

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DEL DISEÑO



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



Influencia del reciclado sobre el comportamiento de la polilactida en condiciones de envejecimiento higrotérmico.

Proyecto final de carrera

Ingeniería Técnica Industrial esp. Química Industrial

2011

Óscar Gil Castell

Directores:

Dra. Amparo Ribes Greus

M. Sc. José David Badía Valiente

*A todas aquellas personas
que me habéis apoyado y respaldado,
especialmente a Vosotros, los de casa,
que habéis estado ahí desde el principio.*

Tabla de contenido

I. MEMORIA.....	11
Capítulo 1. Propósito del trabajo.....	13
1.1 Justificación.....	15
1.2 Objetivos del estudio.....	17
1.3 Planificación.....	18
Capítulo 2. Introducción.....	19
2.1 El plástico como bien social.....	21
2.2 Situación del sector plástico en España.....	22
2.3 Problemática medioambiental	26
2.4 Degradación y biodegradabilidad.....	29
2.4.1 Degradación de materiales poliméricos	29
2.4.2 Polímeros biodegradables	30
2.5 Material de estudio: la polilactida.....	32
2.5.1 Generalidades	32
2.5.2 Origen industrial.....	32
2.5.3 Síntesis	33
2.5.4 Morfología y estructura.....	35
2.5.5 Propiedades	36
2.5.6 Aplicaciones.....	37
2.5.7 Estudio de mercado	42
Capítulo 3. Metodología experimental	43
3.1 Simulación del reprocesado y de la absorción de agua	45
3.1.1. Simulación de reprocesado.....	46
3.1.2 Envejecimiento higrotérmico	48
3.2 Caracterización analítica	52
3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	52
3.2.2 Análisis Termogravimétrico.....	57
3.2.3 Viscosimetría.....	62
Capítulo 4. Análisis y discusión de resultados	67
4.1 Absorción de agua. Fundamentos	69
4.1.1 Absorción de agua en polímeros	69

4.1.2	Procesos de transporte de fluidos en polímeros	70
4.1.3	Difusión de fluidos en polímeros	73
4.1.4	Determinación experimental de los parámetros de difusión	75
4.2	Estudio de las cinéticas de absorción de agua sobre PLA reprocesado	79
4.2.1	Curvas de absorción. Influencia de la temperatura en la absorción de agua	79
4.2.2	Análisis cinético del proceso de difusión	81
4.3	Efectos morfológicos y estructurales de la absorción de agua sobre RPLA	86
4.3.1	Monitorización morfológica mediante calorimetría diferencial de barrido.....	86
4.3.2	Efecto de la absorción de agua en la masa molar y la estabilidad térmica.....	99
Capítulo 5. Conclusiones.....		104
II. PLIEGO DE CONDICIONES		112
1. Definición y alcance del pliego		114
2. Condiciones y normas de carácter general		114
2.1	Legislación aplicable.....	114
2.2	Normas en el reciclaje de envases plásticos	114
2.3	Seguridad e higiene	115
2.3.1	Hábitos personales y equipos de protección.....	115
2.3.2	Señalización de seguridad en los equipos industriales	116
2.3.3	Manipulación de productos químicos.....	116
3. Especificaciones técnicas.....		117
3.1	Objeto.....	117
3.2	Condiciones de los materiales	117
3.2.1	PLA (Natureworcks 2002D)	117
3.2.2	Condiciones de conservación del material	117
3.2.3	Toxicidad y advertencias de seguridad	118
3.3	Condiciones de los equipos industriales.....	118
3.3.1	Equipos utilizados en el granulado del PLA	118
3.3.2	Equipo de procesado del PLA	118
3.4	Equipos utilizados en el laboratorio	119
3.4.1	Análisis termogravimétrico (TGA)	119
3.4.2	Análisis calorimétrico (DSC).....	119
3.4.2	Viscosimetría.....	120
III. PRESUPUESTO		122

IV. ANEXOS.....	130
1. Normativa aplicable	132
2. Fichas de seguridad de los equipos	134
3. Fichas de seguridad de los reactivos.....	136

I. MEMORIA

Capítulo 1.

Propósito del trabajo

1.1 Justificación

Los plásticos representan cerca del 20% en volumen de los residuos sólidos urbanos (RSU). Muchas ciudades han agotado el espacio que disponen para su basura y se contemplan modelos de gestión que desvinculan el lugar de producción de la basura con su lugar de vertido, de modo que se está pagando para enviar los residuos a lugares alejados de los municipios de origen. El agotamiento de espacio disponible para vertido es cuestión de tiempo.

Por otro lado, no sólo se está creando tanta basura que no se sabe qué hacer con ella, sino que también se están extinguiendo los recursos naturales finitos. Se estima que los recursos globales del petróleo, del gas natural y del carbón son limitados y el impacto económico del agotamiento podría hacerse sentir en los próximos 50 años, puesto que los precios se elevarán a medida que se agoten dichos recursos. [1]

Debido al aumento de los precios del petróleo y al problema de la acumulación de residuos, que ha conducido a políticas medioambientales muy exigentes, científicos e ingenieros vienen desarrollando plásticos biodegradables obtenidos a partir de fuentes renovables de base agrícola, como el poli(ácido láctico), PLA. [2 y 3]

El PLA es un polímero biodegradable altamente versátil y se produce a partir de recursos totalmente renovables como el maíz, la remolacha, el trigo y otros productos ricos en almidón. Originalmente adquirió una gran importancia en la industria médica, donde se viene utilizando desde hace 25 años, debido principalmente a que se trata de un polímero bioabsorbible, es decir, que puede ser asimilado por un sistema biológico. [4]

El PLA exhibe muchas características que son equivalentes o incluso mejores que muchos plásticos derivados del petróleo, lo que lo hace adecuado para una gran variedad de usos. Al mismo tiempo que es un polímero biodegradable, el PLA es un polímero reciclable, pudiéndose reciclar a lo largo de su vida útil.

El reciclaje está considerado uno de los mejores métodos de gestión de residuos, ya que añade valor al residuo sin incrementar excesivamente los daños al medioambiente. Aun así, esta técnica entraña numerosas dificultades, ya que el producto reciclado que se obtiene no siempre es de igual calidad que su predecesor. El número de reprocesados es de gran importancia e influye en las propiedades del material, ya que durante el procesado existen ciertos agentes degradantes que afectan a la estructura interna del material.

El sector del envasado en general y, en mayor medida, el envasado de líquidos o alimentos que los contengan es una de las principales aplicaciones de los plásticos en la actualidad. En este

sector los plásticos se ven sometidos al efecto de agentes como la temperatura o el contacto con el agua, que a largo plazo pueden modificar las prestaciones del producto. De este modo, es posible predecir las consecuencias de la degradación en estos ambientes mediante el uso de ensayos de simulación acelerados de degradación higrotérmica. Asimismo, es interesante conocer los mecanismos morfológicos que modifican la estructura y las propiedades del material sometido a condiciones extremas de degradación, y evaluar las prestaciones de los materiales reciclados en comparación al virgen o de referencia. Por ello, la motivación principal de este trabajo radica en evaluar los efectos del reciclado mecánico sobre el comportamiento del PLA frente a procesos acelerados de degradación higrotérmica.

1.2 Objetivos del estudio

El objetivo principal de este estudio es establecer una metodología que permita analizar y cuantificar los efectos que los procesos de reprocesado sucesivos ejercen sobre las propiedades fisicoquímicas de la polilactida. Específicamente se evalúa y compara el envejecimiento higrotérmico de la polilactida virgen y reprocesada.

Para alcanzar el objetivo global, los objetivos parciales que se han abordado han sido los siguientes:

1. Diseñar un modelo de simulación acelerada de degradación higrotérmica.
2. Conocer los procesos de absorción de agua en las matrices poliméricas de polilactida virgen y reprocesados, en términos de cinéticas de absorción, coeficientes de difusión y porcentajes de saturación.
3. Monitorizar los cambios microestructurales debidos a la degradación higrotérmica de la polilactida a distintas temperaturas.
4. Evaluar los efectos de la degradación higrotérmica sobre la estructura y prestaciones frente a la estabilidad térmica de la polilactida.

1.3 Planificación

Hito	Mes1				Mes2				Mes3				Mes4				Mes5				Mes6						
	S1	S2	S3	S4																							
1. Planificación Proyecto Final de Carrera																											
2. Búsqueda bibliográfica																											
3. Desarrollo experimental: Estudio de absorción de agua																											
3.1 T = 55 °C																											
3.2 T = 65 °C																											
3.3 T = 70 °C																											
3.4 T = 75 °C																											
4. Desarrollo experimental: Caracterización analítica																											
4.1 DSC																											
4.2 TGA																											
4.3 Viscosimetría																											
5. Análisis y discusión de resultados																											
5.1 Cinéticas de absorción																											
5.2 DSC																											
5.3 TGA																											
5.4 Viscosimetría																											
6. Conclusiones																											

Capítulo 2.

Introducción

2.1 El plástico como bien social

El desarrollo del plástico surgió a partir del descubrimiento de que las resinas naturales podían emplearse para elaborar objetos de uso práctico. Desde ese momento hasta la actualidad, la expansión de estos materiales en la sociedad ha crecido de forma espectacular, hasta constituirse como un material imprescindible. Tanto es así que, al igual que se conocen épocas históricas con los nombres, por ejemplo, “era del metal” o “era de la cerámica”, a la época actual se le podría asignar el nombre de “era del plástico”. Esto se debe principalmente a sus bajos costes de fabricación y a la gran diversidad de usos para los que se pueden emplear, ya que ofrecen un balance concreto de características-propiedades que no pueden lograrse con otros materiales. Así, se pueden encontrar plásticos flexibles, rígidos, duros, blandos, impermeables, permeables, etc., lo cual propicia que el plástico se abra a un amplio abanico de aplicaciones.

Los sectores de empleo de plástico más comunes tienen que ver con aplicaciones en el sector industrial, de construcción y de consumo. Pero estos ámbitos no son los únicos, sino que también pueden encontrarse en otras aplicaciones menos habituales como chalecos antibalas, cristales para gafas o implantes quirúrgicos, entre muchas otras.

Solamente una mirada hacia nuestro alrededor basta para darse cuenta de que la mayoría de los bienes y productos están fabricados entera o parcialmente por componentes plásticos. Por eso es normal que cada vez exista más interés en investigar con este tipo de material para obtener plásticos con diferentes propiedades y características más específicas que pueden hacer que se empleen para nuevos usos o sustituir a otros materiales proporcionando mejores cualidades.

2.2 Situación del sector plástico en España

Según datos del Observatorio del Plástico, del instituto tecnológico AMPLAS [5], la industria del plástico en España aglutinaba a unos 100.000 trabajadores en 2008, con un valor de la producción de unos 13.500 millones de euros (M€) y una balanza comercial en la que las importaciones suponían unos 6.800 M€ y las exportaciones se cifraban en unos 5.800 M€.

El sector del plástico en España comprende un conjunto de empresas y actividades que abarcan desde el aprovisionamiento de materias primas plásticas y las empresas de reciclaje del plástico, hasta las de fabricación de moldes y de maquinaria para la transformación del plástico. El sector de envase y embalaje es el mayor demandante de plástico, con una cuota del mercado español del 35%, seguido del sector de la construcción (12%), de la agricultura (11%) y la industria fabricante de material eléctrico y de electrónica (8%).

Por su parte, desde el Centro Español de Plásticos (CEP), se manifiesta que, según lo recopilado dentro del Estudio del Sector del Plástico 2010 [6], se determinó que, a nivel general, la industria del plástico, tanto en lo que respecta a la fabricación de materias primas, como en el de transformación sigue una evolución paralela a la del conjunto de la industria española, sumida en una profunda crisis. Los índices de producción industrial mensuales del segundo semestre del 2009 y 2010 (hasta septiembre) dan a entender que el sector ha tocado fondo y se abre un periodo de lenta recuperación. La estructura empresarial del sector del plástico, que comprende los segmentos de materias primas y transformación, tiene características diferenciadas en cada uno de esos segmentos, tanto en lo que se refiere al origen del capital como a la dimensión y nivel de concentración empresarial, lo que hace que las posibilidades y las estrategias a la hora de encarar la coyuntura desfavorable difiera entre ambos segmentos del sector. En consecuencia, se caracteriza el sector del plástico en torno a dos grupos básicos: el de materias primas y el de productos semielaborados o transformadores. El grupo de materias primas lo componen grandes empresas multinacionales, la gran mayoría de capital extranjero, alemanas, norteamericanas y árabes. Dependen directamente del petróleo y muchas de ellas son incluso explotadoras del mismo. Estas superan bien la crisis, ya que lo que no se vende en España se exporta a otros países como China. En la Figura 2. 1 se observa la evolución a lo largo de cinco años de la producción, exportación, importación y consumo aparente de materia prima en España en los últimos años.

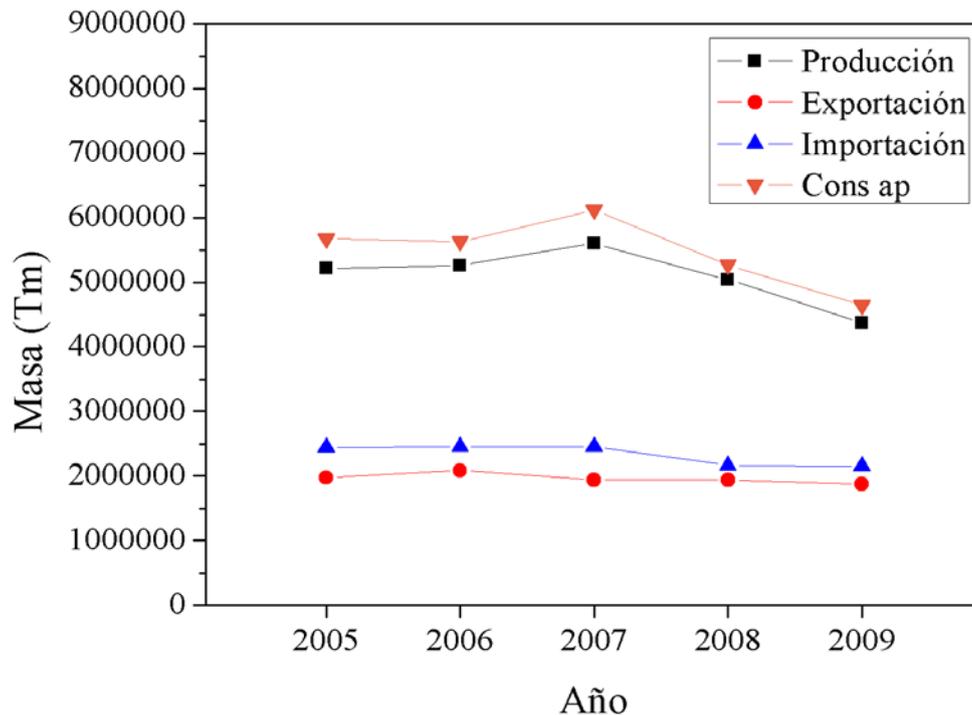


FIGURA 2. 1

Evolución de la producción, exportación, importación y consumo aparente de materia prima en España desde 2005 hasta 2009 [7]

El grupo de semielaborados o transformadores está formado por más de 1.200 pequeñas y medianas empresas (pymes), casi todas de capital nacional, salvo unas pocas extranjeras proveedoras de automoción y de gran tamaño. La gran mayoría de tamaño mediano y pequeño están sufriendo mucho el actual momento para continuar activas, al tener que mantener una mínima cartera de pedidos sujeta a unos bajos costes, lo que es muy difícil debido a los constantes incrementos de precios de las materias primas. Este grupo, además, se caracteriza en su gran mayoría por trabajar por encargo, con grandes exigencias de calidad y de servicio, para un reducido número de grandes clientes, extranjeros en su gran mayoría, en fase de deslocalización, lo que pone en peligro su futuro [7].

La industria del plástico fue ganando cuota de mercado en las pasadas décadas, a pesar de la tendencia alcista en los precios de las materias primas, como consecuencia de la mayor penetración del plástico en las aplicaciones industriales y en el ámbito del gran consumo, como por ejemplo es el caso en los envases y embalajes destinados a la industria de alimentación. De ahí que el sector del plástico haya dado muestras de una considerable vitalidad hasta la crisis económica global perceptible ya en el ejercicio de 2007 e intensificada en los dos años siguientes. En la Figura 2. 2 se observa la evolución a lo largo de cinco años de la producción, exportación, importación y consumo aparente de semielaborados en España en los últimos años.

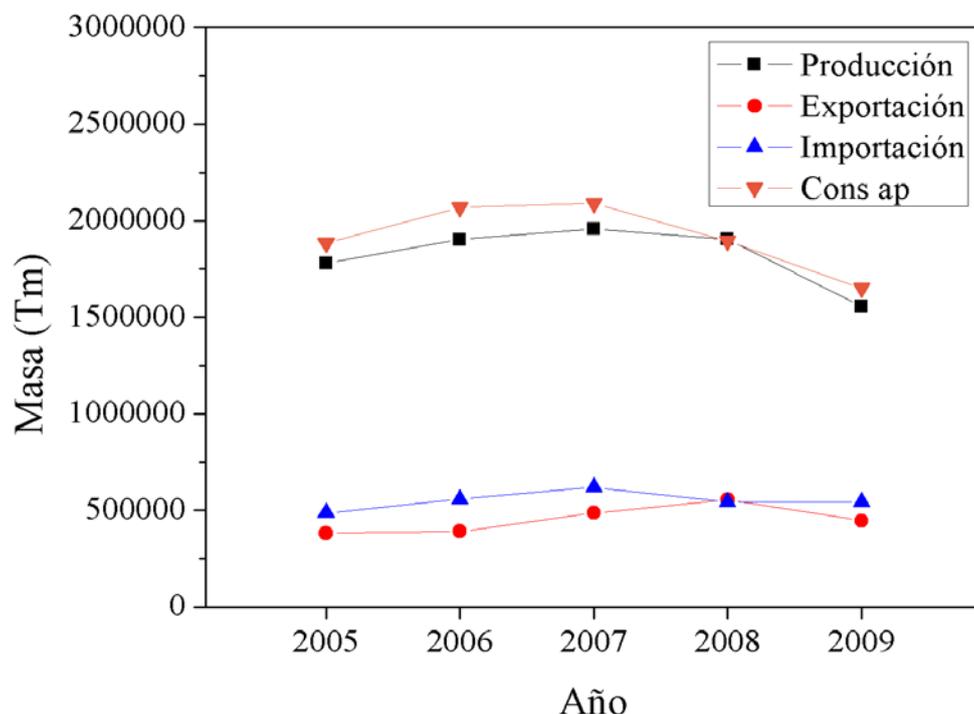


FIGURA 2. 2

Evolución de la producción, exportación, importación y consumo aparente de materia prima en España desde 2005 hasta 2009 [7]

El cambio de coyuntura en el mercado, definida por la crisis, junto con las innovaciones de producto orientadas a la disminución del peso de los componentes de materias plásticas, así como a la reducción del material utilizado en envases y embalajes contribuye a explicar, al menos en parte, la tendencia declinante de la producción y del consumo aparente tanto de materias primas como de productos semielaborados [7].

Por lo demás, en el segmento de productos semielaborados, las importaciones mantienen una ligera tendencia alcista, mientras que las exportaciones registran una caída en el ejercicio de 2009 del 19,7% respecto al año anterior, después de describir una línea ascendente desde 2005. En lo que se refiere a la presión de la competencia sobre las empresas transformadoras españolas, en el mercado interior y exterior, la competencia internacional en el mercado interior solo la salva la proximidad y rapidez de respuesta ante las necesidades de los centros productivos a abastecer. A nivel de costes España presenta dificultades, puesto que los principales factores diferenciales, los costes de energía, son muy superiores en España que en el resto de la Comunidad Europea y la mano de obra se ha encarecido mucho respecto a los países del Este, de Oriente y del Norte de África. La competitividad hacia mercados exteriores, cuando la distancia es importante, es prácticamente nula; prueba de ello es la implantación de algunas pymes de capital español en países del Este Europeo. [7]

Con este panorama, el sector español del plástico está adoptando una serie de iniciativas encaminadas a la renovación de los equipos que mejoren la productividad, y también de cara a mejorar su posición en la producción de plásticos especializados, además de poner en marcha nuevas estrategias empresariales.

En este sentido, desde el CEP se destacan las actuaciones directas sobre el tejido empresarial para abandonar la errónea estrategia de trabajar por encargo y conseguir la creación de centros productivos con producto propio. Asimismo, se desarrollan intensas acciones dirigidas hacia la excelencia de determinadas especialidades para llegar a ser un *First Class*¹, además de facilitar reducciones de costes de energía y fiscales [7]. A las anteriores iniciativas se unen, igualmente, las llevadas a cabo dentro del ámbito tecnológico, tendentes a promover, con ayuda, las renovaciones de los parques de maquinaria por nuevos equipos más productivos, más precisos y menos consumidores de energía, como es la sustitución de máquinas hidráulicas por las eléctricas.

A modo de resumen, el sector plástico español ha de trabajar duro en la renovación y actualización del tejido empresarial, superando la coyuntura económica actual, de modo que pueda llegar a ser competitivo a nivel europeo y mundial.

¹ Término anglosajón que hace referencia a “de primera clase, de primer orden.”

2.3 Problemática medioambiental

La mayoría de los plásticos son de origen sintético y parten de monómeros procedentes del petróleo o gas natural. Esto origina un problema ya que el petróleo es una materia prima no renovable, y por tanto se acabará. Debido a la gran dependencia petrolífera actual, si se llegara a no encontrar alternativas al consumo del crudo, la economía mundial se vería seriamente afectada y como consecuencia se entraría en otra crisis mundial. Este problema hace que muchos países tengan como objetivo la independencia energética del petróleo.

Actualmente se hace un consumo abusivo de materiales plásticos, que además suelen estar destinados a usos relativamente cortos de tiempo, con lo que se genera un gran volumen de residuos plásticos, que conlleva a un gran problema medioambiental. El principal problema de los materiales plásticos de origen petrolífero es que, en general, se trata de polímeros demasiado largos y compactos como para ser atacados y degradados por los organismos de descomposición cuyo tiempo de asimilación natural es extremadamente largo.

Después de la vida útil, los objetos plásticos se llevan a un vertedero, donde permanecen produciendo contaminación y colapsando los mismos. A veces se toma como solución la quema de este tipo de desechos, que produce una gran contaminación además de favorecer la generación de gases causantes del efecto invernadero, entre otros problemas. También se da el caso de deshacerse de los plásticos tirándolos a mares y océanos, produciendo una contaminación en los ecosistemas que perjudica tanto a la fauna como la flora marina. Se han intentado dar muchas soluciones a este problema, pero algunas se vislumbran tanto o más peligrosas que el problema mismo. Con el actual desarrollo de la biotecnología, la mutación de bacterias para que se nutran con los plásticos desechados es una alternativa de futuro en fase de investigación.

Generalmente, la opción más extendida para la gestión de residuos plásticos es el reciclado mecánico. Esto consiste en transformar un desecho en un materia prima para nuevos bienes de consumo mediante un reprocesado del material. De esta forma se puede conseguir, además de la minimización de residuos, un ahorro en la obtención de materia prima. La optimización del reciclaje y del proceso productivo puede llevar a descender el precio del producto.

El reciclaje juega un papel clave como estrategia de gestión de residuos sólidos. Aunque es un método tan útil como pueda ser el vertido o la incineración, este es medioambientalmente mucho más viable. En la actualidad es, claramente el método de gestión de residuos sólidos ambientalmente preferido.

Aunque el reciclaje sea un buen método para acabar con los residuos producidos por los plásticos al final de su vida útil, es de difícil implantación en la sociedad, ya que necesita de una concienciación medioambiental que hoy por hoy no es del todo generalizada. Uno de los principales inconvenientes del reciclaje es el coste económico que lleva asociado. A esto hay que sumarle la necesidad de recolección y clasificación de la materia, que en muchos casos es muy poco viable. Además, no es fácil que los materiales reciclados tengan las mismas prestaciones que el material original, por lo que el uso se ve restringido. Lo que sí es factible y económico es elaborar otros materiales con los reciclados y darles usos diferentes a los que el material de origen tuvo. Sin embargo, ambientalmente, las desventajas del reciclado quedan compensadas por ventajas frente otras maneras de gestión de residuos, como la reducción de demanda de recursos naturales y la minimización del impacto ambiental generado por su extracción y transformación en materias primas.

No obstante, para que el reciclado pueda considerarse como una alternativa de gestión de residuos, el proceso ha de ser energéticamente eficiente. En este término influyen cuatro factores básicos: recolección, selección, procesamiento y mercado. Es importante que los cuatro sean rentables y eficientes, ya que si alguno de estos falla, el resto del ciclo no se completa.

Los principales métodos de gestión de residuos, son: reciclaje, compostaje, incineración y disposición en vertederos. En la Tabla 2. 1, se pueden observar las principales ventajas e inconvenientes que ofrecen cada uno y permite la comparación entre ellos.

TABLA 2. 1

Ventajas e inconvenientes de las tecnologías de reciclaje, compostaje, incineración y vertedero

Tecnología	Ventajas	Inconvenientes
Reciclaje	<ul style="list-style-type: none"> • Reduce la cantidad de residuos en la disposición final. • Ahorra materia prima y energía. • Aumenta el tiempo de vida del producto. 	<ul style="list-style-type: none"> • Reciclar consume energía y emite contaminación. • Producto reciclado de menor calidad, con menos grado de aplicación y mercado limitado.
Compostaje	<ul style="list-style-type: none"> • Necesita menos energía que el reciclaje o la incineración. • Final de vida útil para aprovechamiento en suelo. 	<ul style="list-style-type: none"> • No es económicamente rentable. • Riesgo de olores y problemas de peste. • Mercado del compost limitado.
Incineración	<ul style="list-style-type: none"> • Reduce los residuos sustancialmente en volumen y peso. • Genera energía. • Necesita poco espacio. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto coste capital y de operación. • Emisión de sustancias contaminantes. • Control y operación más estricto.
Vertedero	<ul style="list-style-type: none"> • Disposición final e indispensable de la basura, residuos de reciclaje, incineración, etc. • Relativamente fácil de construir y operar. 	<ul style="list-style-type: none"> • Escasez de sitios adecuados. • El coste incrementa significativamente con los requisitos medioambientales y sanitarios. • Problemas de emisiones.

La mejor opción es no usar un método de valorización único, sino complementar unos con otros para minimizar al máximo el impacto ambiental y aprovechar todo lo posible la materia prima.

Una buena solución al problema de la acumulación de plásticos es la de combinar el reciclaje con la biodegradabilidad del material. Esta idea es la que trae al frente a una nueva generación de plásticos que además de tener buenas propiedades técnicas poseen la propiedad de ser biodegradables. Si a eso se le añade que proceden de fuentes renovables que los hacen energéticamente independientes nos encontramos con los llamados bioplásticos.

Un tipo de bioplástico que está dando buenos resultados tanto en propiedades mecánicas como en sostenibilidad es el **poli (ácido láctico)**. Se trata de un poliéster que procede de fuentes renovables, es biodegradable por compostaje y permite el reciclado. El uso de este polímero ecológico en la industria será capaz de cerrar el “ciclo del carbón” y llegar a ser menos dependiente de fuentes fósiles.

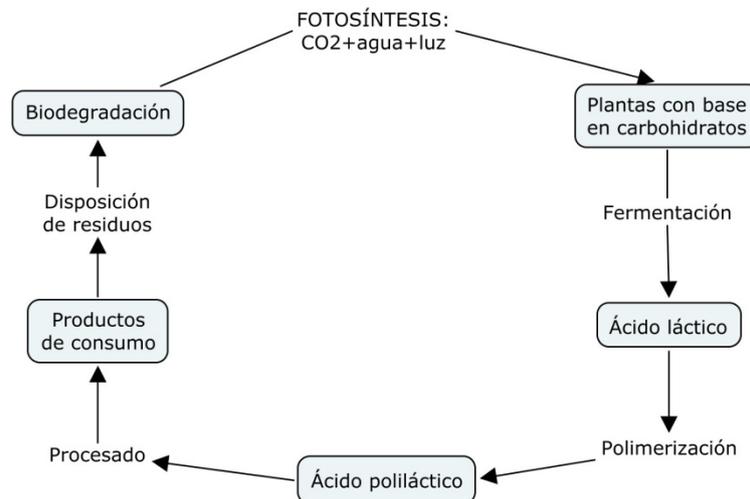


FIGURA 2. 3

Ciclo del carbón. Ejemplo del ácido poliláctico

Como se muestra en la Figura 2. 3, el ácido láctico se obtiene a partir de vegetales con una base en carbohidratos, tras la polimerización del ácido láctico se obtiene el ácido poliláctico que puede procesarse para convertirlo en bienes de consumo. Estos bienes, una vez han desempeñado su función, pueden ser reciclados obteniendo el plástico de partida como materia prima o ser compostados. En este último caso se somete a un proceso de biodegradación donde se emite CO₂ que junto al agua y la luz es asimilado por los vegetales mediante fotosíntesis, con lo que el ciclo se cierra y cumple con las premisas del desarrollo sostenible.

2.4 Degradación y biodegradabilidad

2.4.1 Degradación de materiales poliméricos

Los materiales plásticos y en general todos los materiales acaban por degradarse a lo largo del tiempo. Para unos, este tiempo es relativamente corto, mientras que para otros es considerablemente largo y la naturaleza no puede asimilarlos. Es por esto que se considera plástico degradable aquel que sufre un cambio significativo en la estructura química bajo condiciones ambientales específicas, produciéndose una pérdida de propiedades, medidas mediante ensayos estándar apropiados a las aplicaciones en un periodo de tiempo determinado.

Macroscópicamente, la pérdida de las propiedades físicas en los plásticos se observan a nivel de aspectos como el brillo, el color, la formación de grietas o burbujas, etc. Los cambios químicos se refieren, fundamentalmente, a la aparición de nuevos grupos funcionales que facilitan la ruptura de las cadenas macromoleculares. Según el ambiente al que estén sometidos los materiales poliméricos, existen diferentes vías de degradación: biológica, química o física (mecánica).

En la Figura 2. 4 se puede observar un diagrama con los principales tipos de degradación.

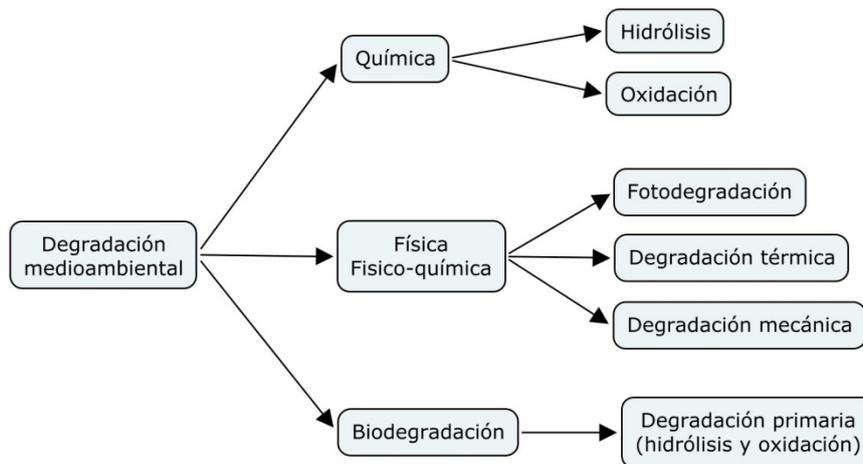


FIGURA 2. 4

Principales tipos de degradación

2.4.2 Polímeros biodegradables

El término biodegradable ha tenido diferentes acepciones a lo largo de estos últimos años dependiendo del punto de vista de cada autor. Se entiende como plástico biodegradable, aquel plástico degradable en el cual la degradación resulta de la acción de microorganismos tales como hongos, bacterias y algas. Por tanto los plásticos biodegradables son materiales poliméricos, que pueden ser transformados en compuestos de bajo peso molecular, donde al menos un paso en los procesos de degradación es a través del metabolismo en la presencia de organismos presentes naturalmente [8].

En la actualidad, esta definición se ha extendido y ahora se trata el término biodegradabilidad. Ésta se refiere a la capacidad final de integración total del material polimérico en el ciclo natural (mineralización y formación de biomasa) independientemente de los mecanismos de degradación involucrados, por lo que un material polimérico degradable será aquel que al término de su degradación, produzca productos no tóxicos que sean totalmente asimilables por el medio natural, sin generar acumulación. Para ello la velocidad a la que se produce la biodegradación ha de estar en la misma escala temporal que la velocidad de consumo de los productos y la eliminación de sus residuos [8]. Esta descomposición se puede llevar a cabo en diversos medios, en función del lugar en que finalice la vida útil del producto: medio acuoso, suelo, medio marino, compost, etc. Cada medio presenta una agresividad diferente en la degradación del polímero debido a los agentes que lo componen. [9]

La biodegradación de los plásticos suele llevarse a cabo en dos pasos, degradación primaria y secundaria. La degradación primaria consiste en la ruptura de la estructura principal del polímero, dando lugar a fragmentos oligómeros, que pueden ser asimilados por microorganismos. En la degradación secundaria, la hidrólisis ocurre gracias al agua del ambiente, con o sin ayuda de enzimas. En este caso, la catálisis química, calor o la presencia de metales que actúan como agentes catalíticos suelen ser responsables de la hidrólisis.

Para poder demostrar que un material o producto es biodegradable se ha de someter a unos ensayos normalizados. Los principales organismos que rigen estas normas son la ASTM (American Society for Testing and Materials), CEN (Comité Europeo de Normalización) o ISO (Internacional Organization for Standardization).

A continuación, en la Figura 2. 5, se observa la degradación de una botella de PLA.



FIGURA 2. 5

Proceso de degradación de una botella de PLA

2.5 Material de estudio: la polilactida

2.5.1 Generalidades

El poli (ácido láctico) o polilactida (PLA) es un plástico biodegradable derivado del ácido láctico que se sintetiza a partir de recursos renovables, como la remolacha, el maíz, la patata y todos aquellos vegetales que sean ricos en almidón. El PLA tiene nomenclatura distinta dependiendo la ruta escogida para la fabricación del mismo: si el PLA está fabricado mediante policondensación química del ácido láctico, se le denomina poli (ácido láctico) y si es sintetizado mediante apertura del anillo de la lactida, se le llama polilactida. El PLA empleado en el presente proyecto final de carrera es del tipo polilactida.

El PLA además es bioabsorbible, esto quiere decir, que puede ser asimilado por bacterias o por el mismo cuerpo humano [9]. Hasta ahora el PLA se está utilizando en el campo médico como material para la fabricación de prótesis, grapas e hilos en cirugía y en fármacos, debido principalmente a que presenta características que lo hacen idóneo para este ámbito. [10]

Gracias a la biodegradabilidad, se está empezando a utilizar como envase, ya que debido a la problemática del desecho de envases de plástico, lo hace un candidato idóneo para solucionar el problema. Esta característica es una ventaja competitiva frente a otros plásticos derivados del petróleo, y se puede aprovechar para vender el producto como un envase no contaminante que le da la cualidad de “verde” y, por tanto, más cuota de mercado. [11]

2.5.2 Origen industrial

El PLA fue sintetizado por primera vez por un científico de DuPont, Wallace Carothers, en 1932, calentando ácido láctico en vacío. Inicialmente no fue utilizado de forma industrial debido a su alto precio de obtención, en contraste con el menor coste que resulta la obtención de los polímeros derivados del petróleo.

En 1977, Cargill fue una de las primeras compañías en desarrollar exclusivamente el ácido poliláctico. Después de 15 años, Cargill creó una empresa junto con Dow Chemical Company, llamándola Cargill Dow (CDP). Actualmente esta empresa tiene una fábrica en Nebraska desde 2002 la cual es capaz de producir hasta 140.000 toneladas de PLA al año, a partir de maíz. Con esto el PLA se introduce en el mercado y se abarata lo suficiente como para poder competir con otros polímeros que se utilizan para las mismas funciones. [12]

2.5.3 Síntesis

Usando los diferentes métodos de síntesis y controlando los parámetros de la reacción se pueden obtener una amplia gama de polímeros que varían en peso molecular y cristalinidad. La cristalinidad es consecuencia del distinto porcentaje de isómeros D y L en el producto final. Según las aplicaciones a las que esté destinado este material existen diferentes rutas en la polimerización. [13]

A) Polimerización por condensación directa

La reacción de polimerización del ácido láctico se puede realizar por condensación directa en presencia de un catalizador a baja presión. El producto que se obtiene de esta reacción es un polímero de bajo peso molecular (10000 u.m.a). Esto es debido a que es difícil eliminar el agua completamente de la mezcla altamente viscosa de la reacción.

Este es principal inconveniente ya que restringe su uso, pero además tampoco se puede controlar la estereoregularidad, para corregirlo se usan agentes acomplejantes, que unen las cadenas de polímero de bajo peso con las de alto peso molecular.

- La polimerización por **policondensación azeotrópica** usa un solvente azeotrópico con bajo punto de ebullición junto con catalizadores con alta actividad que genera un PLA de alto peso molecular sin los inconvenientes del proceso anterior.
- La **polimerización de estado sólido** consiste en calentar al monómero por debajo de su punto de fusión del pre-polímero sólido y por encima del punto de transición vítrea. La reacción se produce porque en ese intervalo de temperaturas, se permite la movilidad de los grupos terminales que se encuentren en la zona amorfa, al mismo tiempo se crea un condensado oxidante en la superficie, para que esto no suceda se inyecta gas inerte bajo presión, para que este condensado se volatilice. Este método es más lento que los dos anteriores, pero su rango de temperaturas, y por tanto la energía usada, es menor.

B) Polimerización por apertura de anillo

El ácido láctico se polimeriza con disolventes y se obtiene un **PLA de alto peso molecular**. Este método está patentado por Mitsui Toatsu Chemicals.

Este método consiste en la apertura del anillo de la lactida. Primero se transforma en polilactida, un diéster cíclico. Después en presencia de un catalizador organometálico e inorgánicos de cinc y estaño, generalmente octato estañoso (porque está admitido por la FDA como aditivo alimenticio), se polimeriza mediante apertura del anillo para dar lugar a un PLA de alto peso molecular. Esto ocurre cuando los oxígenos de la lactida se coordinan de forma temporal con el átomo metálico del iniciador. Así se incrementa en la parte alcóxida del iniciador la nucleoficidad y en el grupo carbonilo de la lactida, la electrofilidad. A continuación, el enlace acil-oxígeno de la lactida se rompe y la lactida producida se inserta dentro del enlace metal-oxígeno del iniciador. Esto continúa con otras moléculas de lactida, quedando una terminación reactiva, por lo que se completa cuando todas las terminaciones dejan de ser reactivas. Las ventajas de este método son que la reacción es más fácil de controlar y se consigue un alto peso molecular. [14]

En la Figura 2. 6 se observa un esquema de la reacción.

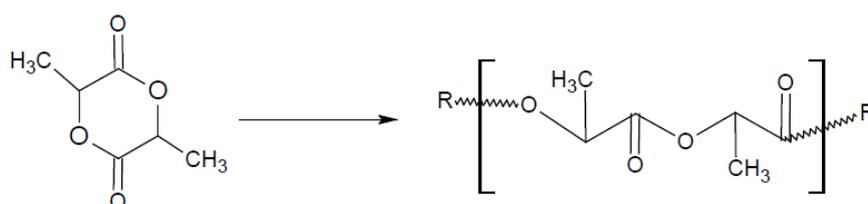


FIGURA 2. 6

Polimerización del ácido láctico por apertura del anillo [15]

Para la síntesis de PLA mediante apertura del anillo existen también otras formas distintas de polimerización dependiendo que tipo de catalizador se utilice:

- Si el utilizado es un **catalizador catiónico**, el iniciador protona al oxígeno exocíclico de uno de los anillos de la lactida, cuando el O-H está cargado de forma positiva, este enlace se rompe por los ataques nucleofílicos de otro monómero para crear otro ión. Esto se repite hasta que todos los monómeros son convertidos. Los catalizadores utilizados son ácidos fuertes como el trethylxonium, tetrafluoroborate, borontrifluoride y trifluoroacetic acid.
- Si el utilizado es un **catalizador aniónico**, el anión nucleofílico ataca al grupo carbonilo de la lactida, por lo que se rompe la estructura del grupo carbonilo y la cadena de oxígeno endocíclico. Así pues, el oxígeno vuelve a estar en forma de anión y se repite el proceso anterior. Si los iniciadores son demasiado nucleofílicos desprotonan al monómero causando racemización. Este proceso no crea polímeros de alto peso molecular debido a que se puede causar racemización y transesterificación a altas temperaturas. [16]

2.5.4 Morfología y estructura

La polilactida puede presentar varias estructuras según que isomería presente el ácido láctico. El ácido láctico es una molécula quiral, esto es, presenta isomería óptica de cuatro isómeros morfológicamente diferentes. Dos formas estereo regulares, D-láctico y L-láctico, la forma racémica D,L-láctico y la última meso L,D-láctico. En la Figura 2. 7 se observan las diferencias entre las formas isoméricas que se pueden presentar el ácido láctico.

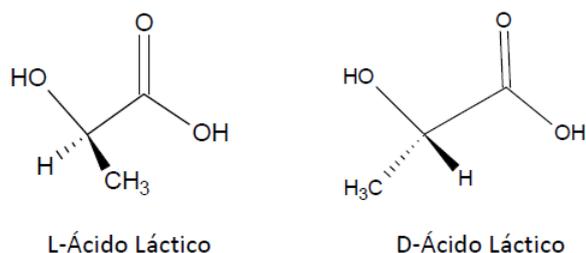


FIGURA 2. 7

Formas isoméricas del ácido láctico [17]

Según qué dímeros sean los más comunes dentro de la estructura del PLA, éste se comporta de forma más amorfa o cristalina. Mientras que los dímeros racémicos D,L-láctico y meso L,D-láctico son estructuras amorfas, el dímero L-láctico se comporta de forma cristalina, con aproximadamente un 37% de cristalinidad, aunque depende del peso molecular de la muestra en cuestión. En la Figura 2. 8 se observan los distintos tipos de PLA según la isomería del ácido láctico. [18]

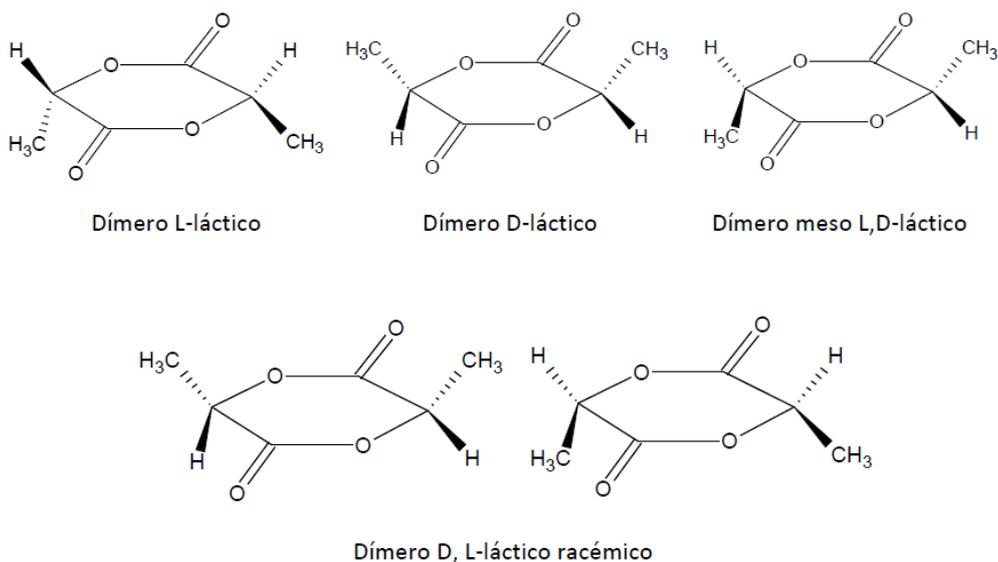


FIGURA 2. 8

Diferentes estructuras del PLA según la isomería del ácido láctico [17]

2.5.5 Propiedades

Un PLA con alto grado de cristalinidad mantendrá unas propiedades mecánicas diferentes a un PLA amorfo, permitiendo que un PLA amorfo tenga propiedades elásticas y blandas y un PLA cristalino sea rígido y duro, todo ello dependiendo del peso molecular del material.

Según la isomería que presenten las moléculas del PLA, las propiedades termofísicas pueden variar. El L-PLA (PLLA) presenta una fuerte rotación óptica al contrario que el D,L-PLA (PDLA). Es por esto que el PLLA tiene una estructura más ordenada y cristaliza en un alto grado debido a su estereoregularidad. El punto de fusión se encuentra alrededor de 180° C y un grado de cristalinidad del 70%. [19]

Cuanto más cristalino es el material, debido a su estructura tridimensional, es más complicada su biodegradabilidad, ya que presenta mayores dificultades a los microorganismos, que no son capaces de acceder a la estructura del polímero. En cambio, si el polímero es calentado hasta su punto de fusión y después se enfría rápidamente, a éste no le da tiempo a que se reorganicen sus moléculas y solidifica en una forma amorfa y cristalizada con morfología esferulítica por templado (*annealing*).

Si el material se trata de PDLA, éste no presenta rotación óptica, ya que está compuesto por secuencias isotácticas y atácticas, de modo que se comporta de forma totalmente amorfa y presenta una transición vítrea entre 50 y 60° C. Así pues, este material es muy frágil y no presenta alto grado de cristalización, por lo que es más fácilmente degradable. [19]

Otra propiedad importante del PLA frente a los plásticos derivados del petróleo es que posee propiedad de la bio-orientación. Esto consiste en que el PLA cuando es extruido distribuye de mejor forma los espesores por toda la mezcla, resistiendo la presión de bebidas carbonatadas, además de otorgarle brillo y transparencia, siendo las propiedades principales por las que el PLA puede sustituir al PET en el sector de envasado. [20]

Cabe destacar que cada empresa tiene una nomenclatura para cada tipo de plástico dependiendo de las propiedades de cada uno, así como la empresa Cargill Dow que fabrica los plásticos de PLA NatureWorks, los clasifica en base a los siguientes grados: 2002D, 3001D, 3051D, etc. [21]

2.5.6 Aplicaciones

El PLA actualmente ha sustituido a otros polímeros en diversas aplicaciones, principalmente debido a su abaratamiento y a cualidades similares a otros plásticos de origen, con la característica de biodegradabilidad, que actualmente ha tomado gran importancia. El PLA es un polímero muy versátil, con lo que tiene un potencial de aplicaciones muy grande. Aun teniendo muchos campos de aplicación, los más importantes son los que siguen.

A) Aplicaciones médicas

Desde sus comienzos, las aplicaciones que tuvo el PLA fueron médicas, así como implantes, grapas médicas bioabsorbibles, hilo quirúrgico bioabsorbible y aplicaciones farmacéuticas.

El ámbito médico ha sido por excelencia la aplicación más importante del PLA, ya que fue el primer sector en que se empezó a comercializar. En los años 40 y 50 se puso de manifiesto la necesidad de desarrollar materiales poliméricos semirígidos para la fijación ósea con el fin de mejorar los inconvenientes que habían presentado los dispositivos mecánicos. Los primeros intentos por conseguir un dispositivo semi-rígido, involucraron el uso de fibras de carbono y resinas epóxicas. Estos compuestos llegaron a ser ensayados en seres humanos. Inicialmente los resultados concernientes a los procesos de manufactura y ensayos mecánicos fueron positivos. Sin embargo, las experiencias clínicas con pacientes humanos no tuvieron éxito. Con el fin de superar este tipo de limitaciones, en los últimos años se han desarrollado nuevos materiales biodegradables, representados principalmente por un grupo de polímeros, los cuales conllevarían un mejor tratamiento de las fracturas. De esta forma, el proceso de curación de fractura se convierte en un proceso dinámico en el cual hay una transferencia progresiva de la carga al hueso regenerado, evitando así, el apantallamiento de tensiones. Además, un implante constituido por un material biodegradable, se degrada en un cierto tiempo después de ser implantado hasta desaparecer, lo cual evita las segundas intervenciones debidas a la extracción del dispositivo metálico. El desarrollo de los polímeros biodegradables a principio de los años 60 ha sido de gran interés en el ámbito ortopédico y médico en general. Se han desarrollado exitosamente barras, agujas y clavos basados en PLA y PGA para la fijación de fracturas maxilofaciales, zigomáticas o maleolares de tobillo. A pesar de las grandes ventajas que los polímeros biodegradables representan, éstos carecen de propiedades mecánicas suficientes para aplicaciones en las cuales se precise soportar altas cargas como lo son la mayoría de las aplicaciones ortopédica. Por todo esto, desde hace unas décadas, se han desarrollado los llamados materiales compuestos, los cuales tienen como finalidad combinar las ventajas de ambas fases (polimérica y cerámica o vítrea) para así obtener un material con propiedades

superiores a las de cada material por separado. De esta forma se busca obtener materiales que sean mecánicamente similares al hueso y al mismo tiempo degradables. Además, dependiendo del refuerzo utilizado, también se pueden obtener compuestos bioactivos. [22]

El PLA es especialmente útil para hacer suturas ya que se puede formar en filamentos que pasado el tiempo desaparecen. Normalmente, no hace falta esta propiedad en la mayoría de los casos, pero en otros por su complejidad las fibras con las que se hacen las suturas no se pueden retirar y por tanto se hace necesario que se degraden por si solas. También en ciertos fármacos es necesario un material que aguante químicamente las propiedades de este, pero a la vez, cuando ya ha cumplido su función sea reabsorbible por el cuerpo humano. Además, también podemos ver el PLA en aplicaciones ortodóncicas, oftalmológicas y cosméticas.

Algunos ejemplos comerciales del PLA en el ámbito de la medicina pueden ser: Happy Lift® (Tensores Reabsorbibles), Dexon ® o el Vycril® (suturas reabsorbibles), Newfill® (Prótesis), Sculptra® (relleno dérmico inyectable para las arrugas).

B) Aplicaciones en el sector de envase y embalaje

Actualmente el mayor fabricante de PLA del mundo, Cargill Dow, fabrica PLA para distintos clientes que lo utilizan de forma más comercial en diferentes productos de consumo habitual. Esto es debido a que, por ejemplo, ofrece transparencia como el poliestireno usado en los “blíster packs” para productos como pilas, juguetes, etc. Otra característica a favor es que se puede formular tanto rígido como flexible e incluso puede ser copolimerizado con otros materiales. Esto hace que pueda ofrecer diferentes propiedades mecánicas que lo hacen adecuado para procesos de manufactura específicos. Entre ellos moldeo por inyección, extrusión en hojas, soplado, termoconformado, formación de láminas y fibra de hilo. Además el PLA es un polímero no-volátil e inodoro.

Según el catálogo de Cargill Dow, las principales aplicaciones son en envases de bebidas, envases de alimentos, cosmética, higiene y jardinería. [23]

En envases de bebidas, por ejemplo, en USA, NOBLE se dedica a producir y embotellar zumo de naranja y PRIMO embotella agua mineral (Figura 2. 9).



FIGURA 2. 9

Envases de bebidas NOBLE y PRIMO

Respecto a los envases de alimentos, generalmente se utiliza como film preservador, en marcas como DELHAIZE y CARREFOUR en Bélgica o TAYLOR y SUNSET en USA (Figura 2. 10).



FIGURA 2. 10

Envases de alimentos DELHAIZE y SUNSET

En textil-hogar y colchones se utiliza como parte de la elaboración de estos, lo utilizan marcas como ENNEREV en Italia, MERCURY en china o AKTI MED en Alemania.

En cosmética se utiliza en envases de pintalabios en Canadá en la marca CARGO (Figura 2. 11).



FIGURA 2. 11

Envases de cosmética CARGO

En utensilios de mesa, tales como platos de plástico, vasos, tenedores, etc., marcas como COOP o ILIP en Italia (Figura 2. 12).



FIGURA 2. 12
Utensilios de mesa ILIP

En higiene se utiliza generalmente en pañales como las marcas VALOR BRANDS en USA y BEN'S LAND en China.

Y para jardinería se utiliza como macetas o piezas de decoración, por marcas como EASY GARDENER en Reino Unido (Figura 2. 13).



FIGURA 2. 13
Macetas y clavos EASY GARDENER

C) Aplicaciones textiles

En el caso de aplicaciones textiles, sus usos potenciales se encuentran en las fibras y telas sin tejer. Es fácil producir diversidad de formas de fibras usando procesos convencionales de fundido en hilos. La fuerza y elasticidad en estas fibras están en la misma medida que el confort, suavidad y posibilidad de decoración. Además este tipo de fibras es un retardante de llama natural, ofrece un buen manejo de la humedad, una baja retención de olores y estabilidad UV.

El PLA se utiliza como fibras combinadas con las usualmente utilizadas en cualquier tipo de prenda, marcas como NADIA FASSI y GATTINONI en Italia, o ECOMACO en Japón y NACHL en China (Figura 2. 14).



FIGURA 2. 14
Prendas NADIA FASSI

También se utiliza en muebles en mantas, paneles decorados, forrajes para sofás y sillas, y en muebles de cama como almohadones, edredones, colchones, etc. Las principales marcas son FARIBAUT MILLS y PACIFIC COAST FEATHER COMPANY (Figura 2. 15).



FIGURA 2. 15
Ropa de cama FARIBAUT MILLS

En agricultura se fabrican fibras e hilos que se usan en plantaciones, ya que degradan con el tiempo y no causan contaminación en el suelo. Las principales marca es EASY GARDENER WeedBlock (Figura 2. 16).



FIGURA 2. 16
Film agrícola EASY GARDENER

2.5.7 Estudio de mercado

Unos de los mayores problemas de la introducción final del PLA en los mercados fue la de su coste comparado con otros plásticos derivados del petróleo. Debido al alto precio de este producto, su uso se vio relegado al campo de la medicina. Actualmente ha habido avances en la fermentación de la glucosa, que hace que esta se convierta en ácido láctico. Esto ha bajado drásticamente el precio del mismo y por tanto del producto final. Esta situación, unida a la subida del precio del petróleo, ha hecho que muchas compañías se hayan interesado en la producción de ácido láctico y hayan abierto barreras a otros campos de aplicación como pueden ser el del envase y embalaje.

Según un artículo reciente, en la feria mundial Drinktec 2009 en Munich sobre Tecnologías de Bebidas y Alimentos Líquidos, se comentó que la actual demanda de PET (politereftalato de etileno) es tan grande que no se podrá abastecer a los mercados e incluso ahora ya es difícil abastecer a algunos mercados, por lo que se buscan sustitutos como el PEN (naftalendicarboxilato de polietileno), PP (polipropileno) y PS (poliestireno). Además de buscar sustitutos en polímeros con origen en el petróleo, se supone un gran crecimiento de los bioplásticos, que aumentarán entre un 20 y 25% hasta 2020, entre ellos el PLA. [11]

La demanda para envases reciclables, plásticos para medicina, fibras para prendas y otros usos especificados anteriormente serían los principales destinos de este polímero. Es sabido que cuando un producto se fabrica en serie se produce una reducción de costes de fabricación, por lo que se espera un incremento en el número de aplicaciones en los próximos años, limitado por el factor económico de sus materias primas.

La producción de PLA tiene lugar principalmente en Estados Unidos, Japón y algunos países europeos como Alemania y Países Bajos.

Capítulo 3.

Metodología experimental

3.1 Simulación del reprocesado y de la absorción de agua

El consumo de materiales plásticos ha experimentado un fuerte crecimiento en los últimos años. Cabe destacar la importancia que en la sociedad actual ha adquirido el sector del envase y embalaje, actualmente copado casi exclusivamente por los materiales de origen polimérico. Esta gran cantidad de material plástico virgen utilizado, que cada año va en aumento, no deja de convertirse en un residuo al final de su vida útil.

Dependiendo del tipo de material y de la función en la que es empleado, la vida útil del plástico puede ser muy diferente. Por ejemplo, en el sector del embalaje, que en la actualidad es el mayor consumidor de productos plásticos, puede traducirse en un par de semanas. Esta considerable generación de residuos plásticos una vez finalizada la vida útil, puede representar, si no es controlada, un importante problema. Es por ello que en los últimos años se está potenciando el reciclaje y la reutilización de estos materiales por parte de la industria.

Por otro lado, uno de los principales problemas de la industria del plástico es averiguar el modo de generar cada vez menos residuos en la etapa de fabricación. La reducción en la fuente se refiere directamente al diseño y a la etapa productiva de los productos, principalmente envases, antes de ser consumidos.

En el caso de los residuos de origen plástico, la reducción en la fuente es responsabilidad de la industria petroquímica (fabricante de los diferentes tipos de plásticos), de la industria transformadora (que toma esos plásticos para fabricar los diferentes productos finales), y de quien diseña el envase (envasador). Reducir en la fuente significa referirse a la investigación, desarrollo y producción de objetos utilizando menos recursos, es decir, menor cantidad de materia prima.

Por otro lado se podría reducir la cantidad de estos residuos si éstos mismos fueran llevados a una transformación o reprocesado, mediante el cual se aprovechara la cuasi totalidad de material de desecho de una determinada industria.

Se muestra y explica a continuación el procedimiento experimental seguido para llevar a cabo este estudio.

3.1.1. Simulación de reprocesado

Para la realización del presente estudio, en primer lugar se procedió al reprocesado mecánico de material virgen a lo largo de tres ciclos de inyección-molienda, con etapas de secado intermedias para acondicionar el material a tasas de humedad relativa ínfimas, obteniéndose RPLA-1, RPLA-2 y RPLA-3, respectivamente. Esta simulación mostrará los efectos de la mínima degradación termo-mecánica posible, frente a un número determinado de ciclos de reprocesado, sin tenerse en cuenta los efectos de la degradación por la vida en servicio del material.

Esto se realizó según la Figura 3. 1,

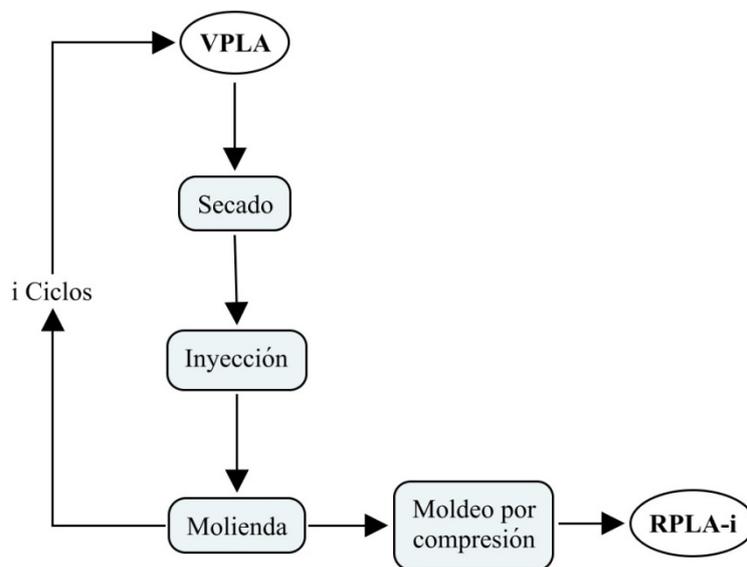


FIGURA 3. 1

Ciclo esquemático de simulación de reprocesado

Las muestras de PLA2002D se procesaron en AIMPLAS (Instituto Tecnológico del Plástico), en Paterna, Valencia, España, según el proceso descrito en el diagrama anterior.

- Secado.** Tanto la granza de PLA en estado virgen como los diferentes estados de reprocesado sucesivo fueron previamente secados durante 2 horas a una temperatura de 80°C en un deshumidificador Conair Micro-D FCO 1500/3 (Reino Unido), a fin de eliminar tanta humedad como fuera posible de los pellets (Figura 3. 2).
- Procesado.** Posteriormente, con el fin de obtener muestras representativas del material reprocesado, el PLA fue procesado mediante moldeo por inyección a través de un inyector Arburg 420 C 1.000-350 (Alemania), siendo el modelo de un solo tornillo (diámetro $\Phi = 35$ mm). Las sucesivas etapas de procesado se aplicaron en las mismas condiciones. El gradiente de temperatura entre la tolva y la boquilla fue de 160, 170,

190, 200, y 190 °C. Los moldes se mantuvieron a 15 °C. El tiempo de residencia de enfriamiento fue de 40 segundos, y el tiempo total de residencia de 60 segundos (Figura 3. 2).

- c) **Granulado.** Después de la inyección, una fracción de las muestras se guardaron como muestras de prueba y el resto fueron trituradas por medio de un molino de corte Retsch SM2000 (Reino Unido), que proporciona pellets de tamaño $d < 20$ mm para realimentar el proceso (Figura 3. 2).

Se aplicaron hasta tres ciclos de tratamiento para obtener las probetas con diferentes grados de reprocesado (RPLA-i, con i: 1-3).



FIGURA 3. 2

Maquinaria empleada para el reprocesado del PLA. De izquierda a derecha: deshumidificador, inyectora y molino de corte

3.1.2 Envejecimiento higrotérmico

La estrategia seguida en este estudio permitió adaptar las condiciones de envejecimiento higrotérmico diseñadas a un ensayo normalizado de absorción de agua.

Desde un punto de vista físico-químico, el procedimiento más estricto consiste en el seguimiento gravimétrico de la cantidad de penetrante retenida por el polímero.

Para la realización de los ensayos de absorción de agua se ha tomado como base la **norma UNE-EN-ISO 62:2008 Plásticos. Determinación de absorción de agua.** [24] Esta norma internacional describe un procedimiento para la determinación de las propiedades de absorción de humedad en la dirección “a través del espesor” de materiales plásticos sólidos de forma plana o curvada. Esta norma también describe los procedimientos para determinar la cantidad de agua absorbida por una probeta de plástico de dimensiones definidas, cuando se sumerge en agua o en condiciones de humedad controladas.

El coeficiente de difusión de la humedad a través del espesor se puede determinar en un material de una única fase asumiendo un comportamiento de difusión conforme a la ley de Fick con unas propiedades de absorción de humedad constantes en todo el espesor de la probeta.

Según la norma, los ensayos se realizan sumergiendo las probetas en agua destilada a 23 °C o en agua destilada en ebullición, o exponiéndolas al 50% de humedad relativa, a las temperaturas definidas durante periodos de tiempo especificados. En este estudio se aplicó una modificación del procedimiento experimental, de modo que se sometió la muestra a diferentes temperaturas superiores e inferiores a la de transición vítrea del material. Así se consiguió simular la absorción de agua a distintas temperaturas.

La cantidad de agua absorbida por la probeta se determinó mediante la medición de su cambio de masa, es decir, por la diferencia entre su masa inicial y la obtenida tras la exposición al agua, y se expresó como porcentaje de absorción respecto a la masa inicial.

Se ensayaron dos probetas de cada material evaluado a cada una de las temperaturas de absorción de agua, según la Figura 3. 3. Una de ellas sirvió para realizar la monitorización del proceso y la otra para obtener especímenes para su posterior caracterización analítica.

El tamaño de dichas probetas, por lo general, fue de 60 ± 10 mm de largo, 10 ± 2 mm de ancho y 1 ± 0 de espesor.

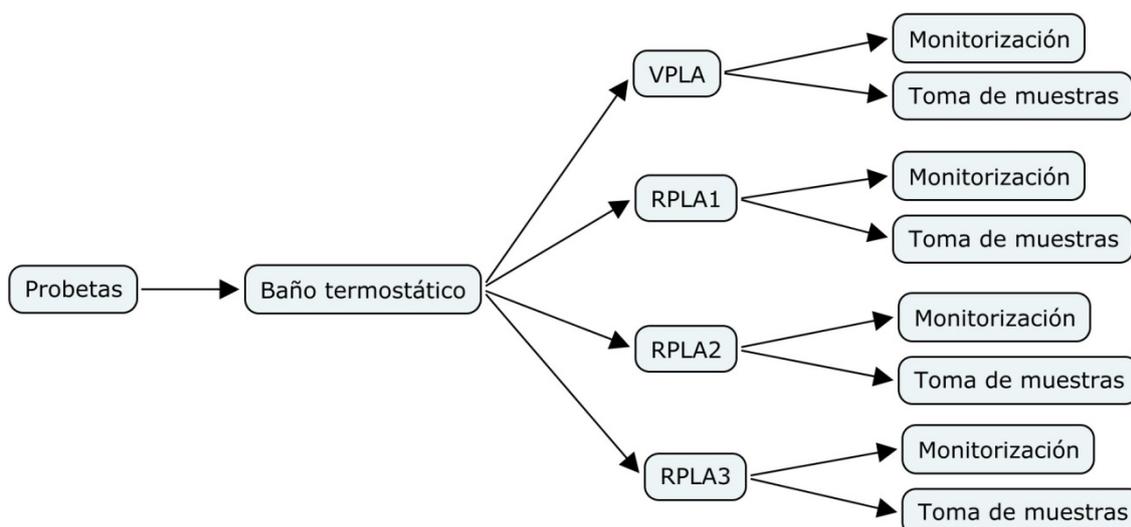


FIGURA 3. 3

Distribución del número de probetas

Según este método, se secaron todas las probetas en una estufa, mantenida a 50 ± 2 °C, durante al menos 24 h y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente en desecador antes de pesar cada probeta con una aproximación de 0,1 mg (masa m_1).

Durante el pesado, las probetas no absorbieron ni desorbieron nada de agua, se pesaron inmediatamente después de ser tomadas del ambiente de exposición.

A continuación se colocaron las probetas en un recipiente lleno de agua destilada, mantenida a la temperatura deseada.

Tras la inmersión durante un determinado tiempo, se sacaron las probetas del agua y se eliminó cualquier resto superficial de agua con un paño limpio y seco. Se pesaron de nuevo las probetas aproximando al 0,1 mg dentro del 1 min siguiente a su extracción del agua (masa m_2).

El contenido de agua en el punto de saturación se determinó volviendo a sumergir las probetas y volviéndolas a pesar a intervalos de tiempo dados. A cada uno de estos intervalos, se extrajeron las probetas del agua, se eliminó el agua de toda la superficie y se pesó cada probeta con una aproximación de 0,1 mg dentro del 1 min siguiente a su extracción del agua.

Para el cálculo del porcentaje masa de agua absorbida (M_t), para cada probeta se empleó la Ecuación 3.1:

$$M_t(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (3.1)$$

donde m_1 es la masa de la probeta después del secado inicial y antes de la inmersión, y m_2 es la masa de la probeta después de su inmersión.

La instrumentación precisada por la UNE-EN-ISO 62, utilizada para la realización de este estudio fue:

- Balanza, con una exactitud de $\pm 0,1$ mg.
 - Mettler Toledo AB135-S (Figura 3. 4).



FIGURA 3. 4

Balanza Mettler Toledo AB135-S

- Estufa, con circulación forzada de aire o de vacío,
 - Heraeus Vacuotherm 6025 (Figura 3. 5).



FIGURA 3. 5

Estufa Heraeus Vacuotherm 6025

- Recipientes de agua destilada o de pureza equivalente, provistos de un dispositivo para calentar y capaces de mantener la temperatura especificada.
 - Heraeus Unitronic 200 (Figura 3. 6).



FIGURA 3. 6

Baño termostático Heraeus Unitronic 200

- Desecador provisto de silica-gel (Figura 3. 7).



FIGURA 3. 7
Recipiente desecador

- Aparatos para la medición de las dimensiones de las probetas, con una exactitud de $\pm 0,1$ mm (Figura 3. 8),
 - Reloj Comparador Mitutoyo (0,001-5 mm).
 - Soporte para Reloj Comparador Mitutoyo Comparator Stand 215-611.
 - Micrómetro Mitutoyo (0,05 mm).



FIGURA 3. 8

De izquierda a derecha: reloj comparador, soporte para reloj comparador y micrómetro

3.2 Caracterización analítica

Los efectos del envejecimiento higrotérmico sobre el PLA reprocesado se monitorizó mediante Calorimetría Diferencial de Barrido, mientras que las propiedades a saturación se evaluaron por Termogravimetría y Viscosimetría.

3.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

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

Para el proceso se utilizó un METTLER-TOLEDO DSC 820 (Figura 3. 9).



FIGURA 3. 9
DSC 820 de METTLER-TOLEDO

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

El Análisis Térmico basado en la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) consiste en someter la muestra problema a un programa controlado de temperatura, midiéndose las diferencias de energía absorbidas o desprendidas por dicha muestra respecto a otra de referencia, como se observa en la Figura 3. 10.

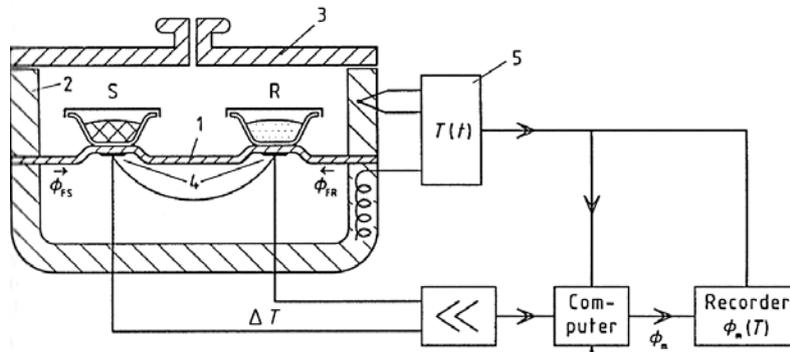


FIGURA 3. 10

Sistema de medida DSC tipo disco. 1: Disco, 2: Horno, 3: Tapa, 4: termopar/es diferencial, 5: Programador y Controlador [25]

En la actualidad es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de materiales poliméricos. [26] Esta técnica, además de permitir la identificación de plásticos, permite estudiar diferentes propiedades de un material cuando se somete a un programa térmico.

A. Interpretación clásica de una curva calorimétrica

En este apartado se muestran los parámetros de caracterización básica para evaluar las diferentes transiciones térmicas que aparecen en las curvas calorimétricas. Las transiciones térmicas características típicas de un material termoplástico, como es el PLA, identificadas en una curva DSC son las siguientes: [27]

- **Transición vítrea**

Es un fenómeno comúnmente asociado a la fusión, aunque esta apreciación no es del todo correcta. La fusión es una transición que se manifiesta exclusivamente en los polímeros semicristalinos y ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan sus estructuras cristalinas y se transforman en un líquido desordenado. Se identifica la transición vítrea como un salto respecto de la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica del material, ya que ésta aumenta a temperaturas superiores a la de transición vítrea del material (Figura 3. 11).

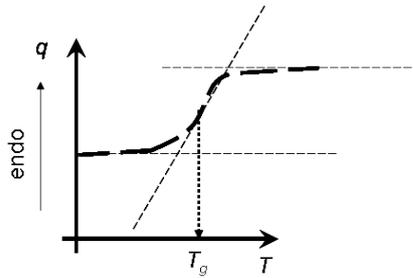


FIGURA 3. 11

Obtención de la Temperatura de Transición Vítrea (T_g)

La temperatura de transición vítrea (T_g), es característica de las zonas amorfas de un polímero y hace referencia a la movilidad de las cadenas poliméricas. A temperaturas inferiores a la T_g , las cadenas presentan escasa movilidad, siendo el material más consistente y con altas propiedades de resistencia, de dureza o tensión de rotura, a costa de un pobre comportamiento a impacto. A temperaturas superiores a la T_g , las cadenas poliméricas presentan mayor movilidad y el material se presenta más blando, dúctil y con baja resistencia.

Como se observa en la Figura 3. 11, se puede apreciar que el cambio no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a través de un rango de temperaturas. Esto provoca que resulte complicado escoger una T_g discreta, por lo que generalmente se toma como T_g el punto medio de la región inclinada.

- **Cristalización**

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Se contonean, se retuercen y nunca permanecen en una misma posición durante mucho tiempo. En el momento que se alcanza la temperatura adecuada, el material ha adquirido la suficiente energía como para adoptar una disposición ordenada, que son los cristales. Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor en un proceso exotérmico, de modo que el equipo de DSC no ha de suministrar más calor para aumentar la temperatura del crisol. Esta caída en el flujo de calor puede verse como una gran depresión en la curva calorimétrica (Figura 3. 12).

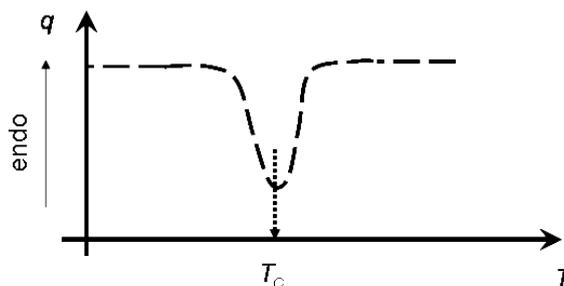


FIGURA 3. 12

Cristalización y temperatura de cristalización

La temperatura en el punto más bajo de la depresión, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, o T_C . También puede medirse el área de la depresión, lo cual nos dará la energía latente o entalpía de cristalización del polímero. Pero la información más relevante que se obtiene en base a esta depresión es la capacidad de cristalización del polímero.

- **Fusión**

A medida que el equipo de DSC aumenta la temperatura, el polímero alcanza temperaturas mayores a su T_C , cuando se llega a otra transición térmica denominada fusión. Cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero, también conocida como T_m , los cristales poliméricos comenzarán a separarse, o lo que es lo mismo, se funden. Las cadenas abandonan sus posiciones ordenadas y comienzan a moverse libremente. Existe un calor latente o entalpía de fusión, como también lo hay de cristalización.

Cuando los cristales poliméricos funden, absorben calor para poder hacerlo en un proceso endotérmico. Recuérdese que la fusión es una transición de primer orden. Esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido la totalidad de los cristales. Esto significa que el equipo deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un gran pico en la curva calorimétrica, similar a la Figura 3. 13.

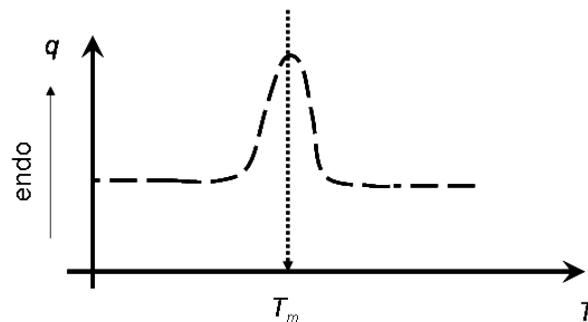


FIGURA 3. 13

Fusión y temperatura de fusión

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

B. Instrumentos auxiliares

Para llevar a cabo este estudio se han utilizado varios equipos de medida y de preparación de muestras.

- Balanza Mettler Toledo XS105 dualrange (Figura 3. 14).



FIGURA 3. 14

Balanza electrónica METTLER-TOLEDO XS105 dualrange

- Prensa Mettler Toledo (Figura 3. 15). La prensa METTLER-TOLEDO es una máquina neumática con la función de cerrar herméticamente las cápsulas de aluminio para el DSC.



FIGURA 3. 15

Prensa METTLER-TOLEDO

- Cápsulas DSC Mettler Toledo Al-Crucibles 40 μ l (Figura 3. 16).



FIGURA 3. 16

Cápsulas DSC

C. Procedimiento de ensayo

Previo a la realización de los ensayos, el equipo de DSC fue calibrado siguiendo el procedimiento de In y Zn. Se realizaron tres análisis calorimétricos a cada muestra con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C/min. Las muestras, con una masa alrededor de 4 mg, se introdujeron en un crisol de aluminio perforado en la parte superior, con capacidad de 40 µl. Los cambios morfológicos se evaluaron sobre la primera rampa de calentamiento, realizada a 10 °C/min, entre 0 y 200 °C.

Todos los experimentos se realizaron con N₂ como gas de protección (50 ml/min) para evitar la condensación de agua en el equipo y con purga de N₂ (200 ml/min) en el horno.

3.2.2 Análisis Termogravimétrico

Esta técnica de Análisis Térmico se basa en la determinación de la pérdida de masa de los materiales en función de un programa de temperaturas controlado. Los resultados que aporta son muy apropiados en el estudio de la degradación y comportamiento en servicio de materiales. Aunque a primera vista pueda resultar la técnica más simple, el potencial de información que ofrece es muy grande y la casuística de ensayos muy variada. [28]

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

Para el proceso se utilizó un analizador Mettler Toledo TGA/STDA 851 (Figura 3. 17).



FIGURA 3. 17

TGA de Mettler Toledo 851

A. Elementos instrumentales de la Termogravimetría

Las acciones fundamentales para un análisis son el control del peso de una muestra sometida a ensayos y el riguroso control de temperaturas. Mediante estas dos funciones se permite estudiar la descomposición térmica de los polímeros, la velocidad de descomposición, el orden de reacción, la energía de activación e incluso la determinación de aditivos y cargas en formulaciones complejas.

Los principales elementos de un analizador termogravimétrico son:

- **Balanza analítica sensible.** El soporte de la misma debe estar situado dentro del horno, pero el resto de componentes de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. Las más comunes proporcionan información cuantitativa sobre muestras cuyas masas oscilan entre los 5 y 20 mg.
- **Horno.** Se precisa un horno, cuyo intervalo de temperaturas de servicio oscile entre temperatura ambiente y, generalmente, 1500 °C. Este horno ha de ser capaz de variar las velocidades de calentamiento-enfriamiento desde valor cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min. Para evitar que el calor desprendido por el horno pueda perjudicar a la balanza y a los otros elementos del equipo, es necesario que los estos componentes estén aislados térmicamente del horno y con una corriente de refrigeración. Esto se consigue normalmente con nitrógeno de purga.
- **Sistema de gas de purga.** En la mayoría de los casos proporciona una atmósfera inerte, aunque en otros casos reactiva.
- **Microprocesador o microordenador.** Es el encargado de controlar el equipo, así como de la obtención, el procesado y el posterior tratamiento de los datos.

Cuando la Termogravimetría lleva acoplada otra técnica de análisis complementaria (Análisis de humos por Espectroscopía infrarroja o de Masas, etc.), suministra información sobre la naturaleza del cambio de masa, siendo posible de esta forma llegar hasta el mecanismo del proceso de degradación o de adquirir información fundamental sobre el propio material. [29]

B. Metodologías de ensayo

El análisis termogravimétrico puede realizarse siguiendo diferentes metodologías (Figura 3. 18):

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

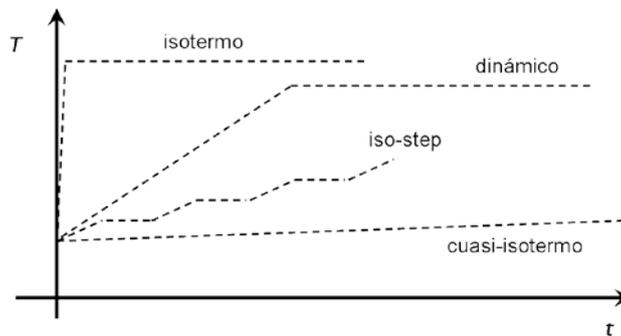


FIGURA 3. 18

Diagramas T-t para las diversas metodologías de ensayo

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

- Cuando una muestra sufre una reacción a una determinada temperatura, los métodos isotermos no aportan resultados fiables, debido a que no puede determinarse con precisión en qué momento ha empezado la degradación. Por ello, si se da el caso de que ocurriera en el precalentamiento (rampa pronunciada de la Figura 3. 18), la información sería insuficiente y equivocada.
- Es posible obtener una cantidad enorme de información a partir de una muestra simple en un rango muy amplio de temperaturas, sin necesidad de realizar ensayos a distintas temperaturas de modo isoterma.
- Puesto que se miden efectos no sólo térmicos, sino también cinéticos, se prefiere el método dinámico.

C. Interpretación clásica de una curva termogravimétrica

El resultado de un análisis termogravimétrico se presenta mediante una curva termogravimétrica o termograma. Está constituido por una curva sigmoideal con uno o varios tramos dependiendo de la naturaleza química de los componentes y de la composición de la muestra, tal y como se muestra en la Figura 3. 19.

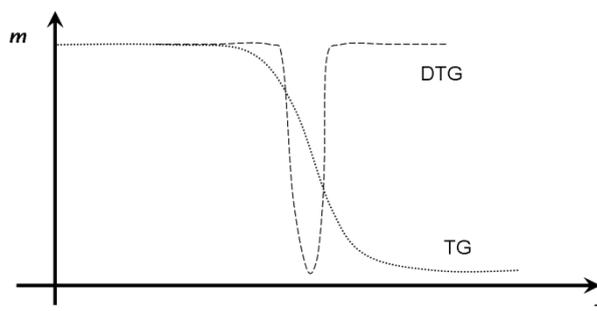


FIGURA 3. 19

Curva termogravimétrica (TG) y su curva derivada de primer orden (DTG)

El análisis termogravimétrico puede presentarse también como curva diferencial DTG, resultado de la primera derivada de la curva termogravimétrica, en cuyo caso las caídas de máxima pendiente de la curva termogravimétrica se corresponden con máximos en la curva diferencial o curva DTG, tal y como se observa en la Figura 3. 19.

A partir del estudio de la curva TG puede realizarse, de modo cuantitativo, una caracterización de la pérdida de masa con el aumento de temperatura. [30]

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

La caracterización inicial de las curvas obtenidas en los ensayos termogravimétricos aporta información inmediata sobre la estabilidad térmica del mismo, y pueden servir como parámetro indicador de un cierto nivel de degradación. En la Figura 3. 20 se muestra la obtención de los parámetros de interés.

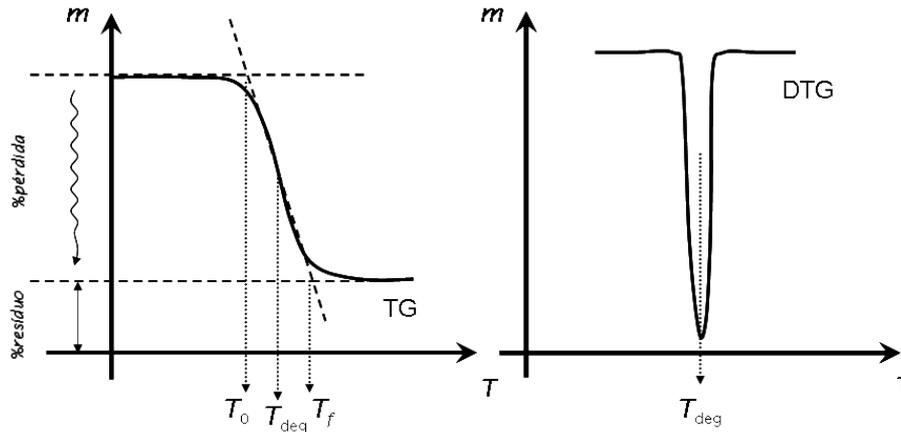


FIGURA 3. 20

Representación esquemática de la obtención de los parámetros característicos de las curvas termogravimétricas

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

- **T_{deg}**: Temperatura de degradación. Es el término más empleado para caracterizar y comparar materiales. Se obtiene como el pico de la curva DTG, pues a partir del punto medio del tramo recto de la curva TG puede llevar a error experimental.
- **T₀ y T_f**: Temperaturas de inicio y final de la degradación. Aportan información acerca del rango de temperaturas en el que se produce la pérdida máxima de material.
- **%pérdida y %residuo**: Caída de masa y Cantidad de Residuo restante, respectivamente en valores porcentuales. Determinan la medida con la que la masa ha disminuido a causa de la temperatura, así como el porcentaje de residuo, es decir, cenizas que no se queman. Obviamente, se cumple la Ecuación 3.5,

$$\%pérdida = 100 - \%residuo \quad (3.5)$$

D. Instrumentos auxiliares

Para llevar a cabo este estudio se han utilizado varios equipos de medida y de preparación de muestras.

- Balanza Mettler Toledo XS105 dualrange (Figura 3. 14).
- Cápsulas TGA Mettler Toledo Alumina-Crucibles 70 μ l (Figura 3. 21).



FIGURA 3. 21
Cápsulas TGA

E. Procedimiento de ensayo

Se realizaron tres análisis termogravimétricos dinámicos a cada muestra con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras, con una masa alrededor de 4 mg, se introdujeron en un crisol de alúmina perforado en la parte superior, con capacidad de 70 μ l. El proceso de calentamiento se lleva a cabo en el rango de temperatura de 25 a 800 °C en atmósfera inerte de Argón, con un caudal de 50 ml/min.

3.2.3 Viscosimetría

Para la evaluación de la masa molecular de las muestras se utilizó la técnica de Viscosimetría capilar.

La viscosidad es una propiedad asociada a la fricción o rozamiento interno de las sustancias que fluyen. Se mide fácilmente en condiciones de flujo laminar, que es el que puede considerarse formado por delgadas láminas que fluyen unas sobre otras a velocidades diferentes. Cuando el flujo no sigue este esquema se denomina turbulento. También ocurre flujo laminar cuando fluyen por tubos los fluidos a velocidad moderada. La capa fina del fluido en contacto con la pared es probablemente estacionaria; la capa siguiente fluye lentamente y la capa adyacente es la que fluye con mayor rapidez.

A. Elementos instrumentales de la Viscosimetría

Algunos de los viscosímetros más sencillos se basan en el análisis del flujo de una disolución del material a estudiar, en este caso PLA, por un tubo capilar, a través del cual el fluido fluye por gravedad. Este es el caso del viscosímetro Cannon-Fenske, que es el que se ha utilizado en este estudio. El diseño de estos viscosímetros permite realizar experimentos relativamente sencillos y de interpretación bastante directa.

El tiempo que tarda la disolución a ensayar en recorrer una determinada distancia, establecida por el viscosímetro, es el valor que se utilizará, junto con desarrollos de la ecuación de Hagen-Poiseuille, para determinar el peso molecular de la muestra, como se verá más adelante.

A escala microscópica, la mayor o menor viscosidad de un fluido es consecuencia de la facilidad con que las partículas que lo constituyen se deslizan unas respecto a otras, ya que la viscosidad está relacionada con el rozamiento interno del fluido.

En el caso concreto de disoluciones poliméricas, la viscosidad es bastante elevada ya que, debido al elevado tamaño de las partículas disueltas, éstas experimentan gran resistencia al movimiento. La viscosidad de un polímero en disolución depende de la naturaleza del polímero y del disolvente, de la distribución de pesos moleculares, de la concentración y de la temperatura.

La viscosidad de un fluido se puede relacionar con el tiempo de flujo t , requerido para que un volumen determinado de disolución pase a través de un capilar por efecto de la gravedad. Esta relación puede obtenerse a partir de la ecuación de Hagen-Poiseuille (Ecuación 3.6):

$$v = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4}{8 \eta \cdot l} \quad (3.6)$$

donde v es el flujo volumétrico del fluido, P es la diferencia de presión que mantiene el flujo, r es el radio del capilar, η es la viscosidad y l es la longitud del capilar.

Teniendo en cuenta que v también puede expresarse como $v = V/t$, donde V representa el volumen de fluido desplazado, es posible hallar una expresión que relaciona la viscosidad con el tiempo (Ecuación 3.7),

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad (3.7)$$

En el caso de disoluciones, es frecuente medir la viscosidad por comparación de la viscosidad de la disolución con la del disolvente puro. Los parámetros resultantes son la viscosidad relativa (η_r) y la viscosidad específica (η_{sp}), definidas mediante la Ecuaciones 3.8 y 3.9.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad (3.8)$$

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad (3.9)$$

donde η y η_0 son, respectivamente, las viscosidades de la disolución y la del disolvente puro, t es el tiempo de paso de la disolución por un capilar y t_0 el tiempo de paso del disolvente puro por el mismo capilar.

Cuando se quiere tener en cuenta el efecto de la concentración (c) en la viscosidad, se pueden utilizar otros dos parámetros, conocidos como viscosidad reducida (η_{red}) y viscosidad inherente (η_{inh}), como se observa en las Ecuaciones 3.10 y 3.11.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \cdot \frac{1}{c} \quad (3.10)$$

$$\eta_{red} = \frac{\ln(\eta_{rel})}{c} \quad (3.11)$$

La relación entre la viscosidad y la concentración fue demostrada empíricamente por Huggins y Kraemer y puede ser descrita mediante las Ecuaciones 3.12 y 3.13.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_1[\eta]^2c \quad (3.12)$$

$$\frac{\ln(\eta_{rel})}{c} = [\eta] + k_2[\eta]^2c \quad (3.13)$$

Para disoluciones diluidas, las formas de estas curvas se aproximan a dos líneas rectas que, extrapoladas a concentración nula, coinciden en el parámetro $[\eta]$. Este parámetro se conoce como viscosidad intrínseca y está directamente relacionado con el peso molecular del polímero en disolución.

Estudios previos realizados sobre polímeros similares al PLA, demuestran que el cálculo de la viscosidad intrínseca partiendo de una única disolución de polímero y utilizando las constantes de la bibliografía conduce a valores similares a los obtenidos por extrapolación de los datos resultantes de disoluciones de varias concentraciones. Las ecuaciones anteriores se refieren a los dos primeros términos de los correspondientes desarrollos en serie, estando k_1 y k_2 matemáticamente relacionados por la ecuación $k_1 - k_2 = 0,5$. Resolviendo el sistema de ecuaciones se llega a la Ecuación 3.14. [31]

$$[\eta] = \frac{(2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}))^{\frac{1}{2}}}{c} \quad (3.14)$$

B. Procedimiento de ensayo

Para calcular la viscosidad intrínseca de un polímero se siguieron los siguientes pasos: primero se midió el tiempo de caída, a través de un capilar, de un conjunto de disoluciones diluidas y el tiempo de caída del disolvente puro.

Las muestras se evaluaron preparando disoluciones de 0,03 litros, con una concentración de 0,04 g/L, tomando como disolvente Tetrahidrofurano (THF) anhidro, sin inhibidor, con una pureza $\geq 99,9\%$ suministrado por Sigma-Aldrich.

Una vez calculada la viscosidad intrínseca, se determinó el peso molecular viscoso (M_v) del polímero a partir de la ecuación de Mark-Houwink (Ecuación 3.15). [32]

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad (3.15)$$

Los parámetros K y a son las llamadas constantes de Mark-Houwink y dependen del polímero, del disolvente y de la temperatura. Estos parámetros se pueden encontrar para algunos polímeros a partir de la bibliografía disponible. En este caso, $K = 6,4 \cdot 10^{-4}$ ml/g y $\alpha = 0,68$. [33]

Para medir en la práctica el tiempo de caída de la solución polimérica se requieren tres elementos: un cronómetro, un tubo capilar y un baño donde se sumerge el tubo. Dicho baño debe mantenerse a temperatura constante, que en este caso fue de 30°C . Es importante impedir oscilaciones de temperatura puesto que la viscosidad varía mucho con la misma.

En el presente estudio, se empleó un viscosímetro capilar de tipo Cannon-Fenske, cuyo esquema puede verse en la Figura 3. 22.

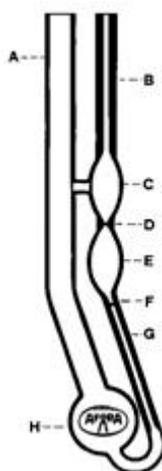


FIGURA 3. 22

Viscosímetro capilar Cannon-Fenske

Este viscosímetro consta de dos ramas (A y B) y un recipiente (H) que suele tener una capacidad de unos 50 ml. Cada rama tiene su propia utilidad: la más ancha (A) sirve para introducir la disolución polimérica y la segunda (B) contiene el capilar por donde se succiona la muestra. Para conseguir que el líquido ascienda por el capilar, se succiona por la rama capilar mediante un pipeteador. Una vez la disolución ha alcanzado el bulbo superior (C), se destapa la rama para que el líquido empiece a descender por efecto de la gravedad. Con el cronómetro se mide el tiempo que tarda la disolución polimérica contenida en el bulbo inferior (E) en recorrer el espacio comprendido entre los dos enrrases (D) y (F). Este proceso se repite varias veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados, en este caso tres repeticiones para cada disolución.

Capítulo 4.

Análisis y discusión de
resultados

4.1 Absorción de agua. Fundamentos

4.1.1 Absorción de agua en polímeros

Diversas áreas de la ingeniería química o de la química aplicada han manifestado en los últimos años un creciente interés en el desarrollo de nuevos materiales ligados a procesos y dispositivos que aprovechan y regulan la permeabilidad de líquidos, gases y vapores a través de los mismos. Los polímeros están entre los materiales que más han contribuido a crear y desarrollar tecnologías basadas en estos fenómenos de transporte. [34]

La mayoría de los polímeros absorben agua, unos en mayor o menor cantidad que otros, pero no todos muestran un mismo cambio en sus propiedades. Los polímeros sintéticos son capaces de absorber humedad tanto en atmósferas húmedas como cuando se sumergen en agua. La absorción de agua depende del carácter hidrófilo del polímero y de la naturaleza de las cargas o fibras, en caso de materiales compuestos. Por encima de la transición vítrea, el agua se considera como un agente de reblandecimiento o plastificante, es decir, espaciador entre las cadenas poliméricas. [35]

Varios estudios [36 y 37] indican que solamente el agua que se une a las macromoléculas mediante enlaces por puente de hidrógeno, causa cambios en sus propiedades. Las cadenas de polímeros con fuertes grupos polares son capaces de retener el agua por puentes de hidrógeno. Algunos ejemplos son el grupo cetona ($C = O$) o la sulfona grupo ($O = S = O$) y nitrógeno. Hay, sin embargo, algunas restricciones. El oxígeno en ambos lados de un grupo cetona se considera obstaculizador de la formación de enlaces de hidrógeno. Un ejemplo es el poli-carbonato (PC) que contiene los grupos cetona rodeados por el oxígeno. [37]

La humedad o agua absorbida no sólo afecta a la estabilidad dimensional, sino también a las propiedades mecánicas de los polímeros, debido a que puede actuar como un agente plastificante.

En los puntos siguientes se desarrollan los tratamientos matemáticos empleados en el estudio de la absorción de agua en polímeros.

4.1.2 Procesos de transporte de fluidos en polímeros

Cuando moléculas de un vapor condensable, un gas o un líquido, como en este caso, permean a través de una membrana o lámina polimérica, el proceso global es el resultado de dos procesos bien diferenciados: la solubilidad del fluido en la cara expuesta por el material polimérico y la posterior difusión de esas pequeñas moléculas a lo largo y ancho de la lámina. La consideración conjunta de ambos fenómenos da lugar a lo que se entiende por permeabilidad, que implica el tránsito global de penetrante desde una de las caras del material polimérico a la otra en un plazo de tiempo determinado y a una presión concreta.

La solubilidad de un penetrante en un polímero se rige por un coeficiente de solubilidad S , que mide la cantidad del penetrante retenida por el material polimérico bajo condiciones de estricto equilibrio termodinámico. El llamado coeficiente de solubilidad S viene definido por la Ecuación 4.1:

$$S = \frac{C}{p} \quad (4.1)$$

donde p es la presión ejercida por el líquido sobre el polímero y C es la concentración de líquido finalmente disuelto en el polímero, una vez alcanzado el equilibrio.

Por otro lado, los polímeros que se encuentran por debajo de su temperatura de transición vítrea, T_g , y, por tanto, no se encuentran en estado líquido, van a tener un comportamiento diferente al de los que se encuentren por encima de ella. Por encima de sus transiciones vítreas, la solubilidad del penetrante sigue la clásica ley de Henry (Ecuación 4.2):

$$C = K_D \cdot p \quad (4.2)$$

donde K_D es el coeficiente de solubilidad de Henry, p es la presión y C es la concentración de penetrante disuelto en el polímero. Es evidente que en este caso los parámetros K_D y S se identifican uno con el otro. Los aumentos de presión conllevan aumentos proporcionales de la cantidad de penetrante disuelto, sin que en ningún momento se llegue a alcanzar un máximo.

Al contrario que la solubilidad, que es un proceso ligado a la consecución de un equilibrio, la difusión es un concepto cinético que puede ser considerado como un transporte molecular estadístico, debido al movimiento al azar que poseen las moléculas. [38, 39 y 40]

La ecuación más sencilla para describir de forma fenomenológica la difusión es la primera ley de Fick (Ecuación 4.3).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.3)$$

donde J es el flujo de penetrante por unidad de área, C es la concentración del penetrante y x el espacio que recorre el penetrante. Si se considera el balance de masa en un elemento de volumen, es fácil comprobar que la Ecuación 4.3 adquiere la forma de la Ecuación 4.4,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (4.4)$$

donde t es el tiempo y x , y y z es el espacio que recorre el penetrante en cada dirección del espacio.

En este caso, el coeficiente de difusión D no depende de la concentración de penetrante y es constante. Sin embargo, en muchas ocasiones, la difusión depende de la concentración de penetrante. Este hecho, que generalmente ocurre cuando el medio no es homogéneo, D varía de un punto al siguiente, por lo que la Ecuación 4.4 adquiere la forma de la Ecuación 4.5,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (4.5)$$

donde D puede ser función de las coordenadas y de la concentración C . Frecuentemente la difusión ocurre en tan sólo una dirección, por lo que la Ecuación 4.5, se transforma en lo que se conoce como la segunda ley de Fick en la Ecuación 4.6,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4.6)$$

que se puede convertir en la Ecuación 4.7,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (4.7)$$

Estas soluciones a las leyes de Fick para la difusión son diferentes dependiendo de las condiciones experimentales en las que se quiera realizar el cálculo del coeficiente de difusión, o de la estructura geométrica del material que se esté estudiando.

Finalmente, se entiende por permeabilidad el proceso global de tránsito de un penetrante de un lado a otro de la lámina, englobando los anteriores de solubilidad y difusión.

El caso más sencillo de transporte en polímeros se da cuando el flujo es constante, esto es las Ecuaciones 4.8 y 4.9:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] = 0 \quad (4.8)$$

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} = \text{constante} \quad (4.9)$$

Si se conoce el flujo y el gradiente de concentración, el coeficiente de difusión D se puede calcular directamente. Pero para conocer el gradiente de concentración a lo largo de la lámina es necesario conocer la solubilidad del penetrante en el polímero. Si éste se comporta de forma que siga la ley de Henry (Ecuación 4.2) y se logra que se establezca el equilibrio, la ley de Fick toma la forma:

$$J = D S \frac{\Delta p}{e} \quad (4.10)$$

en la que se ha introducido el símbolo e para denotar el espesor de la lámina que el penetrante recorre. En la Ecuación 4.10 se pueden agrupar los coeficientes de solubilidad y difusión, definiendo el coeficiente de permeabilidad P ,

$$P = D \cdot S \quad (4.11)$$

La Ecuación 4.11 refleja que la permeabilidad es un proceso que va a depender directamente tanto de la capacidad que tenga un polímero en admitir un penetrante, como de la facilidad que tenga dicho penetrante en desplazarse a lo largo del espesor de la muestra polimérica. Sin embargo, la permeabilidad no es una propiedad intrínseca para un polímero dado. Si el coeficiente de difusión no es independiente de la concentración de penetrante o el penetrante no sigue la ley de Henry cuando se introduce en el polímero, la permeabilidad variará dependiendo de las condiciones en que se realice el experimento. Es decir, el coeficiente de permeabilidad para una misma pareja polímero-penetrante será diferente si varían factores tales como la presión a la que se realiza el experimento, la propia morfología de la muestra o el dispositivo experimental utilizado para realizar las medidas. Ello obliga a tomar con precaución muchos de los datos de permeabilidad publicados en la literatura. [38, 39 y 40]

4.1.3 Difusión de fluidos en polímeros

Se entiende como difusión la penetración de sustancias líquidas, gaseosas o sólidas a través de un material sólido, en este caso, polímeros termoplásticos. Esta movilidad atómica exige dos condiciones: un lugar vecino vacío a donde moverse y suficiente energía vibratoria como para romper los enlaces con los átomos vecinos y ocupar el lugar vacío.

La difusión viene definida por un coeficiente de difusión D , que describe el área que cubre un penetrante al desplazarse en un determinado tiempo. También puede ser definido como la resistencia que ofrece el medio al movimiento del penetrante. Cuanta mayor resistencia ofrezca el medio, menor área cubrirá el penetrante y el coeficiente de difusión será menor.

Los materiales termoplásticos, en general, facilitan los efectos de difusión principalmente a través de dos vías (Figura 4. 1): [41]

- Difusión activada. Las cadenas de polímeros que componen los materiales plásticos están en constante movimiento dentro del material, iniciado por efectos térmicos. Este movimiento continuamente deja aparecer y desaparecer orificios libres que dan espacio para la absorción de sustancias. El proceso de difusión hacia dentro o hacia fuera de los materiales se realiza entonces a través de las etapas 1. Adsorción, 2. Absorción, 3. Disolución, 4. Difusión, 5. Desorción, 6. Evaporación.

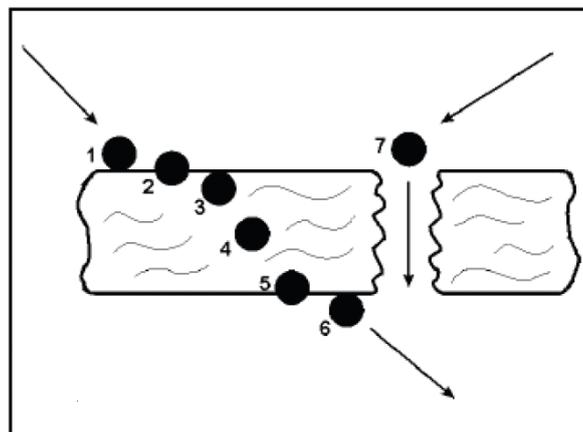


FIGURA 4. 1
Etapas en la difusión [42]

- Difusión a través de capilares. Los materiales termoplásticos contienen entre 10.000 y 15.000 capilares submicroscópicos por cm^2 . Al contrario de los orificios libres, estos capilares o micro-poros son estructuras estables. La difusión sucede en este caso como tránsito directo (7).

Dicho coeficiente de difusión es un parámetro muy sensible y está estrechamente ligado al tamaño molecular del penetrante y a la naturaleza y condiciones del medio en el que se mueven las moléculas, de modo que cualquier pequeño cambio que afecte a las condiciones en las que ha sido medido, puede hacer que su valor varíe drásticamente. Ambos tipos de difusión dependen de:

- La temperatura ambiental, ya que la velocidad de la difusión aumenta con la misma (Figura 4. 2).

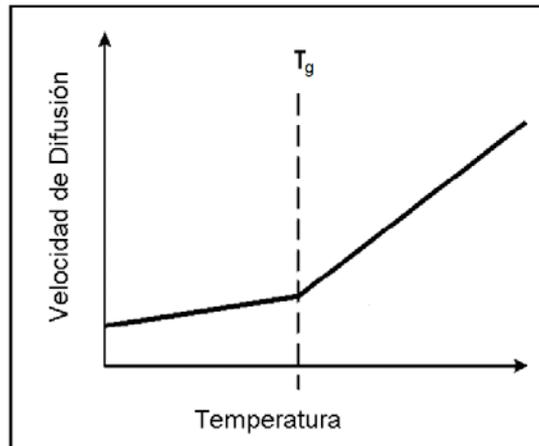


FIGURA 4. 2

Velocidad de difusión frente a temperatura [42]

- La relación de tamaño entre los espacios intermoleculares de los polímeros y las moléculas de la sustancia. [43]
- La diferencia de presión parcial entre los medios interior y exterior del material.

La degradación de los materiales termoplásticos por influencias térmicas (dilatación irreversible), termo-oxidativas, químicas, biogénicas, foto-oxidativas y por hidrólisis también resulta en un aumento de la velocidad de la difusión activada con el paso del tiempo. Los aditivos que se aplican a los termoplásticos con el objetivo de contrarrestar algunos de dichos efectos también sufren una degradación o disolución dejando orificios libres adicionales para los procesos de difusión.

A través de los polímeros amorfos, de menor densidad, la difusión es mucho más rápida que a través de los polímeros cristalinos, debido a la mayor cantidad de capilares estables existentes en el material.

4.1.4 Determinación experimental de los parámetros de difusión

El cálculo del coeficiente de difusión D se puede realizar utilizando los datos de la cantidad de agua absorbida por el polímero que se han ido registrando en función del tiempo, antes de alcanzar el equilibrio o saturación de la muestra. Además, se puede averiguar el modo en que ocurre esta difusión, mediante el cálculo del parámetro n , relativo a la cinética general de absorción de agua.

A. Cinética general de absorción de agua

La mayoría de los supuestos básicos realizados sobre un sólido cualquiera, mayoritariamente en medio líquido, no son válidos en polímeros sólidos. Esto se debe principalmente a las condiciones de isotropía y homogeneidad estructural. En el caso de los polímeros vítreos, se dice que no están en equilibrio, pero se relajan y desplazan lentamente hacia él [44]. Incluso los cristalitas en los polímeros semicristalinos no están en equilibrio. Porque, por ejemplo, si se extienden más allá de su límite elástico, aparece anisotropía en los mismos, que no se restaura en procesos de calentamiento-enfriamiento, lo que indica configuración de equilibrio.

Los polímeros normalmente tienen un largo espectro de tiempos de relajación, asociado a los cambios estructurales, pero todos ellos decrecen con el aumento de la concentración del penetrante o de la temperatura y que favorece el movimiento de las cadenas poliméricas. Para una concentración dada, el cambio de estado de vítreo a gomoso se produce a la temperatura de transición vítrea. Generalmente, un proceso de absorción estará influenciado por dos fenómenos distintos: los movimientos de las cadenas poliméricas y el proceso de difusión, que pueden ocurrir a la misma o a distintas velocidades.

En polímeros en estado gomoso, por encima de su temperatura de transición vítrea, las cadenas se reorganizan rápidamente con la presencia del penetrante, que no causa anomalías en la difusión. Por otro lado, en el caso de los polímeros en estado vítreo, se suelen presentar comportamientos anómalos o No-Fickianos.

Alfrey, Gurnee y Lloyd [45], propusieron una clasificación de acuerdo con las distintas velocidades de relajación y de difusión en el polímero. Se distinguen tres casos,

- $D_r \gg \gg D_f$ Caso I o difusión Fickiana. Se produce cuando el tiempo de relajación es mucho mayor que el tiempo de difusión.

- $D_f \gg \gg D_r$ Caso II. Se produce cuando el tiempo de difusión es mucho mayor que el tiempo de relajación.
- $D_r \approx D_f$ Difusión No-Fickiana o anómala. Se produce cuando el tiempo de relajación es similar al tiempo de difusión.

siendo D_r una constante relacionada con el tiempo de relajación y D_f una constante relacionada con el tiempo de difusión.

Se puede generalizar los tipos de comportamiento a tiempos cortos como en la Ecuación 4.12,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n \quad (4.12)$$

que aplicando logaritmos se llega a una ecuación lineal, Ecuación 4.13, de cuya pendiente se obtiene el coeficiente n y de la intersección con el eje de ordenadas, $\text{Log}K$,

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log K + n \cdot \log t \quad (4.13)$$

Según el parámetro n , la clasificación es,

- $n > 1$ *Supercaso II.* [46]
- $n = 1$ *Caso II.* [47] Se trata de un caso de difusión simple, en el que la difusión es mucho más rápida que el proceso de relajación estructural. El parámetro característico de este caso es la velocidad de avance del frente penetrante en la matriz polimérica.
- $0,5 < n < 1$ *Difusión Anómala o No-Fickiana.* [48]
- $n = 0,5$ *Caso I o difusión clásica/Fickiana.* [49] Se trata de un caso de difusión simple, en el que la relajación estructural es mucho más rápida que el proceso de difusión. El parámetro característico de este caso es el coeficiente de difusión.
- $n < 0,5$ *Difusión Pseudo-Fickiana.* [50]

Los *Casos I* y *II* representan fenómenos que pueden ser explicados de forma física en base a velocidades relativas de difusión de penetrante y velocidad de movimiento de cadenas poliméricas. En el resto de situaciones en los que n no es 0,5 ni 1, los procesos de difusión son anómalos y complejos en su análisis.

B. Cálculo del coeficiente de difusión

En este experimento de absorción, se considera un sistema en el que la lámina está sumergida en el penetrante, mantenido a una presión constante. El penetrante se introduce en la lámina y el aumento de masa es medido gravimétricamente. [51]

Para ello, se parte de la segunda ley de Fick, ecuación que, dependiendo de la geometría de la muestra y de las condiciones iniciales del experimento, se puede integrar y simplificar de diversas formas. Así, para uno de los casos más sencillos, en el que la muestra sea una lámina polimérica, la solución a la segunda ley de Fick puede tomar dos formas dependiendo de en qué momento del experimento se calcule el coeficiente de difusión D . Si se hace en los tiempos iniciales de absorción, se puede utilizar la aproximación denominada a tiempos cortos, cuya solución es la Ecuación 4.14.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 8 \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{nL}{4\sqrt{Dt}} \right) \quad (4.14)$$

donde M_t es la masa de penetrante admitida por el polímero en un tiempo t , M_∞ es la masa del penetrante cuando se ha alcanzado el equilibrio y L es el espesor de la lámina. Si se tiene tan sólo en cuenta el primer término del sumatorio, la Ecuación 4.14 puede aproximarse a la siguiente expresión (Ecuación 4.15), [51]

$$\frac{M_t}{M_\infty} \cong \frac{8}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2} \quad (4.15)$$

Si se representa el cociente de masas del primer miembro frente a $t^{1/2}$, la pendiente de la recta que se obtiene permite calcular el coeficiente de difusión con tan sólo conocer el espesor de la lámina, mediante la Ecuación 4.16.

$$t_{1/2} \cong \frac{\pi}{256} \left(\frac{L^2}{D} \right) \quad (4.16)$$

Por otro lado, si el cálculo del coeficiente de difusión se realiza cuando el experimento ha avanzado lo suficiente como para que ya se haya admitido la gran mayoría del penetrante, es posible usar la aproximación denominada a tiempos largos, según la Ecuación 4.17.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(- \frac{4D(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{L^2} \right) \quad (4.17)$$

De igual forma, si sólo se tiene en cuenta el primer término del sumatorio y considerando que el tiempo medio de absorción es $t_{1/2}$, donde $M_t/M_\infty=1/2$ la Ecuación 4.17 puede aproximarse a la Ecuación 4.18:

$$\frac{1}{2} \cong 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left[-\frac{4D\pi^2}{L^2} t_{1/2} \right] \quad (4.18)$$

o

$$t_{1/2} \cong \frac{L^2}{4\pi^2 D} \ln \frac{16}{\pi^2} \quad (4.19)$$

Finalmente, se obtiene que las Ecuaciones 4.16 y 4.19 resulten en las Ecuaciones 4.20 y 4.21.

$$t_{1/2} \cong 0,01224 \frac{L^2}{D} \quad (4.20)$$

y

$$t_{1/2} \cong 0,01227 \frac{L^2}{D} \quad (4.21)$$

4.2 Estudio de las cinéticas de absorción de agua sobre PLA reprocesado

4.2.1 Curvas de absorción. Influencia de la temperatura en la absorción de agua

Las curvas de absorción resultantes de la degradación higrotérmica a lo largo del tiempo de exposición a distintas temperaturas, se representan en la Figura 4. 3. En la Tabla 4. 1, se muestran los datos de la masa absorbida en equilibrio, o masa en saturación (M_{inf}). Nótese que los valores representados presentan una desviación típica entre un 3 y un 5%.

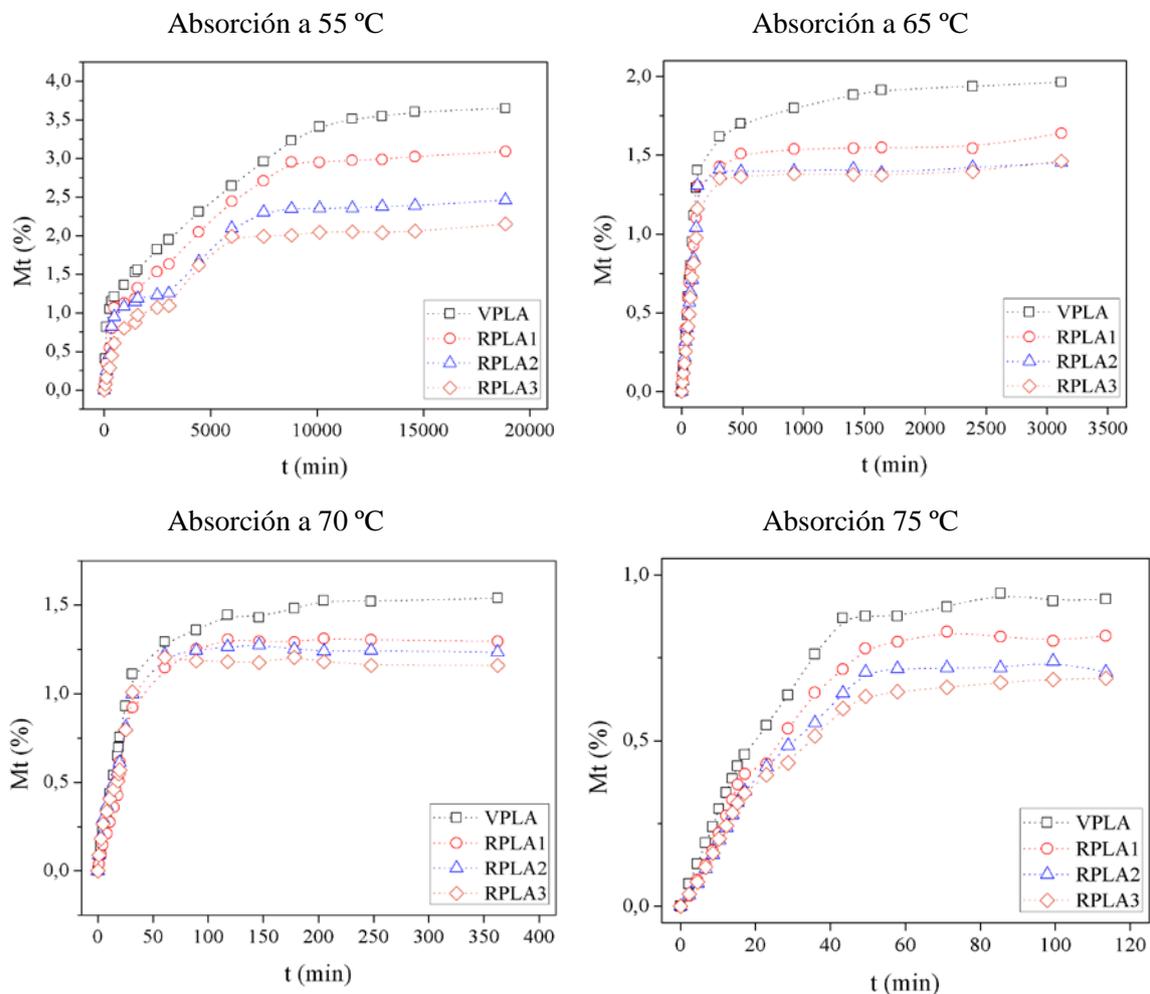


FIGURA 4. 3

Evolución del porcentaje de aumento de la masa en función del tiempo a distintas temperaturas de degradación higrotérmica para VPLA y posteriores reprocesados

TABLA 4. 1

Porcentaje de aumento de la masa en saturación en función del tiempo a distintas temperaturas de degradación higrotérmica para VPLA y posteriores reprocesados

Temperatura (°C)	Material	M _{inf} (%)
55	VPLA	3,84
	RPLA1	3,25
	RPLA2	2,59
	RPLA3	2,36
65	VPLA	2,07
	RPLA1	1,73
	RPLA2	1,50
	RPLA3	1,54
70	VPLA	1,62
	RPLA1	1,36
	RPLA2	1,30
	RPLA3	1,22
75	VPLA	0,98
	RPLA1	0,86
	RPLA2	0,74
	RPLA3	0,72

A través de estos gráficos y tablas se pueden realizar distintas observaciones relacionadas con las dos variables de este estudio: el grado de reprocesado y la temperatura de degradación higrotérmica.

Por un lado, respecto al efecto del reprocesado del material, para una determinada temperatura de degradación higrotérmica, se aprecia que la cantidad absorbida disminuye al aumentar el número de ciclos de reprocesado. Además, los tiempos de saturación son ligeramente menores para el material con un mayor número de reprocesados y aumentan a medida que disminuye el reprocesado (Figura 4. 3).

Por otro lado, respecto a la temperatura de degradación higrotérmica, se aprecian diferencias en la cantidad de agua absorbida, aumentando ésta conforme disminuye la temperatura de absorción. Se observan también las diferencias en los tiempos de saturación de las muestras, siendo menores con el aumento de la temperatura, en general.

4.2.2 Análisis cinético del proceso de difusión

A. Cinética general de absorción de agua

En la Figura 4. 4, se representan las curvas de absorción de agua a lo largo del tiempo, normalizados entre 0 y 1 en función de la masa absorbida a saturación. De esta forma se pueden comparar las velocidades de absorción.

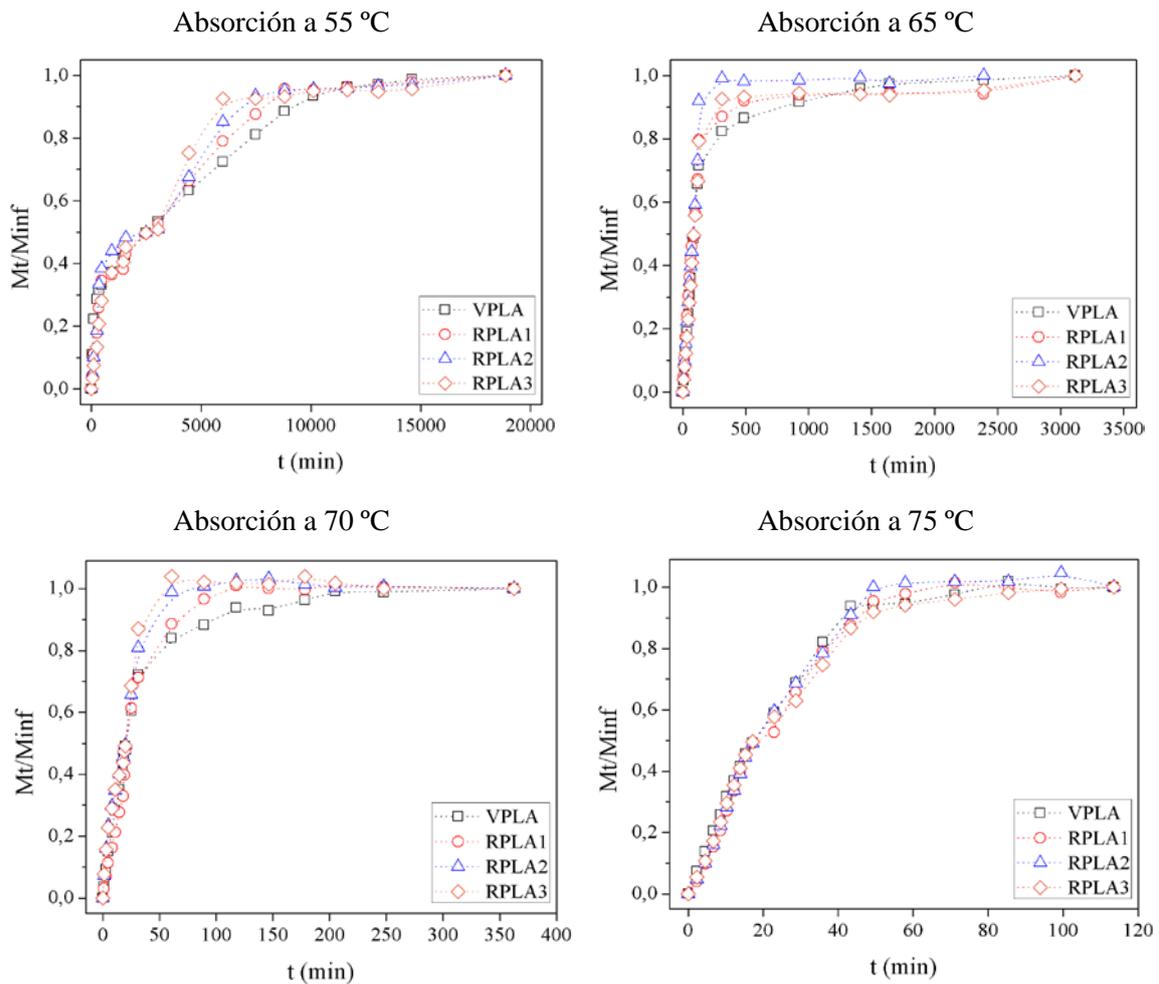


FIGURA 4. 4

Evolución del porcentaje de aumento de la masa, en tanto por uno, en función del tiempo a distintas temperaturas de degradación higrotérmica para VPLA y posteriores reprocesados

En este apartado, se ha estudiado el comportamiento que presenta la difusión, por medio del parámetro n . Este método consiste en representar la Ecuación 4.22, en forma de logaritmos,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = K \cdot t^n \quad (4.22)$$

que tomaría la forma de la Ecuación 4.23,

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log K + n \cdot \log t \quad (4.23)$$

A modo de ejemplo de cálculo de n , se adjunta la representación para el caso de PLA virgen (VPLA) a una temperatura de degradación higrotérmica de 75 °C (Figura 4. 5).

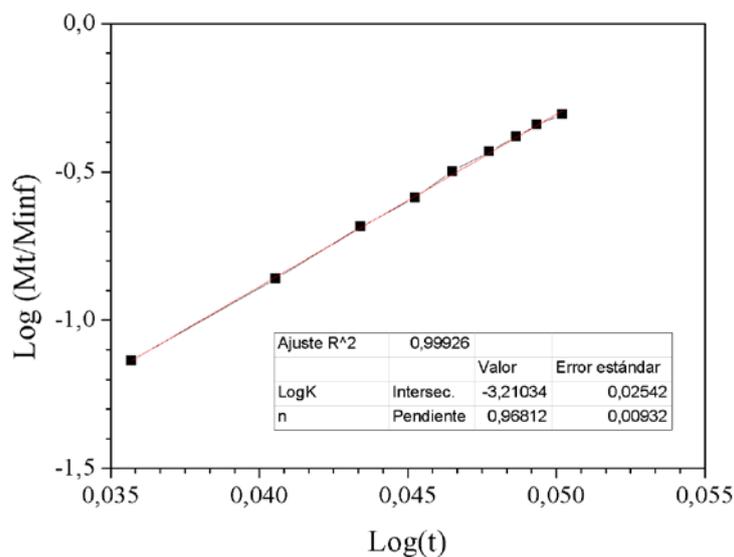


FIGURA 4. 5

Cálculo de los parámetros n y K para VPLA a la temperatura de degradación higrotérmica de 75 °C

Se observa un comportamiento diferente a $T = 55$ °C, por debajo de la transición vítrea, cuya curva presenta una morfología distinta a las demás, basado en la difusión en dos escalones. El primero de ellos es lineal, más rápido que el segundo y está seguido de un “falso” equilibrio. El segundo de los escalones es más lento y concluye con la llegada al “verdadero” equilibrio.

Los resultados para el primer escalón se presentan en la Tabla 4. 2.

TABLA 4. 2

Parámetros n , K y R^2 para el primer escalón a la temperatura de degradación higrotérmica de 55 °C para VPLA y posteriores reprocesados. R^2 : coeficiente de regresión lineal

Temperatura (°C)	Material	n	K (min ⁻¹)	R ²
55	VPLA	0,5783	1,18E-03	0,9149
	RPLA1	0,7874	2,37E-04	0,9942
	RPLA2	0,877	1,38E-05	0,9947
	RPLA3	1,0037	5,40E-05	0,9999

En este caso, el valor de n aumenta según aumenta el número de reprocesados, por tanto se podría decir que es un posible caso de difusión anómala o *No-Fickiana*, ya que el valor de n se encuentra entre 0,5 y 1. Esta no es la única forma de interpretación, ya que se puede interpretar que para el material virgen (VPLA), la difusión puede ser del *Caso I* con $n = 0,5$ y para los siguientes materiales (RPLA1 y RPLA2) el tipo de difusión va cambiando hasta llegar al material con tres reprocesados (RPLA3) en el que la difusión puede ser del *Caso II* con $n = 1$.

Los resultados para el segundo escalón se presentan en la Tabla 4. 3.

TABLA 4. 3

Parámetros n , K y R^2 para el segundo escalón a la temperatura de degradación higrotérmica de 55 °C para VPLA y posteriores reprocesados

Temperatura (°C)	Material	n	K (min ⁻¹)	R ²
55	VPLA	0,5315	7,47E-04	0,8174
	RPLA1	1,213	9,99E-07	0,9931
	RPLA2	1,5933	4,05E-08	0,9956
	RPLA3	1,5636	1,18E-07	0,9682

En este caso se podría decir lo mismo que para el anterior escalón. El valor de n aumenta según aumenta el número de reprocesados. La diferencia es que la difusión cambia desde un *Caso I* para el VPLA con $n = 0,5$ hasta un *Supercaso II* para el RPLA1, RPLA2 y RPLA3, con $n > 1$.

Por otro lado, a temperaturas superiores a la transición vítrea, se observa que, para tiempos cortos, la pendiente es lineal. A continuación se presentan los parámetros calculados en la Tabla 4. 4.

TABLA 4. 4

Parámetros n , K y R^2 para temperatura de degradación higrotérmica superiores a la de transición vítrea para VPLA y posteriores reprocesados

Temperatura (°C)	Material	n	K (min ⁻¹)	R^2
65	VPLA	1,0196	8,13E-05	0,9983
	RPLA1	1,0387	7,92E-05	0,9979
	RPLA2	0,9077	2,65E-04	0,9993
	RPLA3	0,9872	1,43E-04	0,9998
70	VPLA	0,8427	1,21E-03	0,9976
	RPLA1	0,9194	6,71E-04	0,9956
	RPLA2	0,7807	1,85E-03	0,9955
	RPLA3	0,9908	4,93E-04	0,9958
75	VPLA	0,9681	6,16E-04	0,9994
	RPLA1	0,9964	5,68E-04	0,9987
	RPLA2	0,9593	7,45E-04	0,9966
	RPLA3	0,9899	6,22E-04	0,9947

Se observa en esta tabla que la totalidad de materiales, reprocesados o no, presentan $n \approx 1$ y por tanto, una difusión según el *Caso II*. Esto implica que el proceso de difusión de agua a través de la matriz polimérica es más rápido que los procesos de la relajación de las cadenas.

B. Cálculo del coeficiente de difusión

En este apartado se muestran los coeficientes de difusión a las diferentes temperaturas de degradación higrotérmica, según la Ecuación 4.20, que relaciona el tiempo de mitad de absorción, es decir, el tiempo en el que $\frac{M_t}{M_\infty} = 0,5$, sabiendo que el espesor L de las muestras es de 1 mm (0,001 m). Los resultados del coeficiente de difusión D , se muestran en la Tabla 4. 5,

TABLA 4. 5

Tiempo de semi-saturación y coeficientes de difusión para VPLA y sus posteriores reprocesados a distintas temperaturas de degradación higrotérmica

Temperatura (°C)	Material	$t_{1/2}$ (s)	D (m ² /s)·10 ¹³
55	VPLA	151199	0,810
	RPLA1	78390	1,561
	RPLA2	27505	4,450
	RPLA3	16562	7,390

Temperatura (°C)	Material	$t_{1/2}$ (s)	D (m^2/s)· 10^{13}
65	VPLA	5210	23,494
	RPLA1	4715	25,960
	RPLA2	3987	30,700
	RPLA3	3868	31,644
70	VPLA	1255	97,530
	RPLA1	1290	94,884
	RPLA2	1222	100,164
	RPLA3	1150	106,435
75	VPLA	1050	116,571
	RPLA1	918	133,333
	RPLA2	860	142,326
	RPLA3	865	141,503

Respecto al coeficiente de difusión, se observa que, para una determinada temperatura de degradación, D aumenta a medida que aumenta el número de reprocesados. Esto explica el hecho de que los materiales con un mayor número de reprocesados presenten un menor tiempo de saturación, ya que la velocidad de penetración es mayor.

Se observa, además, un aumento en la difusión según aumenta la temperatura de la degradación higrotérmica. Estos datos se corresponden con las observaciones realizadas a partir de los datos de absorción de agua en función del tiempo, de donde se extraía que, a mayor temperatura de degradación, el material se saturaba en menor tiempo.

En este punto la cuestión es: “si la difusión es mayor a temperaturas más altas, ¿por qué la saturación es menor?”. Para resolver esta cuestión, se monitorizó de forma analítica la morfología del material a lo largo de los ensayos de absorción. Los resultados se muestran en el siguiente apartado.

4.3 Efectos morfológicos y estructurales de la absorción de agua sobre RPLA

4.3.1 Monitorización morfológica mediante calorimetría diferencial de barrido

Para la realización de la monitorización temporal del proceso de degradación higrotérmica, se hizo uso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Mediante esta técnica se analizaron muestras con diferentes tiempos de degradación, para una temperatura concreta y un material determinado, de forma que se pueda caracterizar analíticamente el material a lo largo de todo el proceso de degradación.

En la Figuras 4. 6, 4. 7, 4. 8 y 4. 9 se muestran las curvas de calentamiento para PLA virgen y sus reprocesados a las distintas temperaturas de degradación higrotérmica.

A partir una curva calorimétrica se puede extraer numerosa información. A continuación, en la Figura 4. 10, se toma una curva ejemplo para mostrar los valores que se han obtenido.

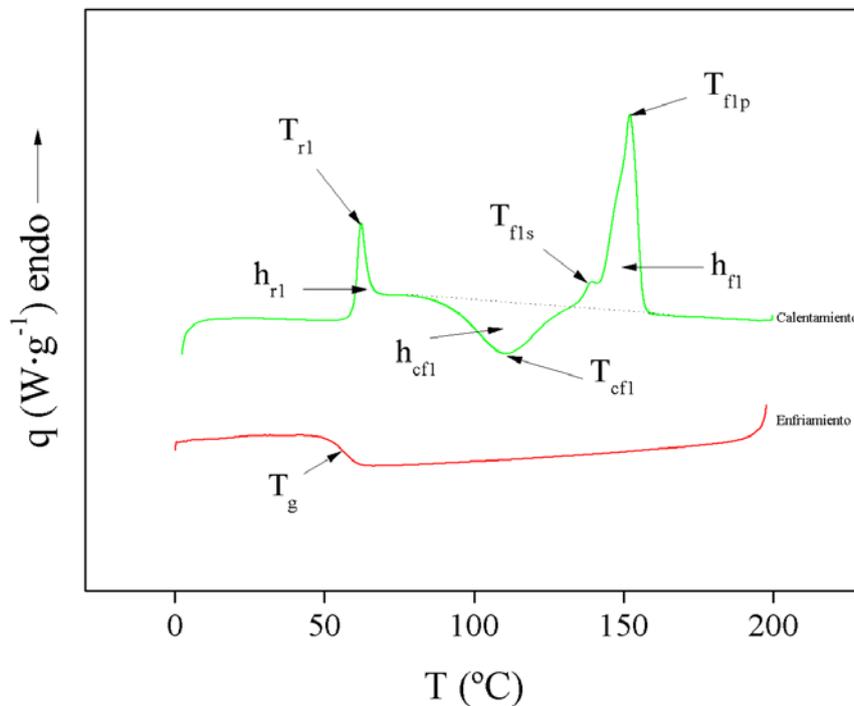


FIGURA 4. 6

Representación de los parámetros estudiados mediante la calorimetría diferencial de barrido

Siendo,

Segmento 1,

- Δh_{rl} , entalpía de relajación estructural.
- T_{rl} , temperatura de pico de entalpía de relajación estructural.
- Δh_{cfl} , entalpía de cristalización fría.
- T_{cfl} , temperatura de pico de entalpía de cristalización fría.
- Δh_{fl} , entalpía de fusión.
- T_{flp} , temperatura de pico de fusión principal.
- T_{fls} , temperatura de pico de fusión secundario.

Segmento 3,

- T_g , temperatura de transición vítrea (se calcula en este segmento, puesto que en el calentamiento está solapado a la relajación estructural).

Los resultados se muestran en la Tabla 4. 6, Tabla 4. 7, Tabla 4. 8 y Tabla 4. 9, para los ensayos de 55, 65, 70 y 75 °C, respectivamente.

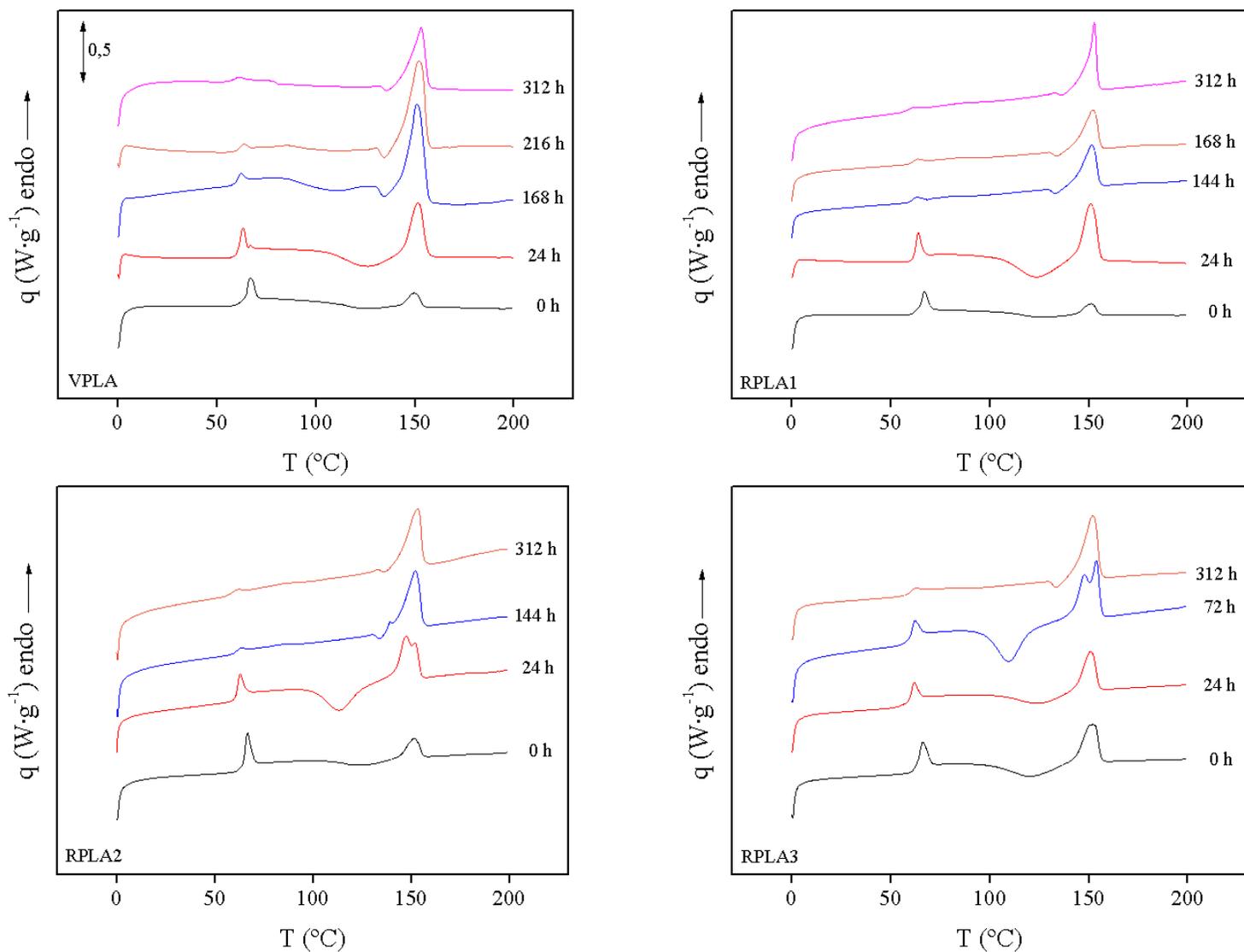


FIGURA 4. 7

Monitorización de la degradación higrotérmica mediante DSC a la temperatura de 55 °C para VPLA y posteriores reprocesados

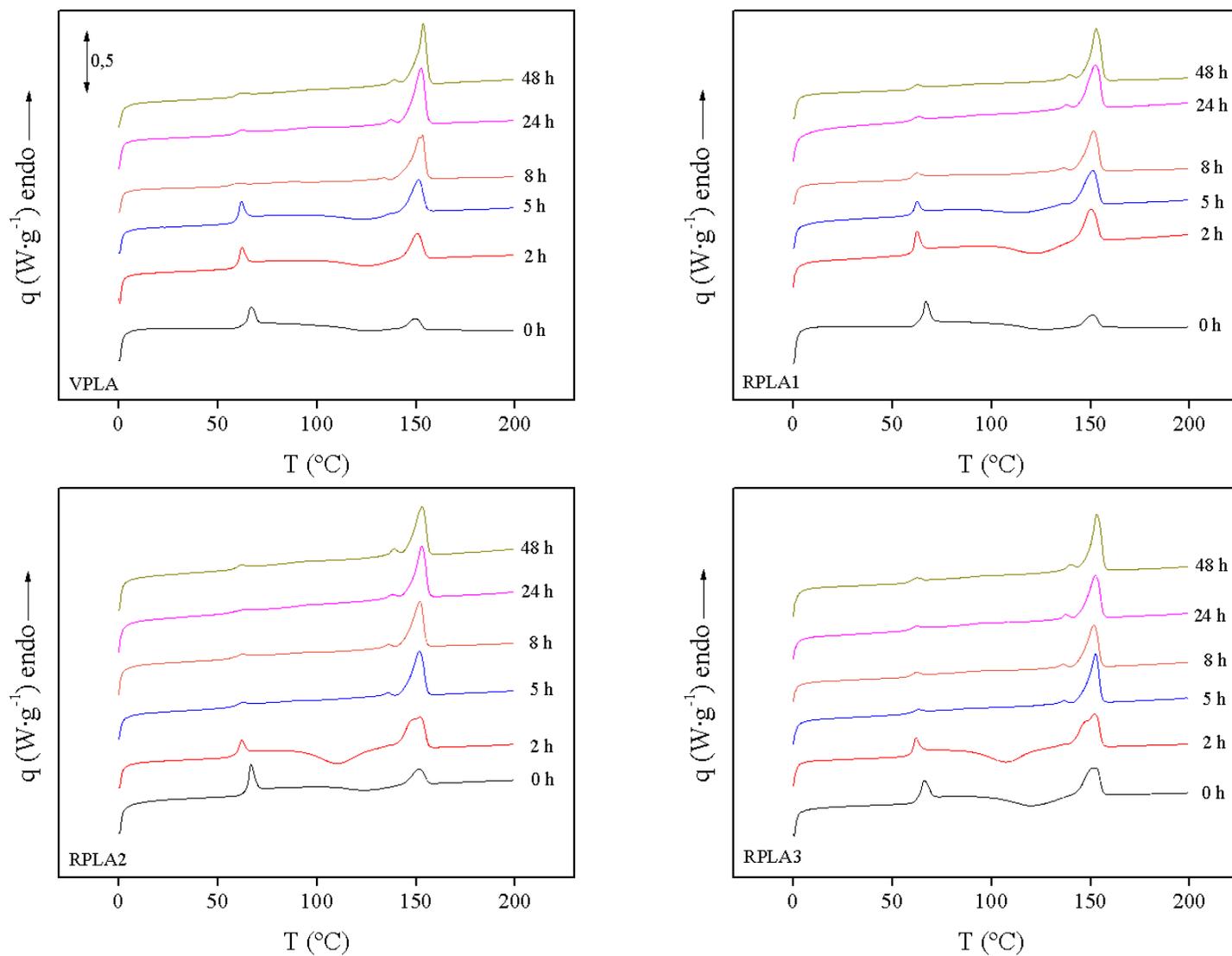


FIGURA 4. 8

Monitorización de la degradación higrotérmica mediante DSC a la temperatura de 65 °C para VPLA y posteriores reprocesados

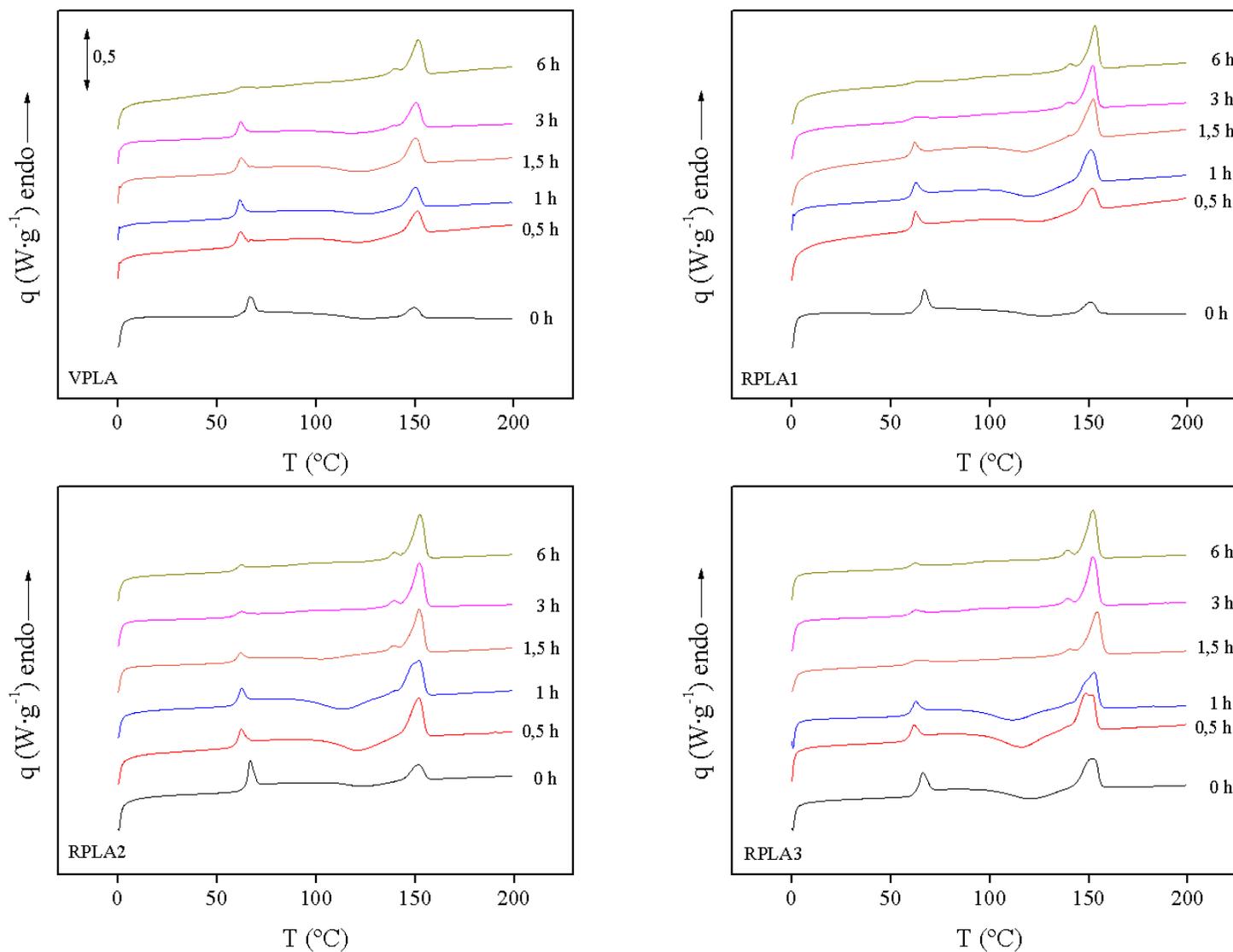


FIGURA 4. 9

Monitorización de la degradación higrotérmica mediante DSC a la temperatura de 70 °C para VPLA y posteriores reprocesados

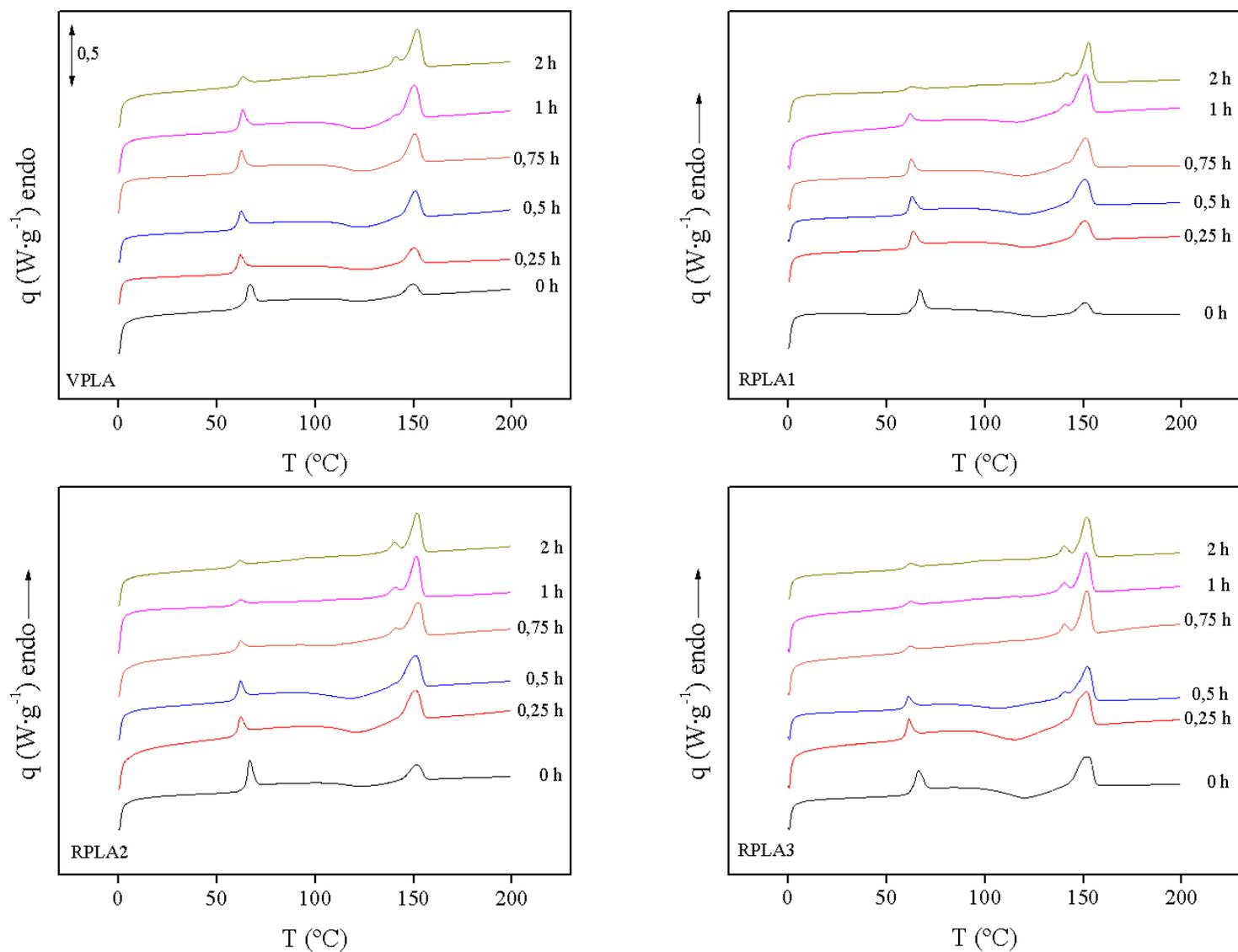


FIGURA 4. 10

Monitorización de la degradación higrotérmica mediante DSC a la temperatura de 75 °C para VPLA y posteriores reprocesados

TABLA 4. 6

Evolución de los parámetros estudiados mediante calorimetría diferencial de barrido a la temperatura de degradación higrotérmica de 55 °C para VPLA y posteriores reprocesados

Material	Tiempo (h)	Δhr_1		Tr_1		Tg		Tcf_1		$\Delta hf_1 - \Delta hcf_1$		Tf_{1p}		Tf_{1s}	
		Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación
VPLA	0	7,69	± 0,20	67,03	± 0,40	57,17	± 0,29	119,37	± 1,27	0,32	± 0,60	149,83	± 0,15	-	-
	24	6,74	± 0,64	63,24	± 0,09	55,68	± 1,33	128,80	± 0,56	1,80	± 5,43	151,84	± 0,19	-	-
	168	2,20	± 0,25	61,96	± 0,00	56,49	± 0,33	107,62	± 1	38,87	± 0,8	152,35	± 1,31	-	-
	216	1,86	± 0,13	63,57	± 0,07	54,30	± 2,31	108,5	± 0,31	42,99	± 1,41	152,16	± 0,21	-	-
	312	0,84	± 0,05	60,29	± 0,35	54,94	± 0,15	135,02	± 0,61	32,08	± 0,62	153,19	± 0,92	-	-
RPLA1	0	8,16	± 0,30	66,56	± 0,12	56,54	± 0,15	121,71	± 1,37	-0,81	± 0,82	150,88	± 0,33	-	-
	24	7,93	± 0,02	63,90	± 0,08	56,21	± 0,05	121,78	± 1,03	5,12	± 1,07	151,18	± 0,69	-	-
	144	1,71	± 0,12	63,42	± 0,50	56,38	± 0,03	133,14	± 0,42	30,92	± 0,10	151,99	± 0,75	-	-
	168	1,67	± 0,04	63,21	± 0,07	56,55	± 0,11	133,46	± 0,06	29,49	± 0,23	151,79	± 0,22	-	-
	312	1,48	± 0,03	61,15	± 0,07	56,36	± 0,08	-	-	35,02	± 0,15	152,36	± 0,13	153,91	± 0,09
RPLA2	0	8,68	± 0,08	66,65	± 0,09	57,64	± 0,11	123,51	± 0,91	-0,01	± 0,39	151,77	± 0,25	-	-
	24	5,03	± 0,18	62,73	± 0,11	56,92	± 0,15	113,38	± 0,16	0,96	± 0,35	147,74	± 0,20	152,14	± 0,23
	144	0,94	± 0,03	63,43	± 0,56	57,40	± 0,04	133,72	± 0,01	31,24	± 0,87	151,87	± 0,08	-	-
	312	1,22	± 0,01	61,55	± 0,07	55,50	± 0,04	-	-	32,58	± 1,49	153,32	± 0,53	-	-
RPLA3	0	7,98	± 0,15	66,53	± 0,49	56,86	± 0,07	119,32	± 1,05	0,00	± 1,02	151,68	± 0,42	-	-
	24	3,96	± 0,08	61,60	± 0,18	56,52	± 0,04	123,86	± 0,24	0,80	± 1,07	150,61	± 0,26	-	-
	72	3,66	± 0,22	62,20	± 0,26	56,74	± 0,04	109,98	± 0,51	0,96	± 0,73	153,60	± 0,22	147,78	± 0,06
	312	1,61	± 0,38	62,80	± 0,23	55,31	± 0,73	133,23	± 0,17	26,56	± 4,12	151,84	± 0,20	-	-

TABLA 4. 7

Evolución de los parámetros estudiados mediante calorimetría diferencial de barrido a la temperatura de degradación higrotérmica de 65 °C para VPLA y posteriores reprocesados

Material	Tiempo (h)	Δh_{r1}		Tr_1		Tg		Tcf_1		$\Delta hf_1 - \Delta hcf_1$		Tf_{1p}		Tf_{1s}	
		Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación
VPLA	0	7,69	± 0,20	67,03	± 0,40	57,17	± 0,29	124,54	± 0,55	0,32	± 0,60	149,83	± 0,15	-	-
	2	5,07	± 0,02	62,10	± 0,01	57,41	± 0,09	123,77	± 0,68	2,45	± 0,26	150,75	± 0,17	-	-
	5	2,83	± 0,71	61,52	± 0,24	56,07	± 0,11	123,12	± 0,34	4,42	± 1,48	151,27	± 0,09	-	-
	8	1,44	± 0,80	59,88	± 0,08	53,95	± 0,20	-	-	30,16	± 0,98	152,66	± 0,67	-	-
	24	1,34	± 0,09	61,89	± 0,18	56,48	± 0,20	-	-	31,46	± 3,40	152,13	± 0,21	137,18	± 0,29
	48	0,86	± 0,20	61,95	± 0,01	56,73	± 0,09	-	-	34,79	± 1,93	153,19	± 0,41	138,73	± 0,18
RPLA1	0	8,16	± 0,30	66,56	± 0,12	56,54	± 0,15	123,80	± 1,37	-0,81	± 0,82	150,88	± 0,33	-	-
	2	5,18	± 0,24	62,42	± 0,27	56,22	± 0,22	120,70	± 0,59	1,98	± 0,56	150,04	± 0,38		
	5	3,80	± 0,65	62,32	± 0,14	56,86	± 0,12	113,30	± 1,48	12,15	± 1,36	151,10	± 0,08	137,06	± 0,76
	8	1,27	± 0,11	62,13	± 0,11	57,02	± 0,06	-	-	25,82	± 0,63	151,89	± 0,26	136,44	± 0,22
	24	0,72	± 0,34	62,23	± 0,73	56,83	± 0,13	-	-	29,12	± 0,41	152,58	± 0,82	137,79	± 0,37
	48	0,87	± 0,10	62,30	± 0,16	55,67	± 0,11	-	-	32,19	± 0,16	152,66	± 0,03	139,09	± 0,32
RPLA2	0	8,68	± 0,08	66,65	± 0,09	57,64	± 0,11	122,99	± 0,91	-0,01	± 0,39	151,77	± 0,25	-	-
	2	5,18	± 0,24	62,47	± 0,27	56,22	± 0,22	120,70	± 0,59	1,98	± 0,56	150,04	± 0,38		
	5	3,80	± 0,65	62,32	± 0,14	56,86	± 0,12	113,30	± 1,48	12,15	± 1,36	151,10	± 0,08	137,06	± 0,76
	8	1,27	± 0,11	62,13	± 0,11	57,02	± 0,06	-	-	25,82	± 0,63	151,89	± 0,26	136,44	± 0,22
	24	0,72	± 0,34	62,23	± 0,73	56,83	± 0,13	-	-	29,12	± 0,41	152,58	± 0,82	137,79	± 0,37
	48	0,87	± 0,10	62,30	± 0,16	55,67	± 0,11	-	-	32,19	± 0,16	152,66	± 0,03	139,09	± 0,32
RPLA3	0	7,98	± 0,15	66,53	± 0,49	56,86	± 0,07	119,32	± 1,05	0,00	± 1,02	151,68	± 0,42	-	-
	2	4,52	± 0,20	61,87	± 0,19	56,68	± 0,08	106,67	± 0,41	10,88	± 1,23	152,09	± 0,29	-	-
	5	1,25	± 0,18	62,78	± 0,34	56,42	± 0,26	-	-	26,94	± 0,40	152,41	± 0,42	136,46	± 0,39
	8	0,80	± 0,15	62,29	± 0,22	56,01	± 0,76	-	-	26,40	± 0,47	151,79	± 0,08	136,21	± 0,15
	24	0,96	± 0,09	62,12	± 0,00	56,17	± 0,09	-	-	28,06	± 0,95	152,19	± 0,25	137,52	± 0,16
	48	1,45	± 0,17	62,28	± 0,40	56,41	± 0,21	-	-	33,43	± 0,44	152,67	± 0,15	139,17	± 0,47

TABLA 4. 8

Evolución de los parámetros estudiados mediante calorimetría diferencial de barrido a la temperatura de degradación higrotérmica de 70 °C para VPLA y posteriores reprocesados

Material	Tiempo (h)	$\Delta h r_1$		$T r_1$		T_g		$T c f_1$		$\Delta h f_1 - \Delta h c f_1$		$T f_{1p}$		$T f_{1s}$	
		Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación
VPLA	0	7,69	± 0,20	67,03	± 0,40	57,17	± 0,29	124,54	± 0,55	0,32	± 0,60	149,83	± 0,15	-	-
	0,5	5,88	± 0,01	61,84	± 0,09	56,69	± 0,04	122,42	± 0,18	0,26	± 0,42	150,36	± 0,33	-	-
	1	5,72	± 0,29	61,54	± 0,14	56,45	± 0,15	123,20	± 1,62	0,10	± 0,06	150,57	± 0,28	-	-
	1,5	6,56	± 0,04	61,93	± 0,12	56,51	± 0,16	122,81	± 0,59	0,57	± 0,28	150,45	± 0,18	-	-
	3	4,68	± 0,19	62,01	± 0,10	56,26	± 0,06	118,85	± 0,93	10,32	± 2,18	150,57	± 0,09	139,30	± 0,26
	6	2,09	± 0,06	62,72	± 0,05	56,65	± 0,20	-	-	28,35	± 0,24	151,72	± 0,25	140,13	± 0,09
RPLA1	0	8,16	± 0,30	66,56	± 0,12	56,54	± 0,15	123,80	± 1,37	-0,81	± 0,82	150,88	± 0,33	-	-
	0,5	5,33	± 0,22	62,20	± 0,14	57,72	± 1,02	120,91	± 0,99	0,83	± 0,74	151,10	± 0,39	-	-
	1	4,60	± 0,35	62,32	± 0,26	57,31	± 0,19	120,21	± 0,27	3,23	± 1,48	151,38	± 0,76	-	-
	1,5	4,50	± 0,21	61,99	± 0,26	57,64	± 0,19	117,88	± 0,52	6,53	± 1,62	151,60	± 0,38	139,47	± 0,09
	3	1,93	± 0,02	62,54	± 0,07	56,21	± 0,14	-	-	28,75	± 1,01	151,56	± 0,38	139,40	± 0,31
	6	1,64	± 0,02	63,18	± 0,26	57,25	± 0,25	-	-	27,11	± 0,52	152,73	± 0,47	140,42	± 0,22
RPLA2	0	8,68	± 0,08	66,65	± 0,09	57,64	± 0,11	122,99	± 0,91	-0,01	± 0,39	151,77	± 0,25	-	-
	0,5	5,51	± 0,19	62,16	± 0,30	56,73	± 0,12	120,73	± 0,63	-0,35	± 0,29	151,16	± 0,54	-	-
	1	5,08	± 0,02	62,12	± 0,15	56,53	± 0,63	115,06	± 2,44	2,13	± 2,44	150,79	± 1,21	-	-
	1,5	1,90	± 0,41	61,45	± 0,16	56,11	± 0,27	102,61	± 0,34	24,62	± 0,00	151,78	± 0,19	138,66	± 0,07
	3	0,77	± 0,01	61,78	± 0,33	55,64	± 0,14	-	-	28,63	± 0,02	151,80	± 0,15	139,15	± 0,08
	6	2,17	± 0,13	62,23	± 0,26	56,11	± 0,44	-	-	28,23	± 0,66	152,11	± 0,07	139,43	± 0,10
RPLA3	0	7,98	± 0,15	66,53	± 0,49	56,86	± 0,07	119,32	± 1,05	0,00	± 1,02	151,68	± 0,42	-	-
	0,5	5,15	± 0,32	62,10	± 0,44	56,45	± 0,36	117,12	± 0,77	-2,81	± 5,73	149,52	± 0,66	-	-
	1	4,07	± 0,48	62,37	± 0,25	56,46	± 0,16	110,65	± 0,66	9,50	± 0,93	152,36	± 0,33	139,56	± 0,12
	1,5	2,14	± 0,20	62,49	± 0,40	56,72	± 0,07	-	-	30,38	± 0,23	152,99	± 0,64	139,71	± 0,57
	3	2,08	± 0,02	62,32	± 0,48	56,54	± 0,16	-	-	29,19	± 0,12	152,04	± 0,24	139,54	± 0,54
	6	2,04	± 0,09	61,95	± 0,55	56,90	± 0,19	-	-	30,15	± 0,41	152,23	± 0,21	139,78	± 0,38

TABLA 4. 9

Evolución de los parámetros estudiados mediante calorimetría diferencial de barrido a la temperatura de degradación higrotérmica de 75 °C para VPLA y posteriores reprocesados

Material	Tiempo (h)	Δhr_1		Tr_1		Tg		Tcf_1		$\Delta hf_1 - \Delta hcf_1$		Tf_{1p}		Tf_{1s}	
		Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación	Valor	Desviación
VPLA	0	7,69	± 0,20	67,03	± 0,40	57,17	± 0,29	124,54	± 0,55	0,32	± 0,60	149,83	± 0,15	-	-
	0,25	6,36	± 0,15	62,09	± 0,22	56,53	± 0,41	122,32	± 0,48	1,21	± 0,35	150,76	± 0,25	-	-
	0,5	5,45	± 0,26	63,87	± 1,39	57,24	± 0,12	122,43	± 0,33	2,65	± 0,29	146,78	± 3,48	-	-
	0,75	5,65	± 0,46	62,47	± 0,06	57,34	± 0,06	121,42	± 2,02	2,15	± 0,74	150,66	± 0,14	-	-
	1	5,18	± 0,22	62,98	± 0,07	56,94	± 0,21	121,88	± 0,52	5,66	± 0,90	150,68	± 0,33	141,13	± 0,14
	2	2,83	± 0,12	62,94	± 0,16	56,93	± 0,22	-	-	28,10	± 0,31	151,48	± 0,16	140,88	± 0,16
RPLA1	0	8,16	± 0,30	66,56	± 0,12	56,54	± 0,15	123,80	± 1,37	-0,81	± 0,82	150,88	± 0,33	-	-
	0,25	4,89	± 0,02	62,89	± 0,33	57,39	± 0,34	121,69	± 0,42	1,84	± 0,01	151,03	± 0,34	-	-
	0,5	5,33	± 0,06	62,69	± 0,19	55,20	± 0,34	118,60	± 0,00	3,56	± 1,03	150,65	± 0,00	-	-
	0,75	4,85	± 0,24	62,83	± 0,26	55,37	± 0,26	118,29	± 0,11	9,11	± 1,65	151,63	± 0,41	141,35	± 0,42
	1	4,14	± 0,21	61,86	± 0,07	55,66	± 0,03	115,52	± 0,24	19,01	± 1,85	151,16	± 0,03	145,48	± 5,23
	2	1,45	± 0,08	62,70	± 0,09	55,63	± 0,10	-	-	26,94	± 0,24	152,03	± 0,59	141,04	± 0,34
RPLA2	0	8,68	± 0,08	66,65	± 0,09	57,64	± 0,11	122,99	± 0,91	-0,01	± 0,39	151,77	± 0,25	-	-
	0,25	4,95	± 0,14	61,98	± 0,07	54,99	± 0,17	119,76	± 0,90	2,87	± 0,08	150,77	± 0,08	-	-
	0,5	4,37	± 0,27	61,99	± 0,08	55,81	± 0,11	116,27	± 1,34	9,95	± 2,24	151,44	± 0,71	-	-
	0,75	2,49	± 0,02	61,87	± 0,07	58,12	± 0,02	105,03	± 0,48	20,52	± 1,56	151,75	± 0,31	143,93	± 4,63
	1	1,89	± 0,07	62,20	± 0,25	56,21	± 0,34	-	-	26,48	± 0,03	151,85	± 0,66	140,74	± 0,16
	2	1,31	± 0,13	61,53	± 0,09	55,60	± 0,13	-	-	25,85	± 0,22	151,50	± 0,02	140,32	± 0,09
RPLA3	0	7,98	± 0,15	66,53	± 0,49	56,86	± 0,07	119,32	± 1,05	0,00	± 1,02	151,68	± 0,42	-	-
	0,25	4,72	± 0,27	61,04	± 0,18	55,54	± 0,03	116,11	± 0,56	5,24	± 0,20	151,05	± 0,25	-	-
	0,5	2,91	± 0,14	61,32	± 0,18	56,01	± 0,02	107,39	± 0,70	17,42	± 0,26	151,48	± 0,34	139,27	± 1,27
	0,75	1,27	± 0,24	61,72	± 0,18	56,22	± 0,18	-	-	26,90	± 0,64	151,65	± 0,12	140,33	± 0,09
	1	1,40	± 0,04	62,38	± 0,26	55,87	± 0,45	-	-	26,70	± 0,54	151,61	± 0,26	140,59	± 0,52
	2	1,18	± 0,30	61,56	± 0,40	56,83	± 0,14	-	-	26,62	± 0,80	151,77	± 0,09	140,50	± 0,08

Para evaluar los efectos de las variables de estudio (número de reprocesados y temperatura de envejecimiento higrotérmico), se han escogido como indicadores de degradación:

- Entalpía de relajación asociada a la transición vítrea (Δhr_I).
- Diferencia entre entalpía de fusión y cristalización ($\Delta hf_I - \Delta hc_f$).

Por un lado se observa la evolución de la variación de la entalpía de relajación estructural (Δhr_I) en la Figura 4. 11.

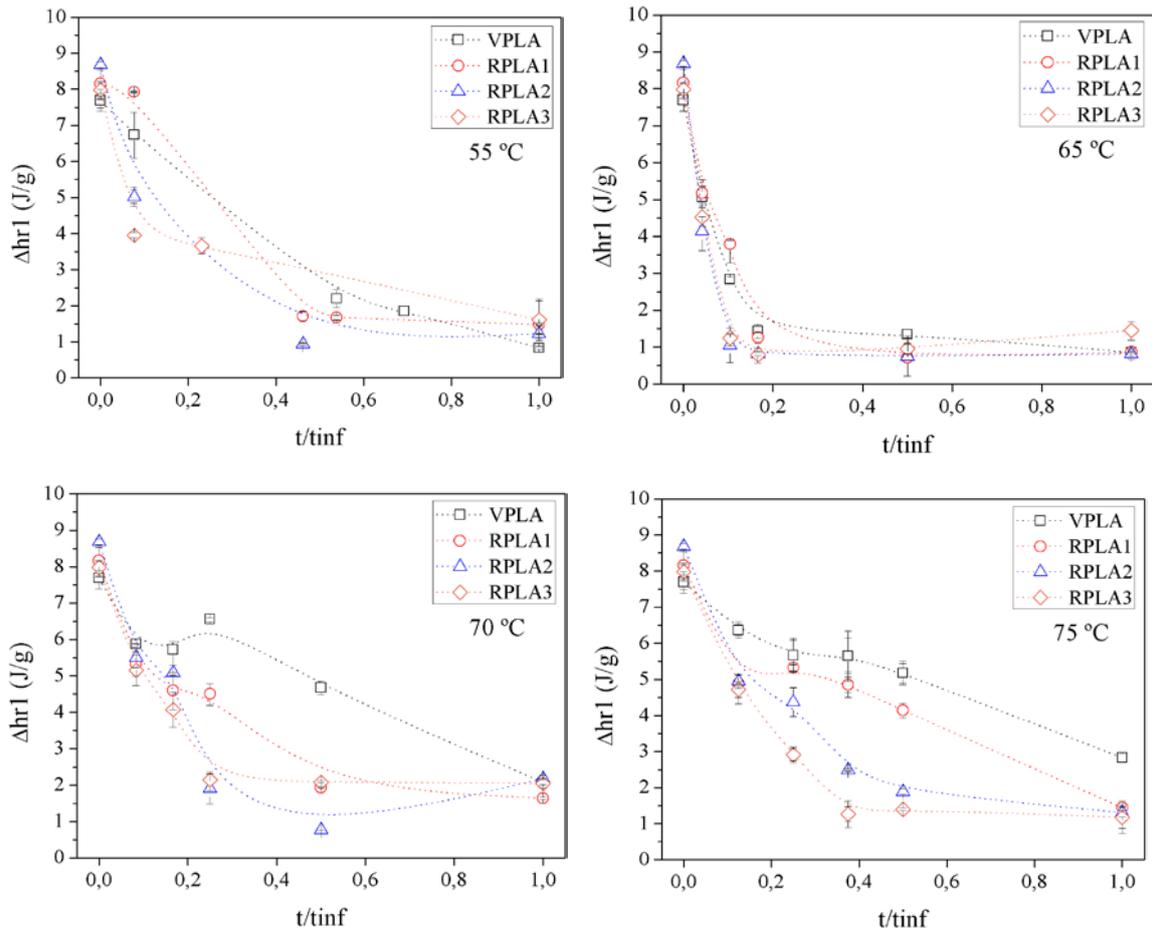


FIGURA 4. 11

Evolución de la entalpía de relajación estructural a distintas temperaturas de degradación higrotérmica para VPLA y posteriores reprocesados

La entalpía de relajación estructural (Δhr_I) disminuye con el tiempo de inmersión en agua, hasta llegar a un valor mínimo situado en la saturación de las muestras.

Este fenómeno ocurre a todas las temperaturas y en todos los materiales estudiados. A medida que el agua se incorpora a la matriz polimérica, por su efecto plastificante, se permite que las cadenas se reorganicen en estado vítreo con mayor facilidad, de modo que al superar la transición vítrea con el ensayo de DSC, la entalpía asociada es menor.

Por otro lado, se observa la evolución de la diferencia de las variaciones de entalpía de fusión y de cristalización fría ($\Delta h_{f1} - \Delta h_{cf1}$) en la Figura 4. 12, que es indicativo de la formación in-situ de dominios cristalinos.

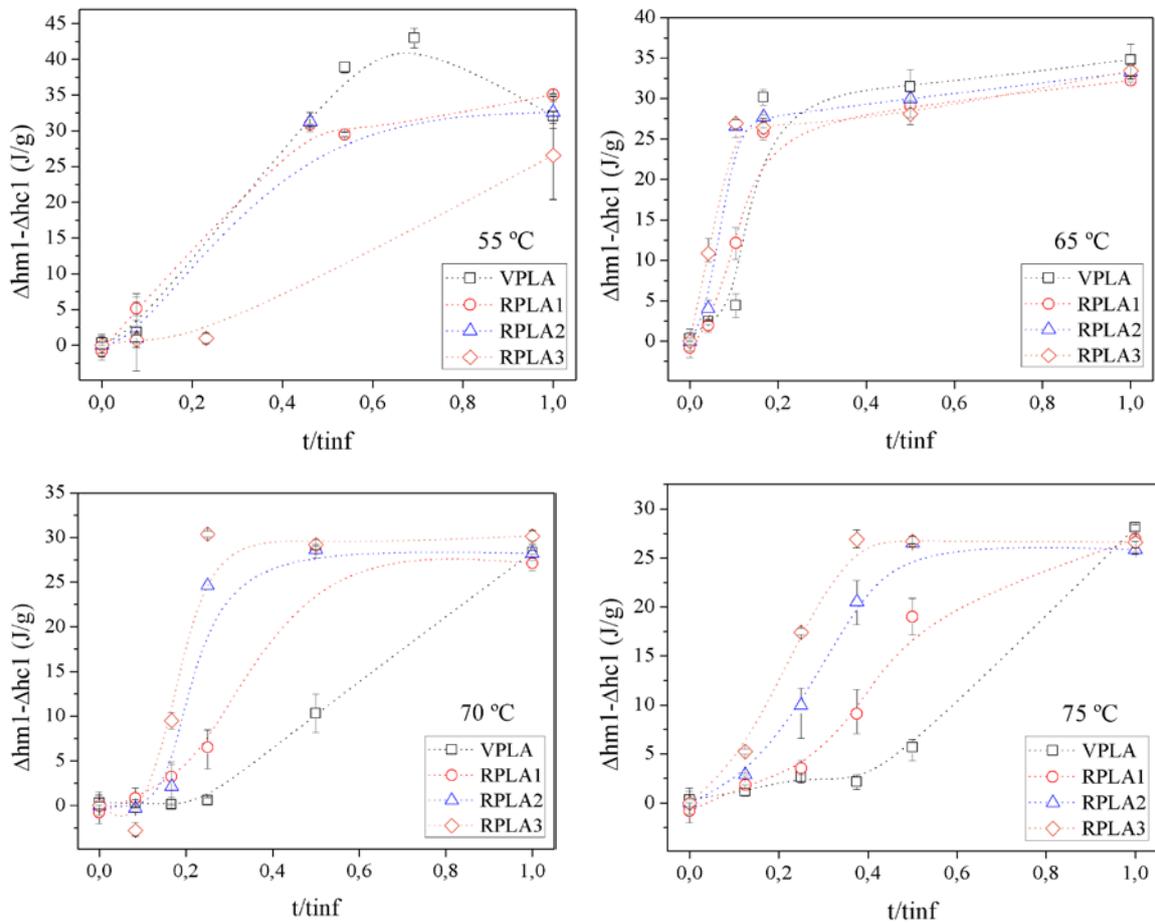


FIGURA 4. 12

Evolución del incremento de la entalpía de cristalización-fusión a distintas temperaturas de degradación higrotérmica para VPLA y posteriores reprocesados

Como se observa en la Figura 4. 12, la diferencia de las variaciones de entalpía de fusión y de cristalización fría ($\Delta h_{f1} - \Delta h_{cf1}$) es cada vez mayor a medida que aumenta el tiempo de degradación higrotérmica. Esto muestra la aparición de cristal en el material, ya que se produce una fusión de material cristalino que no procede de la cristalización producida por el ensayo de DSC. Esto indica que la degradación higrotérmica aumenta la cantidad de material cristalizado en las muestras. Este fenómeno ocurre a todas las temperaturas de degradación y para todos los materiales, pero no siempre del mismo modo.

En primer lugar, a la temperatura de 55 °C se observa una tendencia similar para el material VPLA, RPLA1 y RPLA2, siendo ligeramente distinta la tendencia para el material RPLA3. Esta consiste en un aumento lineal de la cristalinidad hasta llegar a un valor estable.

En segundo lugar, a la temperatura de 65 °C se observa la misma tendencia en los diferentes materiales VPLA, RPLA1, RPLA2 y RPLA3 en la generación de cristal a causa de la degradación higrotérmica. Dicha tendencia consiste, de forma similar a la de la temperatura de 55 °C, en un aumento lineal de la cantidad de cristal hasta llegar a un valor constante donde se estabiliza.

En tercer lugar, a la temperatura de 70 °C la tendencia de generación de cristal empieza a ser diferente, adquiriendo una forma sinusoidal, de modo que se produce una cristalización más rápida en el material RPLA3, seguido de RPLA2, RPLA1 y VPLA.

Esta misma tendencia se puede observar a la temperatura de 75 °C, pero más diferenciada entre materiales. Al igual que a la temperatura de 70 °C, se produce una cristalización más rápida en el material RPLA3, seguido de RPLA2, RPLA1 y VPLA.

En todos los casos, para una determinada temperatura, se llega a un valor similar de entalpía de fusión del material debido a los cristales generados durante la degradación higrotérmica. Por ejemplo, a la temperatura de 55 °C dicha entalpía alcanza valores alrededor de 35 J/g, a 65 °C disminuye hasta unos 34 J/g, a 70 disminuye hasta unos 30 J/g y, por último a 75 °C disminuye hasta unos 25 J/g.

Se puede decir entonces que con el aumento de la temperatura de degradación higrotérmica, se disminuye la cantidad de cristal producido. Este fenómeno está relacionado con el tiempo de ensayo, siendo mucho más extenso a bajas temperaturas que a altas temperaturas, provocando una mayor cristalización gracias al crecimiento de los cristales a lo largo del tiempo.

La formación de cristal actúa como impedimento topológico para la difusión de agua. Así, puesto que la formación de cristal es mayor con un mayor número de ciclos de reprocesado, la saturación se alcanzará más rápidamente y con valores menores, tal y como se mostraba en la Tabla 4. 1.

4.3.2 Efecto de la absorción de agua en la masa molar y la estabilidad térmica

Para la evaluación del efecto de la absorción de agua en la masa molar y la estabilidad térmica al final del proceso de degradación higrotérmica, se ha hecho uso de dos técnicas de análisis: Viscosimetría capilar y Termogravimetría (TGA).

Mediante estas técnicas se han analizado las muestras degradadas higrotérmicamente que han alcanzado el tiempo de saturación, para una temperatura y un material determinado.

A. Viscosimetría capilar

La viscosidad es la propiedad de todo fluido (líquido o gas) que caracteriza su comportamiento de flujo. A escala microscópica, la mayor o menor viscosidad de un fluido es consecuencia de la facilidad con que las partículas que lo constituyen se deslizan unas respecto a otras, ya que la viscosidad está relacionada con el rozamiento interno del fluido.

Se ha tomado el tiempo que tardó la disolución en recorrer el espacio calibrado del viscosímetro Cannon-Fenske, y a partir de las fórmulas explicadas en el capítulo de desarrollo experimental se han calculado las distintas viscosidades: relativa, específica, reducida, inherente e intrínseca. Una vez calculado esto, mediante la ecuación de Mark-Houwink, se ha calculado la masa molecular a partir de los valores $K = 6,4 \cdot 10^{-4}$ mL/g y $\alpha = 0,68$ (33). Los resultados se muestran en la Tabla 4. 10.

TABLA 4. 10

Evolución de los distintos tipos de viscosidades, así como de la masa molecular viscosa a diferentes temperaturas de degradación higrotérmica para VPLA y posteriores reprocesados

Temperatura (°C)	Material	Viscosidad				
		Relativa	Específica	Reducida	Inherente	Intrínseca
Sin degradar	VPLA	1,45	0,45	1,12	0,93	1,40
	RPLA1	1,41	0,41	1,02	0,85	1,28
	RPLA2	1,37	0,37	0,92	0,79	1,17
	RPLA3	1,35	0,35	0,86	0,74	1,10
55	VPLA	1,13	0,13	0,40	0,37	0,54
	RPLA1	1,13	0,13	0,38	0,36	0,52
	RPLA2	1,13	0,13	0,39	0,37	0,53
	RPLA3	1,13	0,13	0,04	0,04	0,05
65	VPLA	1,43	0,43	1,07	0,89	1,34
	RPLA1	1,39	0,39	0,97	0,82	1,22
	RPLA2	1,35	0,35	0,87	0,75	1,11
	RPLA3	1,33	0,33	0,82	0,71	1,05

Temperatura (°C)	Material	Viscosidad				
		Relativa	Específica	Reducida	Inherente	Intrínseca
70	VPLA	1,39	0,39	0,99	0,84	1,25
	RPLA1	1,36	0,36	0,90	0,77	1,15
	RPLA2	1,33	0,33	0,82	0,71	1,05
	RPLA3	1,33	0,33	0,82	0,71	1,05
75	VPLA	1,21	0,21	0,51	0,46	0,68
	RPLA1	1,25	0,25	0,61	0,54	0,80
	RPLA2	1,20	0,20	0,50	0,46	0,67
	RPLA3	1,24	0,24	0,59	0,53	0,78

Los resultados de la masa molecular viscosa (M_v) se muestran a continuación en la Figura 4. 13.

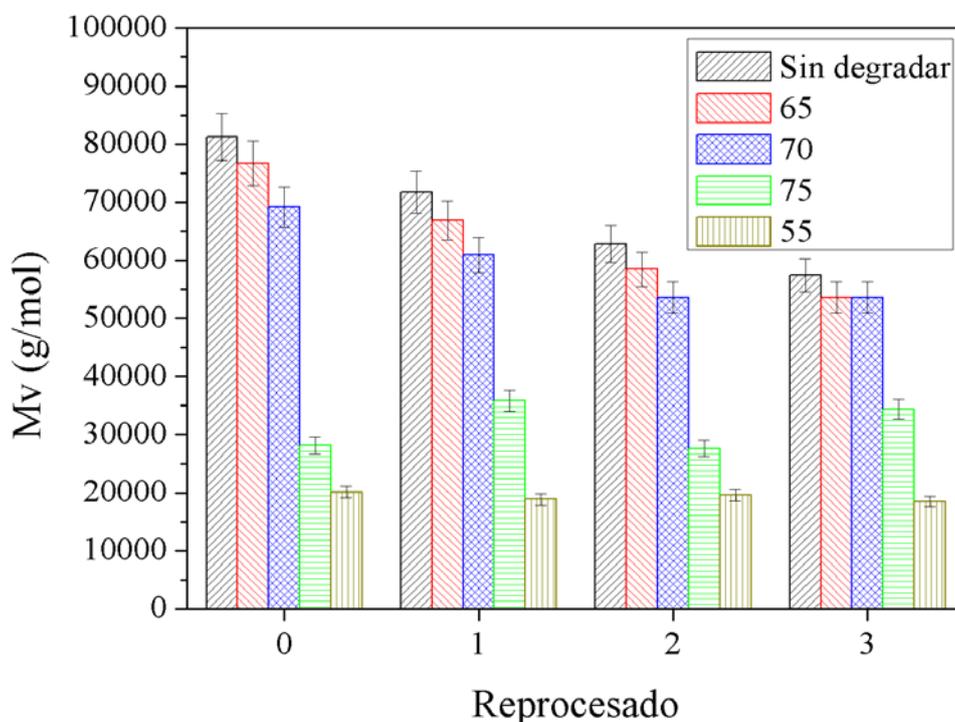


FIGURA 4. 13

Evolución de la masa molecular viscosa a diferentes temperaturas de degradación higrotérmica para VPLA y posteriores reprocesados

En la Figura 4. 13 se observa una disminución de la masa molecular viscosa (M_v), conforme aumenta el número de reprocesados. Este fenómeno está relacionado con el tamaño de las cadenas de los diferentes tipos de material, siendo menores a mayor número de reprocesados, ya que el reprocesado del material conlleva una degradación del mismo. Asimismo, por efecto de la temperatura se produce una escisión de cadenas como se observa en la disminución de la masa molecular viscosa a medida que aumenta la temperatura de degradación.

Además, se observa que, a temperaturas inferiores a la de transición vítrea (55 °C) la masa molecular viscosa es la menor de todas, que significa que el material está más degradado debido al mayor tiempo de exposición en condiciones hipotérmicas.

Por otro lado, a temperaturas superiores a la de transición vítrea (65, 70 y 75 °C), la masa molecular viscosa es menor conforme aumenta la temperatura de degradación, aunque es siempre mayor que para temperaturas inferiores a la T_g. Esto es debido a que, durante la degradación, el material se encuentra en un estado gomoso en el que se facilita la acción de la temperatura y el agua provocando la ruptura de las cadenas poliméricas.

B. Termogravimetría (TGA)

Esta técnica de Análisis Térmico se basa en la determinación de la pérdida de masa de los materiales en función de un programa de temperaturas controlado. En este caso, el programa se realizó de 25 a 800 °C en atmósfera inerte de Argón, con un caudal de 10 °C/min.

Como se explicó en el capítulo de procedimiento experimental, los parámetros de interés estudiados son:

- Temperatura de inicio (T_0) y de final (T_f) de la degradación.
- Temperatura de degradación (T_{deg}), que es el término más empleado para caracterizar y comparar materiales. Se obtiene como el pico de la curva DTG, ya que a partir del punto medio del tramo recto de la curva TG puede llevar a error experimental.
- Pérdida de masa en %.

Se muestran en la Tabla 4. 11 los valores obtenidos.

TABLA 4. 11

Evolución de los distintos parámetros estudiados a diferentes temperaturas de degradación higrotérmica para VPLA y posteriores reprocesados

Temperatura (°C)	Material	T ₀ (°C)		T _f (°C)		T _{deg} (°C)		% Perdida masa	
		Valor	Desv.	Valor	Desv.	Valor	Desv.	Valor	Desv.
Sin degradar	VPLA	334,58	± 0,72	371,98	± 0,72	361,6	± 0,27	96,77	± 0,03
	RPLA1	342,57	± 1,50	370,96	± 1,50	359,77	± 0,98	98,58	± 0,18
	RPLA2	347,32	± 0,03	370,68	± 0,03	363,87	± 0,21	98,62	± 0,05
	RPLA3	341,53	± 1,70	359,95	± 1,70	359,09	± 2,21	98,46	± 0,07

Temperatura (°C)	Material	T ₀ (°C)		T _f (°C)		T _{deg} (°C)		% Perdida masa	
		Valor	Desv.	Valor	Desv.	Valor	Desv.	Valor	Desv.
55	VPLA	348,12	± 0,03	376,62	± 0,16	358,38	± 0,01	99,62	± 0,08
	RPLA1	348,47	± 0,42	376,95	± 0,71	358,67	± 0,78	99,16	± 0,07
	RPLA2	348,40	± 0,25	377,09	± 0,68	359,01	± 0,44	99,65	± 0,16
	RPLA3	348,60	± 0,13	377,24	± 0,18	358,87	± 0,24	99,86	± 0,03
65	VPLA	349,45	± 0,40	376,50	± 0,70	360,01	± 0,25	98,47	± 0,18
	RPLA1	349,79	± 0,11	377,60	± 0,53	360,82	± 0,19	98,64	± 0,05
	RPLA2	349,32	± 0,16	377,67	± 0,04	360,62	± 0,28	98,80	± 0,07
	RPLA3	349,44	± 0,81	377,68	± 0,31	360,53	± 0,78	98,89	± 0,16
70	VPLA	346,63	± 0,59	372,45	± 1,97	356,11	± 0,88	98,63	± 0,02
	RPLA1	346,15	± 0,05	374,10	± 0,00	357,20	± 0,02	98,70	± 0,03
	RPLA2	344,12	± 0,67	368,18	± 0,67	353,01	± 0,67	99,03	± 0,41
	RPLA3	344,39	± 0,89	372,00	± 0,88	354,82	± 0,74	98,97	± 0,22
75	VPLA	344,33	± 0,19	369,23	± 2,63	353,45	± 1,61	98,66	± 0,03
	RPLA1	345,80	± 0,41	374,26	± 0,18	356,90	± 0,28	98,88	± 0,06
	RPLA2	343,25	± 3,10	370,21	± 1,25	353,20	± 1,96	98,74	± 0,16
	RPLA3	346,33	± 0,44	373,63	± 0,36	357,01	± 0,64	98,56	± 0,02

Se ha tomado como parámetro característico la temperatura de degradación (T_{deg}), cuya evolución se muestra en la Figura 4. 16.

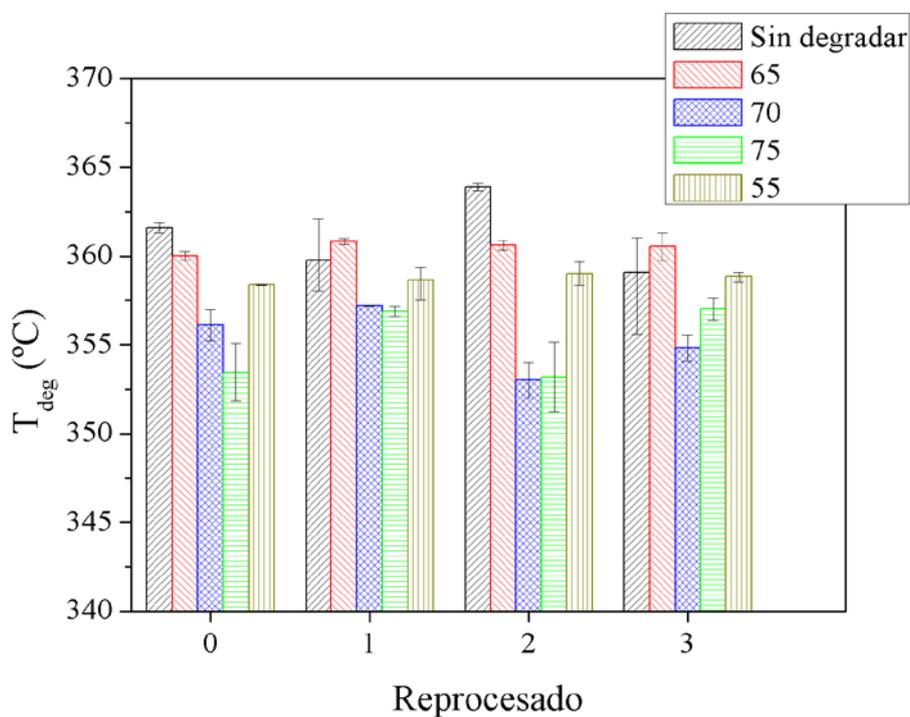


FIGURA 4. 14

Evolución de la temperatura de degradación diferentes temperaturas de degradación higrotérmica para VPLA y posteriores reprocesados

La principal observación que se puede realizar en este gráfico es la disminución de la temperatura de degradación (T_{deg}) a medida que aumenta el número de reprocesados. Este fenómeno se explica debido a que el material con un mayor número de reprocesados está más degradado, como se ha dicho en los anteriores apartados, por lo que se necesita un menor aporte de energía y, por tanto, menor temperatura para llevar a cabo el ensayo de termogravimetría.

En líneas generales, se muestra una disminución de la temperatura de descomposición térmica a medida que se aumenta la temperatura de degradación higrotérmica, ya que el efecto de escisión de cadenas es mayor.

Capítulo 5.

Conclusiones

En el presente proyecto se ha estudiado la influencia del reciclado sobre el comportamiento de la polilactida en condiciones de envejecimiento higrotérmico. Partiendo de los objetivos establecidos al principio de este estudio se ha llegado a las siguientes conclusiones.

La degradación higrométrica de PLA reprocesado se puede simular mediante la aplicación de ensayos acelerados de absorción de agua normalizados según la norma UNE-EN-ISO 62:2008, con variación de temperaturas de envejecimiento.

Se ha comprobado que el comportamiento de las cinéticas de absorción de agua se ajusta a un modelo de tipo *Caso II*, para todas las muestras y todas las temperaturas ensayadas. La difusión aumenta en función de la temperatura de degradación higrotérmica. La cantidad de agua absorbida por las muestras es menor a medida que aumenta la temperatura del baño. Esto significa menor tiempo de saturación a mayores temperaturas.

El agua ejerce un efecto plastificante, al permitir que las cadenas se reorganicen en estado vítreo con mayor facilidad, produciéndose un descenso de la temperatura de transición vítrea, así como una entalpía asociada (Δh_r) menor.

Por efecto de la degradación higrotérmica se produce una escisión de cadenas, tal y como se observa por la disminución de la temperatura de cristalización fría (T_{cf}) en el análisis calorimétrico. La escisión de cadenas se confirma por la reducción de la masa molecular viscosa (M_v) a medida que aumenta la temperatura de absorción.

Además se observa un aumento en la diferencia de la entalpía de fusión y la entalpía de cristalización fría ($\Delta h_f - \Delta h_{cf}$) que indica formación de cristales durante el proceso de degradación higrotérmica, menor a mayores temperaturas de degradación.

En cuanto a las prestaciones del material saturado, se produce una disminución en la temperatura de degradación del material (T_{deg}), disminuyendo la estabilidad térmica.

En términos generales, la degradación es más acentuada a medida que aumenta el número de reprocesados y la temperatura de envejecimiento higrotérmico: la difusión es mayor, la masa de saturación menor, la temperatura de degradación menor, la masa molecular viscosa menor, y la temperatura de cristalización fría menor.

Referencias

1. R. E. Drumright, Patrick R. Gruber, and David Henton. "Polylactic Acid Technology" *Advanced Materials*, 2000, 12(23):1841-1846.
2. P. Mapleston, "Environmentally degrading: Bioplastics in Europe" (part 2). *Plastics Engineering Europe Spring*, pag. 24-29, 2006.
3. P. Mapleston, "Following the green line: Bioplastics in Europe". *Plastics Engineering Europe Winter*, pag. 14-19, 2005.
4. T. Grengross, and S. Slater. "How green are green plastics?" *Scientific American*, 2000, 283(2):36-41.
5. Aimplas. Instituto Tecnológico del Plástico. <http://www.aimplas.es/> (2011).
6. Centro Español de Plásticos. Estudio: El Sector de los Plásticos 2010. <http://www.cep-inform.es/> (2011).
7. Automática e Instrumentación. Signos de recuperación de la industria del plástico desde septiembre de 2010. <http://web.automaticaeinstrumentacion.com/2011/03/signos-de-recuperacion-de-la-industria-del-plastico-desde-septiembre-de-2010/> (30/03/2011).
8. D. J. Mooney, K. Sano, M. P. Kaufmann, K. Majahod, B. Schloo, J. P. Vacanti, "Long term engraftment of hepatocytes transplanted on biodegradable polymer sponges". *J Biomed Mater*, 1997;37:413-20.
9. L. T. Lim, R. Auras, M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)".
10. M. Chasin, R. S. Langer, "Biodegradable polymers as drug delivery Systems".
11. Messe München. Drinktec. <http://www.drinktec.com> (2011).
12. Cargill. <http://www.cargill.com/company/index.jsp> (2011).
13. Bhuvanesh Gupta, Nielsh Revagade, Jöns Hilborn, "Poly(lactic acid) fiber: An overview" 455-482, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007).
14. D. Placketta, T. L. Andersen, W. B. Pedersen, L. Nielsen. "Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres".
15. C. S. Wu. "Renewable resource based composites of recycled natural fibers and maleated poly lactide bioplastic: Characterization and biodegradability".
16. C. Trust, "Recent advances in environmentally compatible polymers".
17. D. L. Wise, "Encyclopedic handbook of biomaterials and bioengineering".
18. Lakshmi S. Nair, Cato T. Laurencin, "Biodegradable polymers as biomaterials".

19. S. Yang, Z. H. Wu, W. Yang, M. B. Yang, "Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA).".
20. M. Pluta, "Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization. ".
21. Cargill. Natureworks. <http://www.natureworksllc.com> (2011).
22. A. Kyriacos, C. Athanasiou, F. Mauli Agrawal, M. D. Alan Barber, and S. Stephen, M.D. Burkhart, "Orthopaedic Applications for PLA-PGA Biodegradable Polymers.", *Arthroscopy: The Journal of Arthroscopic and Related Surgery*, Vol 14, No 7 (October), 1998, pag 726.
23. Cargill. Natureworks. <http://www.natureworksllc.com/Product-And-Applications.aspx> (2011).
24. Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR). <http://www.aenor.es> (2011).
25. G.Höhne, W. Hemminger, H.J. Flammersheim. "Differential Scanning Calorimetry. An introduction to practicioners.", 1996.
26. E.L. Charsley, S.B. Warrington. Royal Society of Chemistry. "Thermal analysis, techniques and applications", 1992, Cambridge.
27. H.E. Kissinger. "Reaction kinetics in differential thermal analysis.", *Analytical Chemistry*, 1957, pags. 1702-1706.
28. Rafael Balart, Juan López, David García, Francisco Parres. "Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros.", 2003, Alcoy. SPUPV-4323.
29. A. Ribes, L. Contat, A. Vallés, "Cuaderno guía 2: Introducción a los procesos de degradación."
30. A. Ribes, F. Vilaplana, L. Contat., "Introducción a los procesos de degradación."
31. J. Gacén, D. Cayuela, M. Tzvetkova, "Viscosimetría de las fibras de poliéster", pags 25-30, *Boletín Intexter (U.P.C.)* 2001. Nº 120.
32. Kisinger; "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", ed. Mark, Gaylord y Bikales, vol. 14, pág. 717.
33. Karata, Iwawa y Kamada; "Polymer Handbook", edit. Braudrup y Immpergut, Witey, pág. IV 1- IV 72 (1996).
34. J. Areizaga, M. Milagros Cortázar, J. M. Elorza, J. J. Iruin, Capítulo 13, "Transporte de gases y vapores a través de filmes poliméricos", *Polímeros*, , Editorial Síntesis, San Sebastián, España, 2002.
35. G. Baschek, G. Hartwig, F. Zahradnik, "Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures"; *Polymer* 40, 1999, pags 3433–3441.

36. M. D. Poliks, J. Schaefer, "Macromolecules", 1990, 23:3426.
37. J. N. Clark, N. R. Jagannathan, F. G. Herring. "Polymers", 1988, 29:341.
38. M. Mulder, "Principles of Membrane technology". Kluwer Academic Publishers, Dordrech, Holanda, 1991.
39. J. Comyn, "Polymer permeability". Elsevier Applied Science, Nueva York, 1985.
40. D. R. Paul y Y. P. Yampol'skii, "Polymeric Gas Separation Membranes". CRC Press, Boca Raton, 1991.
41. Samuel Affolter, "Langzeitverhalten von Thermoplasten", Interstaatliche Hochschule für Technik NTB, Buchs, Suiza, 2006.
42. C. Krebs, Avondet, "Langzeitverhalten von Thermoplasten – Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit", Hanser-Verlag München, Alemania, 1999.
43. Walter Mevius, von Oepen, Birgit, Steinbrecht Harald, "Permeabilität von Polyethylenrohren gegenüber Umweltchemikalien", Hamburger Wasserwerke, Fachliche Berichte 1/94, Alemania.
44. G. Rehage, and W. Borchard. "The physics of Glassy Polymers", R. N. Haward, Ed., Applied Science, London, p.54, 1973.
45. A. Alfrey, E. F. Gurnee, and W. G. Lloyd, "J. Polym. Sci." C12, 249, 1966
46. C. H. M. Jacques, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannet, "Permeability of Plastic Films and Coatings to Vapors and Líquids", H. B. Hopfenberg, Ed., Plenum, New York, 1974.
47. T. Alfrey, Chem. Eng. News 43 (41), 64, 1965.
48. T. Haga, J. Appl. Polym. Sci., 27, 2653, 1982.
49. L. Boltzman,. Ann. Phys. Chem. 53, 959, 1894.
50. Liu, and P. Neogi, J. Macromol. Sci. Phys., B31, 265, 1991.
51. J. Crank, J. "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.

II. PLIEGO DE CONDICIONES

1. Definición y alcance del pliego

El presente pliego de condiciones tiene como objeto, clasificar, completar y documentar los aspectos técnicos y de la ejecución presentados en la memoria del presente proyecto entendiéndose como tales todos los ensayos y pruebas realizados hasta la obtención de resultados concluyentes.

2. Condiciones y normas de carácter general

2.1 Legislación aplicable

- Resolución del 5 de julio de 1999, de la Dirección General de Industria y Tecnología, por la que se acuerda la publicación de la lista actualizada de normas armonizadas en el ámbito del RD 1435/1992 del 27 de noviembre de aplicación de la Directiva 89/392/CEE, sobre máquinas, modificada por el RD 56/1995 del 20 de enero.
- Resolución del 7 de noviembre de 2000, de la Dirección General de Política Tecnológica por la que se publica la relación de normas UNE aprobadas por AENOR durante el mes de septiembre de 2000.
- Real Decreto 1435 / 1992 de 27 de noviembre por el que se dictan las dispensaciones de aplicación de la Directiva del Consejo 89 / 392 / CEE, relativa a la aproximación de las legislaciones de los estados miembros sobre máquinas.

2.2 Normas en el reciclaje de envases plásticos

- Ley 11/97 de 24 de Abril, de Envases y Residuos de Envases.
- Anexos a la Ley 11/97 de 24 de Abril.
- R.D. 782/98. Reglamento de la ley 11/97 de Envases y Residuos de Envases.
- Real Decreto 252/2006, por el que se revisan los objetivos de reciclado y valorización de la Ley 11/1997 de envases.
- Ley 9/2006 de 28 de Abril, sobre evaluación de los efectos de determinados planes y programas en el medio ambiente.
- Directiva 94/62/CE de envases y residuos.
- Directiva 2004/12/CE por la que se modifica la Directiva 94/62/CE de envases.

- Orden MAM/3624/2006 de 17 de Noviembre, por la que se modifican el Anejo 1 del Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 11/1997, de 24 de abril, de envases y residuos de envases, aprobado por el Real Decreto 782/1998, de 30 de abril y la Orden de 12 junio de 2001, por la que se establecen las condiciones para la no aplicación a los envases de vidrio de los niveles de concentración de metales pesados establecidos en el artículo 13 de la Ley 11/1997, de 24 de abril, de envases y residuos de envases.
- Reglamento (CE) 282/2008, sobre los materiales y objetos de plástico reciclado destinados a entrar en contacto con alimentos.
- Directiva 2007/19/CE, por la que se modifican la Directiva 2002/72/CE relativa a los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios y la Directiva 85/572/CEE del Consejo por la que se determina la lista de los simulantes que se deben utilizar para controlar la migración de los componentes de los materiales y objetos de material plástico destinados a entrar en contacto con los productos alimenticios
- Directiva 2008/39/CE, por la que se modifica la directiva 2002/72/CE relativa a los materiales y objetos destinados a entrar en contacto con los productos alimenticios.

2.3 Seguridad e higiene

2.3.1 Hábitos personales y equipos de protección

El personal deberá ser instruido en la normativa vigente sobre seguridad e higiene en el entorno de trabajo y respetar las siguientes normas básicas.

- No fumar.
- No comer ni beber.
- No llevar el pelo suelto ni adornos tales como pulsera, collares, etc. Que puedan engancharse con los equipos.
- No dejar objetos personales en las superficies de trabajo.
- Llevar el vestuario y los equipos de protección adecuados para el trabajo que realizan.
- Consultar las fichas técnicas de los productos o equipos que se utilicen por primera vez.
- Etiquetar adecuadamente los envases en los que se haya realizado alguna mezcla o transvase, así como las muestras procesadas, identificando su contenido, su propietario y datos acerca de su peligrosidad.
- Asegurar la desconexión de equipos y recogida de todos los materiales al final del trabajo.

Los equipos de protección personal en la planta de procesamiento de materiales plásticos serán los siguientes:

- Protección de las manos: Se usarán guantes de látex para preparar las mezclas para compound debido a la toxicidad que presentan determinados aditivos. Así mismo, se utilizarán guantes para evitar quemaduras cuando se este utilizando maquinaria destinada al procesado.
- Protección de los ojos: Generalmente no es necesario ningún tipo de protección ocular durante estos procesos, pero es recomendable utilizar gafas si se va a realizar algún trabajo que implique riesgo de proyecciones o salpicaduras.
- Protección del sistema respiratorio: se deberá usar mascarilla durante el procesado debido a que los gases derivados de la fusión y reacción de determinados materiales pueden resultar tóxicos.
- Protección de los oídos: Se utilizará cuando el equipo supere el nivel de decibelios admitido por el Plan Nacional y Ordenanza General de seguridad e higiene en el trabajo.

2.3.2 Señalización de seguridad en los equipos industriales

El personal que manipule cualquier equipo destinado al procesamiento de plásticos debe estar completamente informado de la señalización de seguridad en estos casos y cumplirla para evitar el riesgo de accidentes.

2.3.3 Manipulación de productos químicos

Antes de manipular cualquier producto químico se estudiará su etiquetado y ficha de seguridad, tomando consciencia de los riesgos que de su manipulación indebida puedan derivarse. Así mismo, cualquier preparado deberá etiquetarse debidamente, indicando: la procedencia y composición de la mezcla e indicaciones acerca de la peligrosidad del producto si procede.

3. Especificaciones técnicas

3.1 Objeto

Las presentes especificaciones se refieren en todo momento a los materiales y equipos utilizados en los ensayos para determinar las condiciones óptimas de trabajo.

3.2 Condiciones de los materiales

3.2.1 PLA (*Natureworcks 2002D*)

Descripción: El PLA es un poliéster termoplástico biodegradable basado en ácido poliláctico. Este material se usa principalmente el sector del envase y embalaje, frecuentemente en aplicaciones en alimentación. Sus características más inmediatas se describen a continuación, para obtener más información sobre el material acudir al anexo.

- Apariencia: claro, translucido, opaco, pellets.
- Estado físico: solido
- Olor: dulce
- pH: no aplicable
- Densidad: 1.24 g/cc
- Temperatura de descomposición: alrededor de 250°C
- Solubilidad en agua: insoluble
- Solubilidad en otros solventes: No conocida

3.2.2 *Condiciones de conservación del material*

- Almacenamiento en contenedores bien cerrados metálicos o de cristal. No almacenar en plástico. Evitar el calor, chispas y llamas.
- La auto ignición para este material ocurre a la temperatura de 388 °C.
- Evitar el contacto con sustancias como: agentes oxidantes y bases fuertes.

3.2.3 Toxicidad y advertencias de seguridad

- Productos peligrosos generados en la descomposición: La combustión del material produce humos irritantes y tóxicos, aldehídos, monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂).
- Límite para efectos en la piel: LD₅₀/dermal/rabbit > 2000 mg/kg.
- Límite de ingestión: LD₅₀/oral/rat > 5000 mg/kg.
- Bioacumulación: No es bioacumulable ya que se degrada.
- Efectos ecotóxicos: EC₅₀/72h/algae > 1100 mg/L.

3.3 Condiciones de los equipos industriales

3.3.1 Equipos utilizados en el granulado del PLA

Descripción: El granulado o peletización es un proceso en el que se cambia la forma aparente de un material, pasando de un aspecto o textura poco consistente o disgregada a una forma más compacta, que facilita su manejo, transporte, uso y dosificación.

El funcionamiento de la máquina de peletizado se basa en el efecto de prensado que dos rodillos giratorios ejercen sobre el material. Para favorecer la compactación del material se aporta una pequeña cantidad de agua al interior de la máquina con la ayuda de una bomba peristáltica. Los pellets son cortados a la longitud deseada por una cuchilla cuando la presión que ejercen los rodillos hace asomar al material compacto por la parte inferior de la matriz.

Controles: El personal que controle la línea de peletización deberá estar instruido para la manipulación de la misma. Así mismo, deberá tener a su disposición un manual de la misma para consulta en caso necesario.

3.3.2 Equipo de procesado del PLA

Descripción: Con el fin de obtener muestras representativas de material reprocesado, se ha optado por utilizar una inyectora Airburg 420 C 100-350.

La inyectora alemana utilizada trabaja con un diámetro de husillo de $D = 25$ mm y una relación con respecto a la longitud total $L/D = 23$.

Controles: El personal que controle la línea de procesado deberá estar instruido para la manipulación de la misma. Así mismo, deberá tener a su disposición un manual de la misma para consulta en caso necesario.

3.4. Equipos utilizados en el laboratorio

3.4.1 *Análisis termogravimétrico (TGA)*

Descripción: El modelo utilizado en una termobalanza Mettler-Toledo 851 (TGA/SDTA). Las condiciones de ensayo experimentales son; medidas dinámicas de 25 a 750°C, con una velocidad de calentamiento de 2, 5, 7, 10, 12, 15 °C/min y bajo una atmósfera inerte.

Las características de dicho aparato se pueden consultar en el *Anexo III* del presente documento.

Controles: Se debe controlar que el aparato esté debidamente calibrado y que los caudales de los gases sean constantes durante los ensayos. Además la sala debe estar perfectamente ventilada y refrigerada ya que el equipo no soporta altas temperaturas. Siempre se tiene que tener a su disposición personal que este instruido para la manipulación del aparato. Así mismo, deberá tener a su disposición un manual de la misma para consulta en caso necesario.

3.4.2 *Análisis calorimétrico (DSC)*

Descripción: El modelo utilizado fue un DSC 820 de METTLER-TOLEDO, calibrado con indio, bajo atmósfera de nitrógeno. Las condiciones de ensayo experimental fueron: medidas dinámicas de 0° a 200° C, con una velocidad de calentamiento de 2° C por minuto.

Las características del aparato se observan en el Anexo del presente documento.

Controles: Se debe controlar que el aparato esté debidamente calibrado y que los caudales de los gases sean constantes durante los ensayos.

3.4.2 Viscosimetría

Descripción: El modelo utilizado fue una resistencia con un controlador PID y un agitador del líquido del baño, en este caso silicona. Todo el sistema fue previamente debidamente calibrado. La temperatura del baño durante el ensayo experimental fue de 30 °C en todos los casos.

Las características del aparato y la ficha técnica del disolvente utilizado se observan en el Anexo del presente documento. En este caso, el disolvente utilizado fue Tetrahidrofurano (THF) anhidro, sin inhibidor, con una pureza $\geq 99,9\%$ suministrado por Sigma-Aldrich.

Controles: Se debe controlar que el aparato esté debidamente calibrado y que la temperatura del baño sea constante durante los ensayos. Además de esto se ha de tener especial precaución en el manejo del disolvente, ya que como se observa en la ficha técnica, puede resultar perjudicial para la salud.

III. PRESUPUESTO

En este capítulo se detalla el presupuesto aproximado de todos los costes asociados a la realización del presente proyecto. Se tienen en cuenta tanto la mano de obra como los gastos de amortización de los equipos y herramientas, así como todos los materiales (reactivos y útiles de laboratorio) y gastos adicionales necesarios para llevar a cabo el proyecto.

1. Presupuesto detallado

Teniendo en cuenta la naturaleza investigadora del proyecto, se ha decidido dividir el presupuesto en cuatro apartados diferentes:

1. Mano de obra.
2. Equipos y herramientas.
3. Material fungible.
4. Gastos adicionales.

Los precios aplicados a los grupos de coste se corresponden con las tarifas legales vigentes, y aparecen sin el Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA), que se aplica al final del presupuesto. La unidad monetaria empleada en el cálculo del presupuesto es el euro (€).

1.1 Mano de obra

Este grupo de costes corresponde al gasto del personal dedicado al estudio. Será valorado por fracción de tiempo, aplicándole el precio en €/h. Las personas que trabajarán principalmente en el proyecto serán: el licenciado o el ingeniero químico con título de doctor responsable de la tutoría del proyecto y el ingeniero técnico industrial especializado en ingeniería química que colaborará en el desarrollo del mismo. El presupuesto referente a la mano de obra se observa en la Tabla 1. 1.

TABLA 1.1
Presupuesto referente a la mano de obra

Mano de obra					
Ref	Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Importe
O1	h	Ingeniero Técnico Industrial esp. Ingeniería Química	15,00	550	8250,00
O2	h	Ingeniero químico	30,00	150	4500,00
O3	h	Licenciada en químicas con título de doctor	50,00	50	2500,00
TOTAL					15250,00

1.2 Equipos y herramientas

En este apartado se detalla el coste de amortización de los equipos y herramientas que no serán adquiridos expresamente para la realización del estudio, puesto que el Grupo de Investigación en Degradación y Reciclaje del Instituto Tecnológico de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia ya dispone de ellos (Tabla 1. 2). De esta forma se considera que un equipo es amortizado en un periodo de tiempo de 10 años. Partiendo de esta base, se detalla el precio para 6 meses que es la duración del presente estudio.

TABLA 1.2
Presupuesto referente a la amortización de los equipos.

Equipos y herramientas						
Ref	Ud	Descripción	Precio adquisición	Precio de amortización (€/año)	Cantidad	Importe
E1	año	Balanza de precisión. Mettler Toledo AB 135-S	750,00	75,00	0,5	37,50
E2	año	Balanza electrónica. Mettler Toledo XS105 Dualrange	3000,00	300,00	0,5	150,00
E3	año	Estufa de vacío. HeraeusVacutherm 6025	4200,00	420,00	0,5	210,00
E4	año	Bomba de vacío	350,00	35,00	0,5	17,50
E5	año	Baño termostático. HeraeusUnitronic 200	2000,00	200,00	0,5	100,00
E6	año	Equipo de análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Mettler Toledo DSC 820	60000,00	6000,00	0,5	3000,00
E7	año	Equipo de análisis de termogravimetría (TGA). Mettler Toledo TGA 851	28000,00	2800,00	0,5	1400,00
E8	año	Ordenador personal	820,00	82,00	0,5	41,00
E9	año	Reloj Comparador. Mitutoyo	95,00	9,50	0,5	4,75
E10	año	Soporte para reloj comparador. MitutoyoComparator Stand 215-611	45,00	4,50	0,5	2,25
E11	año	Micrómetro. Mitutoyo	25,00	2,50	0,5	1,25
E12	año	Prensa. Mettler Toledo	1000,00	100,00	0,5	50,00
TOTAL						5014,25

1.3 Material fungible

En este grupo se ha incluido el material no amortizable que fue íntegramente consumido para la realización del proyecto. Por ello el precio aplicado es su valor de adquisición. Dentro de estos costes se encuentran los subgrupos de reactivos y materias primas (Tabla 1. 4) y material de laboratorio (Tabla 1. 5).

TABLA 1.3
Presupuesto referente a los reactivos y materias primas

Reactivos y materias primas					
Ref	Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Importe
R1	kg	PLA NatureWorks 2002D	1,60	0,025	0,04
R2	-	Procesado PLA	500,00	1	500,00
R3	L	Tetrahidrofuran, anhydrous, inhibitor-free, >=99,9%,Sigma-Aldrich	98,00	2	196,00
R4	L	Agua destilada	0,20	5	1,00
R5	L	Aceite de silicona 510 (dowcorning) hasta 200°C	160,00	5	800,00
R6	Bala	Oxígeno	75,00	0,5	37,50
R7	Bala	Argón	75,00	1	75,00
R8	L	Nitrógeno líquido	4,00	50	200,00
TOTAL					1809,54

TABLA 1.4
Presupuesto referente al material de laboratorio

Material de laboratorio					
Ref	Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Importe
M1	Caja	100 uds. Cápsulas DSC. Mettler Toledo Al-Crucibles 40 ul	180,00	3	540,00
M2	Caja	100 uds. Cápsulas TGA. Mettler Toledo AluminaCrucibles 70 ul	300,00	1	300,00
M3	Ud	Viscosímetro Cannon-Fenske 25 ml	160,00	2	320,00
M4	Ud	Tubos de ensayo 150x12 mm	0,70	8	5,60
M5	Ud	Vasos de precipitado 50 ml	10,00	4	40,00
M6	Ud	Pipeta 10 ml	16,50	1	16,50
M7	Ud	Pipeta 5 ml	16,00	1	16,00
M8	Ud	Poire seguridad silicone	15,60	2	31,20
M9	Ud	Tubo de gomalátex para refrigerantes 12/13	4,10	2	8,20
M10	Ud	Pinzas precisión punta rallada	20,60	3	61,80
M11	Ud	Tijeras	3,00	1	3,00
M12	Ud	Parafilm 10 cm x 75 m	45,70	1	45,70
M13	Ud	Doble nuez	13,00	2	26,00
M14	Ud	Soporte pie para sujetar varillas en posición vertical de 12 mm de diámetro	9,25	2	18,50
M15	Ud	Teflón 2 cm x 5 m	5,00	1	5,00
TOTAL					1437,50

1. 4 Gastos adicionales

En este apartado se muestran los costes relacionados con el material consumible de oficina, licencias y software y consumo de electricidad y agua (Tabla 1. 6).

TABLA 1.5
Presupuesto referente a los gastos adicionales

Concepto	Importe
Material consumible (de oficina y de laboratorio)	250,00
Licencia Origin	1000,00
Licencia STARMettler Toledo	1500,00
Consumo de electricidad y agua	100,00
TOTAL	2850,00

2. Presupuesto total

El presupuesto total se muestra en la Tabla 2. 1 y es la suma de todos presupuestos parciales.

TABLA 2.2
Presupuesto total

Concepto	Importe
Mano de obra	15250,00
Equipos y herramientas	5014,25
Reactivos y materias primas	1809,54
Material de laboratorio	1437,50
Gastos adicionales	2850,00
TOTAL	26361,29

El presupuesto total para la realización del presente estudio es de 24561,29 €

3. Presupuesto efectuado

Para la confección del presupuesto real se debe tener en cuenta que el proyecto no parte de cero, puesto que mucha de la infraestructura empleada ya se disponía en el laboratorio. En el presupuesto real para la realización del presente estudio no se tiene en cuenta el precio de la mano de obra, ya que se trata de un trabajo voluntario, sin remuneración, con el objetivo de ganar experiencia y práctica, dentro del contexto de Proyecto Final de Carrera. Tampoco se tiene en cuenta el precio de procesado del material utilizado (PLA), ya que este tratamiento del material no se realizó para este fin, así como tampoco se considera el coste de las cápsulas de alúmina utilizadas para los ensayos de termogravimetría ni el aceite de silicona utilizado en ensayos de viscosimetría, puesto que el laboratorio ya disponía de ellas. De esta forma, el presupuesto final queda como se observa en la Tabla 3. 1, y es de 9511,29 €

TABLA 3.1
Presupuesto real

Gastos	Importe
Equipos y herramientas	5014,25
Reactivos y materias primas	509,54
Material de laboratorio	1137,50
Gastos adicionales	2850,00
TOTAL	9511,29

IV. ANEXOS

1. Normativa aplicable

2. Especificaciones técnicas de los equipos



Oven, vacuum, compact, VT 6025

51

Thermo
SCIENTIFIC

Ideal for heating or drying in the pharmaceutical industry where space is limited.

- Vacuum oven with double pane safety glass viewing window
- Kelvitron T electronic temperature cut-out
- Extremely low surface temperature of outer casing
- Freely adjustable upper limit cut-out with independent temperature sensor
- Removable, tilt proof shelves with end lock
- Stainless steel ball valve

Catalogue No	Alt. No	
OVG-280-010H	51014550	

Accessories

Catalogue No	Alt. No	Description
OVG-285-500G	50028403	Additional shelf with two shelf support brackets
OVG-285-502C	50028364	HMZ 2C chemical pump
OVG-285-508N	50046860	Vacuum connection kit, 10mm connection

Technical Specification

Volume [internal], L	25
Dimensions, external [w x d x h], mm	480 x 450 x 600
Dimensions, internal [w x d x h], mm	300 x 307 x 275
Temperature, max., °C	200
Pressure, mbar	1 x 10 ⁻²
Protection class	IP 20
Electrical supply	230V 50/60Hz



Ovens, vacuum, Thermo Scientific Heraeus® Vacutherm 6000

50

Thermo
SCIENTIFIC

- Range of jacket or shelf heated vacuum ovens with stainless steel chambers
- Kelvitron electronic temperature controller with digital display
- DN25KF vacuum connection on rear of oven
- Inert gas connection
- OVG-270-010X and OVG-270-020L utilise a Digicon controller to measure the temperature of each shelf: supplied as a factory fitted option

Special versions are available for the safe drying of solvents. Please contact Customer Service for details.

* Please refer to individual brochures for available heights. Please contact Customer Service (see contact details on inside of front cover).

Technical Specification - Specific

	OVG-260-010V	OVG-260-020S	OVG-270-010X	OVG-270-020L
Type	Jacket heating	Jacket heating	Shelf heating	Shelf heating
Capacity, L	53 (boiling chamber)	128 (boiling chamber)	53 (boiling chamber)	128 (boiling chamber)
Dimensions, external [w x d x h], mm	744 x 570 x 576	895 x 750 x 720	744 x 570 x 576	895 x 750 x 720
Dimensions, internal [w x d x h], mm	415 x 371 x 345	495 x 529 x 489	415 x 371	495 x 529
Temperature, max., °C	200	200	300/400	300/400
No. of shelves	2	3	2	3
Spatial temperature deviation at 200°C	±4	±6	±3	±4
Spatial temperature deviation at 300°C	-	-	±6	±6
Heating time, min	-	-	35/50	40/60
Mass empty, kg	82	153	90	16
Electrical supply	230V 50/60Hz	230V 50/60Hz	230V 50/60Hz	230V 50/60Hz

Catalogue No	Alt. No	Model No
OVG-260-010V	51014539	VT6060M
OVG-260-020S	51014541	VT6130M
OVG-270-010X	51004542	VT6060P
OVG-270-020L	51004543	VT6130P

Accessories

Catalogue No	Alt. No	Description
OVG-265-500U	50029890	For OVG-260-010V and OVG-270-010X
OVG-265-502Q	50029597	For OVG-260-020S and OVG-270-020L



Thermo Scientific Heraeus High Temperature Furnaces

Precisely the heat you need

Thermo Scientific Heraeus High Temperature Furnaces

Performance you can count on – year after year

Heraeus® High Temperature Furnaces are designed to meet the stringent demands of today's laboratory. The range delivers precise and reproducible temperature performance. Made in Germany, our furnaces provide superior long-lasting reliability and state-of-the-art safety. Powerful and sturdy, they require little energy.

Long term experience

We have over 80 years experience in the design and manufacture of high temperature furnaces. Our extensive installed base is testament to our expertise and product reliability.

Safe to use

A wide range of safety features includes

- Oven doors designed so the hot side always faces away from the operator
- Efficient insulation for low outside surface temperatures
- Automatic interruption of the heating system when door is opened
- Upper limit cut-out automatically switches off heating in case of over temperature

Convenience

Thermo Scientific furnaces are equipped with easily accessible control elements and a digital display. A choice of electronic or digital controllers is available.



K 114



M 104

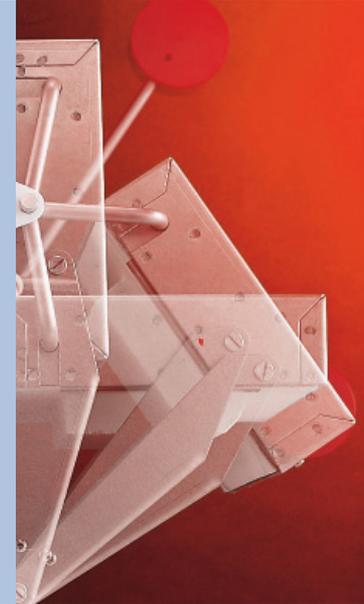


M 110

Thermo Scientific Heraeus K 114 Chamber Furnace

The ideal choice for everyday use

- **Extremely short heating and recovery times** – Annealing chamber made of ceramic fiber for rapid heat-up and recovery times.
- **Accurate temperature control** – Outstanding temperature distribution and control ensure efficient operation.
- **Ideal for use in crowded laboratory** – Compact size, excellent insulation and patented safety door mechanism.
- **Common application areas** – Uses include materials testing, burning and rapid heat processes.



High temperature, high quality in a compact package

- Operates at 1100 °C
- Choose from a variety of models with extra-features and options:
 - 24-hour timer
 - Thermicon P digital program controller with microprocessor
 - Exhaust fan
 - Exhaust flue
 - Adjustable fresh air supply



Thermo Scientific Heraeus K 114 Chamber Furnace
Chamber volume: 3.5 l

Thermo Scientific Heraeus M 104 Muffle Furnace

Space-saving accuracy and efficiency

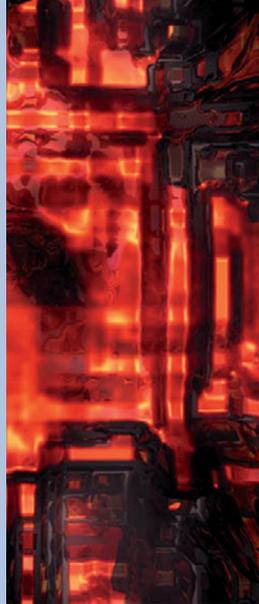
- **Excellent contamination protection** – Abrasion-resistant ceramic annealing chamber helps protect samples against contamination.
- **Tilting door** – Ensures the operator is not exposed to the hot inside surface, also serves as a sample shelf.
- **Common application areas** – Perfect for chemical analysis, annealing loss determination, materials testing and ashing processes. The M 104 G with glazed annealing muffle is ideally suited to analytical processes which demand extreme purity.



Thermo Scientific Heraeus M 110 Muffle Furnace

The superior general purpose furnace

- **Even heat distribution** – Two-shell design, outstanding insulation and heating element arrangement give even heat distribution with minimal fluctuation.
- **Small footprint** – Only 0,41 m² of counter space needed.
- **Economical operation** – High quality fiber insulation ensures low energy consumption.
- **Application areas** – Rugged and flexible for all types of lab applications. Including heating of metals and drying at high temperatures.



The reliable solution for routine high temperature applications

- Operates at 1000 °C
- Choose from a variety of models with extra features and options:
 - 24-hour timer
 - Thermicon P digital program controller with microprocessor
 - Exhaust fan
 - Exhaust flue
 - Adjustable fresh air supply



Thermo Scientific Heraeus M 104 Muffle Furnace
Chamber volume: 3.5 l

Optimal engineering for safe, economical testing and analysis

- Operates at 1100 °C
- Choose from a variety of models with extra features and options:
 - 24-hour timer
 - Thermicon P digital program controller with microprocessor
 - Exhaust fan
 - Exhaust flue



Thermo Scientific Heraeus M 110 Muffle Furnace
Chamber volume: 9 l

Thermo Scientific Heraeus High Temperature Furnaces



Technical Specifications

Type		K 114	M 104	M 110
Rated temperature	°C	1100	1000	1100
Work space volume	L	3.5	3.5	9
Dimensions (W x H x D)				
Work space dimensions	mm	170 x 130 x 160	170 x 130 x 160	200 x 150 x 300
	inch	6.7 x 5.1 x 6.3	6.7 x 5.1 x 6.3	7.9 x 5.9 x 11.8
External dimensions	mm	456 x 646 x 570	456 x 646 x 570	576 x 752 x 720
	inch	18 x 25.4 x 22.4	18 x 25.4 x 22.4	22.7 x 29.6 x 28.4
Weight	kg	36	51	78
	lbs.	79.4	112.4	172.0
Connected load	kW	1.7	2.5	2.9
Rated voltage	(50/60 Hz)	V 230	V 230	
No-load consumption	W	690	1040	1,4
Heating-up time	min	35	110	100
Temperature distribution at centre axis in acc. with DIN 17052 class C	K	± 6	± 10	± 7
External surface temperature (except furnace front and door)	°C	< 50	< 60	< 80

Ordering Information

K 114 Chamber Furnace	Order no.
Basic version with Digicon ^{®1)} and upper limit cut-out	50040491
Comfort version with Thermicon ^{® P 2)} and upper limit cut-out	50040493
Comfort version with Digicon ^{®1)} , upper limit cut-out and 24 hour timer	50040492
Economy version with Digicon ^{®1)} , excluding upper limit cut-out	50040902
K 114 with adjustable fresh air supply (for incinerating processes)	50049812
K 114 with Digicon ^{®1)} and exhaust fan	50047063
K 114 with Thermicon ^{® P 2)} and exhaust fan	50051059
M 104 Muffle Furnace	Order no.
Basic version with Digicon ^{®1)} and upper limit cut-out	50040485
Comfort version with Digicon ^{®1)} , upper limit cut-out and 24 hour timer	50040486
Comfort version with Digicon ^{®1)} , upper limit cut-out, 24-hou-timer and exhaust fan	50040487
Comfort version with Thermicon ^{® P 2)} and upper limit cut-out	50040488
Comfort version with Thermicon ^{® P 2)} , upper limit cut-out and exhaust fan	50040489
Economy version with Digicon ^{®1)} , excluding upper limit cut-out	50040903
M 104 G, Digicon ^{®1)} , 24 hour timer, glazed muffle	50047438
M 104 G, Digicon ^{®1)} , 24 hour timer, exhaust fan, glazed muffle	50047439
M 104 G, Digicon ^{®1)} , with adjustable fresh air supply	50051429
M 104 G, Thermicon ^{® P 2)} , glazed muffle	50047440
M 104 G, Thermicon ^{® P 2)} , exhaust fan, glazed muffle	50047441
M 104 G, Thermicon ^{® P 2)} , with adjustable fresh air supply	50057773
M 104 with adjustable fresh air supply (for incinerating processes)	50049820
Accessories for K 114 and M 104	
Exhaust flue	50040537
Tray	50040950

Ordering Information

M 110 Muffle Furnace	Order no.
Basic version with Digicon ^{®1)} and upper limit cut-out	51010272
Basic version with Digicon ^{®1)} and upper limit cut-out, exhaust fan and flue	51010808
Comfort version with Thermicon ^{® P 2)} and upper limit cut-out	51000802
Comfort version with Thermicon ^{® P 2)} , upper limit cut-out and exhaust fan and flue	51000808
M 110 with Digicon ^{®1)} , upper limit cut-out and 24 hour timer	50057440
M 110 with Digicon ^{®1)} , upper limit cut-out, 24 hour timer and exhaust fan	50056360
Accessories for M 110	
Exhaust flue	50006394
Tray	50006408

¹⁾ electronic controller

²⁾ digital program controller

© 2009 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

North America: USA/Canada +1 866 984 3776 (866-9-THERMO)

Europe: Austria +43 1 801 40 0, Belgium +32 2 482 30 30, France +33 2 2803 2180, Germany national toll free 08001-536 376, Germany international +49 6184 90 6940, Italy +39 02 02 95059 434-254-375, Netherlands +31 76 571 4440, Nordic/Baltic countries +358 9 329 100, Russia/CIS +7 (812) 703 42 15, Spain/Portugal +34 93 223 09 18, Switzerland +41 44 454 12 12, UK/Ireland +44 870 609 9203

Asia: China +86 21 6865 4588 or +86 10 8419 3588, India toll free 1800 22 8374, India +91 22 6716 2200, Japan +81 45 453 9220, Other Asian countries +852 2885 4613 **Countries not listed:** +49 6184 90 6940 or +33 2 2803 2180

BCTHERFurnaces-0509

www.thermo.com/hot

Thermo
SCIENTIFIC

11 Especificaciones

	Módulo básico 1	Módulo básico 2
Temperatura		
Intervalo de temperatura		
Refrigeración con aire	RT ... 500 °C	RT ... 700 °C
Refrigeración con criostato	-50 ... 450 °C	-50 ... 700 °C
IntraCooler	-65 ... 450 °C	-65 ... 700 °C
Refrigeración con N2 líquido	-150 ... 500 °C	-150 ... 700 °C
Exactitud	±0,2 °C	±0,2 °C
Reproducibilidad	±0,1 °C	±0,1 °C
Velocidad de calentamiento		
RT ... 500 °C	7 min	-
RT ... 700 °C	-	5 min
Velocidades de calentamiento programables	0...20 K/min (a 500 °C) incremento más pequeño: 0,0001 K/min	0...100 K/min (a 700 °C), incremento más pequeño 0,0001 K/min
Velocidad de refrigeración		
- Refrigeración con aire de temp. máx. a 100 °C	8 min	9 min
- Refrigeración con criostato de 100 a 0 °C	5 min	5 min
- IntraCooler de 100 a 0 °C	4 min	4 min
- Refrigeración con N2 de 100 a -100 °C	15 min	15 min
Detalles calorimétricos		
Sensor de medida	Sensor de rango completo (FRS5) con termopar Au-AuPd de 56 puntos, intercambiable	
Señal de constante de tiempo	2.3 s, con crisol de aluminio	
Intervalo de medida	±350 mW (100 °C), ±250 mW (300 °C), ±200 mW (700 °C)	
Resolución digital	16 millones de puntos	
Resolución	< 0,04 µW	

Tipos de crisol	<p>Crisoles de aluminio, de 20 µl, 40 µl, 100 µl y 160 µl</p> <p>Crisoles de cobre y oro, de 40 µl</p> <p>Crisoles de platino, de 30, µl 70 µl y 150 µl</p> <p>Crisoles de vidrio, de 100 µl</p> <p>Crisoles de media y alta presión</p>
Célula de medida	Horno de plata; dos conexiones para gases de purga
Tapa automática del horno (opcional)	Apertura y cierre automáticos de la cámara de muestras
Indicador LED (módulo básico)	El LED indica el estado de funcionamiento del módulo: Encendido / apagado / problemas de comunicación
Control local del módulo (opcional)	Muestra información sobre el funcionamiento; presenta los valores de las medidas, temperatura, flujo de calor, caudal de gas, duración del experimento y mensaje de advertencia/error
Dimensiones	
Anchura • Profundidad • Altura	452 • 278 • 646 mm
Peso	30 kg
Condiciones ambientales	
Ubicaciones adecuadas	<ul style="list-style-type: none"> - sólo en el interior - a altitudes por debajo de 2000 m
Temperatura de la sala	10 a 32 °C
Humedad relativa	20 a 80%
Nivel de contaminación	2
Categoría de sobretensión	II
Normas	
Seguridad eléctrica	S+, CSA, EN61010-1, CAN/CSA - C22.2 No. 1010.1/-92
Compatibilidad electromagnética	EN55011 (B), FCC Parte 15 J, EN50082-1
Limitación de armónicos enviados a la red	EN60555-2, EN60555-3
Principal	
Marca de conformidad	CE

11 Datos técnicos

	TGA/SDTA851 ^e SF/1100°C	TGA/SDTA851 ^e LF/1100°C	TGA/SDTA851 ^e LF/1600°C
Temperatura			
Rango	RT ...1100 °C	RT ...1100 °C	RT ...1600 °C
Precisión	± 0,25 °C	± 0,25 °C	± 0,25 °C
Reproducibilidad	± 0,15 °C	± 0,15 °C	± 0,15 °C
Tiempo de calentamiento RT...1000 °C	5 min	10 min	-
RT...1600 °C	-	-	10 min
Tiempo de enfriamiento no regulado entre 1000 °C y 100 °C	20 min	22 min	27 min
Refrigerante	Agua con anticorrosivo		
Balanza METTLER TOLEDO			
Tipo de balanza	MT1	MT5	UMT5
Capacidad	1 g	5 g	5 g
Resolución (sin cambiar el intervalo de pesada)	1 µg	1 µg	0,1 µg
Ruido (RMS)	≤1 µg		
SDTA (Single Differential Thermal Analysis)			
Resolución	0,005 °C		
Ruido (RMS)	0,01 °C		
Tipo de sensor	Termoelemento R (Pt-Pt/Rh 13%)		
Constante de tiempo de la señal	15 s (sin crisol)		
Frecuencia de medida	máx. 10 puntos por segundo		
Dimensiones			
Anchura • Profundidad • Altura	452 x 278 x 646 mm		
Peso	38 kg		

Normas	
Seguridad eléctrica	S+, EN61010-1, CAN/CSA-22.2 No. 1010.1/-92
Compatibilidad electromagnética	EN55011 Kl. B, FCC Part 15 J, EN50082-2, Recomendación Namur NE21/1993
Limitación de armónicos enviados a la red principal	Recomendaciones EN61000-3-2, EN61000-3-3
Marca de conformidad	CE
Entorno	
Ubicación del módulo	<ul style="list-style-type: none"> • sólo en el interior • en altitudes no superiores a 2000 m por encima del nivel del mar
Temperatura ambiente	entre 10 y 31 °C
Humedad relativa	entre 20 y 80%
Grado de suciedad	2
Categoría de sobretensión	II
Alimentación eléctrica	
Tensión	En fábrica, el módulo se prepara para 115V ó 230V corriente alterna (no se puede cambiar)
Frecuencia	50 ó 60 Hz
Tolerancia	+ 6% / -10%
Consumo de corriente	115V / 12A ó 230V / 6A
Carga máxima	600 VA

3. Fichas de seguridad de los reactivos

TETRAHIDROFURANO

ICSC: 0578



TETRAHIDROFURANO

Oxido de dietileno
Oxido de tetrametileno
THF
OC₄H₈

Masa molecular: 72.1

N° CAS 109-99-9
N° RTECS LU5950000
N° ICSC 0578
N° NU 2056
N° CE 603-025-00-0



TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
INCENDIO	Altamente inflamable.	Evitar llama abierta, NO producir chispas y NO fumar.	Polvos, espuma resistente al alcohol, agua en grandes cantidades, dióxido de carbono.
EXPLOSION	Las mezclas vapor/aire son explosivas.	Sistema cerrado, ventilación, equipo eléctrico y de alumbrado a prueba de explosiones. NO utilizar aire comprimido para llenar, vaciar o manipular.	En caso de incendio: mantener fríos los bidones y demás instalaciones por pulverización con agua.
EXPOSICION			
• INHALACION	Vértigo, dolor de cabeza, náusea, pérdida de conocimiento.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y someter a atención médica.
• PIEL	Piel seca, enrojecimiento, aspereza.	Guantes protectores, traje de protección.	Aclarar la piel con agua abundante o ducharse.
• OJOS	Enrojecimiento, dolor.	Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.
• INGESTION		No comer, beber ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca.

DERRAMAS Y FUGAS	ALMACENAMIENTO	ENVASADO Y ETIQUETADO
Ventilación. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos, eliminar el residuo con agua abundante.	Separado de oxidantes fuertes. Mantener en lugar frío; mantener en la oscuridad; mantener en una habitación bien ventilada.	Hermético. símbolo F símbolo Xi R: 11-19-36/37 S: (2-)16-29-33 Clasificación de Peligros NU: 3 Grupo de Envasado NU: II CE:  

VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE

Fichas Internacionales de Seguridad Química

TETRAHIDROFURANO

ICSC: 0578

D A T O S I M P O R T A N T E S	<p>ESTADO FISICO; ASPECTO Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p>PELIGROS FISICOS El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.</p> <p>PELIGROS QUIMICOS La sustancia puede formar peróxidos explosivos. En combustión, formación de monóxido de carbono. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes originando riesgo de incendio y explosión.</p> <p>LIMITES DE EXPOSICION TLV(como TWA): 200 ppm; 590 mg/m³ (ACGIH 1990-1991). TLV(como STEL): 250 ppm; 737 mg/m³ (ACGIH 1990-1991).</p>	<p>VIAS DE EXPOSICION La sustancia se puede absorber por inhalación del vapor y por ingestión.</p> <p>RIESGO DE INHALACION Por la evaporación de esta sustancia a 20°C se puede alcanzar bastante rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio. La sustancia puede tener efectos sobre el sistema nervioso central, dando lugar a efecto narcótico. La exposición podría causar disminución de la consciencia.</p> <p>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. El líquido desengrasa la piel. La sustancia puede tener efectos sobre el hígado y los riñones.</p>
	<p>PROPIEDADES FISICAS</p> <p>Punto de ebullición: 66°C Punto de fusión: -108°C Densidad relativa (agua = 1): 0.9 Solubilidad en agua: Miscible Presión de vapor, kPa a 20°C: 19.3</p>	<p>Densidad relativa de vapor (aire = 1): 2.5 Punto de inflamación: -14.5°C Temperatura de autoignición: 321°C Límites de explosividad, % en volumen en el aire: 2-11.8</p>
DATOS AMBIENTALES		
NOTAS		
El consumo de bebidas alcohólicas aumenta el efecto nocivo. La alerta por el olor es insuficiente cuando se supera el valor límite de exposición.		
Código NFPA: H 2; F 3; R 1;		
INFORMACION ADICIONAL		
FISQ: 1-187 TETRAHIDROFURANO		
ICSC: 0578	© CCE, IPCS, 1994	TETRAHIDROFURANO

NOTA LEGAL IMPORTANTE:

Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).