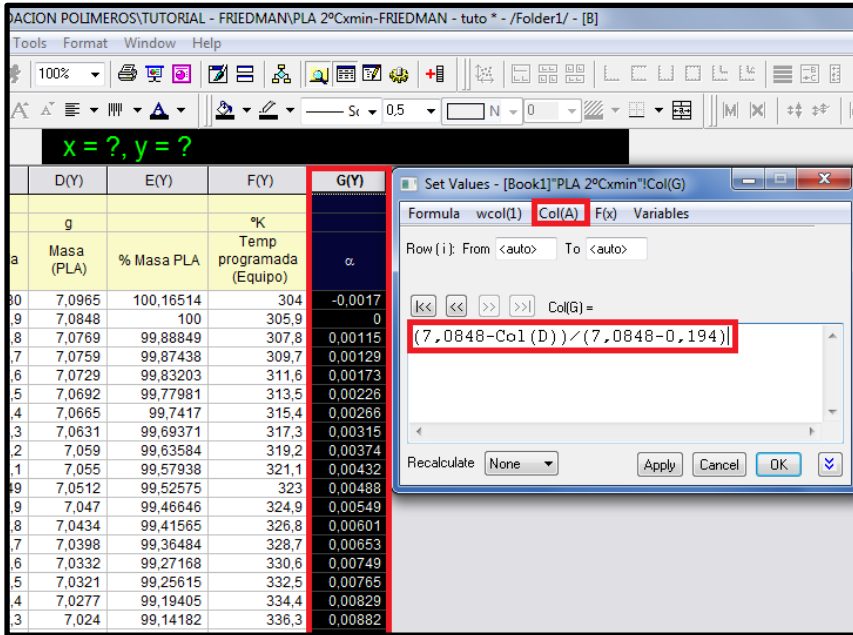
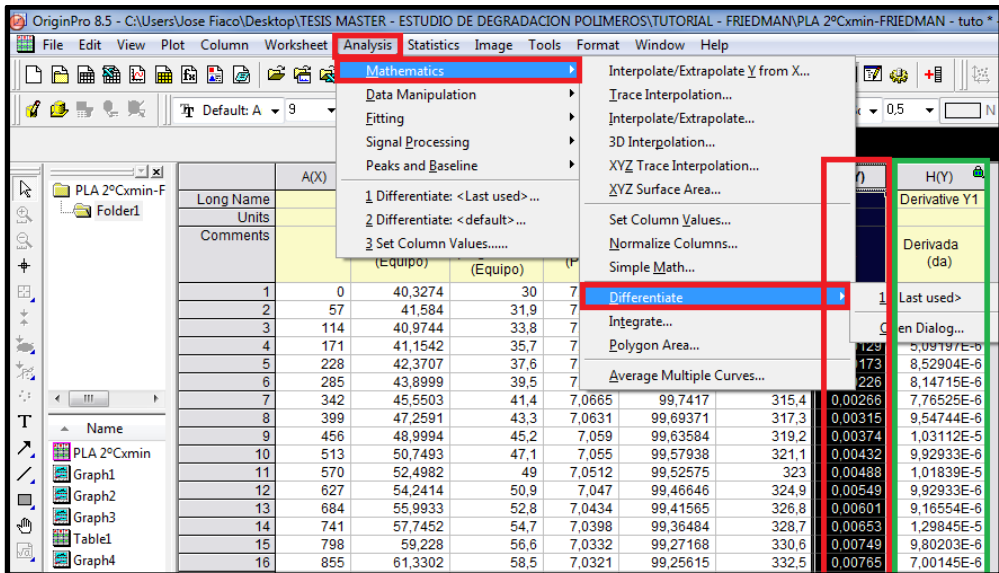


Figura 3.5.4.2. Columna con valores de  $(\alpha)$ .

Luego seleccionamos la columna con los valores de  $(\alpha)$  y sacamos la derivada, creándose automáticamente una columna nueva de  $(d\alpha)$ , haciendo los siguiente paso, (Seleccionamos la columna de  $(\alpha)$  – Analysis – Matematics – Differentiate), ver Figura 2.5.4.3.



**Figura 3.5.4.3. Columna con valores de  $(d\alpha)$ .**

Al realizar este procedimiento inmediatamente se crea una columna, como la Columna (H) de la Figura 3.5.4.3, de forma automática. Luego aplicamos el mismo procedimiento para crear la derivada de la temperatura ( $dT$ ). Finalmente representamos la gráfica que vemos en la Figura 3.5.4.2. En una columna nueva, hacemos (Set Column Values – dividimos la columna de  $(d\alpha)$  sobre  $(dT)$ , quedando la tabla de la siguiente manera, ver Figura 3.5.4.4.



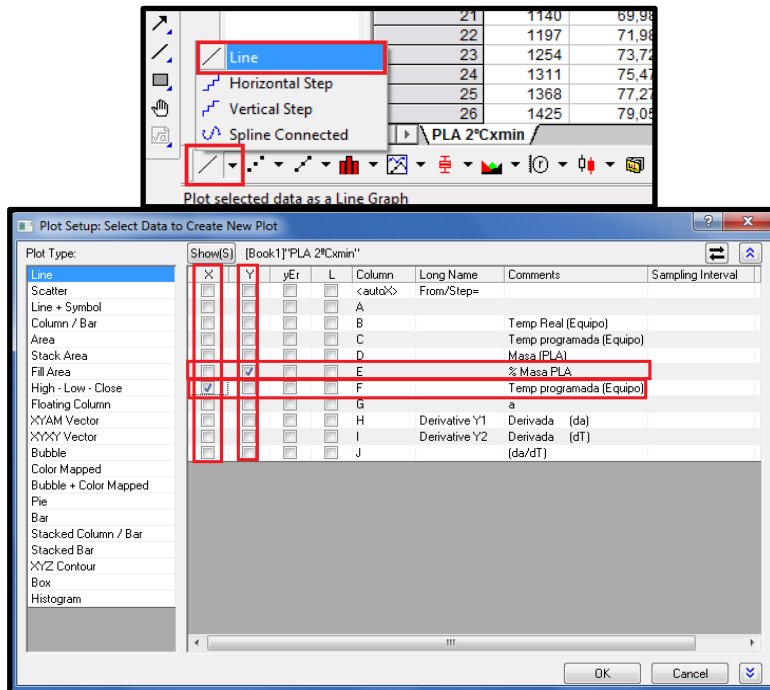
	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)	I(Y)	J(Y)
Long Name								Derivative Y1	Derivative Y	
Units		°C	°C	g		°K				
Comments		Temp Real (Equipo)	Temp programada (Equipo)	Masa (PLA)	% Masa PLA	Temp programada (Equipo)	$\alpha$	Derivada (da)	Derivada (dT)	(da/dT)
1	0	40,3274	30	7,0965	100,16514	304	-0,0017	2,9788E-5	0,03333	8,9364E-4
2	57	41,584	31,9	7,0848	100	305,9	0	2,49506E-5	0,03333	7,48519E-4
3	114	40,9744	33,8	7,0769	99,88849	307,8	0,00115	1,13296E-5	0,03333	3,39889E-4
4	171	41,1542	35,7	7,0759	99,87438	309,7	0,00129	5,09197E-6	0,03333	1,52759E-4
5	228	42,3707	37,6	7,0729	99,83203	311,6	0,00173	8,52904E-6	0,03333	2,55871E-4
6	285	43,8999	39,5	7,0692	99,77981	313,5	0,00226	8,14715E-6	0,03333	2,44414E-4
7	342	45,5503	41,4	7,0665	99,7417	315,4	0,00266	7,76525E-6	0,03333	2,32957E-4
8	399	47,2591	43,3	7,0631	99,69371	317,3	0,00315	9,54744E-6	0,03333	2,86423E-4
9	456	48,9994	45,2	7,059	99,63584	319,2	0,00374	1,03112E-5	0,03333	3,09337E-4
10	513	50,7493	47,1	7,055	99,57938	321,1	0,00432	9,92933E-6	0,03333	2,9788E-4
11	570	52,4982	49	7,0512	99,52575	323	0,00488	1,01839E-5	0,03333	3,05518E-4
12	627	54,2414	50,9	7,047	99,46646	324,9	0,00549	9,92933E-6	0,03333	2,9788E-4
13	684	55,9933	52,8	7,0434	99,41565	326,8	0,00601	9,16554E-6	0,03333	2,74966E-4
14	741	57,7452	54,7	7,0398	99,36484	328,7	0,00653	1,29845E-5	0,03333	3,89535E-4
15	798	59,228	56,6	7,0332	99,27168	330,6	0,00749	9,80203E-6	0,03333	2,94061E-4
16	855	61,3302	58,5	7,0321	99,25615	332,5	0,00765	7,00145E-6	0,03333	2,10044E-4
17	912	63,0838	60,4	7,0277	99,19405	334,4	0,00829	1,03112E-5	0,03333	3,09337E-4
18	969	64,8056	62,3	7,024	99,14182	336,3	0,00882	8,52904E-6	0,03333	2,55871E-4
19	1026	66,5608	64,2	7,021	99,08948	338,2	0,00926	8,78264E-6	0,03333	2,63509E-4

Figura 3.5.4.4. Representación final de (da)/(dT).

En este punto podemos representar algunas graficas para analizar algunos datos.

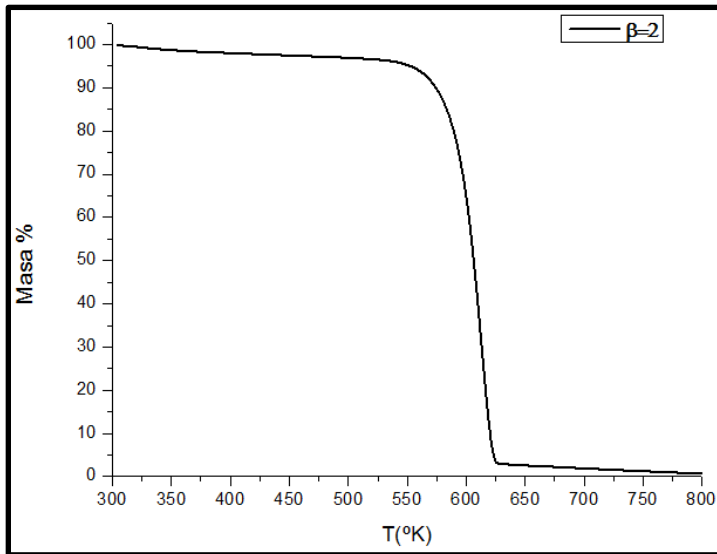
### 3.5.5. PASO 5

Podemos representar la grafia de la masa con respecto a la temperatura aplicada, y observar el comportamiento. Para ello debemos hacer los siguiente, Ver Figura 3.5.5.1.



**Figura 3.5.5.1. Representación final de  $(da)/(dT)$ .**

Como resultado tenemos la grafica que se observa en la Figura 3.5.5.2. Podemos representar en el eje de las Y, tanto la masa en (gr) como el (%) de la masa. Sin embargo, para poder comparar diferentes muestras debemos representar la masa en % para normalizar todas la muestras.

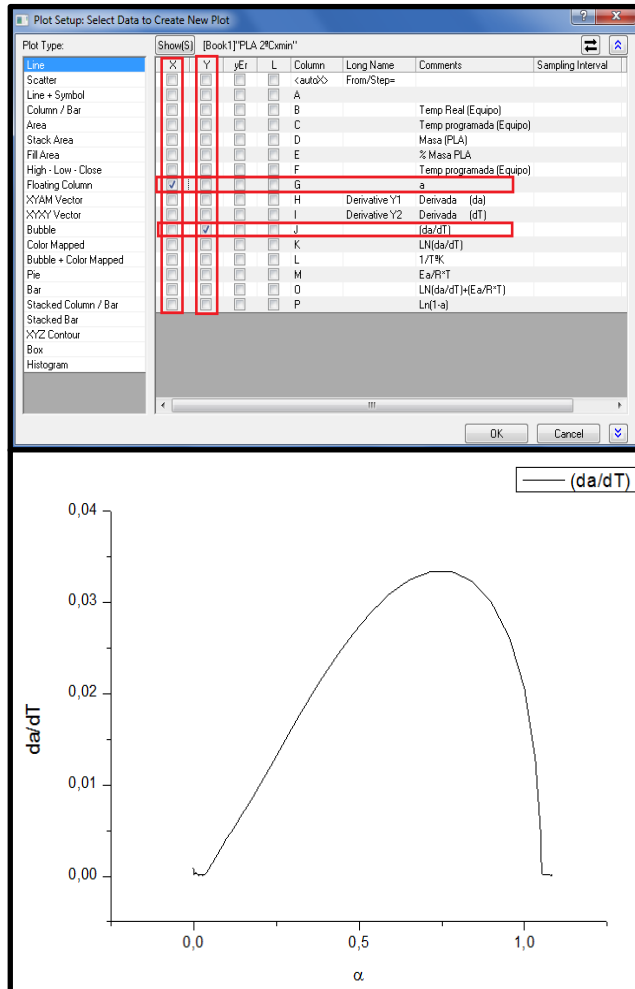


**Figura 3.5.5.2. Pérdida de masa (%) en función de la temperatura.**

En la Figura 3.5.5.2, podemos ver la temperatura a la cual comienza a degradarse el material, es decir el punto en que la masa comienza a disminuir su peso de forma drástica.

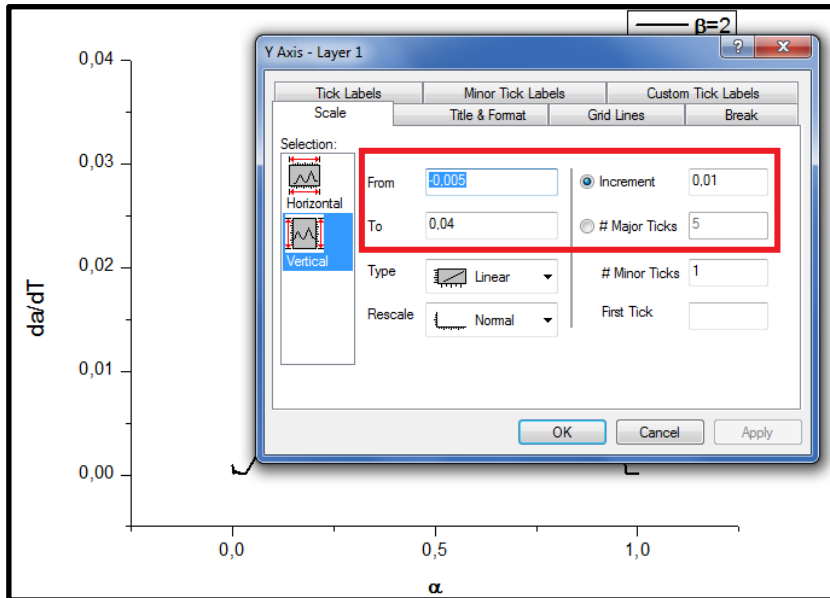
### 3.5.6. PASO 6

Ahora podemos graficar también  $(da/dT)$  frente al grado de avance ( $\alpha$ ) para seleccionar el rango del grado de apropiado de la reacción. Ver Figura 3.5.6.1.



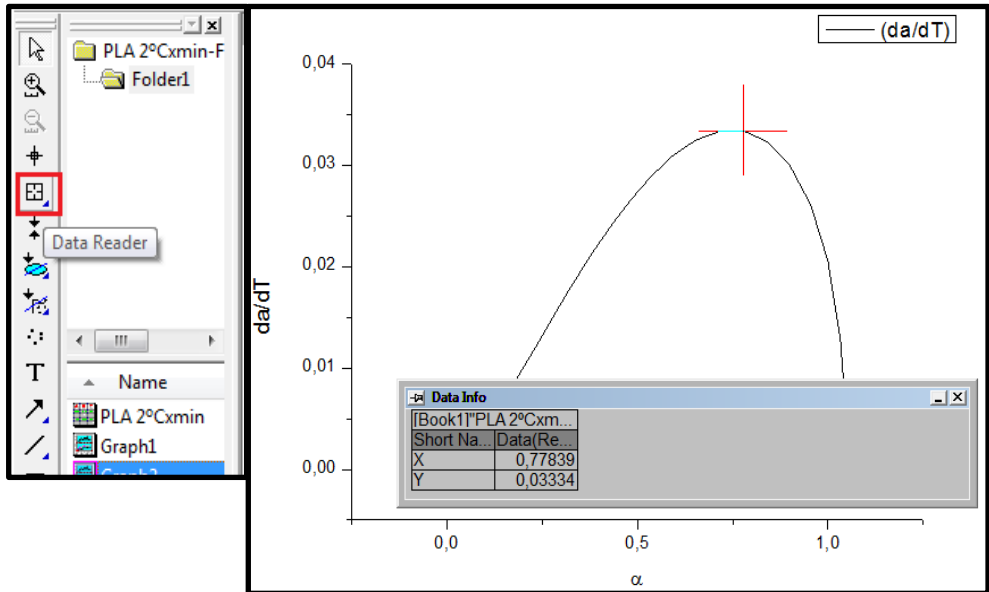
**Figura 3.5.6.1. Rango del grado de avance.**

Nota: Luego se puede ajustar y modificar la gráfica para mostrar de mejor forma los resultados, ajustando la escala y los intervalos de valores mostrados en cada eje, para ello debe hacerse doble click en el eje que se desea ajustar, y se mostrara una tabla, donde se realizaran los cambios, ver Figura 3.5.6.2.



**Figura 3.5.6.2. Cambio de escala de la grafica**

Otro detalle importante es que en cada grafica podemos utilizar una herramienta que nos muestra el valor exacto en cualquier punto de las curvas graficadas, para determina valores exactos en los ejes de la gráfica. Esta herramienta se llama "Data Reader", ver Figura 3.5.6.3.



**Figura 3.5.6.3. Valores en un punto de la curva graficada.**

Podemos mover el punto utilizando las flechas del teclado por toda la curva y en la tabla inferior de la gráfica observamos el valor exacto del punto en ambos ejes.

### 3.5.7. PASO 7

En este momento podríamos calcular la energía de activación aparente ( $E_a$ ), mediante la siguiente ecuación general, aplicando el Método de Friedman. Ver Ecuación 24.

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ecuación 26}$$

Teniendo en cuenta que la ecuación 4, simula la ecuación general de una recta, (ecuación 5).

$$y = mx + b \quad \text{Ecuación 27}$$

Entonces,

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 28}$$

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}, \text{ donde}$$

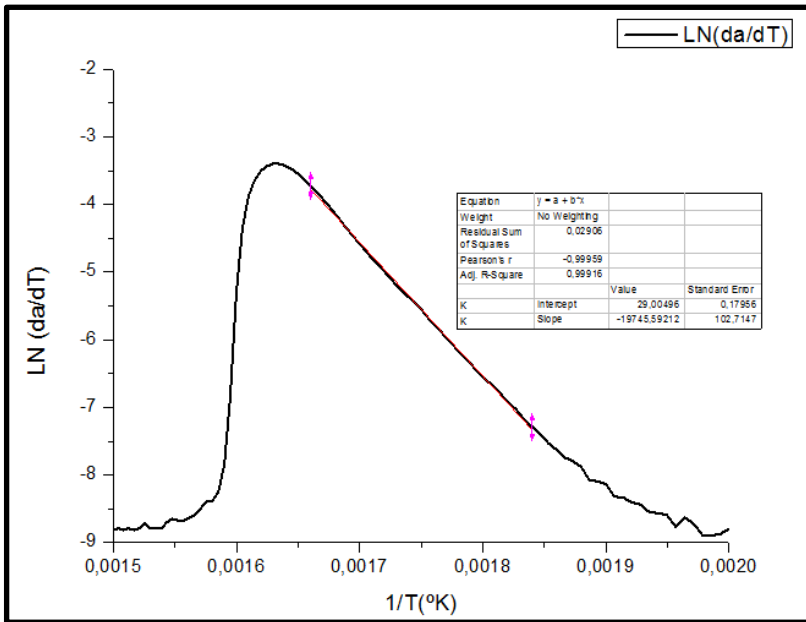
$$y = \ln(K) \quad \text{Ecuación 29}$$

$$m = \frac{E_a}{R} \quad \text{Ecuación 30}$$

$$x = \frac{1}{T} y = \ln(K) \quad \text{Ecuación 31}$$

$$b = \ln(A) \quad \text{Ecuación 32}$$

Ahora es necesario representar la siguiente gráfica, ver Figura 3.5.7.1. Para calcular la pendiente de la recta generada en la gráfica, usamos la ecuación de la recta, (*Ecuación 27*).



**Figura 3.5.7.1. Cálculo de la energía de activación aparente según Método de Friedman.**

Para representar esta gráfica debemos añadir una nueva columna y calcular  $\text{LN}(da/dT)$  y  $1/T(^{\circ}\text{K})$ , siguiendo el proceso de cálculo para una columna.

Para calcular el valor de la pendiente ( $m$ ), debemos hacer el siguiente procedimiento, (una vez teniendo la gráfica representada, usamos la herramienta "Data Selector"), ver Figura 3.5.7.2.



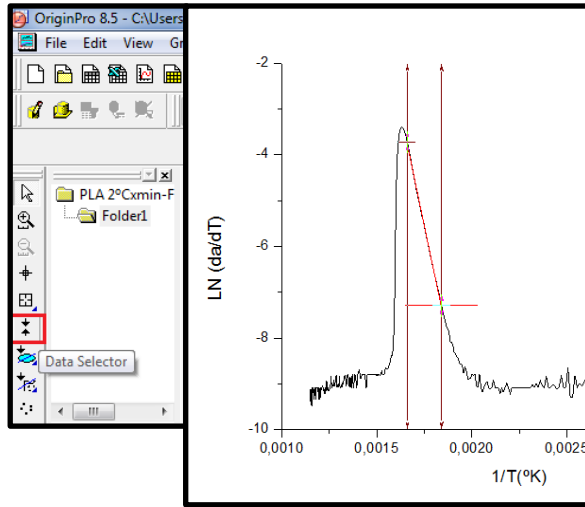


Figura 3.5.7.2. Parámetros para determinar la pendiente de una recta graficada.

Con el “Data Selector”, ubicamos los extremos de la recta que calcularemos, haciendo el siguiente procedimiento, (Analysis – Fitting – Linear Fit), inmediatamente nos calcula el valor de la pendiente (Slope = m), Ver Figura 3.5.7.3.

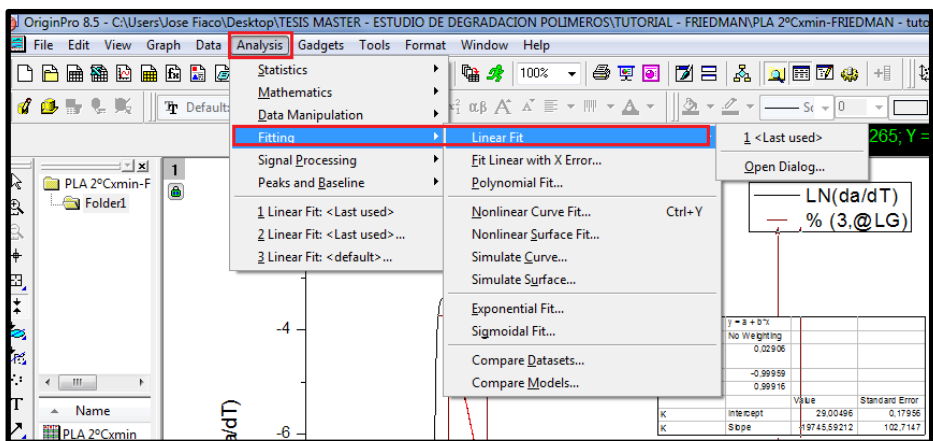


Figura 3.5.7.3. Parámetros para determinar la pendiente de una recta graficada.

$$m = -19745,59 \quad \text{Pendiente}$$

$$b = 29 \quad \text{Intercepción}$$

Una vez obtenido el valor de la pendiente, calculamos la Energía de activación aparente ( $E_a$ ), con la ecuación 27.

$$m = \frac{E_a}{R} \quad \text{Ecuación 33}$$

$$R = 8,3136 \frac{J}{mol * ^\circ K}$$

$$\text{entonces, } m = \frac{E_a}{R}, \quad -19745,59 = \frac{E_a}{8,3136}, \quad E_a = -164,2 \frac{KJ}{mol}$$

### 3.5.8. PASO 8

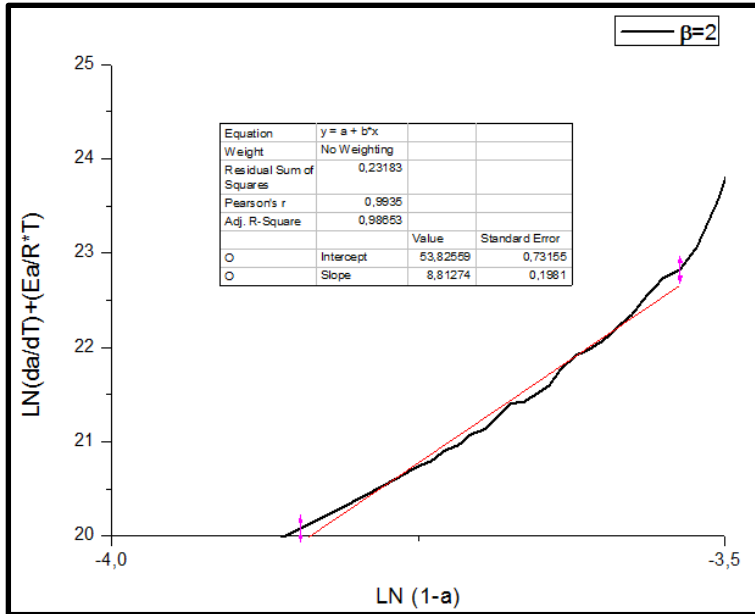
Una vez obtenido el valor de la energía de activación aparente podemos calcular los demás parámetros cinéticos, tomando en cuenta la siguiente ecuación.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \left(\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}\right) + n * \ln(1 - \alpha) \quad \text{Ecuación 34}$$

Para ellos es necesarios calcular dos nuevas columna con las ecuaciones 11 y 12.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) + \left(\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}\right) \quad \text{Ecuación 35}$$

$$\ln(1 - \alpha) \quad \text{Ecuación 36}$$



**Figura 3.5.8.1. Cálculo del orden de la reacción (n) y el factor exponencial (A), según el Método de Friedman, a velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).**

En la Figura 3.5.8.1, vemos un ejemplo de la representación gráfica para determinar los demás parámetros cinéticos.

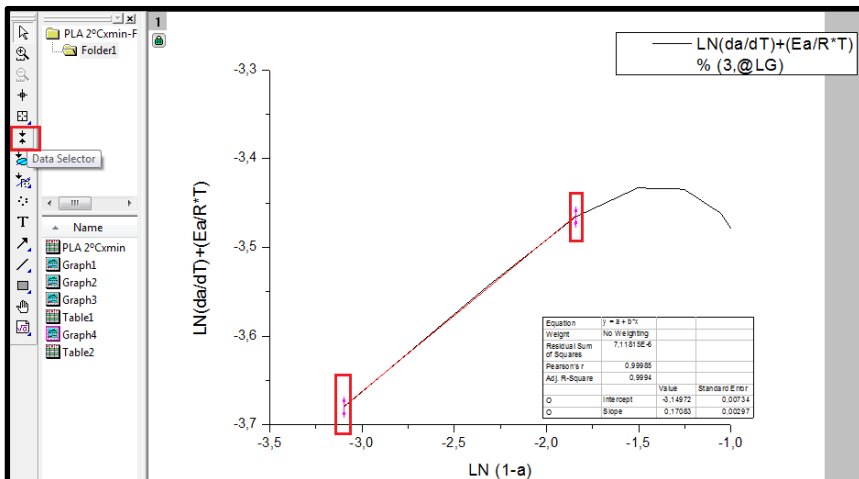
A continuación vemos la tabla final con los valores calculados, repitiendo el procedimiento en cálculos anteriores para nuevas columnas (Add new column – Set Column Values). Ver Figura 3.5.8.2.

	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)	I(Y)	J(Y)	K(Y)	L(Y)	M(Y)	O(Y)	P(Y)
Long Name					Derivative Y1	Derivative Y						
Units	g				%							
Comments	Masa (PLA)	% Masa PLA	% Temp programada (Equipo)	$\alpha$	Derivada (da)	Derivada (dT)	(da/dT)	LN(da/dT)	1/T <sup>o</sup> K	Ea/R*T	LN(da/dT)+(Ea/R*T)	Ln(1-a)
1	7,0965	100,16514	304	-0,0017	2,9788E-5	0,03333	8,9364E-4	-7,02021	0,00329	0,06497	-7,08518	0,0017
2	7,0848	100	305,9	0	2,49506E-5	0,03333	7,48519E-4	-7,19741	0,00327	0,06457	-7,26198	0
3	7,0769	99,88849	307,8	0,00115	1,13296E-5	0,03333	3,39889E-4	-7,98689	0,00325	0,06417	-8,05106	-0,00115
4	7,0759	99,87438	309,7	0,00129	5,09197E-6	0,03333	1,52759E-4	-8,79665	0,00323	0,06377	-8,85042	-0,00129
5	7,0729	99,83203	311,6	0,00173	8,52904E-6	0,03333	2,55871E-4	-8,27084	0,00321	0,06339	-8,33422	-0,00173
6	7,0692	99,77981	313,5	0,00226	8,14715E-6	0,03333	2,44414E-4	-8,31665	0,00319	0,063	-8,37965	-0,00227
7	7,0665	99,7417	315,4	0,00266	7,76525E-6	0,03333	2,32957E-4	-8,36465	0,00317	0,06262	-8,42728	-0,00266
8	7,0631	99,69371	317,3	0,00315	9,54744E-6	0,03333	2,86423E-4	-8,15804	0,00315	0,06225	-8,22029	-0,00315
9	7,059	99,63584	319,2	0,00374	1,03112E-5	0,03333	3,09337E-4	-8,08108	0,00313	0,06188	-8,14296	-0,00375
10	7,055	99,57938	321,1	0,00432	9,92933E-6	0,03333	2,9788E-4	-8,11882	0,00311	0,06151	-8,18033	-0,00433

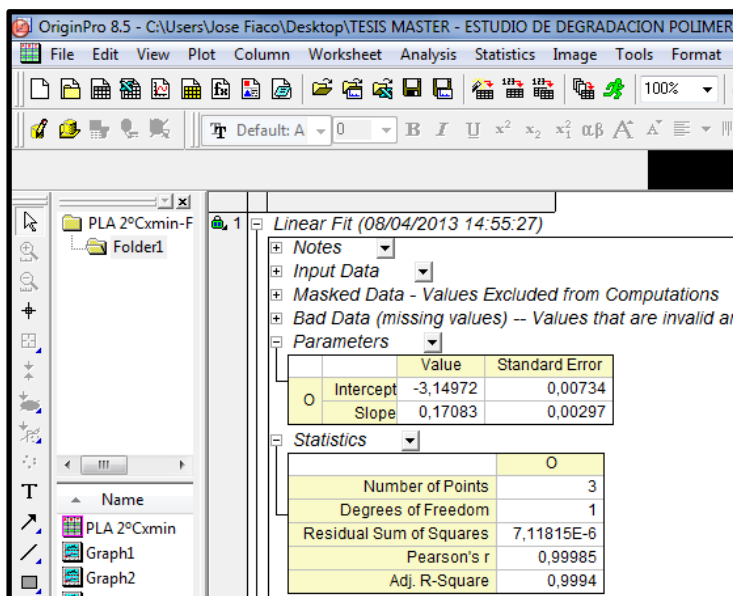
**Figura 3.5.8.2. Tabla completa con valores calculados.**

Con estos valores podemos representar la gráfica correspondiente y calcular el valor de la pendiente de la recta graficada, repetir procedimiento en el “Paso 7, Figura 3.5.8.1 y 3.5.8.2.

Usando el “Data Selector” colocamos los extremos de los puntos en la recta a calcular y aplicamos el procedimiento (Analysis – Fitting – Linear Fit). Ver Figura 3.5.8.3.



**Figura 3.5.8.3. Calculo de los parámetros cinéticos.**



**Figura 3.5.8.4. Calculo de los parámetros cinéticos.**

Al calcular la pendiente de la recta graficada obtenemos el valor de la pendiente ( $m$ ) que es orden de reacción ( $n$ ) y obtenemos la ordenada en el origen ( $b$ ), que es el factor pre-exponencial ( $A$ ).

$$n = 0,17083$$

$$A = -3,14972$$

#### **4. Resultados.**

Se estudió la cinética de degradación térmica de tres polímeros biodegradables distintos (PLA, PHB y ARB) aplicando a cada uno los 4 métodos dinámicos basados en el grado de avance ( $\alpha$ ).

Para cada polímero se calculó y se graficaron los resultados según la aplicación de los cuatro métodos:

- Método de Friedman.
- Método de Horowitz y Medzger.
- Método de Coats y Redfen.
- Método de Van Krevelen.

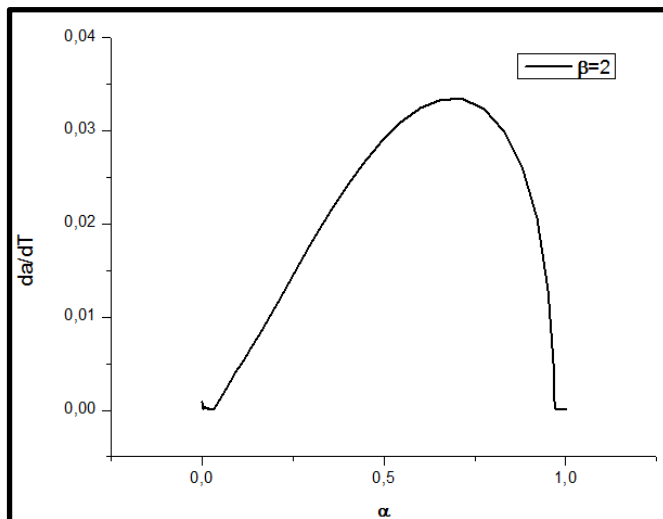
Se estudió la cinética de degradación térmica para seis velocidades de calentamiento ( $\beta$ ): (2°C/min, 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min, 20°C/min y 30°C/min). De acuerdo con la cantidad de métodos y velocidades de calentamiento, se realizaron 72 hojas de cálculos por polímero, para calcular los parámetros cinéticos y graficar los resultados obtenidos. Esto nos da un total de 216 hojas de cálculos. Una vez obtenidos los resultados finales se hicieron algunas comparaciones para analizar los resultados y así poder obtener conclusiones preliminares acerca de la cinética de degradación de polímeros biodegradables.

## 4.1. Método de Friedman

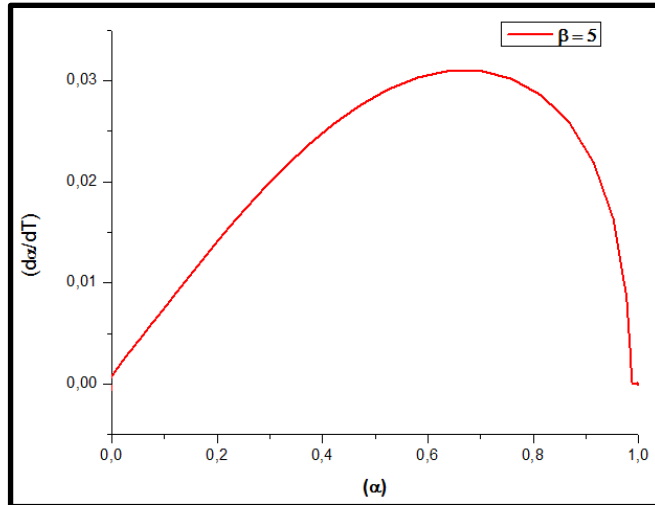
### 4.1.1 PLA

A continuación se muestran los resultados obtenidos de acuerdo al método de Friedman para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del PLA.

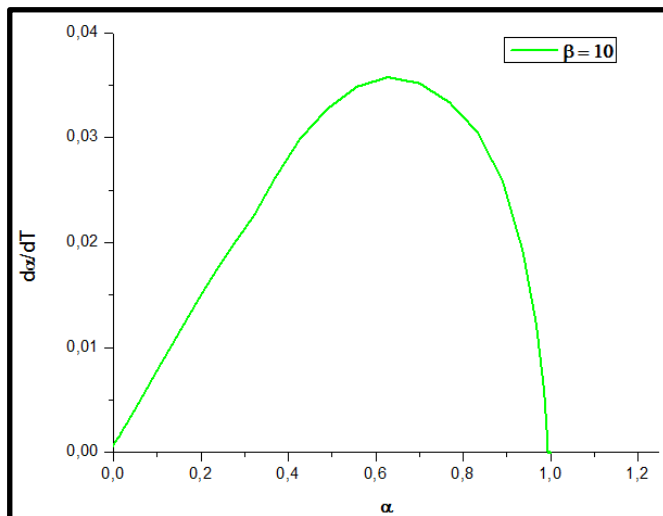
A continuación se representa  $(d\alpha/dT)$  Vs  $(\alpha)$ , (Figuras 4.1.1.1 a Figura 4.1.1.6), con el fin de obtener el rango de grado de avance de la reacción, el cual coincide con el comienzo de la reacción de degradación del material, este valor será muy útil para la determinación de los parámetros cinéticos. Figura 4.1.1.7.



**Figura 4.1.1.1. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**

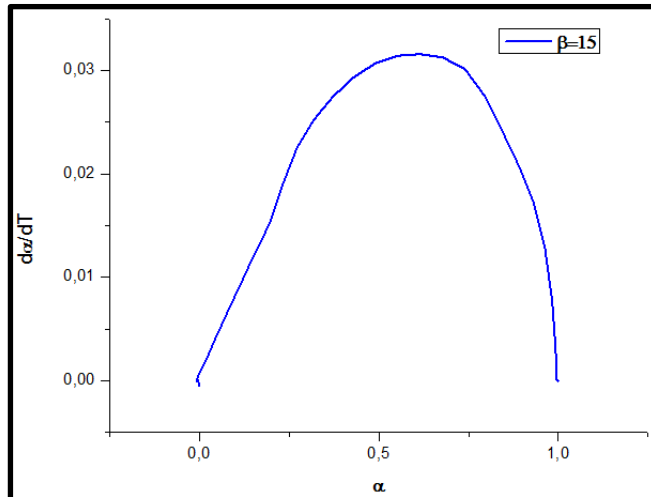


**Figura 4.1.1.2. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .**

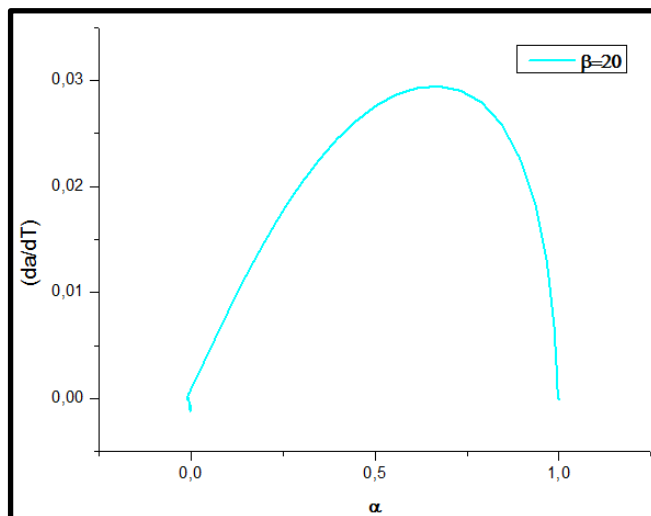


**Figura 4.1.1.3. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .**

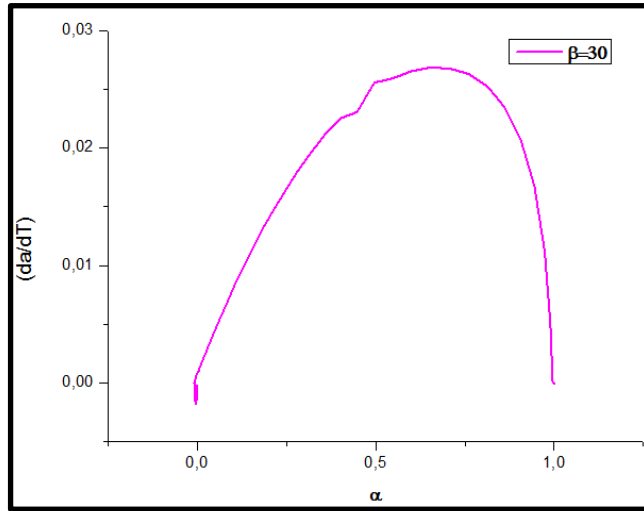




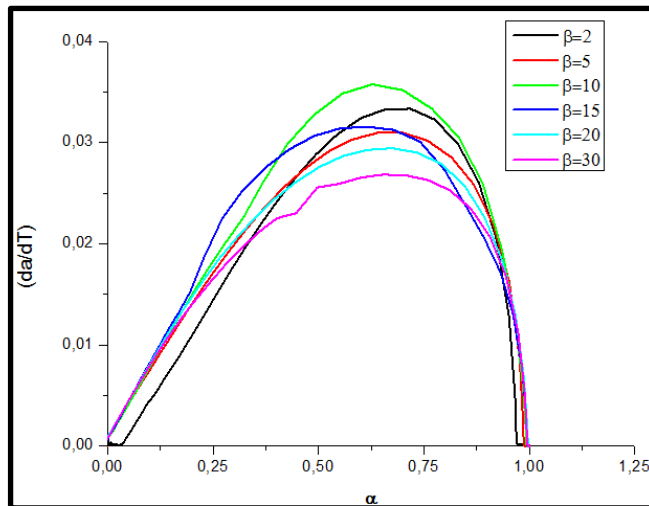
**Figura 4.1.1.4. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



**Figura 4.1.1.5. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



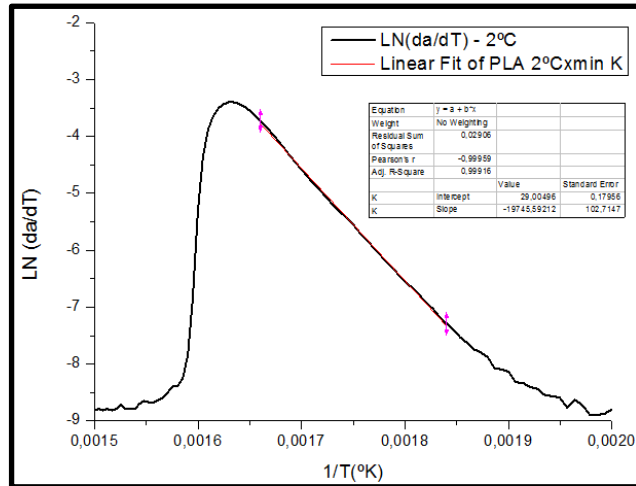
**Figura 4.1.1.6. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de 30°C/min.**



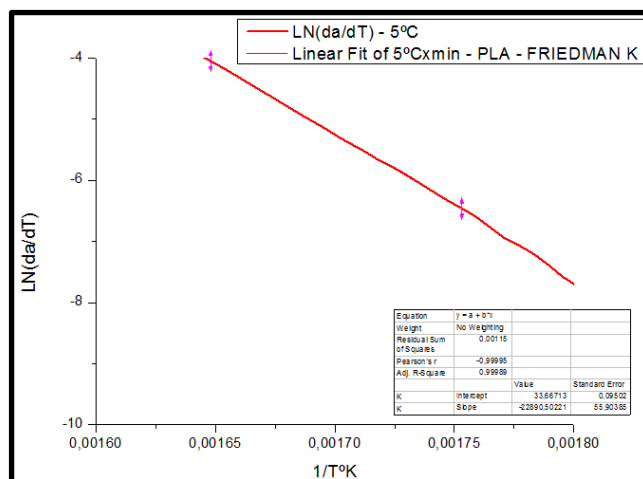
**Figura 4.1.1.7. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el PLA.**

En la Figura 4.1.1.7, se puede contrastar el rango de avance de la reacción y el comportamiento para las diferentes velocidades de calentamiento para el PLA.

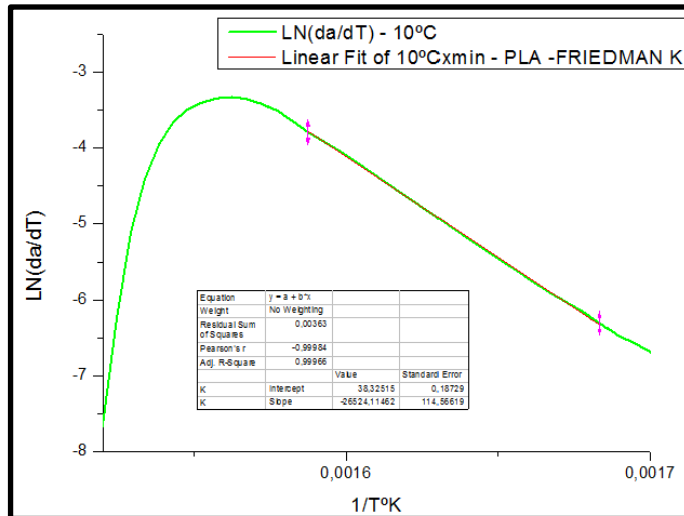
A continuación se procede a calcular la energía de activación, ya que una vez conocida la geometría de la función  $f(\alpha)$ , se puede representar  $[\text{LN}(d\alpha/dT)]$  Vs  $(1/T^{\circ}\text{K})$ , como se muestra en las Figuras 4.1.1.8 a 4.1.1.13.



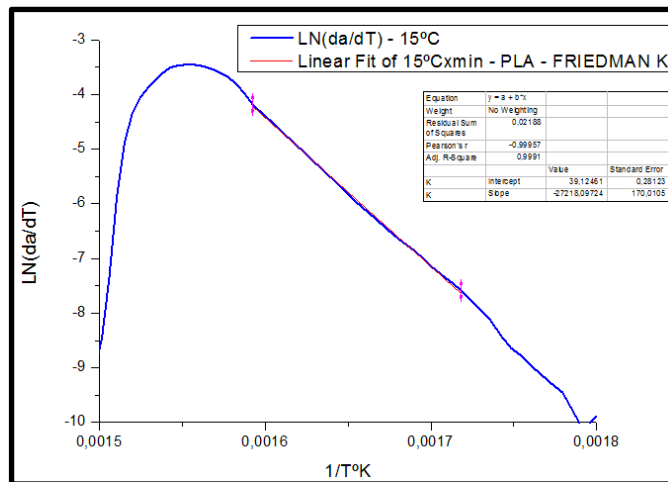
**Figura 4.1.1.8. Calcula de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .**



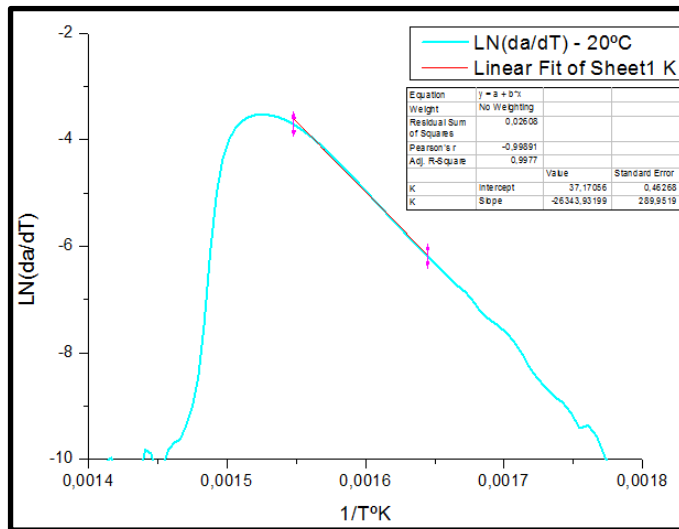
**Figura 4.1.1.9. Calcula de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .**



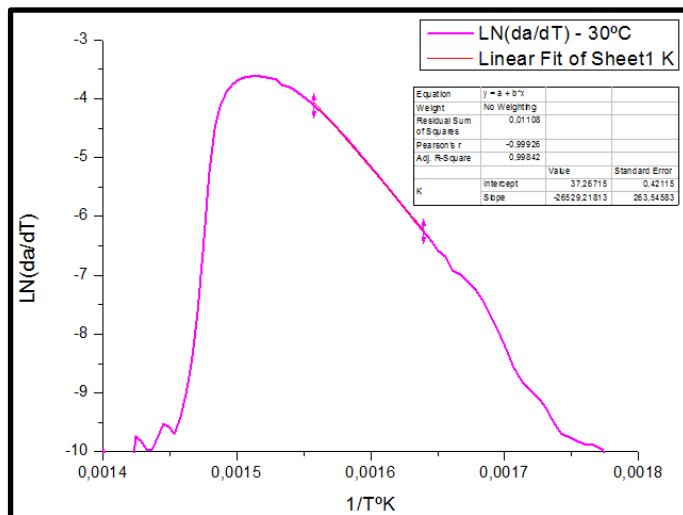
**Figura 4.1.1.10. Calcula de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de 10°C/min.**



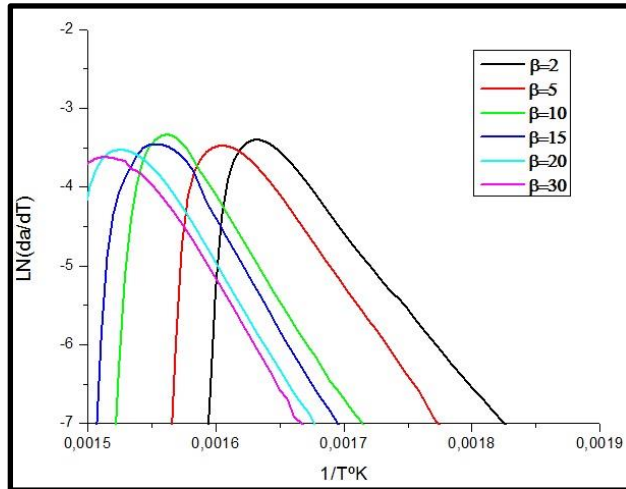
**Figura 4.1.1.11. Calcula de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de 15°C/min.**



**Figura 4.1.1.12. Calcula de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de 20°C/min.**



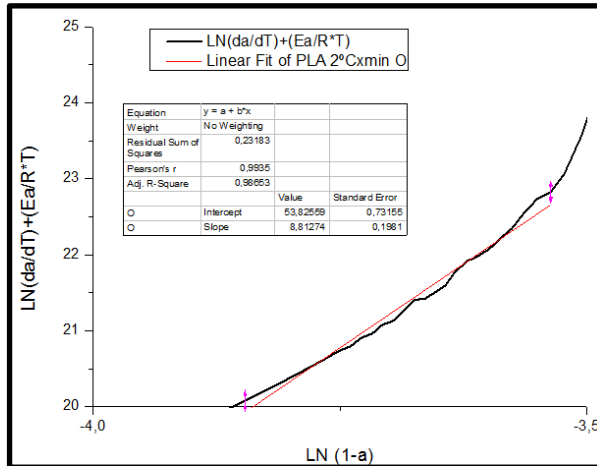
**Figura 4.1.1.13. Calcula de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el PLA, con velocidad de calentamiento de 30°C/min.**



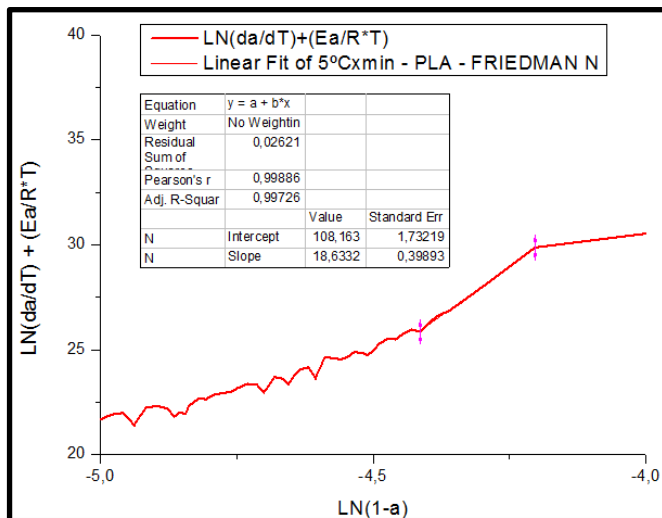
**Figura 4.1.1.14. Calcula de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el PLA.**

En la Figura 4.1.1.14, se puede contrastar los resultados para las diferentes velocidades de calentamiento para el PLA, graficando  $[\ln(d\alpha/dT)]$  Vs  $(1/T^{\circ}K)$ , para calcular la ( $E_a$ ).

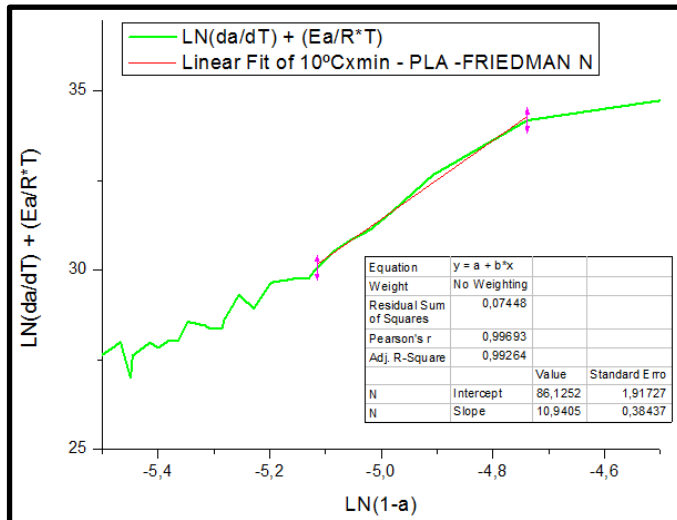
Por último se calcula el resto de los parámetros cinéticos como son el orden de la reacción ( $n$ ) que viene dada por la pendiente de la recta calculada y el factor pre exponencial ( $A$ ) que es la ordenada en el origen, para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ). Figuras 4.1.1.15 a 4.1.1.20.



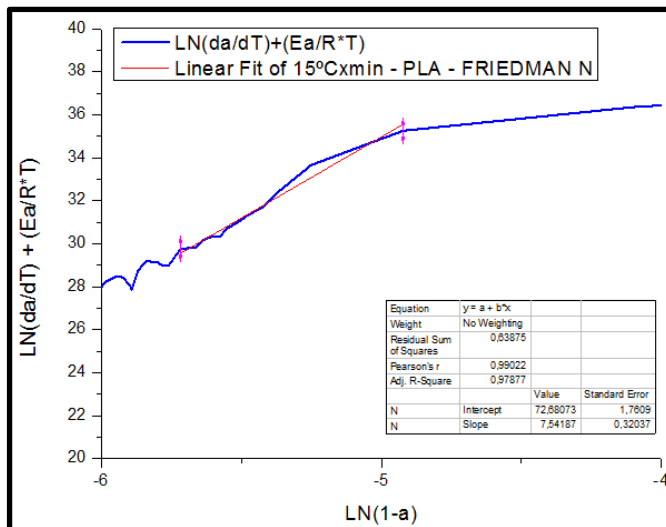
**Figura 4.1.1.15. Cálculo del orden de reacción (n) y el factor preexponencial (A) según el modelo de Friedman, para 2°C/min.**



**Figura 4.1.1.16. Cálculo del orden de reacción (n) y el factor preexponencial (A) según el modelo de Friedman, para 5°C/min.**

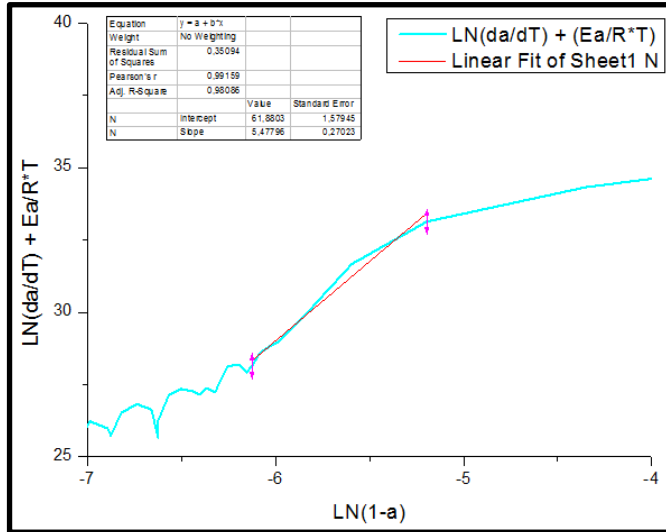


**Figura 4.1.1.17.** Cálculo del orden de reacción ( $n$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ) según el modelo de Friedman, para 10°C/min.

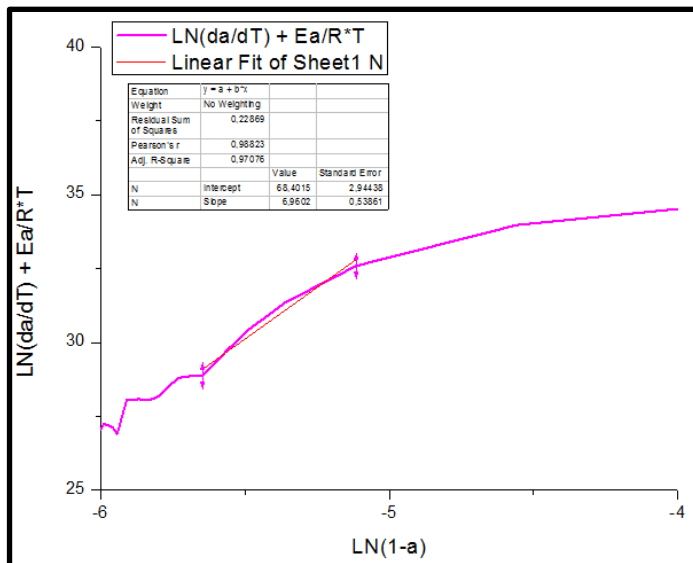


**Figura 4.1.1.18.** Cálculo del orden de reacción ( $n$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ) según el modelo de Friedman, para 15°C/min.

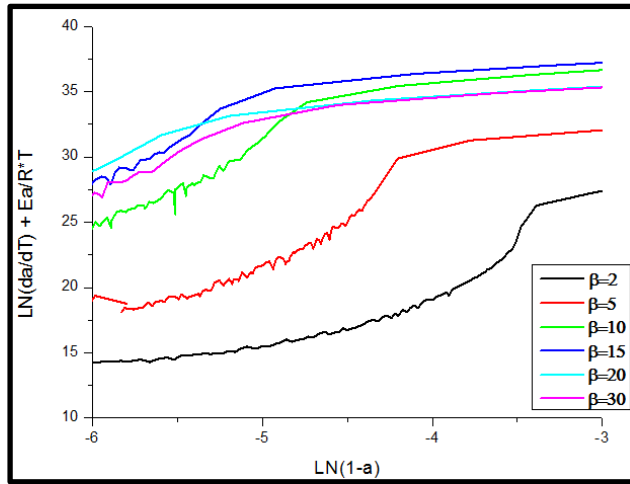




**Figura 4.1.1.19. Cálculo del orden de reacción ( $n$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ) según el modelo de Friedman, para 20°C/min.**

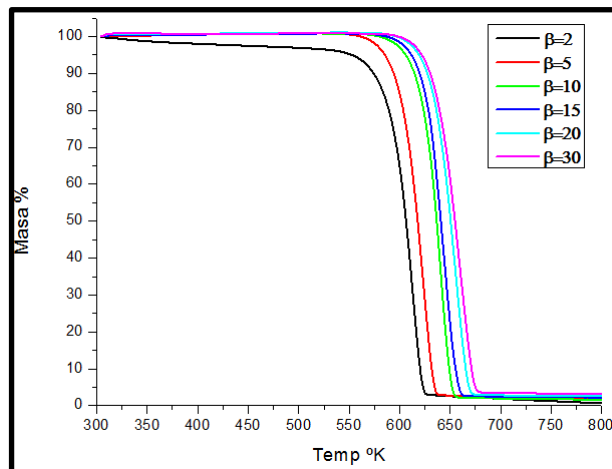


**Figura 4.1.1.20. Cálculo del orden de reacción ( $n$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ) según el modelo de Friedman, para 30°C/min.**



**Figura 4.1.1.21. Cálculo del orden de reacción ( $n$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ) según el modelo de Friedman, para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).**

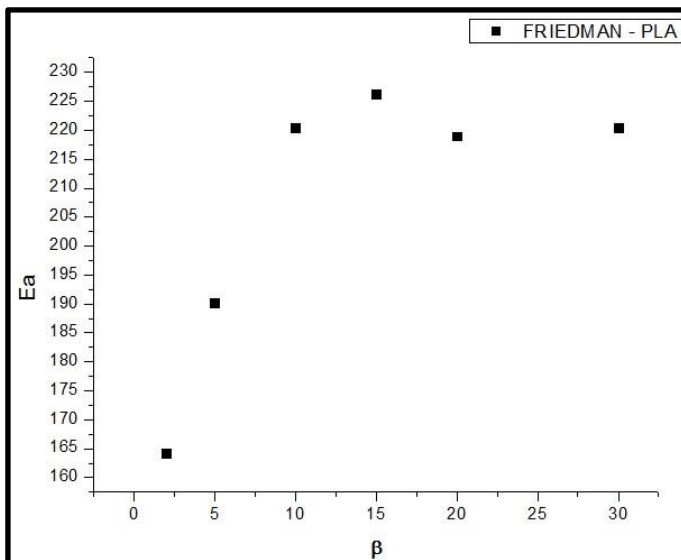
En la Figura 4.1.1.21, se puede contrastar los resultados para las diferentes velocidades de calentamiento para el PLA, graficando  $[\ln(d\alpha/dT)] + R_a/R+T$  Vs  $\ln(1-\alpha)$ , para calcular la ( $n$ ) y ( $A$ ).



**Figura 4.1.1.22. Representación de la Pérdida de masa (%), frente a la Temperatura (°K), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).**

En la Figura 4.1.1.22, se puede observar el porcentaje de la pérdida de masa, en función de la temperatura de calentamiento aplicada.

En la Figura 4.1.1.23, se observar que la energía de activación es más mayor cuando aplicamos una velocidad de calentamiento mayor, lo que nos indica que a mayor velocidad de calentamiento ocurre como un efecto de pasivación que retarda la degradación del PLA.



**Figura 4.1.1.23. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).**

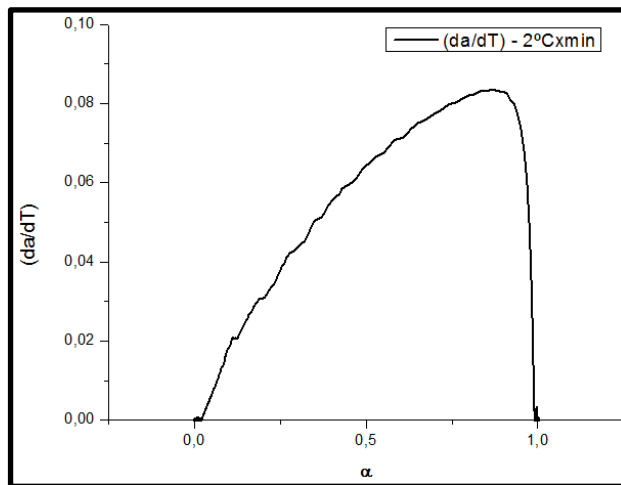
**Tabla 2. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ) y de algunos parámetros cinéticos obtenidos, para el PLA, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

<b>PLA – Método Friedman.</b>			
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>A (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>n</b>
<b>2</b>	<b>164,2</b>	<b>2,1</b>	<b>8,81</b>
<b>5</b>	<b>190</b>	<b>4</b>	<b>18</b>
<b>10</b>	<b>220</b>	<b>2,23</b>	<b>10,9</b>
<b>15</b>	<b>226,3</b>	<b>5</b>	<b>7,54</b>
<b>20</b>	<b>219</b>	<b>6,2</b>	<b>5,47</b>
<b>30</b>	<b>220</b>	<b>1,02</b>	<b>7</b>

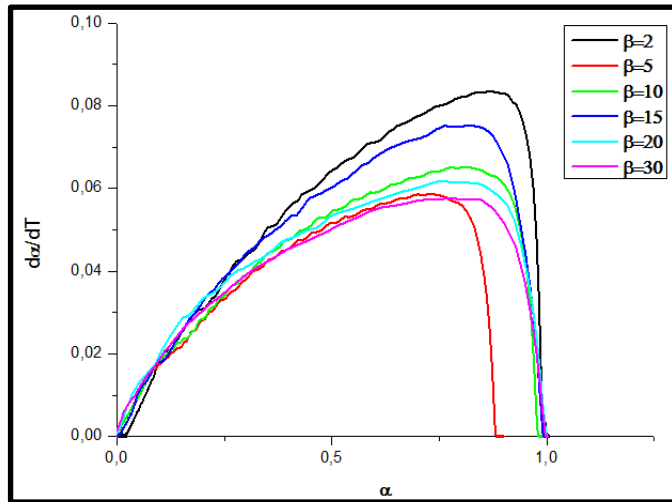
### 4.1.2 PHB

A continuación se muestran los resultados obtenidos de acuerdo al método de Friedman para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del PHB.

A continuación se representa  $(d\alpha/dT)$  Vs  $(\alpha)$ , (Figura 4.1.2.1), con el fin de obtener el rango de grado de avance de la reacción, el cual coincide con el comienzo de la reacción de degradación del material, este valor será muy útil para la determinación de los parámetros cinéticos. Figura 4.1.2.2.



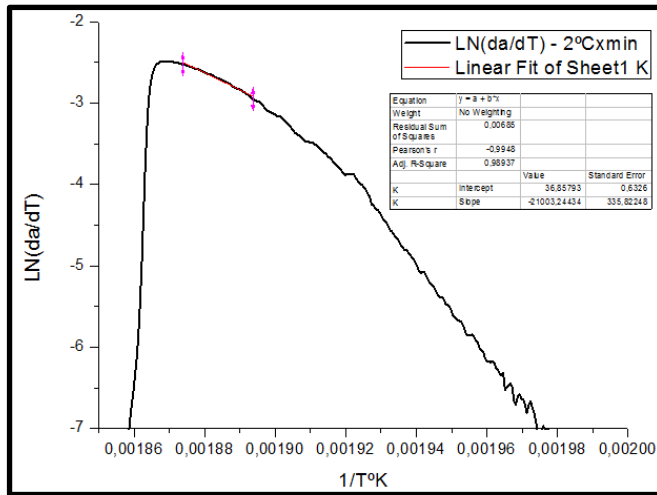
**Figura 4.1.2.1. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el PHB, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



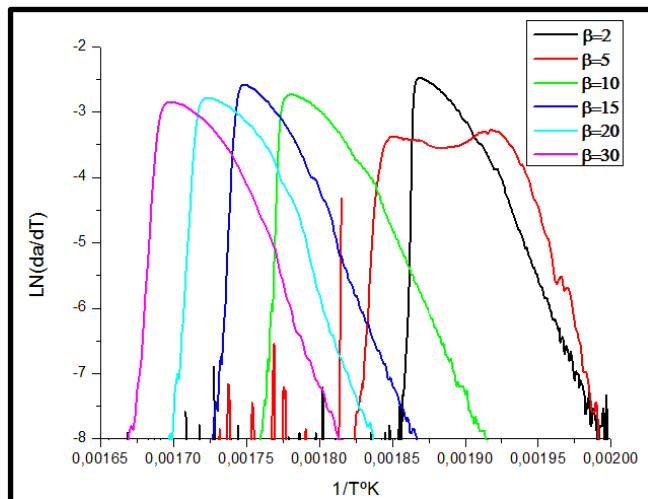
**Figura 4.1.2.2. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el PHB, para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).**

En la figura 4.1.2.2, podemos comparar el rango de grado avance de la reacción y el comportamiento para las diferentes velocidades de calentamiento para el PHB. También vemos como para una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , observamos una desviación en cuanto al comportamiento de las demás velocidades de calentamiento para el PHB.

A continuación se procede a calcular la energía de activación, representando  $[\text{LN}(d\alpha/dT)]$  Vs  $(1/T^{\circ}\text{K})$ . Figura 4.1.2.3.



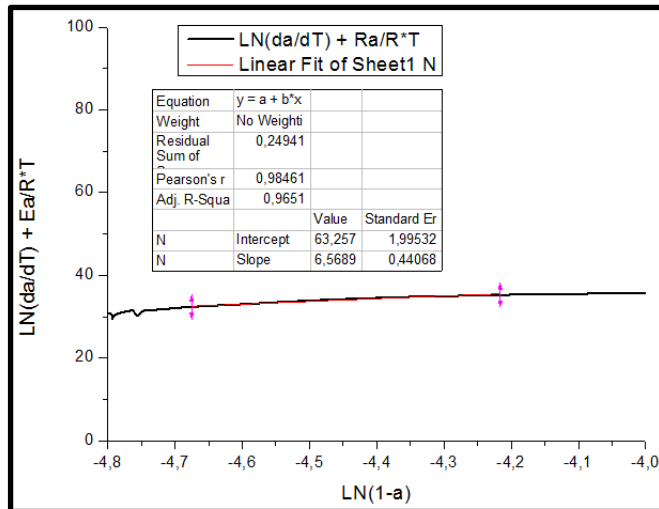
**Figura 4.1.2.3. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el PHB, con velocidad de calentamiento de 2°C/min.**



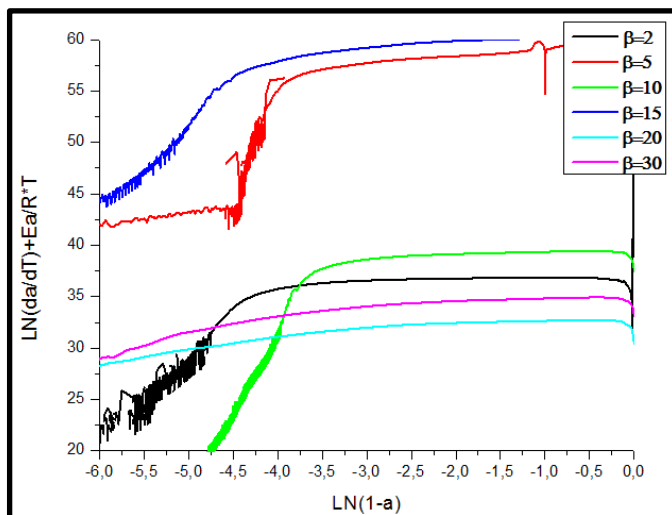
**Figura 4.1.2.4. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el PHB.**

En la Figura 4.1.2.4, se puede comparar los resultados para las diferentes velocidades de calentamiento para el PHB, graficando  $[\text{LN}(d\alpha/dT)]$  Vs  $(1/T^\circ\text{K})$ , para calcular la ( $E_a$ ).

Por ultimo calculamos los otros parámetros cinéticos como el orden de la reacción ( $n$ ) y el factor pre exponencial ( $A$ ), para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ). Ver figura 4.1.2.5.



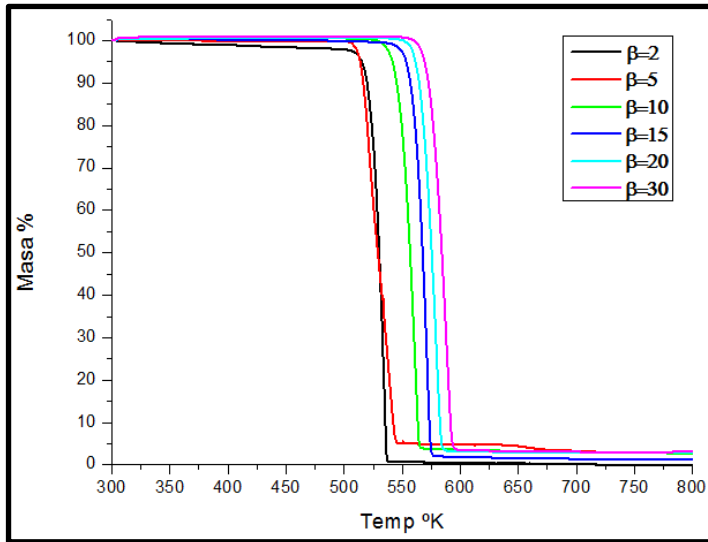
**Figura 4.1.2.5. Cálculo del orden de reacción ( $n$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ) según el modelo de Friedman, para  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , para el PHB.**



**Figura 4.1.2.6. Cálculo del orden de reacción ( $n$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ) según el modelo de Friedman, para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

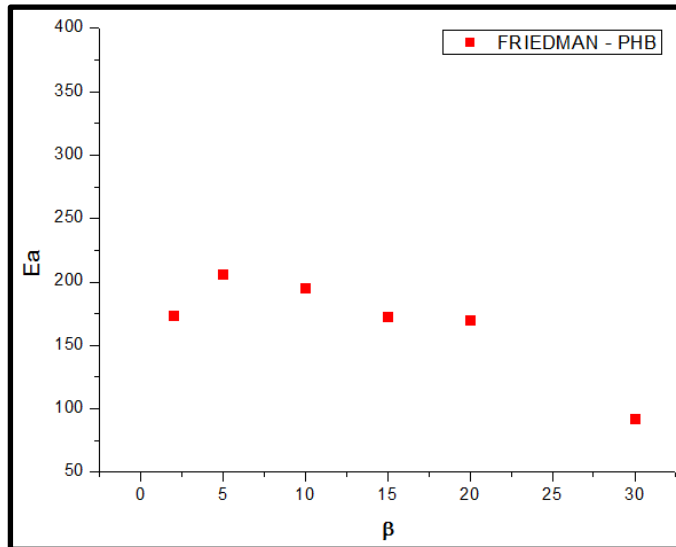


En la Figura 4.1.2.6, se puede contrastar los resultados para las diferentes velocidades de calentamiento para el PHB, graficando  $[\text{LN}(d\alpha/dT)] + Ra/R+T$  Vs  $\text{LN}(1-\alpha)$ , para calcular la  $(n)$  y  $(A)$ .



**Figura 4.1.2.7. Representación de la pérdida de masa (%), frente a la Temperatura (°K), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

En la figura 4.1.2.7, se muestra la pérdida de masa, en función de la temperatura para todas las velocidades de calentamiento aplicadas en el presente estudio.



**Figura 4.1.2.8. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

En la figura 4.1.2.8, se observa una tendencia de energía de activación ( $E_a$ ), a bajas velocidades ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) a medida que se aumenta la velocidad de calentamiento aumenta levemente la ( $E_a$ ) sin embargo ( $E_a$ ) comienza a disminuir a medida que se sigue aumentando la velocidad de calentamiento.

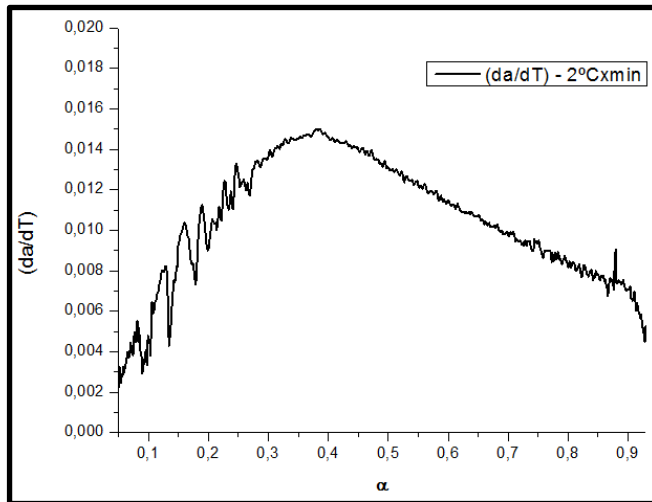
**Tabla 3. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ) y de algunos parámetros cinéticos obtenidos, para el PHB, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

<b>PHB – Método de Friedman</b>			
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>	<b>A (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>n</b>
<b>2</b>	<b>174</b>	<b>1,68</b>	<b>6,57</b>
<b>5</b>	<b>206</b>	<b>1,55</b>	<b>1,31</b>
<b>10</b>	<b>195</b>	<b>9,22</b>	<b>8,82</b>
<b>15</b>	<b>173</b>	<b>3,67</b>	<b>8,34</b>
<b>20</b>	<b>170</b>	<b>8,62</b>	<b>1,2</b>
<b>30</b>	<b>92</b>	<b>1,9</b>	<b>2</b>

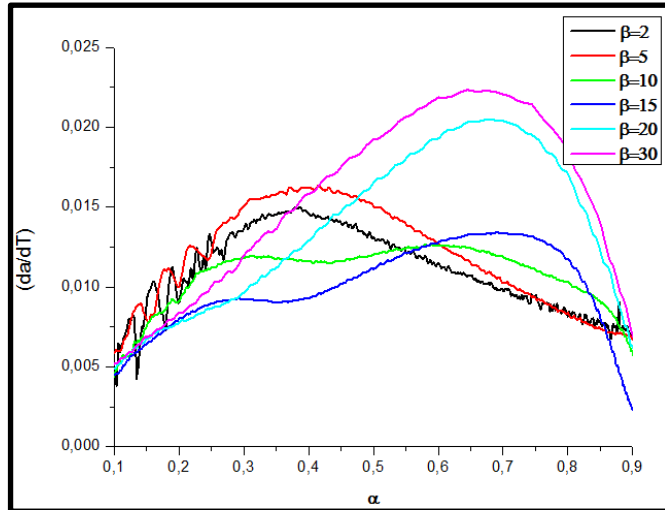
### 4.1.3 ARB

A continuación se muestran los resultados obtenidos de acuerdo al método de Friedman para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del ARB.

A continuación se representa  $(d\alpha/dT)$  Vs  $(\alpha)$ , (Figura 4.1.3.1), con el fin de obtener el rango de grado de avance de la reacción, el cual coincide con el comienzo de la reacción de degradación del material, este valor será muy útil para la determinación de los parámetros cinéticos. Figura 4.1.3.2.



**Figura 4.1.3.1. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el ARB, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**

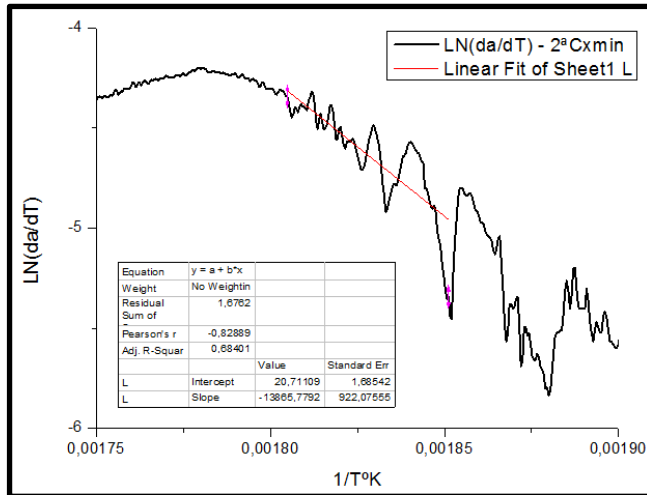


**Figura 4.1.3.2. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Friedman, para el ARB, para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).**

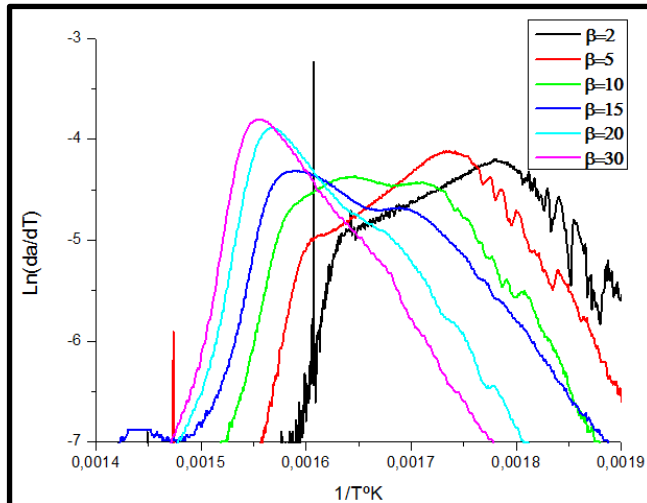
En la Figura 4.1.3.2, se comparan los resultados obtenidos del grado de avance de la reacción y el comportamiento para las diferentes velocidades de calentamiento ensayadas para el ARB. También se observa como para las velocidad de calentamiento de (20 y 30) $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , una desviación en cuanto al comportamiento de las demás velocidades de calentamiento para el ARB.

En la Figura 4.1.3.3 se muestra como se calcula la energía de activación, a partir de la recta obtenida de la representación de  $[\text{LN}(d\alpha/dT)]$  Vs  $(1/T^{\circ}\text{K})$ . Cabe destacar que en el presente estudio la recta obtenida experimentalmente presenta un  $R^2$  muy bajo (0,68402).

Sin embargo se ensayaron diferentes posiciones de la recta y se tomó aquella que mejor se ajustaba a los parámetros ensayados.



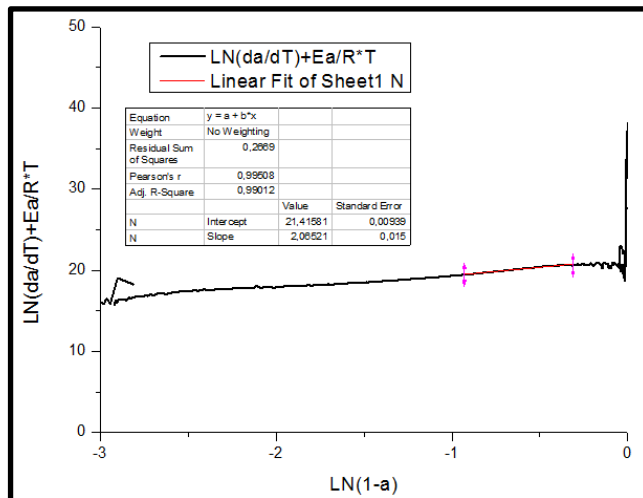
**Figura 4.1.3.3.** *Calculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el ARB, con velocidad de calentamiento de 2°C/min.*



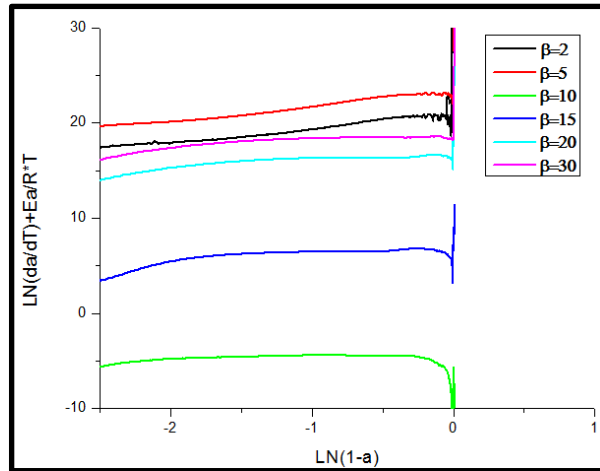
**Figura 4.1.3.4.** *Calcula de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Friedman, para el ARB.*

En la Figura 4.1.3.4, se puede comparar los resultados para las diferentes velocidades de calentamiento para el ARB, graficando  $[\text{LN}(d\alpha/dT)]$  Vs  $(1/T^{\circ}\text{K})$ , para calcular la  $(E_a)$ .

Por ultimo calculamos los otros parámetros cinéticos como el orden de la reacción  $(n)$  y el factor pre exponencial  $(A)$ , para diferentes velocidades de calentamiento  $(\beta)$ . Ver figura 4.1.3.5.

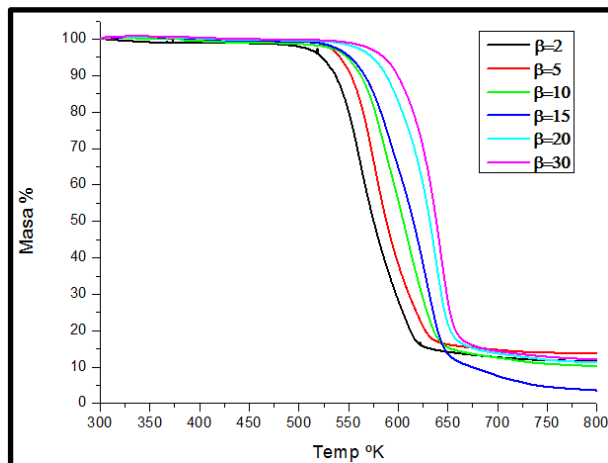


**Figura 4.1.3.5. Calculo del orden de reacción  $(n)$  y el factor preexponencial  $(A)$  según el modelo de Friedman, para  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para el ARB.**



**Figura 4.1.3.6. Cálculo del orden de reacción ( $n$ ) y el factor preexponencial ( $A$ ) según el modelo de Friedman, para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el ARB.**

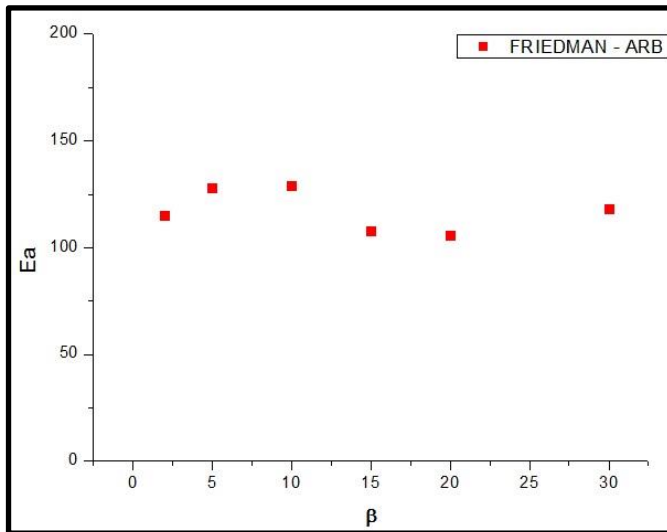
En la Figura 4.1.3.6, se puede contrastar los resultados para las diferentes velocidades de calentamiento para el PHB, graficando  $[\ln(da/dT)] + Ra/R+T$  Vs  $\ln(1-\alpha)$ , para calcular la ( $n$ ) y ( $A$ ).



**Figura 4.1.3.7. Representación de la pérdida de masa (%), frente a la Temperatura (°K), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el ARB.**



En la Figura 4.1.3.7, podemos contrastar la pérdida en pérdida de masa, en función de la temperatura.



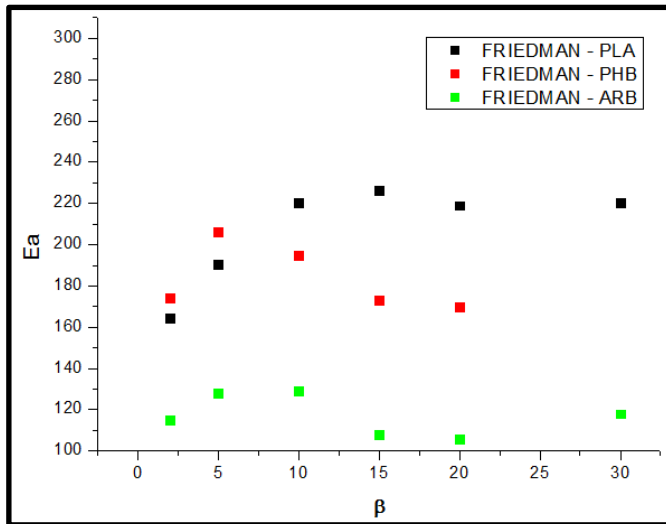
**Figura 4.1.3.8. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el ARB.**

En la figura 4.1.3.8, muestra una tendencia de la energía de activación ( $E_a$ ), a medida que aumenta la velocidad de calentamiento aumenta levemente la ( $E_a$ ) pero inmediatamente por encima de 5°C/min comienza a disminuir la ( $E_a$ ) a medida que sigue aumentando la velocidad de calentamiento.

**Tabla 4. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ) y de algunos parámetros cinéticos obtenidos, para el ARB, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

<b>ARB – Método de Friedman</b>			
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b>Ea (kJ/mol)</b>	<b>A (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>n</b>
2	115	2193	2
5	128	$4,8 \times 10^{10}$	1,9
10	129	$9,7 \times 10^{10}$	2,16
15	108	$6,6 \times 10^6$	3,9
20	106	$1,9 \times 10^{11}$	3,64
30	118	$2,9 \times 10^{11}$	3,1

#### 4.1.4. Comparación de resultados entre el PLA, PHB y PHB, para el método de Friedman.



**Figura 4.1.4.1. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA, PHB Y ARB, para el método de Friedman**

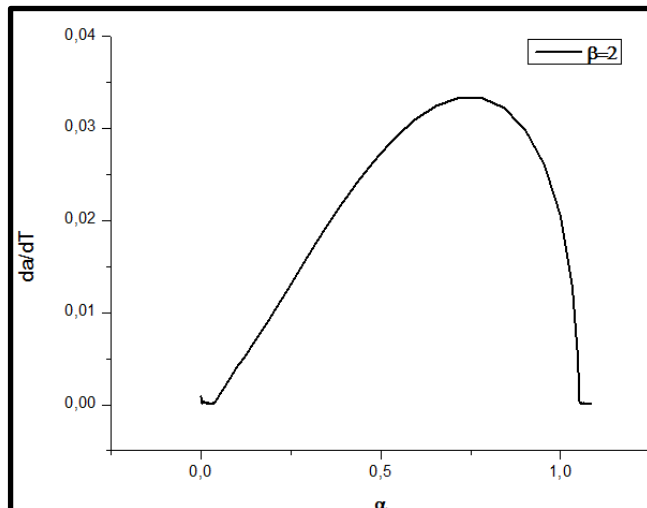
En la Figura 4.1.4.1, se puede observar una gráfica comparativa de los tres polímeros biodegradables estudiados a distintas velocidades de calentamiento. Se observa como el ARB presenta los valores más bajos de energía de activación ( $E_a$ ), en comparación al PLA y PHB que mostraron magnitudes y comportamientos similares. Por otra parte se observa una tendencia similar entre los polímeros estudiados a medida aumenta la velocidad de calentamiento.

## 4.2. Método de Horowitz y Metzger

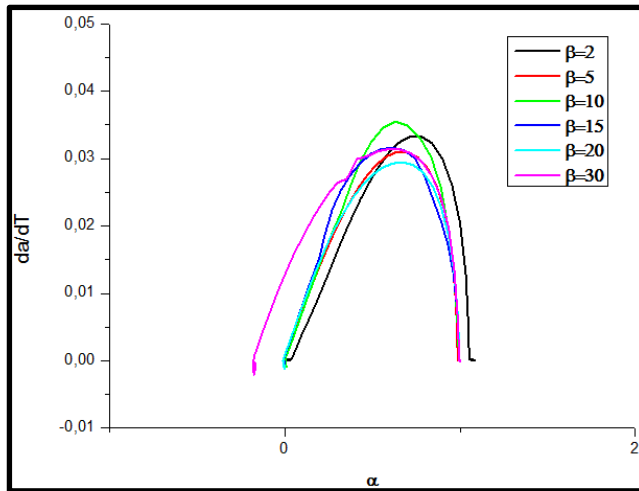
### 4.2.1 PLA

A continuación se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar el método de Horowitz y Metzger, para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del PLA.

A continuación se representa  $(d\alpha/dT)$  Vs  $(\alpha)$ , Figura 4.2.1.1, con el fin de saber el rango de grado de avance de la reacción, el cual coincide con el comienzo de la reacción de degradación del material, valor que resultará muy útil para la determinación de los parámetros cinéticos. Figura 4.2.1.2.



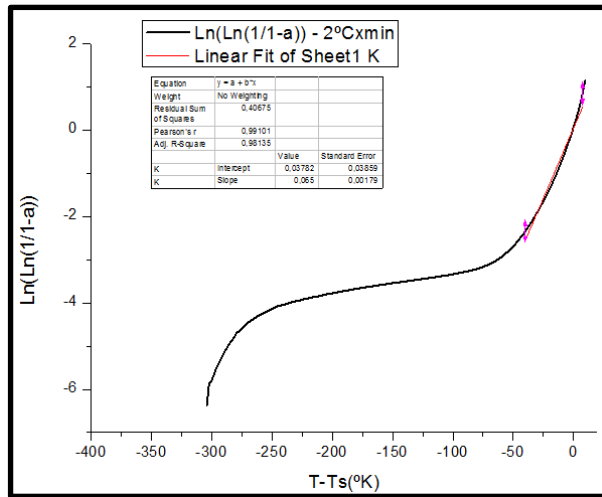
**Figura 4.2.1.1. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Horowitz y Metzger, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .**



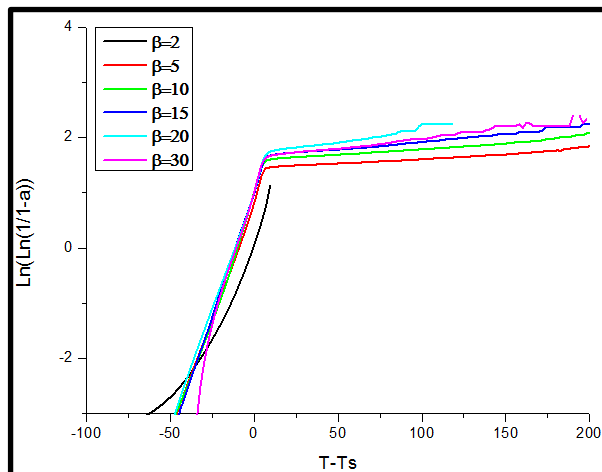
**Figura 4.2.1.2. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Horowitz y Metzger, para el PLA, para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).**

En la Figura 4.2.1.2, se muestra el grado de avance de la reacción y el comportamiento para las diferentes velocidades de calentamiento para el PLA. Se observa un rango de grado de avance levemente más amplio para la velocidad de calentamiento de 30°C/min.

A continuación se calcula la energía de activación, representando  $\text{LN}[\text{LN}(1/1-\alpha)]$  Vs  $(T-T_s)$  °K. Figura 4.2.1.3.

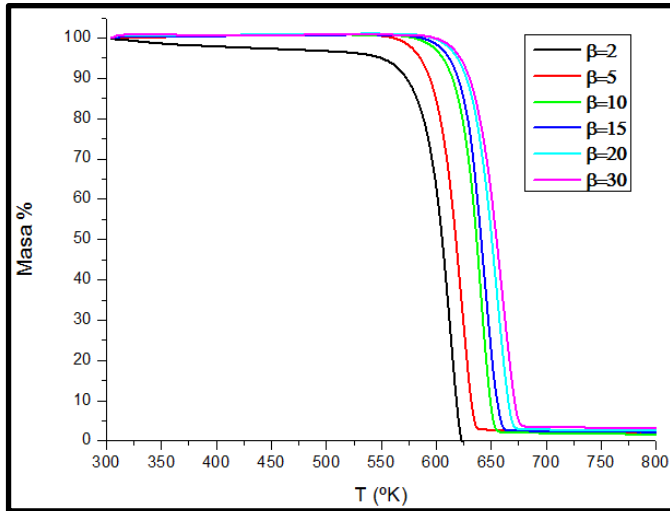


**Figura 4.2.1.3. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Horowitz y Metzger, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



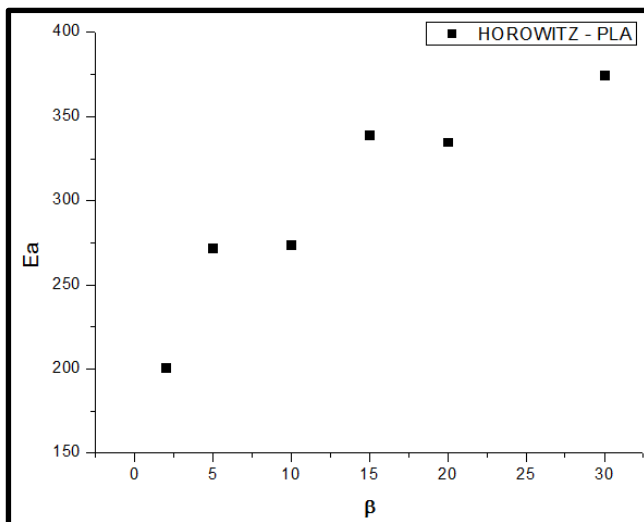
**Figura 4.2.1.4. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Horowitz y Metzger, para el PLA.**

En la Figura 4.2.1.4, se puede comparar la tendencia de las diferentes velocidades de calentamiento.



**Figura 4.2.1.5. Representación de la pérdida de masa (%), frente a la Temperatura (°K), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA.**

En la Figura 4.2.1.5, se muestra la pérdida de masa, en función de la temperatura.



**Figura 4.2.1.6. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA.**

En la Figura 4.2.1.6, se puede observar como la energía de activación es más mayor cuando se aplica una velocidad de calentamiento mayor, lo que indica que a mayor velocidad de calentamiento ocurre como un efecto de pasivación que retarda la degradación del PLA. Este comportamiento fue observado anteriormente en el método de Friedman. (Sección 4.1.1).

**Tabla 5. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ), para el PLA, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

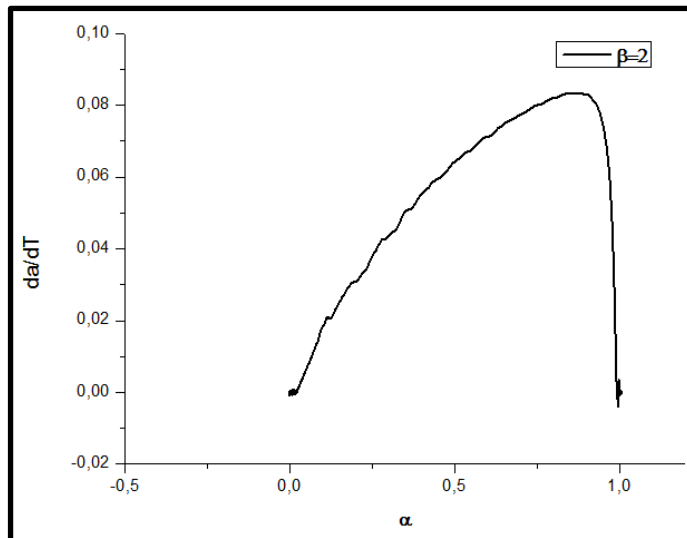
<b>PLA – Método de Horowitz y Metzger</b>	
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>
<b>2</b>	<b>201</b>
<b>5</b>	<b>272</b>
<b>10</b>	<b>274</b>
<b>15</b>	<b>339</b>
<b>20</b>	<b>335</b>
<b>30</b>	<b>375</b>



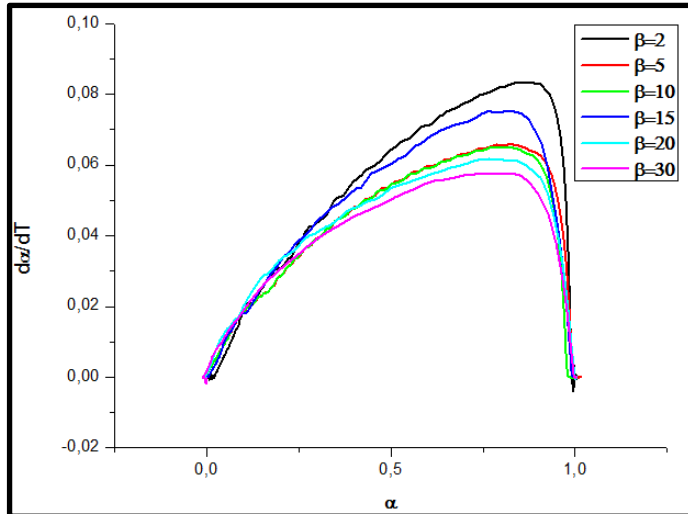
#### 4.2.2 PHB

A continuación se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar el método de Horowitz y Metzger, para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del PHB.

A continuación se representa  $(da/dT)$  Vs  $(\alpha)$ , Figura 4.2.2.1, con el fin de saber el rango de grado de avance de la reacción, el cual coincide con el comienzo de la reacción de degradación del material, valor que resultará muy útil para la determinación de los parámetros cinéticos. Figura 4.2.2.2.



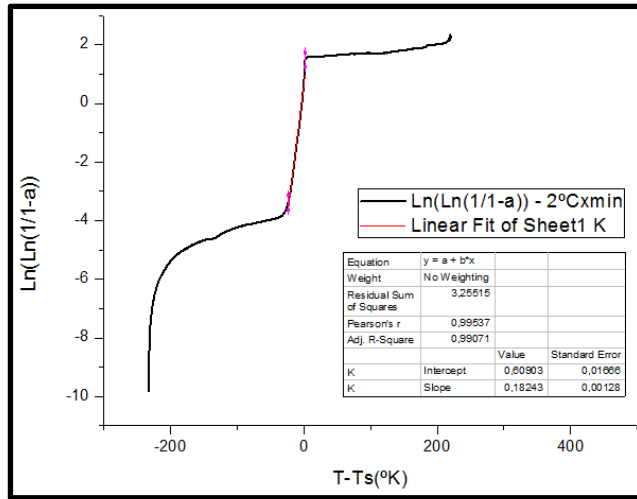
**Figura 4.2.2.1. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Horowitz y Metzger, para el PHB, con velocidad de calentamiento de 2°C/min.**



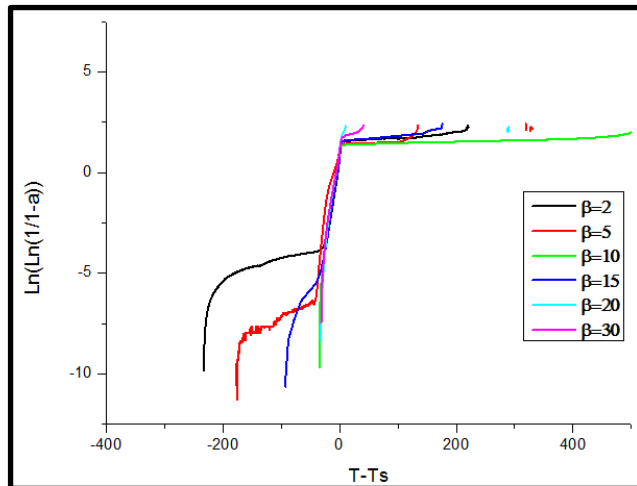
**Figura 4.2.2.2. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Horowitz y Metzger, para el PHB, para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).**

En la figura 4.2.2.2, podemos contrastar el rango de avance de la reacción y el comportamiento para las diferentes velocidades de calentamiento para el PHB.

A continuación procedemos a calcular la energía de activación, representando  $\text{LN}[\text{LN}(1/1-\alpha)]$  Vs  $(T-T_s)$  °K. Figura 4.2.2.3.

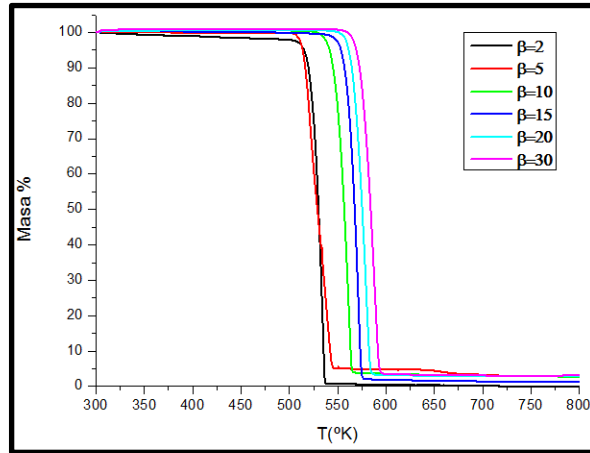


**Figura 4.2.2.3. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Horowitz y Metzger, para el PHB, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



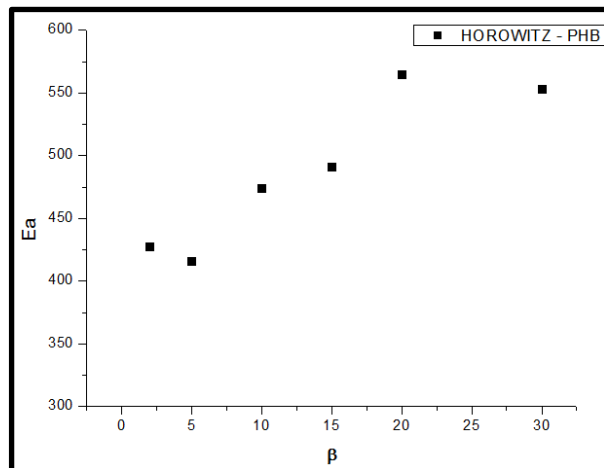
**Figura 4.2.2.4. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Horowitz y Metzger, para el PHB.**

En la Figura 4.2.2.4, se puede comparar la tendencia de las diferentes velocidades de calentamiento.



**Figura 4.2.2.5. Representación de la pérdida de masa (%), frente a la Temperatura ( $^{\circ}$ K), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

En la Figura 4.2.2.5, se comparan las pérdidas de masa, en función de la temperatura, de las diferentes velocidades de calentamiento aplicadas.



**Figura 4.2.2.6. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

En la Figura 4.2.2.6, se observa como la energía de activación es más grande cuando aplicamos una velocidad de calentamiento mayor, lo que nos indica que a mayor velocidad de calentamiento ocurre como un efecto de pasivación que retarda la degradación del PHB.

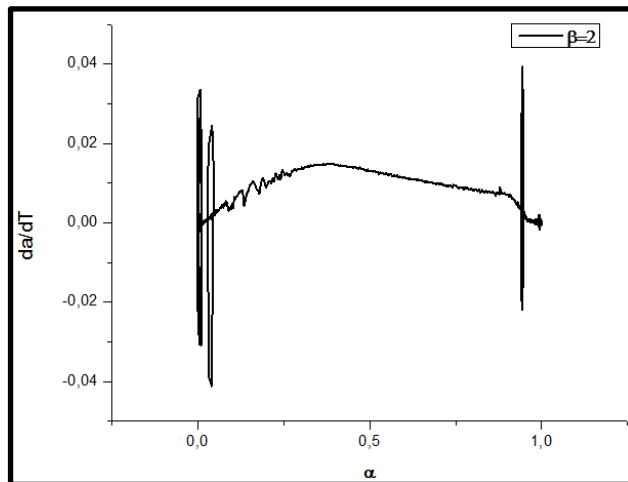
**Tabla 6. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ), a seis velocidades distintas de calentamiento.**

<b>PHB – Método de Horowitz y Metzger</b>	
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>
<b>2</b>	<b>428</b>
<b>5</b>	<b>416</b>
<b>10</b>	<b>474</b>
<b>15</b>	<b>491</b>
<b>20</b>	<b>565</b>
<b>30</b>	<b>553</b>

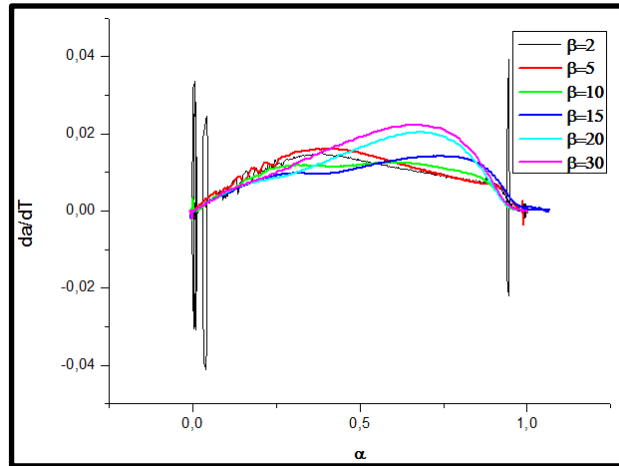
### 4.2.3 ARB

A continuación se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar el método de Horowitz y Metzger, para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del ARB.

A continuación se representa  $(da/dT)$  Vs  $(\alpha)$ , Figura 4.2.2.1, con el fin de saber el rango de grado de avance de la reacción, el cual coincide con el comienzo de la reacción de degradación del material, valor que resultará muy útil para la determinación de los parámetros cinéticos. Figura 4.2.2.2.



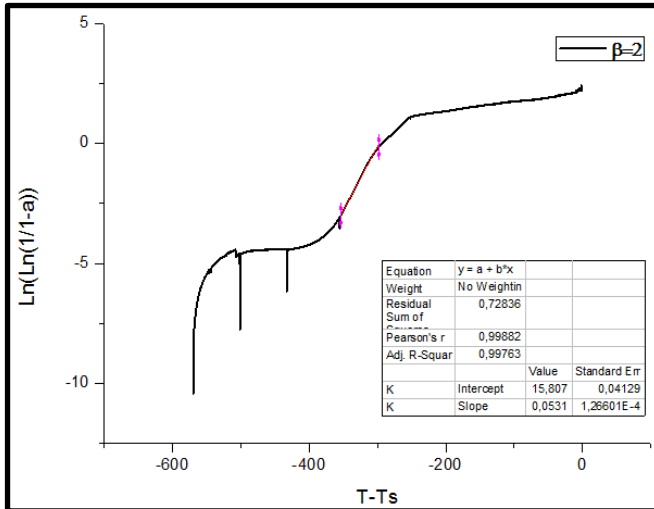
**Figura 4.2.3.1. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Horowitz y Metzger, para el ARB, con velocidad de calentamiento de 2°C/min.**



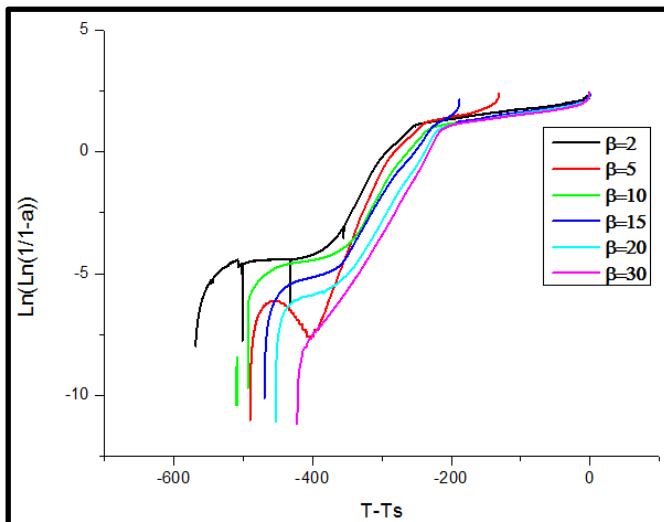
**Figura 4.2.3.2. Geometría de la función  $f(\alpha)$  para el método de Horowitz y Metzger, para el ARB, para diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ).**

En la figura 4.2.3.2, se compara el rango de grado de avance de la reacción y su comportamiento a las diferentes velocidades de calentamiento estudiadas para el PHB. Se observa como para las velocidad de calentamiento de (15, 20 y 30) $^{\circ}$ C/min, presentan diferente con respecto a las velocidad inferiores ensayadas (2, 5 y 10) $^{\circ}$ C/min.

A continuación se calcula la energía de activación, representando  $\text{LN}[\text{LN}(1/1-\alpha)]$  Vs  $(T-T_s)$   $^{\circ}$ K. como se muestra en Figura 4.2.3.3.



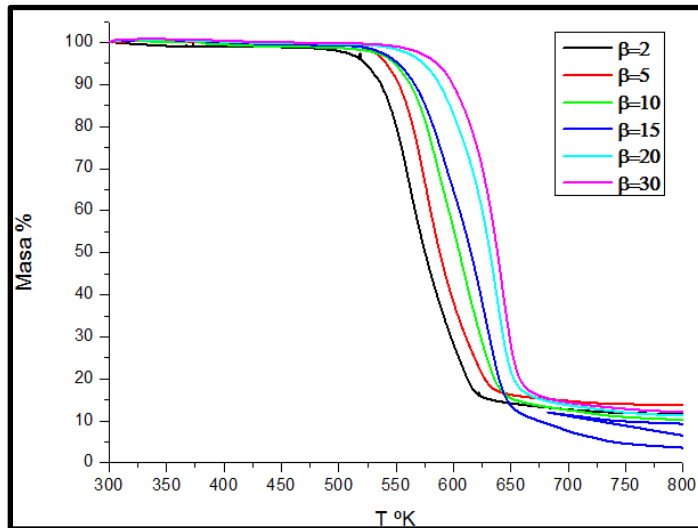
**Figura 4.2.3.3. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Horowitz y Metzger, para el ARB, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



**Figura 4.2.3.4. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Horowitz y Metzger, para el ARB.**

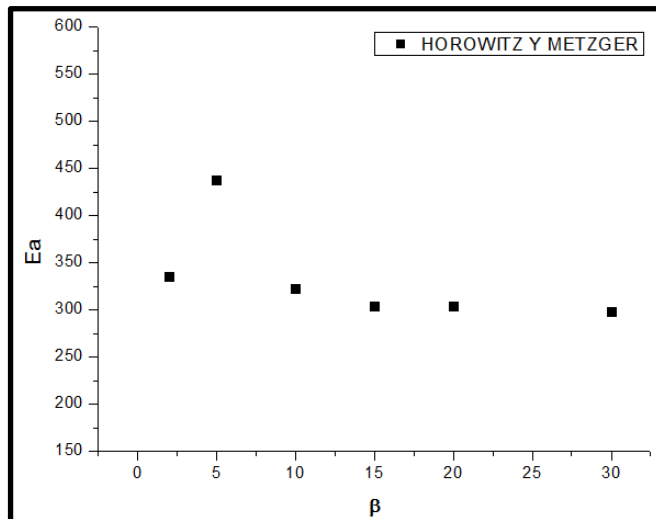
En la Figura 4.2.2.4, se puede comparar la tendencia de las diferentes velocidades de calentamiento.





**Figura 4.2.3.5. Representación de la pérdida de masa (%), frente a la Temperatura (°K), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el ARB.**

En la Figura 4.2.3.5, se presenta la pérdida de masa, en función de la temperatura.



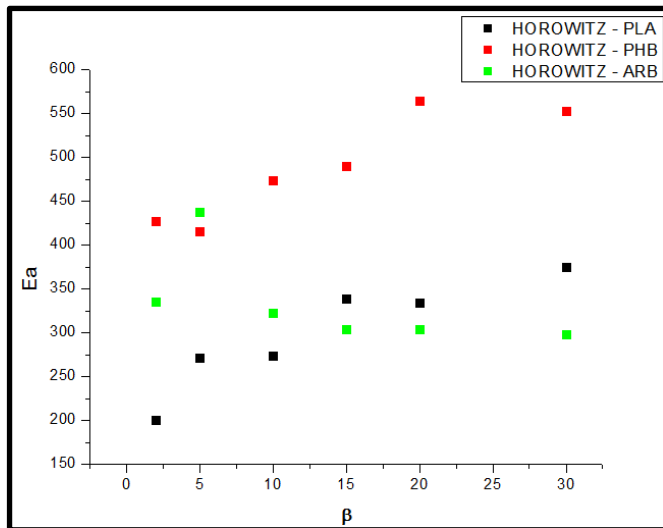
**Figura 4.2.3.6. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el ARB.**

En la Figura 4.2.3.6, Se observa como la energía de activación es menor a mayor velocidad de calentamiento, lo que demuestra que a mayor velocidad de calentamiento, la degradación del ARB, requiere menor energía.

**Tabla 7. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ), para el ARB, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

<b>ARB – Método de Horowitz y Metzger</b>	
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>
<b>2</b>	<b>336</b>
<b>5</b>	<b>438</b>
<b>10</b>	<b>323</b>
<b>15</b>	<b>304</b>
<b>20</b>	<b>304</b>
<b>30</b>	<b>298</b>

#### 4.2.4. Comparación de resultados entre el PLA, PHB y PHB, para el método de Horowitz y Metzger.



**Figura 4.2.4.1. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA, PHB Y ARB.**

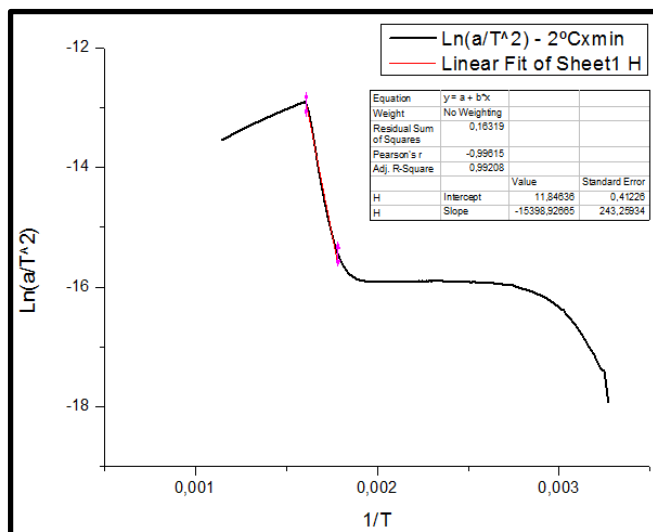
En la figura 4.2.4.1, tenemos una gráfica comparativa de los polímeros estudiados a distintas velocidades de calentamiento. Se observa como la energía de activación del ARB, presenta un efecto diferente a medida aumenta la velocidad de calentamiento, a diferencia del PLA y PHB cuya energía de activación tiende a aumentar con el aumento de ( $\beta$ ).

### 4.3. Método de Coats y Redfern

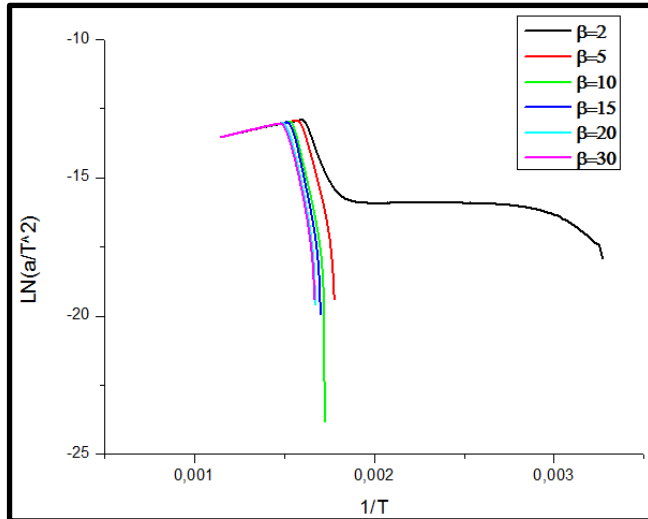
#### 4.3.1 PLA

A continuación se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar el método de Coats y Redfern, para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del PLA.

Se muestra el calculo de la energía de activación, a partir de la representación de  $\ln(\alpha/T^2)$  Vs  $(1/T)^\circ\text{K}$ . Figura 4.3.1.1.

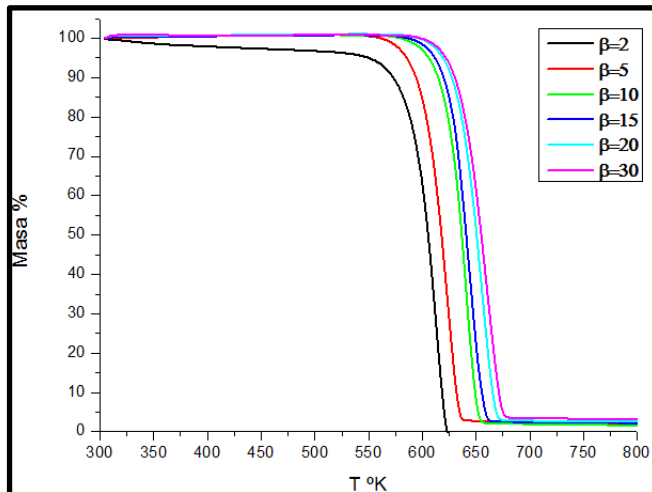


**Figura 4.3.1.1. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Coats y Redfern, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



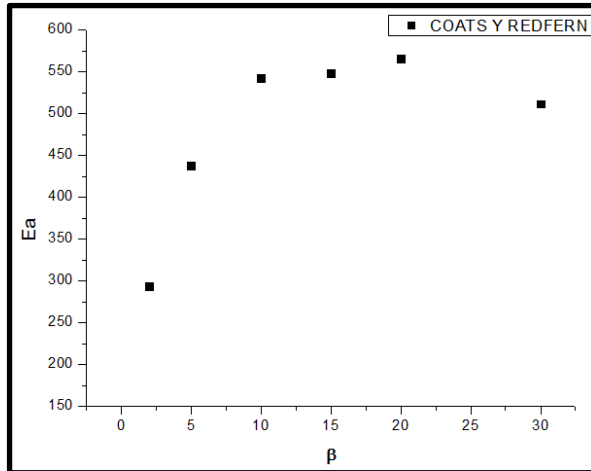
**Figura 4.3.1.2. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Coats y Redfern, para el PLA.**

En la Figura 4.3.1.2, se puede comparar la tendencia de las diferentes velocidades de calentamiento.



**Figura 4.3.1.3. Representación de la pérdida de masa (%), frente a la Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA.**

En la Figura 4.3.1.3, Se presenta la pérdida de masa, en función de la temperatura para las seis velocidades de calentamiento aplicadas.



**Figura 4.3.1.4. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA.**

En la figura 4.3.1.4, podemos observar como la energía de activación es más grande cuando aplicamos una velocidad de calentamiento mayor, lo que nos indica que a mayor velocidad de calentamiento ocurre un retardo en la degradación del PLA.

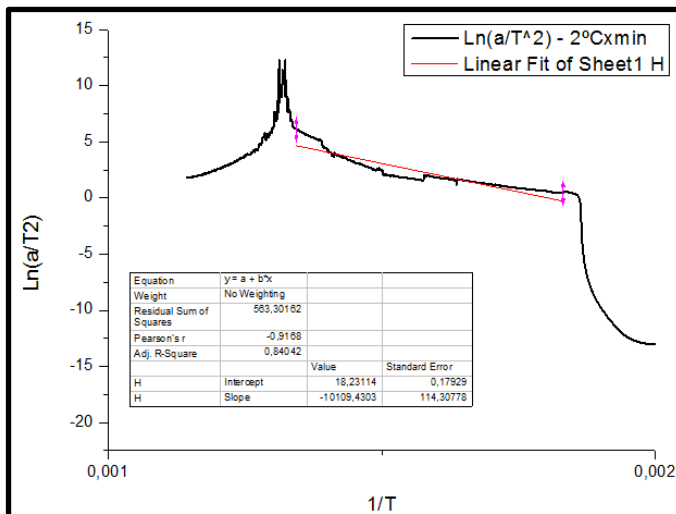
**Tabla 8. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ), para el PLA, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

<b>PLA – Método de Coats y Redfern</b>	
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>
<b>2</b>	<b>294</b>
<b>5</b>	<b>438</b>
<b>10</b>	<b>543</b>
<b>15</b>	<b>549</b>
<b>20</b>	<b>566</b>
<b>30</b>	<b>512</b>

### 4.3.2 PHB

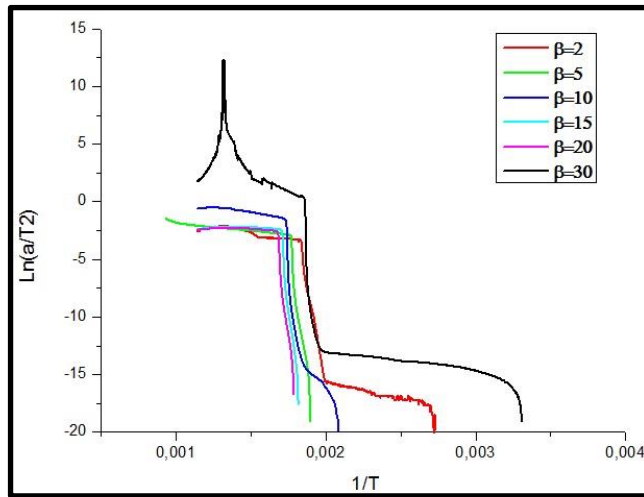
A continuación se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar el método de Coats y Redfern, para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del PLA.

Se muestra el cálculo de la energía de activación, a partir de la representación de  $\ln(\alpha/T^2)$  Vs  $(1/T)^\circ\text{K}$ . Figura 4.3.2.1.



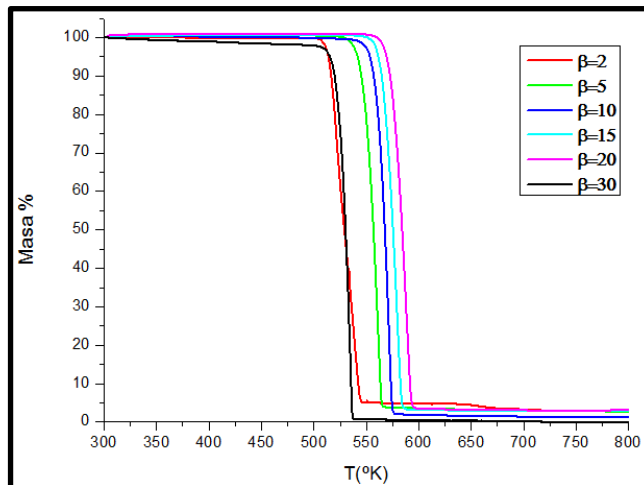
**Figura 4.3.2.1. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Coats y Redfern, para el PHB, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**





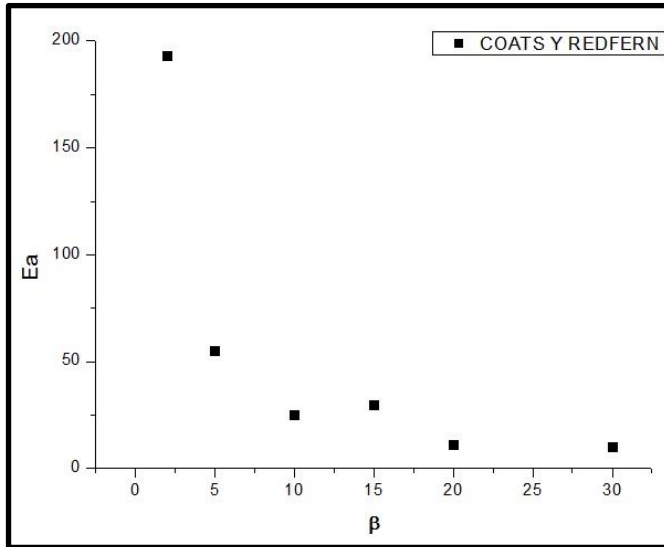
**Figura 4.3.2.2. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Coats y Redfern, para el PHB.**

En la Figura 4.3.2.2, se puede comparar la tendencia de las diferentes velocidades de calentamiento.



**Figura 4.3.2.3. Representación de la pérdida de masa (%), frente a la Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

En la Figura 4.3.2.3, Se presenta la pérdida de masa, en función de la temperatura para las seis velocidades de calentamiento aplicadas.



**Figura 4.3.2.4. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

En la Figura 4.3.2.4, se observar como la energía de activación es es menor a velocidades de calentamiento mayor, este resultado nos permite concluir que a mayor velocidad de calentamiento ocurre una rápida degradación del PHB. Según el presente método este comportamiento difiere de los resultados obtenidos con la aplicación de los métodos de Friedman, Horowitz y Metzger, ya que el PLA y PHB tienen una tendencia de comportamientos similares.

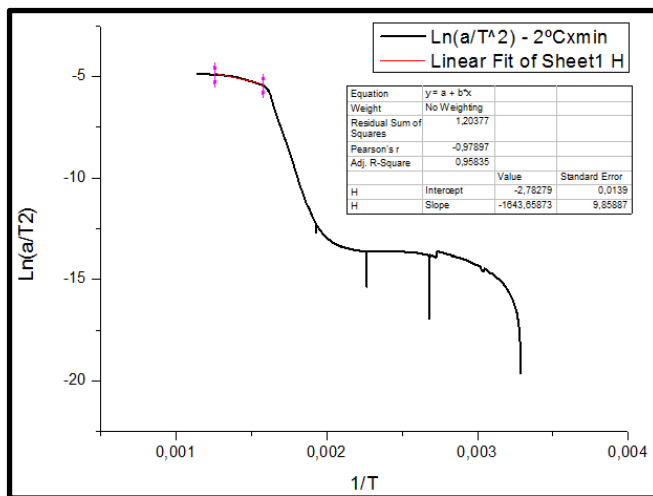
**Tabla 9. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ), para el PHB, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

<b>PHB – Coats y Redfern</b>	
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>
<b>2</b>	<b>193</b>
<b>5</b>	<b>55</b>
<b>10</b>	<b>25</b>
<b>15</b>	<b>30</b>
<b>20</b>	<b>11</b>
<b>30</b>	<b>10</b>

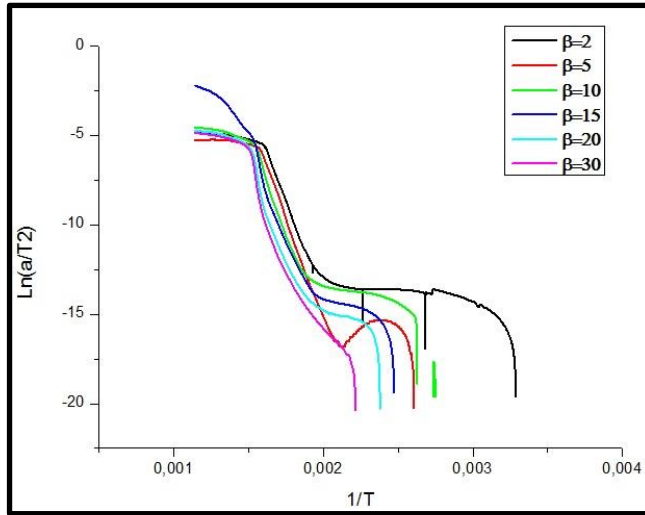
### 4.3.3 ARB

A continuación se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar el método de Coats y Redfern, para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del ARB.

Se muestra el cálculo de la energía de activación, a partir de la representación de  $\ln(\alpha/T^2)$  Vs  $(1/T)^\circ\text{K}$ . Figura 4.3.3.1.

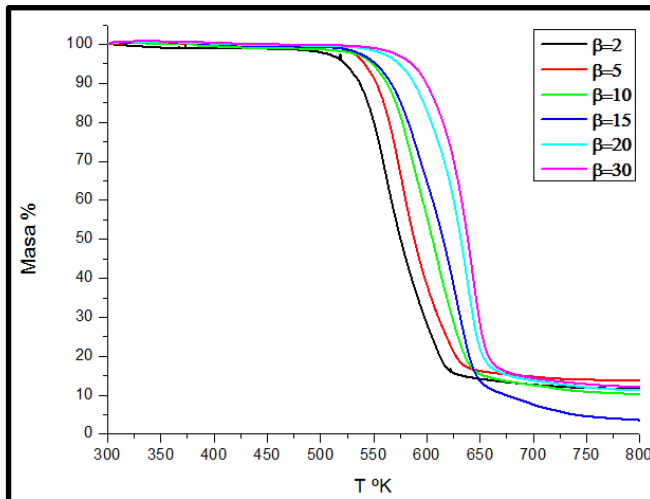


**Figura 4.3.3.1. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Coats y Redfern, para el ARB, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



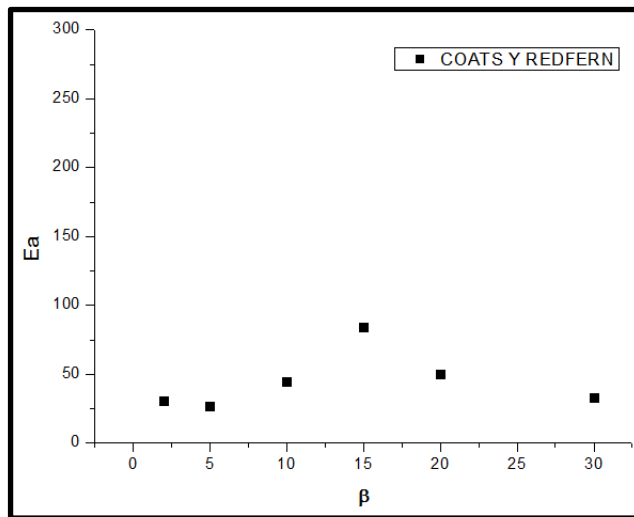
**Figura 4.3.3.2. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Coats y Redfern, para el ARB.**

En la Figura 4.3.3.2, se puede comparar la tendencia de las diferentes velocidades de calentamiento.



**Figura 4.3.3.3. Representación del Porcentaje de Masa (%), frente a la Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el ARB.**

En la Figura 4.3.3.3, se compara la pérdida de masa, en función de la temperatura a las diferentes velocidades de calentamiento aplicada en el presente trabajo.



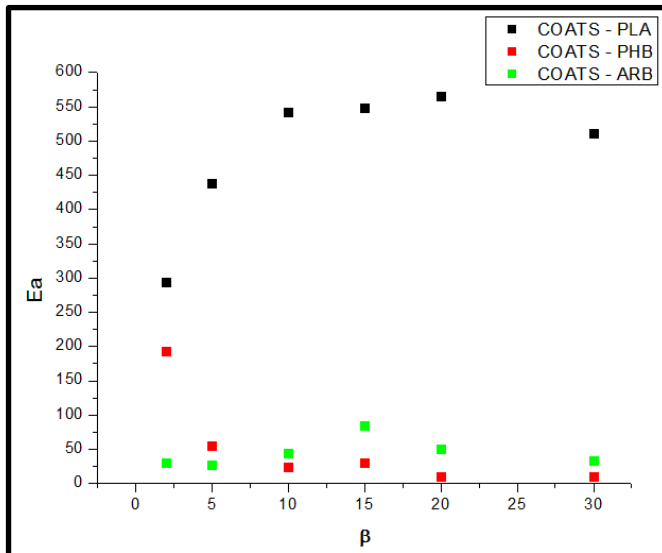
**Figura 4.3.3.4. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el ARB.**

En la Figura 4.3.3.4, se observa como la energía de activación para las seis velocidades de calentamiento se mantienen prácticamente constante. sin embargo a la velocidad de 15°C/se observa una desviación. Dicha desviación puede ser debida a un error del tipo experimental.

**Tabla 10. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ), para el ARB, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

ARB - COATS	
$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$E_a$ (kJ/mol)
2	31
5	27
10	45
15	150
20	50
30	33

#### 4.3.4. Comparación de resultados entre el PLA, PHB y PHB, para el método de Coats y Redfern.



**Figura 4.3.4.1. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA, PHB Y ARB.**

En la Figura 4.3.4.1, se observa una comparación de los valores de ( $E_a$ ) de los polímeros biodegradables estudiados a distintas velocidades de calentamiento. Se observa como la energía de activación del PLA, presenta un efecto diferente a medida aumenta la velocidad de calentamiento, a diferencia del PHB y ARB cuya energía de activación tiende a disminuir con el aumento de ( $\beta$ ). Otro aspecto a resaltar es la magnitud de la ( $E_a$ ) del PLA que resultó mucho mayor a las ( $E_a$ ) del PHB y ARB.

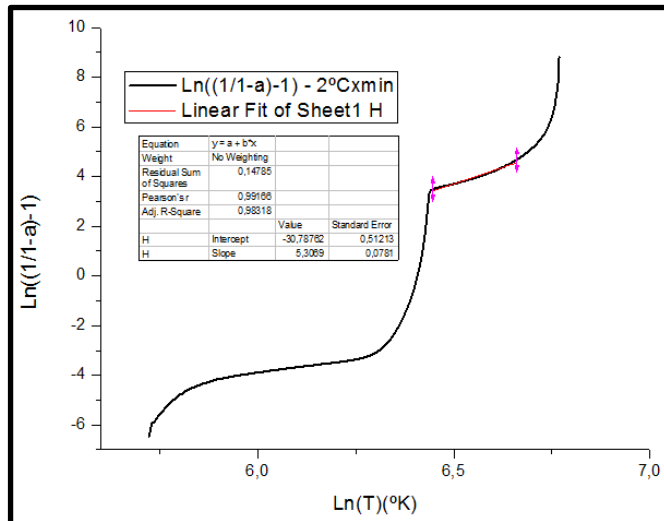
Esto resultados difieren los resultados obtenidos mediante la aplicación de los métodos de Friedman, Horowitz y Redfern.



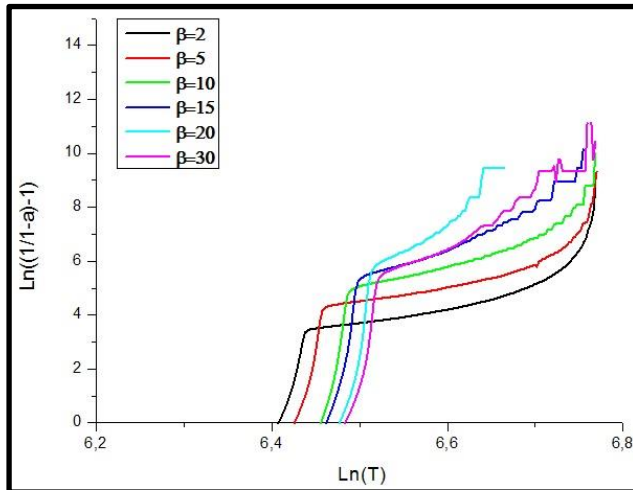
#### 4.4. Método de Van Krevelen.

##### 4.4.1 PLA

A continuación procedemos a calcular la energía de activación del PLA de acuerdo con la aplicación del método de Van Krevelen representando  $\ln[(1/1-\alpha)-\alpha]$  Vs  $\ln(T) \text{ } ^\circ\text{K}$ . Figura 4.4.1.1.

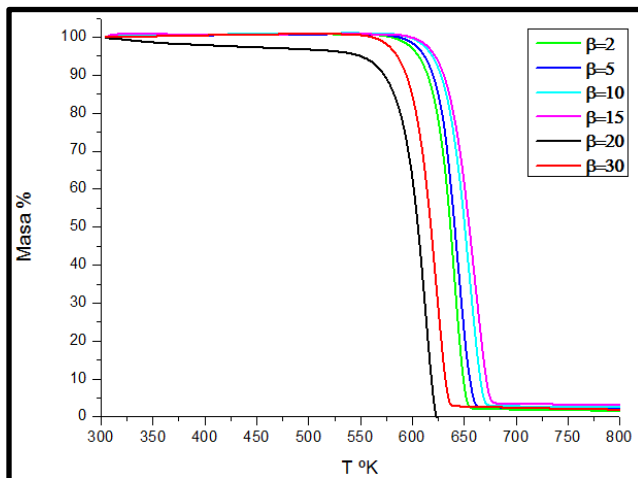


**Figura 4.4.1.1. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Van Krevelen, para el PLA, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



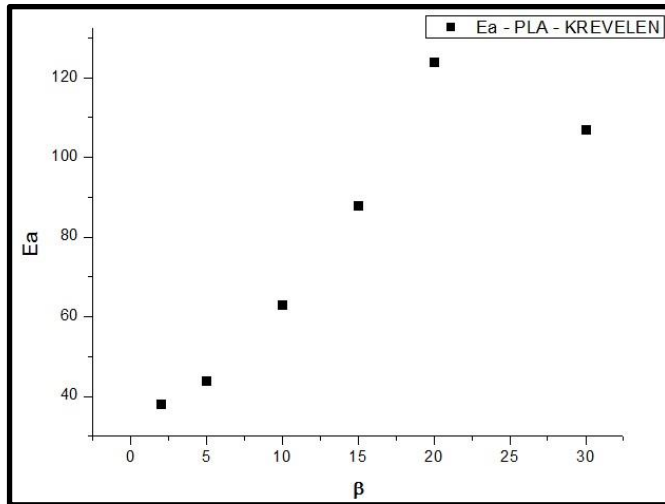
**Figura 4.4.1.2. Calcula de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Van Krevelen, para el PLA.**

En la Figura 4.4.1.2, se puede comparar la tendencia de las diferentes velocidades de calentamiento.



**Figura 4.4.1.3. Representación del Porcentaje de Masa (%), frente a la Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA.**

En la figura 4.4.1.3, se puede comparar la pérdida de masa, en función de la temperatura de las velocidades de calentamiento aplicada.



**Figura 4.4.1.4. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA.**

En la Figura 4.4.1.4, se observa como la energía de activación es mayor cuando se aplica una velocidad de calentamiento mayor, lo que indica que a mayor velocidad de calentamiento ocurre como un efecto de pasivación que retarda la degradación del PLA.

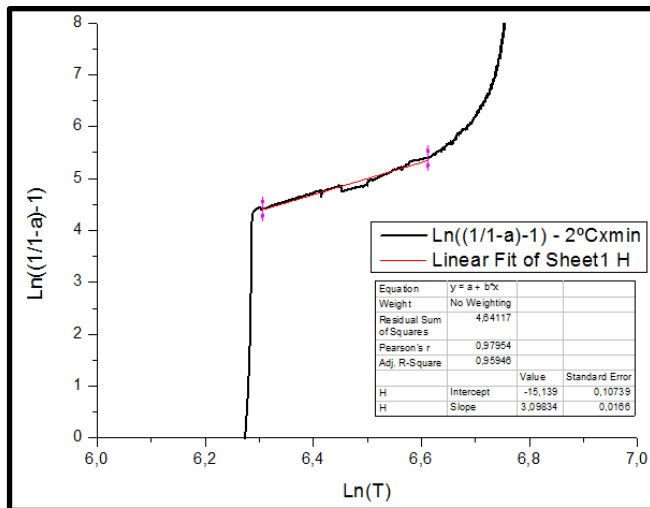
Así este método tiene tendencia similar a los resultados presentados por Friedman y Horowitz y Redfern.

**Tabla 11. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ), para el PLA, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

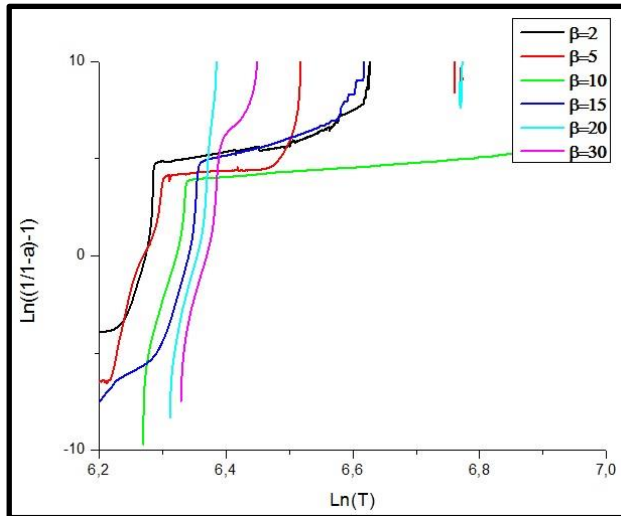
<b>PLA – Método de Van Krevelen</b>	
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>
<b>2</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>44</b>
<b>10</b>	<b>63</b>
<b>15</b>	<b>88</b>
<b>20</b>	<b>124</b>
<b>30</b>	<b>107</b>

#### 4.4.2 PHB

A continuación procedemos a calcular la energía de activación del PHB de acuerdo con la aplicación del método de Van Krevelen representando  $\text{LN}[(1/1-\alpha)-\alpha]$  Vs  $\text{LN}(T)^\circ\text{K}$ . Figura 4.4.2.1.

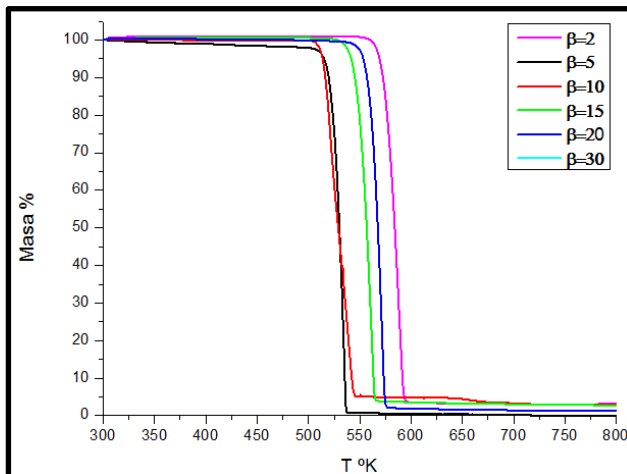


**Figura 4.4.2.1. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Van Krevelen, para el PHB, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



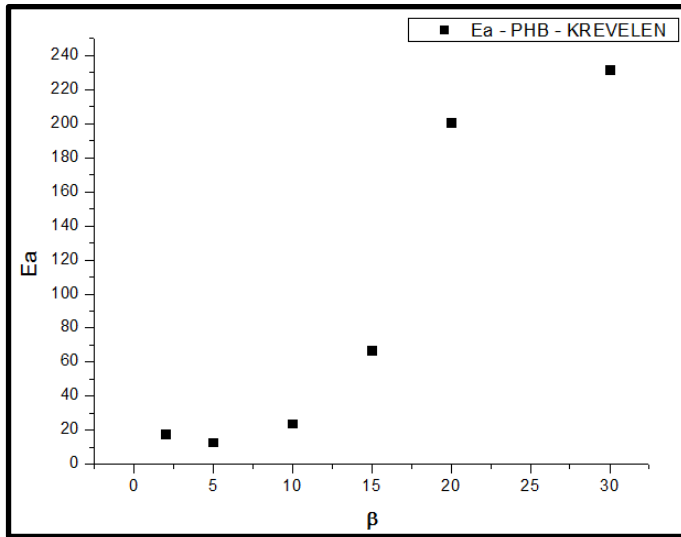
**Figura 4.4.2.2. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Van Krevelen, para el PHB.**

En la Figura 4.4.2.2, se puede comparar la tendencia de las diferentes velocidades de calentamiento.



**Figura 4.4.2.3. Representación del Porcentaje de Masa (%), frente a la Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

En la Figura 4.4.2.3, se puede comparar la pérdida de masa, en función de la temperatura para las seis velocidades de calentamiento aplicada.



**Figura 4.4.2.4. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

En la Figura 4.4.2.4, se observa como la energía de activación es mayor cuando se aplica una velocidad de calentamiento mayor, Por lo tanto a mayor velocidad de calentamiento ocurre como un efecto de pasivación que retarda la degradación del PHB.

Este método presenta tendencia similar a los resultados presentados por Friedman y Horowitz y Redfern.

**Tabla 12. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ) y de algunos parámetros cinéticos obtenidos, para el PHB, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

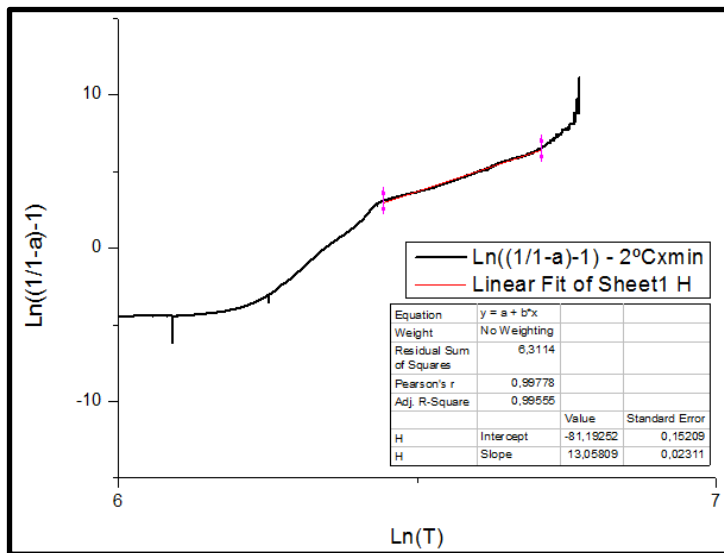
<b>PHB – Método de Van Krevelen</b>	
<b><math>\beta</math> (°C/min)</b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>
<b>2</b>	<b>18</b>
<b>5</b>	<b>13</b>
<b>10</b>	<b>24</b>
<b>15</b>	<b>67</b>
<b>20</b>	<b>201</b>
<b>30</b>	<b>232</b>



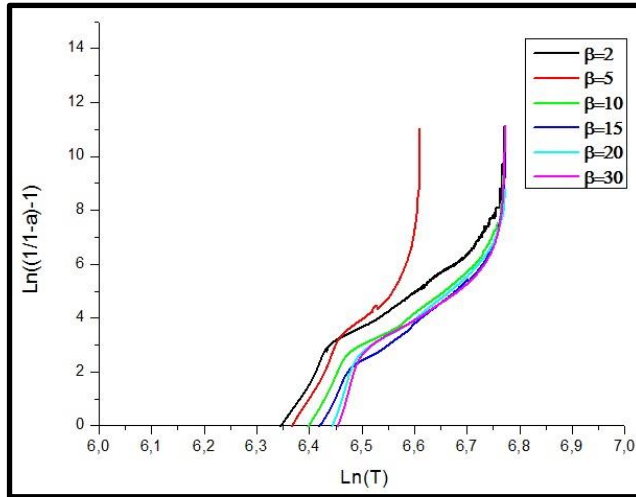
### 4.4.3 ARB

De acuerdo con la aplicación del método de Van Krevelen, a continuación se muestran las gráficas obtenidas para las seis velocidades de calentamientos propuestas para el estudio de la degradación térmica del ARB.

A continuación procedemos a calcular la energía de activación, representando  $\text{LN}[(1/1-\alpha)-\alpha]$  Vs  $\text{LN}(T)^\circ\text{K}$ . Figura 4.4.3.1.

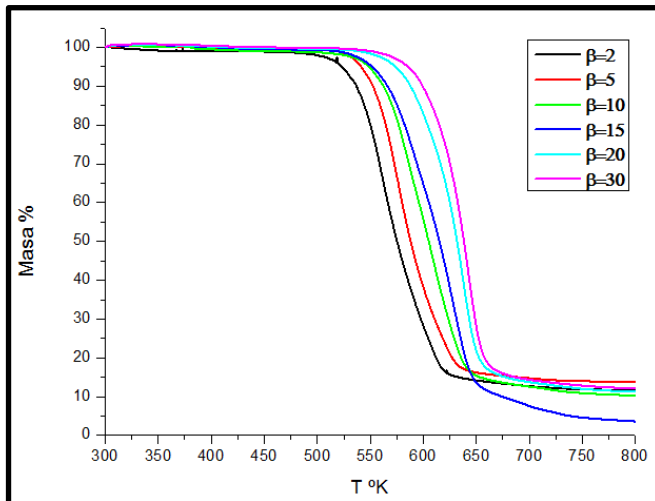


**Figura 4.4.3.1. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Van Krevelen, para el ARB, con velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .**



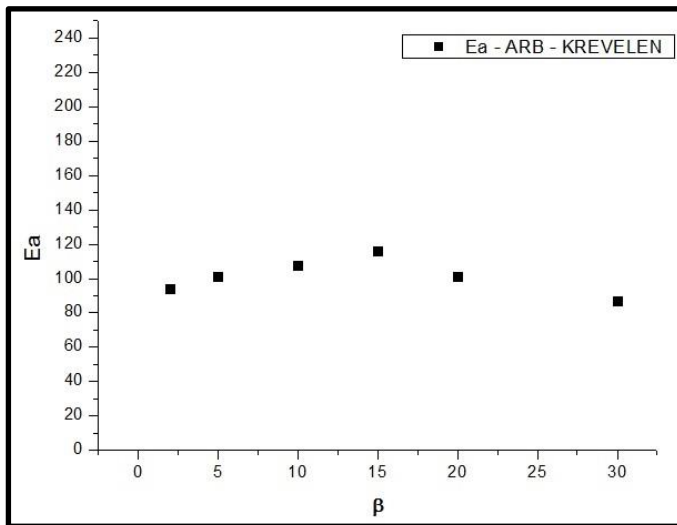
**Figura 4.4.3.2. Cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) según el modelo de Van Krevelen, para el ARB.**

En la Figura 4.4.2.2, se puede comparar la tendencia de las diferentes velocidades de calentamiento.



**Figura 4.4.3.3. Representación de la pérdida de Masa (%), frente a la Temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ ), para las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el ARB.**

En la Figura 4.4.3.3, se puede comparar la pérdida de masa, en función de la temperatura para las seis velocidades de calentamiento aplicada.



**Figura 4.4.3.4. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PHB.**

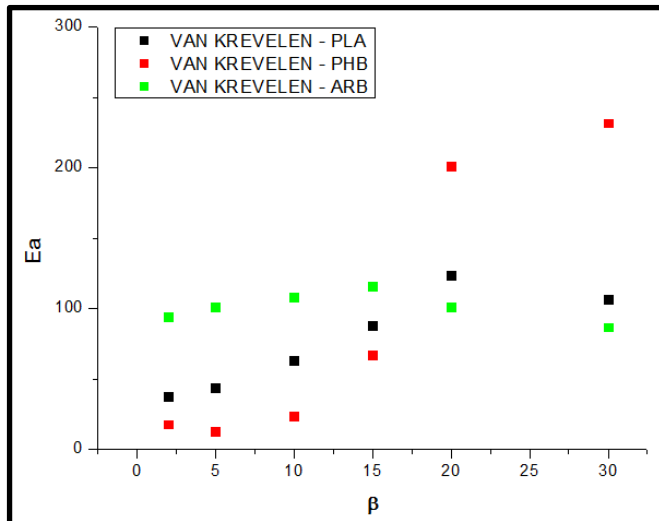
En la Figura 4.4.3.4, se puede observar que el valor de la energía de activación se mantiene constante a todas las velocidades de calentamiento ensayadas. Solo se observa una ligera desviación a 15°C/min.

Este método muestra una tendencia similar a los resultados presentados por Friedman, Horowitz y Redfern.

**Tabla 13. Resumen de las magnitudes de la Energía de activación ( $E_a$ ) y de algunos parámetros cinéticos obtenidos, para el ARB, a seis velocidades distintas de calentamiento.**

ARB – Método de Van Krevelen	
$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$E_a$ (kJ/mol)
2	94
5	101
10	108
15	116
20	101
30	87

#### 4.4.4. Comparación de resultados entre el PLA, PHB y PHB, para el método de Van Krevelen.



**Figura 4.4.4.1. Magnitud de la energía de activación ( $E_a$ ), frente a las diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta$ ), para el PLA, PHB Y ARB.**

En la figura 4.4.4.1, se presenta una comparativa de los resultados de ( $E_a$ ) de los polímeros biodegradables estudiados a las distintas velocidades de calentamiento, según el método de Van Krevelen. Se observa como la energía de activación de los tres polímeros estudiados con este método (PLA, PHB y ARB) muestran una tendencia similar. Estos resultados no muestran concordancia con los resultados obtenidos de los demás métodos aplicados en el presente trabajo.

## **5. Conclusiones**

Se realizaron los ensayos de degradación térmica de PLA, PHB y ARB, mediante análisis termogravimétrico, en modo dinámico a seis velocidades de calentamiento. Con los resultados obtenidos se calcularon diferentes parámetros cinéticos. Para ello, se diseñó una metodología para calcular la  $E_a$ ,  $A$  y  $n$ , de forma sistemática y sencilla utilizando el programa OriginPro 8. Esta metodología, permitió comparar los resultados entre los diferentes polímeros estudiados, como así también entre los diferentes métodos cinéticos aplicados.

Una vez culminadas las etapas de estudio de los resultados obtenidos, se llegó a las siguientes conclusiones principales.

- El modelo de Friedman es el modelo que presentó mayores similitudes en cuanto a los resultados de energía de activación ( $E_a$ ), a las diferentes velocidades de calentamiento.
- Según los métodos de Friedman y Coats-Redfern, el PLA es el polímero biodegradable que presentó mayor energía de activación ( $E_a$ ) seguido del PHB y finalmente el ARB.
- Tanto el método de Horowitz y Metzger, como el método de Krevelen a altas velocidades (mayores a 20°C/min) revelaron que el PHB es el polímero biodegradable estudiado con mayor energía de activación ( $E_a$ ).

- El método de Van Krevelen presenta valores de energía de activación ( $E_a$ ) muchos menores a todos los demás métodos aplicados.
- El modelo de Coats y Redfern, es el modelo que más discrepancias presentó con los demás modelos estudiados.
- Se ha detectado divergencia de los resultados obtenidos entre los métodos estudiados.
- Después de analizar los resultados obtenidos, así como publicaciones relacionadas con los estudios de degradación térmica de polímeros, se puede concluir que surge la necesidad de proponer un modelo de trabajo más ajustado, con la finalidad de desarrollar un método cinético que proporcione resultados confiables y se ajuste al estudio de los polímeros biodegradable. Este proyecto se plantea como punto de partida para futuros estudios.

## 6. Referencias

- [1] Arrieta M. P, Parres García F. J, López Martínez J, Navarro Vidal R, Ferrándiz S. “Pirolisis de residuos de bioclásticos: Productos obtenidos del ácido Poliláctico (PLA)”.DYNA– **2012**. Vol. 87-nº4, 395 – 399.  
<http://dx.doi.org/10.6036/4673>
- [2] Norma ASTM D 6400-04 “Standard Specification for Compostable Plastics”.
- [3] Norma ASTM D 5988-12 “Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil”.
- [4] Tudorachi N., Lipsa R, “Biodegradable poly(vinyl alcohol-lactic acid-aspartic acid) copolymers”. Polymer science. **2009**. 122.
- [5] [Internet]. Tecnar GmbH. “Arboform” [Fecha de consulta: 26 de Agosto del 2013]. Disponible en:  
<http://www.tecnaro.de/english/willkommen.htm?section=we>
- [6] [Internet]. Wikipedia, La enciclopedia libre, 2013 [Modificada: 01 Septiembre 2013, a las 23:42]. [Fecha de consulta: 03 de Septiembre del 2013]. Disponible en:  
<http://es.wikipedia.org/wiki/PI%C3%A1stico>.
- [7] M. Isabel Rico Beneyto. “Estudio de la cinética de degradación del Etilen-vinil-acetato (EVA)” UPV. Octubre **2007**.
- [8] López Martínez J. “Revisión de modelos de degradación térmica en sistemas poliméricos: Métodos de análisis cinéticos



- empleados en la degradación térmica de polímeros mediante termogravimetría” UPV. Septiembre **2002**.
- [9] [Internet]. Wikipedia, La enciclopedia libre, 2013 [Modificada: 11 mar 2013, a las 14:4]. [Fecha de consulta: 25 de Agosto del 2013]. Disponible en:  
[http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido\\_polihidroxi-but%C3%ADrico](http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_polihidroxi-but%C3%ADrico).
- [10] Nägele, H. et al. (2002). "Arboform® – A Thermoplastic, Processable Material From Lignin and Natural Fibers". In. Thomas Q. Hu. Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin. Springer. pp. 101–117. ISBN 978-0-306-46769-1. [Internet]. Wikipedia, La enciclopedia libre, 2013 [Modificada: 16 Julio 2013 at 12:09]. [Fecha de consulta: 25 de Agosto del 2013]. Disponible en: <http://en.wikipedia.org/wiki/Arboform>
- [11] Arrieta M.P, López J, Ferrándiz S, Mercedes A. Peltzer. "Characterization of PLA-limonene blends for food packaging Applications". *Polymer Testing* **2013**. Volume 32 (4) 760-768.
- [12] Conn, R.E, Kolstad, J.J, Borzelleca, J.F, Dixler, D.S, Filer Jr. L.J. Ladu Jr. B.N, Pariza, M.W. "Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food contact polymer". *Food and Chemical Toxicology*. **1995**. Vol.33:4, p.273-283.
- [13] Agustín García Barneto, José Ariza Carmona, José E. Martín Alfonso, Rafael Sánchez Serrano. "Simulation of the thermogravimetry analysis of three non-wood pulps", *Bioresource Technology*. **2010**. Vol. 101, 3220 – 3229.

- [14] Jiménez, V. Berenguer, J. López and A. Sánchez, "Thermal Degradation Study of Poly (vinyl Chloride): Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data, Journal of Applied Polymer Science, (50), 1565-1573 **1993**.
- [15] Friedman H. L, "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.
- [16] Aoyagi, Y, Yamashita, K., Doi, Y. "Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ε-caprolactone], and poly[(S)-lactide]". *Polymer Degradation and Stability*. **2002**. Vol.76, p.53-59.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00265-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00265-8)
- [17] Scholz G. Lohr. E. Windeisen. F. Tröger. G. Wegener "Carbonization of hot-pressed ARBOFORM®-mixtures" Eur. J. Wood Prod. 2009. 67: 351–355.  
<http://dx.doi.org/10.1007/s00107-009-0347-8>
- [18] Robert W. Lenz, and Robert H. Marchessault. "Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology. American Chemical Society. Volume 6, Number 1, January/February **2005**.
- [19] Thomas Haensel, Andreas Comouth, Nicolas Zydziak, Eva Bosch, Axel Kauffmann, Juergen Pfitzer, Stefan Krischok, Juergen A. Schaefer, Syed Imad-Uddin Ahmeda "Pyrolysis of wood-based polymer compounds. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Volume 6, Number 1, January/February **2005**.

- [20] Bartkowiak, M; Zakrzewski, R “Thermal degradation of lignins isolated from wood” *Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry*, (77): 295-304 **2004**.
- [21] Mohamed A. Abdelwahab, Allison Flynn, Bor-Sen Chiou, Syed Imam, William Orts, Emo Chiellini. “Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA / PHB blends”, *Polymer Degradation and Stability*. (97) 1822 – 1828. **2012**.
- [22] J.H. Flynn and L.A. Wall, “A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data”, *Polymer Letters*, (4), 323-328 **1966**.
- [23] Marín ML, López J, Vilaplana J, Jimenez A. “Study of the influence of heating rate in degradation parameters of common polymers *Recent Res*”. *Devel. In Macromol. Res.*3: 159-170, **1998** ISBN 81-86481-72-9
- [24] López J, Balart R, Sanchez L y Nadal A, “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
- [25] Tudorachi N., Lipsa R, “Biodegradable poly(vinyl alcohol-lactic acid-aspartic acid) copolymers”. *Polymer science*. **2009**. 122.
- [26] Rusu M., Tudorachi N, “Biodegradable composite materials based on polyethylene and natural polymers”. *Mechanical and thermal properties. Journal of polymer engineering*. **1999**. 19: 355-369.