



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS
TERMODINÁMICOS DEL ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)
SOMETIDO A CONDICIONES DE PIRÓLISIS MEDIANTE
TERMOGRAVIMETRÍA**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar el grado académico de:

INGENIERA QUÍMICA

AUTORA: MELISSA MISHEL MORA RIOFRÍO

DIRECTOR: Ing. PAÚL GUSTAVO PALMAY PAREDES MSc.

Riobamba - Ecuador

2021

© 2021, **Melissa Mishel Mora Riofrío**


Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Melissa Mishel Mora Riofrío, declaro que el presente trabajo de integración curricular es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autora asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de integración curricular. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 06 de septiembre de 2021.

MELISSA
MISHEL MORA
RIOFRIO






Firmado digitalmente por MELISSA
MISHEL MORA RIOFRIO
Nombre de reconocimiento (DN):
cn=MELISSA MISHEL MORA RIOFRIO,
serialNumber=0705913457,
ou=AUTORIDAD DE CERTIFICACION
ESPOCH DTIC, o=ESPOCH DTIC,
l=RIOBAMBA, c=EC
Fecha: 2021.10.14 11:38:00 -05'00'

Melissa Mishel Mora Riofrío

070591345-7

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal del trabajo de integración curricular certifica que: El trabajo de integración curricular:
Tipo: Proyecto de Investigación, **DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DEL ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA) SOMETIDO A CONDICIONES DE PIRÓLISIS MEDIANTE TERMOGRAVIMETRÍA**, realizado por la señorita: **MELISSA MISHEL MORA RIOFRÍO** ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del trabajo de integración curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal Autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Dr. Jorge Efrén Silva Yumi Dr. PRESIDENTE DEL TRIBUNAL	 Firmado electrónicamente por: JORGE EFREN SILVA YUMI	2021-09-06
Ing. Paúl Gustavo Palmay Paredes MSc. DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR	 Firmado electrónicamente por: PAUL GUSTAVO PALMAY PAREDES	2021-09-06
Ing. Marco Raúl Chuiza Rojas MSc. MIEMBRO DE TRIBUNAL	 Firmado electrónicamente por: MARCO RAUL CHUIZA	2021-09-06

DEDICATORIA

A Dios, quien ha sido el forjador de mi camino a través de mis padres, hija y hermano, sin lugar a duda son el motor de mi vida y a ellos dedico todo lo que soy. Me han enseñado a valorar cada momento y aprovechar todas las oportunidades que se me presenten.

Si bien es cierto, nada en esta vida es fácil, pero esto segura que llegaré lejos gracias a los principios, valores, educación, paciencia y el sinnúmero de consejos que con sabiduría me han brindado mis padres que han hecho de mí, la mujer que soy ahora.

Melissa

AGRADECIMIENTO

A Dios, por darme la vida y la bendición de ser madre, pues mi hija se ha convertido en mi motor para seguir creciendo personal y profesionalmente. Infinitas gracias a mis padres porque a pesar de las adversidades que se han presentado me han apoyado de forma incondicional, sin su amor entrega y sacrificio no habría podido lograr otra meta. La vida no me alcanzará para devolverles todo lo he han hecho por mí.

A todos los docentes que he conocido en esta etapa estudiantil, que de alguna u otra forma aportaron a mi crecimiento académico, pero de manera especial al Ing. Paúl Palmay, a quien considero mentor y amigo, pues me ha dado la oportunidad de formar parte de 3 proyectos de investigación que incluye el presente trabajo de integración curricular, su apoyo y acompañamiento en todos estos años ha sido fundamental para la realización de los mismos que han hecho nacer en mí un amor hacia la Ingeniería Química, su profesionalismo, nivel de conocimientos y la pasión que le dedica a cada una de sus actividades académicas, es digno de admirar. Así también al Ing. Marco Chuiza, quien ha estado presto para aportar con sus conocimientos en el presente trabajo.

Y finalmente, pero no menos importante, a mis amigos, con quienes he tenido la oportunidad de compartir experiencias de todo tipo y conocer muchos lugares mágicos que llevaré en mi corazón y que sin duda hicieron de esta etapa, la mejor de mi vida.

Melissa

TABLA DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xi
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xii
ÍNDICE DE BREVIATURAS.....	xiiiv
RESUMEN.....	xiv
SUMARY.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....	3
1.1. Antecedentes de la investigación.....	3
1.2. Marco Teórico.....	4
1.2.1. <i>Polímeros Biodegradables</i>	4
1.2.2. <i>Ácido Poliláctico</i>	4
1.2.2.1. <i>Obtención</i>	5
1.2.2.2. <i>Propiedades</i>	6
1.2.2.3. <i>Aplicaciones</i>	6
1.2.2.4. <i>Degradación Térmica</i>	7
1.2.3. <i>Técnicas de análisis y caracterización de materiales</i>	8
1.2.3.1. <i>Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	8
1.2.3.2. <i>Análisis Termogravimétrico</i>	8
1.2.4. <i>Modelado cinético</i>	9
1.2.5. <i>Parámetros Termodinámicos</i>	12

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO.....	13
2.1. Objetivos de la Investigación.....	13
2.1.1. <i>Objetivo General:</i>	13
2.1.2. <i>Objetivos específicos:</i>	13
2.2. Hipótesis y variables.....	13
2.2.1. <i>Hipótesis General</i>	13

2.2.2.	<i>Hipótesis Específicas</i>	13
2.3.	Identificación de Variables	14
2.4.	Operacionalización de Variables	15
2.5.	Matriz de Consistencia	17
2.6.	Tipo y Diseño de Investigación	19
2.6.1.	<i>Tipo de Investigación</i>	19
2.6.2.	<i>Diseño de Investigación</i>	19
2.7.	Unidad de Análisis	21
2.8.	Población de Estudio	21
2.9.	Tamaño de Muestra	21
2.10.	Selección de muestra	21
2.11.	Técnicas de Recolección de Datos	21
2.11.1.	<i>Densidad</i>	21
2.11.2.	<i>Capacidad calorífica</i>	22
2.11.3.	<i>Método FTIR</i>	22
2.11.4.	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	23

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	25
3.1.	Caracterización de PLA	25
3.1.1.	<i>Determinación de la densidad</i>	26
3.1.2.	<i>Capacidad calorífica</i>	27
3.1.3.	<i>Método FTIR</i>	28
3.2.	Análisis Termogravimétrico (TG y DTG)	29
3.3.	Modelado cinético de la degradación térmica del PLA	32
3.3.1.	<i>Modelo de reacción</i>	33
3.3.2.	<i>Ajuste y validación estadística de los modelos cinéticos</i>	35
3.3.2.1.	<i>Función Objetivo Error FOE</i>	35
3.3.3.	<i>Zona de ajuste lineal</i>	35
3.3.4.	<i>Modelo cinético 1: Método de Friedman (FR)</i>	37
3.3.4.1.	<i>Ajuste y validación estadística del modelo FR</i>	39
3.3.5.	<i>Modelo cinético 2: Método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)</i>	41
3.3.5.1.	<i>Ajuste y validación estadística del modelo KAS</i>	44
3.3.6.	<i>Modelo cinético 3: Método de Flynn – Wall - Ozawa FWO</i>	46
3.3.6.1.	<i>Ajuste y validación estadística del modelo FWO</i>	48

3.3.7.	<i>Comparación de resultados de los 3 modelos FR, KAS y FWO</i>	50
3.4.	Parámetros termodinámicos del PLA	55
CONCLUSIONES		58
RECOMENDACIONES		59
BIBLIOGRAFÍA		
ANEXOS		

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1:	Propiedades físicas, térmicas y mecánicas del PLA.....	6
Tabla 2-1:	Condiciones operativas y principales productos en los tipos de pirólisis.....	8
Tabla 3-1:	Modelos isoconversionales y no isoconversionales considerados para el estudio de la cinética.....	11
Tabla 4-1:	Ecuaciones para determinar los parámetros termodinámicos.....	12
Tabla 1-2:	Identificación de variables que intervienen en el proceso de degradación térmica	14
Tabla 2-2:	Operacionalización de las variables que intervienen en el proceso de degradación térmica.....	15
Tabla 4-2:	Método para determinar la densidad del PLA	21
Tabla 5-2:	Método para determinar la capacidad calorífica del PLA	22
Tabla 6-2:	Método FTIR del PLA.....	22
Tabla 7-2:	Análisis Termogravimétrico	23
Tabla 3-2:	Matriz de consistencia	17
Tabla 1-3:	Densidad de la muestra de PLA	26
Tabla 2-3:	Capacidad calorífica de la muestra de PLA.....	27
Tabla 3-3:	Resultados del FTIR del PLA.....	28
Tabla 4-3:	Modelos de reacción de degradación de sólidos.	34
Tabla 5-3:	Parámetros cinéticos del Modelo FR.....	38
Tabla 6-3:	Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo FR.....	39
Tabla 7-3:	Parámetros cinéticos a partir del Modelo KAS	43
Tabla 8-3:	Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo KAS	44
Tabla 9-3:	Parámetros cinéticos a partir del Modelo FWO	47
Tabla 10-3:	Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo FWO.....	48
Tabla 11-3:	Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS y FWO	50
Tabla 12-3:	Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS y FWO para 5 °C.min ⁻¹	51
Tabla 13-3:	Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS y FWO para 10 °C.min ⁻¹	52
Tabla 14-3:	Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS y FWO para 15 °C.min ⁻¹	53
Tabla 15-3:	Parámetros termodinámicos del PLA a partir de los modelos adecuados.	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1:	Clasificación de los polímeros biodegradables	4
Figura 2-1:	Métodos de síntesis de PLA.....	5
Figura 1-2:	Diagrama de flujo del proceso para determinar los parámetros termodinámicos del PLA sometido a condiciones de pirólisis mediante termogravimetría.	19
Figura 2-2:	Diagrama de los experimentos del TGA para determinar los parámetros termodinámicos del PLA a partir del modelo cinético óptimo.....	20
Figura 1-3:	Muestra de recortes de PLA.....	25
Figura 2-3:	Muestra pulverizada de PLA para el TGA.....	26

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3:	Espectro FT-IR del PLA.....	28
Gráfico 2-3:	TGA de PLA a distintas tasas de calentamiento (5, 10, 15 °C.min ⁻¹)	30
Gráfico 3-3:	DTG del PLA a distintas rampas de calentamiento (5, 10, 15 °C.min ⁻¹)	31
Gráfico 4-3:	Conversión del PLA a distintas rampas de calentamiento (5, 10, 15 °C.min ⁻¹) en función del tiempo.....	32
Gráfico 5-3:	Determinación de la zona de ajuste lineal a 5 °C.min ⁻¹	36
Gráfico 6-3:	Determinación de la zona de ajuste lineal a 10 °C.min ⁻¹	36
Gráfico 7-3:	Determinación de la zona de ajuste lineal a 15 °C.min ⁻¹	37
Gráfico 8-3:	Regresión lineal de la cinética de degradación térmica del PLA a 5, 10 y 15 °C.min ⁻¹ , Modelo FR.....	38
Gráfico 9-3:	Modelo cinético FR ajustado para 5 °C.min ⁻¹	40
Gráfico 10-3:	Modelo cinético FR ajustado para 10 °C.min ⁻¹	40
Gráfico 11-3:	Modelo cinético FR ajustado para 15 °C.min ⁻¹	41
Gráfico 12-3:	Regresión lineal de la cinética de degradación térmica del PLA a 5, 10 y 15 °C.min ⁻¹ , Modelo KAS.....	43
Gráfico 13-3:	Modelo cinético KAS ajustado para 5 °C.min ⁻¹	45
Gráfico 14-3:	Modelo cinético ajustado KAS para 10 °C.min ⁻¹	45
Gráfico 15-3:	Modelo cinético KAS ajustado para 15 °C.min ⁻¹	46
Gráfico 16-3:	Regresión lineal de la cinética de degradación térmica del PLA a 5, 10 y 15 °C.min ⁻¹ , Modelo FWO	47
Gráfico 17-3:	Modelo cinético FWO ajustado para 5 °C.min ⁻¹	49
Gráfico 18-3:	Modelo cinético FWO ajustado para 10 °C.min ⁻¹	49
Gráfico 19-3:	Modelo cinético FWO ajustado para 15 °C.min ⁻¹	50
Gráfico 20-3:	Comparación de los modelos FR, KAS y FWO a 5 °C.min ⁻¹	51
Gráfico 21-3:	Comparación de los modelos FR, KAS y FWO a 10 °C.min ⁻¹	52
Gráfico 22-3:	Comparación de los modelos FR, KAS y FWO a 15 °C.min ⁻¹	54
Gráfico 23-3:	Comparación de los parámetros termodinámicos a diferentes tasas de calentamiento (5, 10 y 15 °C.min ⁻¹)	56

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: RESULTADOS DE LABORATORIO TGA Y DTG PARA PLA

ANEXO B: DESVIACIÓN DTG EXPERIMENTAL VS. DTG CALCULADO NO AJUSTADO DEL MODELO DE FR

ANEXO C: DESVIACIÓN DTG EXPERIMENTAL VS. DTG CALCULADO NO AJUSTADO DEL MODELO DE KAS

ANEXO D: DESVIACIÓN DTG EXPERIMENTAL VS. DTG CALCULADO NO AJUSTADO DEL MODELO DE FWO

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

PLA	Ácido Poliláctico
TGA	Análisis Termogravimétrico
C_p	Capacidad calorífica
x	Conversión
DTG	Diferencial Termogravimétrico
E	Energía de activación
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
S	Entropía
R₂	Esfera de contracción: reacción de límite de fase bidimensional
FTIR	Espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier
A	Factor pre exponencial
FWO	Flynn – Wall – Ozawa
FR	Friedman
FOE	Función objetivo error
KAS	Kissinger – Akahira – Sunose
B	Tasa de calentamiento
T	Temperatura (K)
T_m	Temperatura máxima de degradación (K)
t	Tiempo de residencia (min)

RESUMEN

El presente estudio tiene como objetivo determinar los parámetros termodinámicos del ácido poliláctido (PLA) sometido a condiciones de pirólisis. El bioplástico fue muestreado de forma aleatoria, caracterizado y analizado mediante termogravimetría dinámica a tres rampas de calentamiento, 5, 10 y 15 °C.min⁻¹, con atmósfera inerte de nitrógeno y un programa de temperatura de 25 a 900°C. Los datos fueron tratados mediante los modelos cinéticos isoconversionales de Friedman (FR), Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) y Flynn–Wall–Ozawa (FWO) utilizando un rango de grados de avance x en el que el ajuste lineal sea adecuado para determinar la energía de activación (E) y factor pre exponencial (A) a partir de la pendiente y ordenada producto de la regresión lineal característica de cada modelo. La ecuación de Arrhenius fue empleada para ajustar las curvas DTG una vez que se estableció el modelo de reacción Esfera de Contracción: reacción de límite de fase bidimensional (R2) a partir de una relación y ciertas consideraciones de la geometría del modelo. Se utilizó el indicador estadístico media del error absoluto para minimizar la Función Objetivo Error y optimizar los modelos ajustando la desviación DTG experimental con la calculada. El modelo adecuado para cada tasa de calentamiento se determinó a través del coeficiente de determinación R^2 más cercano a uno y a partir de los cuales se utilizaron los parámetros cinéticos para cada tasa y así obtener los parámetros termodinámicos como la entalpía, energía libre de Gibbs y entropía, cuyos valores resultaron ser de 140.540 kJ.mol⁻¹, 170.579 kJ.mol⁻¹ y -49.474 J.mol⁻¹ respectivamente para la tasa de 5 °C.min⁻¹, 125.744 kJ.mol⁻¹, 171.646 kJ.mol⁻¹ y -73.463 J.mol⁻¹ para la tasa de 10 °C.min⁻¹ y 113.344 kJ.mol⁻¹, 172.709 kJ.mol⁻¹ y -94.081 J.mol⁻¹ para la tasa de 15 °C.min⁻¹.

Palabras clave: <ÁCIDO POLILÁCTICO (PLA)>, <PARÁMETROS TERMODINÁMICOS>, <TRIPLETE CINÉTICO>, <MODELOS CINÉTICOS ISOCONVERSIONALES>, <FRIEDMAN (FR)>, <KISSINGER–AKAHIRA–SUNOSE (KAS)>, <FLYNN–WALL–OZAWA (FWO)>



1114-DBRA-UTP-2021

SUMMARY

The present study aims to determine the thermodynamic parameters of polylactic acid (PLA) subjected to pyrolysis conditions. The bioplastic was sampled as a form random, characterized and analyzed by dynamic thermogravimetry at three ramps of heating, with inert nitrogen atmosphere and a temperature program of 25 to 900 °C. The data were treated using the Friedman (FR), Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) and Flynn – Wall – Ozawa (FWO) is conversional kinetic models. Using a range of degrees of advance X in which the linear fit is adequate to determine the activation energy (E) and pre-exponential factor (A) from the slope and ordered product of the linear regression characteristic of each model. The Arrhenius equation was used to fit the DTG curves once the Contraction Sphere reaction model was established: two-dimensional phase boundary reaction (R2) from a relationship and certain considerations of the model geometry. The mean statistical indicator of absolute error was used to minimize the Error Objective Function and optimize the models adjusting the experimental DTG deviation with the calculated one. The appropriate model for each warming rate was determined by the coefficient of determination R² closest to one and from which the kinetic parameters for each rate were used and thus obtain the thermodynamic parameters such as enthalpy, Gibbs free energy and entropy, whose values turned out to be 140.540 J.mol⁻¹, 170.579 kJ.mol⁻¹ and -49.474 J.mol⁻¹ respectively for the rate of 5°C.min⁻¹, 125.744 kJ.mol⁻¹, 171.646 kJ.mol⁻¹ and -73.463 J.mol⁻¹ for the rate of 10 °C.min⁻¹ and 113.344 kJ.mol⁻¹, 172.709 kJ.mol⁻¹ and -94.081 J.mol⁻¹ for the rate of 15°C.min⁻¹.

Keywords: <POLYLACTIC ACID (PLA)>, <THERMODYNAMIC PARAMETERS>, <KINETIC TRIPLET>, <ISOCONVERSIONAL KINETIC MODELS>, <FRIEDMAN (FR)>, <KISSINGER – AKAHIRA – SUNOSE (KAS)>, <FLYNN – WALL – OZAWA (FWO)>

INTRODUCCIÓN

Según la Asociación Europea de Productores de Materias Plásticas (PlasticsEurope) (2019, p.14), la producción de plásticos en el mundo alcanzó los 359 millones de toneladas en el 2018 y es que, debido a su gran versatilidad, son la opción preferida para ser empleados en una desconcertante gama de productos de consumo masivo. Con el aumento de la población humana y las actividades de desarrollo, el consumo de estos materiales también está aumentando a un ritmo mayor lo que ha llevado a que su presencia en el planeta alcance cantidades con las que el ser humano ya es incapaz de lidiar, lo que lo convierte en uno de los mayores contribuyentes a los residuos sólidos urbanos.

De acuerdo a la última estadística de información ambiental, el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC) (2016, p.8), informa que, en el área urbana cada habitante del Ecuador produce en promedio alrededor de 0,58 kg de residuos sólidos, de los cuales el 11% son plásticos, en su mayoría no biodegradables, y, por ende, los responsables de varios problemas ambientales y tecnológicos. Si bien es cierto el uso de polímeros basados en recursos renovables e inherentemente biodegradables han adquirido un papel cada vez más importante, tal es el caso del ácido poliláctico (PLA), que debido a las características que posee, ha encontrado aplicación comercial en artículos de desecho de un solo uso ya que presentan menor costo en comparación con otros biopolímeros.

No obstante, la cuestión respecto al incremento de residuos plásticos se sigue acarreado, por lo cual resulta clave la aplicación de técnicas para el tratamiento de estos desechos voluminosos para contrarrestar el problema, siendo una de ellas la pirólisis, un proceso térmico, que en ausencia de oxígeno se obtienen compuestos utilizables en diferentes composiciones. El inconveniente que se presenta al aplicar esta técnica es que el PLA, al igual que muchos poliésteres alifáticos, está sujeto a cierta degradación térmica e inestabilidad por encima de su temperatura de fusión, especialmente durante el procesamiento.

En este contexto, pese a que existen varias investigaciones reportadas en la literatura acerca del estudio del comportamiento de la descomposición térmica del PLA mediante diferentes técnicas, el problema que se presenta es que no se han examinado las cuestiones fundamentales como lo son las interacciones fisicoquímicas y su efecto en el consumo de energía y los parámetros termodinámicos durante el proceso de degradación térmica, cuya información resulta importante para su aplicación a escala industrial.

Debido al aumento de la conciencia ambiental, la producción de polímeros provenientes de recursos renovables como sustitutos de los polímeros de origen petroquímico ha aumentado de forma significativa en los últimos años. Entre los polímeros biodegradables más populares se encuentra el ácido poliláctico (PLA) por su amplia gama de aplicaciones en diferentes campos,

como alternativa a los polímeros convencionales, como el polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno y poliestireno.

El PLA ha recibido mucho interés debido a los recursos renovables, biocompatibilidad, biodegradabilidad, propiedades mecánicas, procesabilidad termoplástica y bajo impacto ambiental, lo que lo convierte en una opción versátil para su uso en una amplia gama de aplicaciones en diferentes campos.

La creciente comprensión de las diversas propiedades intrínsecas del PLA en la actualidad, ha alimentado el interés tecnológico en el procesamiento de este material ya que el principal problema que presenta es la estabilidad térmica, que se ha reportado como un proceso complejo, cuando es sometido a diferentes técnicas de reciclaje como la pirólisis. En este sentido, una solución prometedora para conocer las propiedades térmicas del material es mediante la termogravimetría, pues se trata de una técnica ampliamente utilizada para estudiar la degradación térmica de diferentes materiales poliméricos.

El desarrollo del presente trabajo de integración curricular forma parte el proyecto de investigación: “Reciclaje Químico: Degradación Térmica y Catalítica de Residuos Plásticos Como Fuente Alternativa De Combustible” a cargo del Grupo de Investigación Ambiental y Desarrollo (GIADE). La aplicación de la misma, permitirá conocer el comportamiento que tendrá el polímero gracias a la determinación de los parámetros termodinámicos del PLA que involucra el estudio cinético de la degradación térmica del material, información que resulta importante y beneficiosa para los estudiantes, investigadores y empresas que busquen tratar a este polímero mediante un proceso pirolítico.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Antecedentes de la investigación

La degradación térmica y la estabilidad de polímeros se han estudiado a través de diversas técnicas de análisis, como microscopía electrónica de barrido (SEM), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), análisis termomecánico dinámico (DMTA), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia FTIR y la cromatografía de gas de pirólisis de alta resolución, entre otros (Herrera, et al., 2018). Estos trabajos analizaron la degradación térmica de diferentes puntos de vista: determinación de las energías de activación, temperatura de transición vítrea, conversión, tasa, estabilidad térmica, cambios de entalpía así como la identificación de los productos. Sin embargo, para nuestro conocimiento, no se ha prestado atención a los parámetros termodinámicos.

La termogravimetría dinámica (con un aumento lineal de la velocidad de calentamiento) se utiliza ampliamente como herramienta para estudiar la estabilidad térmica de diferentes materiales poliméricos (Ozdemir et al., 2016: p.2) para averiguar el orden de reacción, la energía de activación, el factor de frecuencia y la velocidad de descomposición, así como también para estimar parámetros termodinámicos como la entalpía, energía libre de Gibbs y entropía a partir de modelos cinéticos.

Se han reportado grandes variaciones en la energía de activación de la descomposición térmica de los polímeros. Utilizando los modelos cinéticos isoconversionales para datos no isotérmicos de TG, se obtuvieron valores de energía de activación (E) de $121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Das y Tiwari, 2017, p.196), $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Zou et al., 2009, p.933), $176 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Fan et al., 2003, p.554) y $205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Badía et al., 2010, p.2196). Estas diferencias dependen de varios factores: 1) método de preparación del polímero; 2) peso molecular del polímero; 3) condiciones de funcionamiento, es decir, peso de la muestra, tamaño de la partícula de la muestra, velocidad de calentamiento, velocidad de flujo másico y tipo de gas, y contacto térmico entre la muestra y el portamuestras; 4) tratamiento matemático de los datos termogravimétricos según diferentes métodos (integral, diferencial y especial) (Carrasco et al., 2013, p.938).

De acuerdo con la información planteada, se pretende obtener y examinar los cambios en los parámetros termodinámicos del PLA en condiciones de degradación térmica mediante la aplicación de un método de termogravimetría no isotérmica, es necesario señalar que el presente estudio involucra un análisis cinético para llegar al fin deseado, cuya información energética y cinética resulta clave para poder predecir el comportamiento que tendrá el plástico en cuestión cuando sea sometido a un proceso de degradación térmica como la pirólisis.

1.2. Marco Teórico

1.2.1. Polímeros Biodegradables

Los plásticos y polímeros biodegradables fueron introducidos por primera vez en 1980. Durante las dos últimas décadas, han traído una creciente atención debido a dos razones principales: el medio ambiente y, la comprensión de que los recursos petroleros son finitos. Hay muchas fuentes de plásticos biodegradables, desde polímeros sintéticos hasta naturales. Éstos últimos están disponibles en grandes cantidades a partir de fuentes renovables, mientras que los sintéticos se producen de los recursos petroleros no renovables. La biodegradación de los biomateriales poliméricos implica la ruptura hidrolítica o enzimática de los enlaces sensibles en el polímero lo que conduce su deterioro (Ghanbarzadeh y Almasi, 2013, pp.141-142).

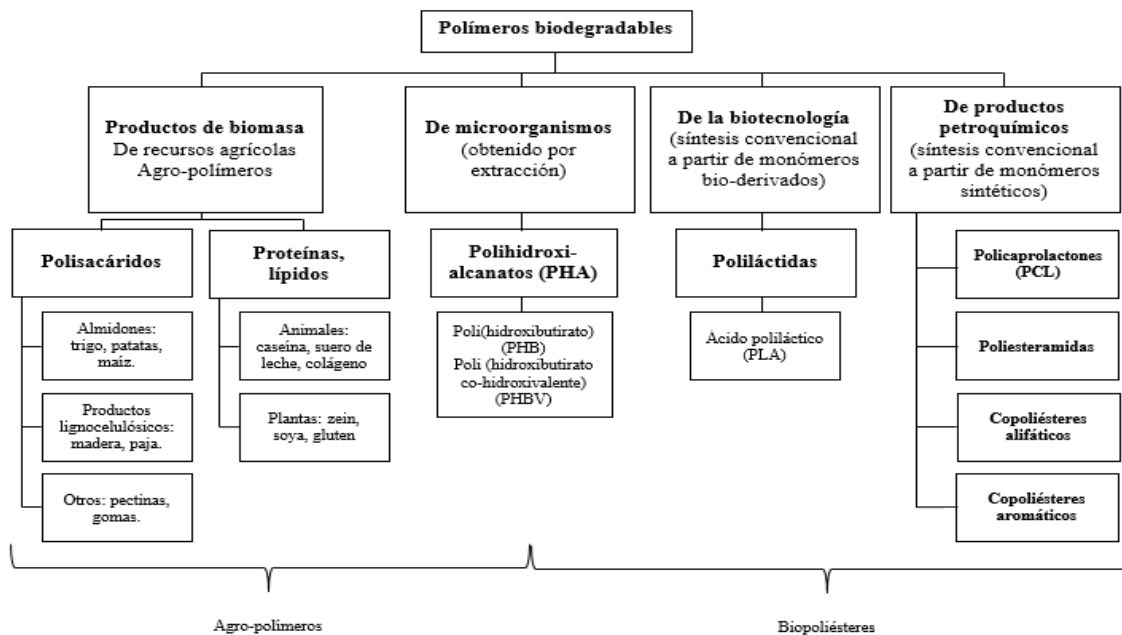


Figura 1-1: Clasificación de los polímeros biodegradables

Fuente: (Avérous, 2008, p.434).

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

1.2.2. Ácido Poliláctico

El ácido poliláctico o poliácido láctico (PLA) es un poliéster alifático termoplástico muy versátil derivado del ácido láctico y hecho de recursos renovables, como el almidón de maíz o la caña de azúcar (Pang et al., 2010, p.1125). Es el único producido a gran escala que es simultáneamente:

biobasado, biocompatible y biodegradable, que ha demostrado ser una alternativa prometedora para los polímeros basados en el petróleo, ya que sus propiedades están a la par de los polímeros ampliamente utilizados actualmente como el PET, el PVC, etc (Pretula et al., 2016, p.2).

1.2.2.1. Obtención

El PLA puede obtenerse mediante diferentes rutas que implican la polimerización del ácido láctico que se ilustran en la Figura 2-1. De forma general, hay tres métodos que pueden utilizarse para producir PLA de alta masa molecular de unos 100 000 Daltons:

- Condensación
- Condensación azeotrópica deshidratante
- Por apertura de anillos

Actualmente, la condensación directa y la polimerización con apertura de anillo son las técnicas de producción más utilizadas (Auras et al., 2004, p.836).

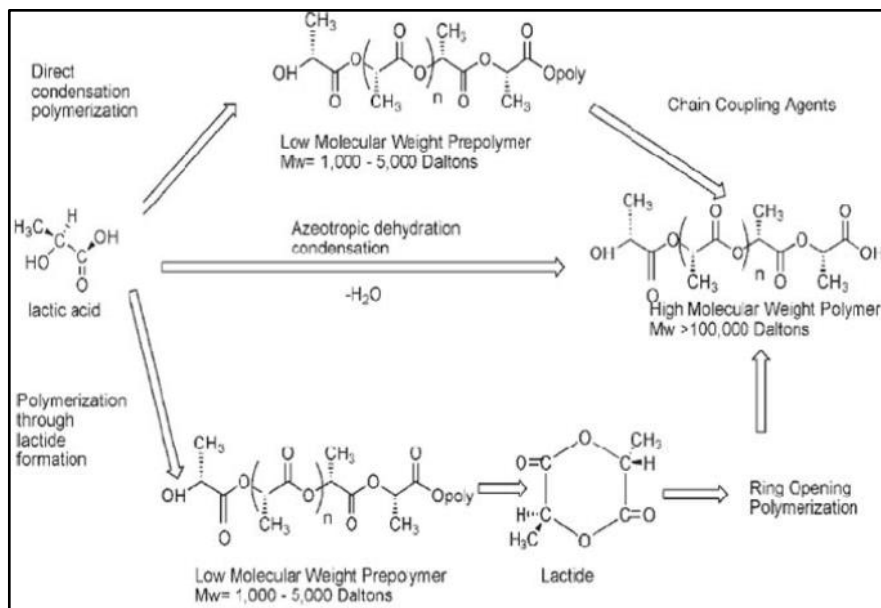


Figura 1-1: Métodos de síntesis de PLA

Fuente: (Auras et al., 2004, p.837).

La polimerización con apertura de anillo (ROP) de la lactida necesita un catalizador, pero da lugar a un PLA con peso molecular controlado (Gupta, et al., 2007). De acuerdo al monómero utilizado y las condiciones de control de las reacciones, es posible controlar la proporción y la secuencia de las unidades de ácido D- y L-láctico en el polímero final.

1.2.2.2. Propiedades

Las propiedades del PLA dependen de los isómeros que lo componen, la temperatura de procesamiento, el tiempo de recocido y el peso molecular. La estereoquímica y la historia térmica tienen una influencia directa en la cristalinidad del PLA y, por lo tanto, en sus propiedades en general (Farah et al., 2016, p.369). Algunas de las propiedades físicas térmicas y mecánicas del PLA se detallan a continuación:

Tabla 1-1: Propiedades físicas, térmicas y mecánicas del PLA

Propiedad	Unidad	Valor
Viscosidad	mPa-s	0.265 – 0.467
Densidad	g/cm ³	1.25
Conductividad térmica	W/mK	0.13
Difusividad térmica	m ² /s	0.056
Calor específico	J/kgK	1800
Resistencia a la tracción	MPa	53
Elongación a la ruptura	%	11 -100
Módulo de flexión	MPa	355 – 445
Punto de fusión	°C	115 – 175
Temperatura de transición vítrea	°C	54 – 56
Módulo de cizalla	GPa	2.4

Fuente: (Haleem et al., 2017, p.17972).

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

1.2.2.3. Aplicaciones

El PLA es un biopolímero muy utilizado en la actualidad debido a su gran versatilidad que incluyen buenas características y propiedades que lo hacen apto para un sinnúmero de aplicaciones en diferentes campos, las mismas que pueden agruparse en tres categorías principales: doméstico, farmacéutico/biomédico e ingeniería.

Aplicaciones domésticas

La mayor parte del PLA producido en todo el mundo se fabrica para aplicaciones domésticas, como prendas de vestir, botellas, tazas, envases de alimentos, juguetes para niños, entre otros. Todos estos productos de PLA están destinados a sustituir a los polímeros petroquímicos existentes, con la ventaja de que los productos de PLA tienen una producción respetuosa con el medio ambiente y son biodegradables al ser eliminados (Sin et al., 2012, p.59).

Aplicaciones de ingeniería y agricultura

El PLA es adecuado para las típicas aplicaciones de ingeniería que imponen cargas ambientales al final de la vida. La rigidez del PLA puede asegurar buenas propiedades mecánicas durante las aplicaciones, y sin embargo puede fácilmente sufrir biodegradación después de su eliminación. El uso de PLA para piezas de ingeniería esenciales es limitado, pues se centra principalmente en aplicaciones secundarias en la industrias automotriz, eléctrica, agrícola y de construcción, ya que cuenta con propiedades específicas para cada uso (Sin et al., 2012, p.60).

Aplicaciones biomédicas

En los primeros días del desarrollo del PLA, la mayoría de sus aplicaciones fueron en el campo biomédico. La PLA sigue utilizándose en este campo. Se utiliza ampliamente en los andamios para proporcionar apoyo estructural temporal para la fijación y el crecimiento de los tejidos en la cirugía mediante el uso de implantes bioabsorbibles. También se utiliza como portador de drogas, conteniendo agentes activos de liberación controlada para tratamientos a largo plazo, incluso para el cáncer, suturas en dermatología y cosmética (Sin et al., 2012, p.61).

1.2.2.4. Degradación Térmica

La estabilidad térmica de los biopolíesteres no es significativamente alta, un hecho que inevitablemente limita su rango de aplicaciones. La temperatura de descomposición del PLA se encuentra entre 230°C y 260°C. Las reacciones que intervienen en la degradación térmica de los polímeros basados en el ácido láctico pueden seguir diferentes mecanismos, como la termohidrólisis, la despolimerización tipo cremallera en presencia de residuos de catalizador, la degradación termo-oxidativa, la pirólisis y las reacciones de transesterificación de los cationes que dan lugar a la ruptura y la creación simultáneas de enlaces (Avérous, 2008, p.443).

Pirólisis

La pirólisis, o termólisis, es en esencia un proceso de tratamiento termoquímico irreversible de sustancias químicas complejas sólidas o fluidas a elevadas temperaturas en una atmósfera inerte o libre de oxígeno, donde la velocidad de pirólisis depende de la temperatura y aumenta con ella. Durante la pirólisis, las moléculas se someten a temperaturas muy elevadas, lo que da lugar a vibraciones moleculares muy altas en las que las moléculas se estiran y se agitan hasta tal punto que empiezan a descomponerse en moléculas más pequeñas. En este proceso siempre se producen tres productos (sólido, líquido, gas), pero las proporciones pueden variar en una amplia gama mediante el ajuste de los parámetros del proceso (Al-Haj, 2020, p.1).

Las condiciones de proceso de diversas tecnologías de pirólisis y las distribuciones de los productos se muestran a continuación:

Tabla 2-1: Condiciones operativas y principales productos en los tipos de pirólisis

Tipo de pirólisis	Tiempo de Residencia	Tasa de calentamiento	Temperatura (°C)	Productos principales
Lenta	Días	Muy baja	400	Sólido
Convencional	5 – 30 min	20 – 100°C.min ⁻¹	450 – 650	Líquido, gas, sólido
Rápida	0.5 – 5 s	1000°C.s ⁻¹	550 - 850	Líquido

Fuente: (Bertero y Sedran, 2015, p.357).

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

1.2.3. Técnicas de análisis y caracterización de materiales

1.2.3.1. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

El FTIR es una técnica que utiliza el proceso matemático (transformación de Fourier) para transformar los datos en bruto (interferograma) en el espectro real. El método FTIR se utiliza para obtener el espectro infrarrojo de transmisión o absorción de una muestra orgánica e inorgánica en forma cristalina, microcristalina o amorfa. Cuando se exponen a la radiación infrarroja, los enlaces químicos vibran a frecuencias características en el régimen IR y absorben la radiación a frecuencias que coinciden con sus modos de vibración (Kohli y Mittal, 2019, p.89).

FTIR identifica la presencia de grupos y compuestos funcionales orgánicos e inorgánicos en la muestra. Dependiendo del rango de frecuencias de absorción de infrarrojos 600-4000 cm⁻¹, los grupos moleculares específicos que prevalecen en la muestra se determinarán mediante los datos del espectro en el software automatizado de la espectroscopía (Shameer y Nishath, 2019, p.183).

1.2.3.2. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico que determina la cantidad y la frecuencia de la variación de peso de las muestras en relación con la temperatura y el tiempo en una atmósfera controlada y a una determinada tasa de calentamiento.

El TGA puede utilizarse principalmente para investigar la estabilidad térmica (la resistencia del material a una temperatura determinada), la estabilidad oxidativa (la tasa de absorción de oxígeno en el material), la cinética de la descomposición (velocidad de reacción, energía de activación), así como las propiedades de composición (por ejemplo, rellenos, resina polimérica, disolventes) de las muestras. Además, la ganancia/pérdida de peso de las muestras depende de diferentes factores. En general, el aumento de peso se atribuye a la adsorción u oxidación, mientras que la pérdida de peso se atribuye a la descomposición, desorción, deshidratación, desolvación o volatilización (Ng et al., 2018, p.2).

Existen 3 tipos del análisis termogravimétrico:

- **Isotérmica o estática:** en esta técnica se registra el peso de la muestra en función del tiempo a temperatura constante.
- **Cuasi-isotérmica o cuasi-estática:** aquí la muestra es sometida a calentamiento conservando el valor de la masa en cada una de las series conforme la temperatura aumenta.
- **No isotérmica o dinámica:** en esta técnica se calienta una muestra en un ambiente cuya temperatura cambia, generalmente a una velocidad lineal.

(Zambrano et al., 2017, p.121).

1.2.4. Modelado cinético

La termogravimetría estudia los cambios en la masa de una muestra mientras se calienta en el transcurso del tiempo. Los cálculos se basan en el grado de conversión, la misma que se determina a partir del experimento como una fracción de la pérdida total de peso (Aranzazu et al., 2013, p.116):

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (a)$$

Donde w_0 , w_t , y w_∞ corresponde a las mediciones de la masa al inicio, en el tiempo t , y al final del análisis de la muestra, respectivamente. El valor de α puede variar de 0 a 1, refiriéndose a la transformación global desde el principio (materiales) hasta la finalización (productos). La tasa de calentamiento (β) puede expresarse como (Ng et al., 2018, p.2):

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

Donde dT es el cambio en la temperatura y dt es el cambio en el tiempo.

El mecanismo y la cinética del proceso vinculado a los cambios de peso de la muestra pueden influir en la forma y la posición de las curvas TG. Las variables principales que pueden influir en la cinética de los procesos simulados térmicamente son la temperatura (T) y el grado de conversión (α). La variable puede mostrarse implícitamente como (Ng et al., 2018, p.2):

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

La constante de velocidad $k(T)$ sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (d)$$

Donde A_0 es el factor preexponencial (que representa la frecuencia de aparición de una condición que provoca una reacción), E corresponde a la energía de activación, T es la temperatura que se establece por el programa TGA y R es la constante universal de los gases. La función $f(\alpha)$ depende del orden de reacción n . Por ejemplo, para un modelo de ley de potencia (Torrente y Galán, 2001, p.329):

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

Sin embargo, existen otras formas de $f(\alpha)$. Los conjunto de parámetros que rige la Ec. (c) es conocido como triplete cinético A , E , n , los cuales se obtienen de los datos experimentales $d\alpha/dt$, T , y α .

De acuerdo a la variable dependiente, los modelos cinéticos pueden ser diferenciales e integrales. Los datos de $d\alpha/dt$ en los modelos diferenciales, se ajustan en función de T , y α , por su parte los integrales usan datos de α o una integral de la misma, en función de t y T . Los modelos diferenciales son preferidos sobre los integrales para obtener tanto la ley cinética como el mecanismo de reacción en los procesos de degradación térmica de polímeros.

De forma general existe una clasificación de modelos que abarcan los de ajuste perfecto y los libres. Por su parte, los primeros incluyen todos aquellos modelos que previamente asumen una forma de $f(\alpha)$ mientras que en los segundos no se necesita definir dicha función. (Montero, 2011, p.14).

Para la aplicación de los métodos libres isoconversionales, es necesario seleccionar datos de toda la experimentación que tengan el mismo valor de (α) pero a distintas temperaturas o velocidades de calentamiento, así, la función se hace constante y con ello, A y E no dependen de la misma (Aranzazu et al., 2013, p.117). El tipo de cinética en estos modelos, resulta de los valores obtenidos de E ya que puede ser simple de un solo paso o de varias etapas. (Márquez, 2012, p.31). Dentro de las desventajas se puede mencionar el hecho de que se necesitan muchas mediciones a diferentes β para obtener datos suficientes para cada valor de α (Dahiya et al., 2008, p.723); y también que en modelos integrales los valores de E están propensos a la acumulación de errores debido a que son algo altos (Aranzazu et al., 2013, p.117).

El triplete cinético (E , A y n), pueden ser determinados a partir de métodos isoconversionales y no isoconversionales, los mismos que se detallan a continuación:

Tabla 3-2: Modelos isoconversionales y no isoconversionales considerados para el estudio de la cinética

Modelo	Método	Expresión
No isoconversional	Arrhenius Diferencial	$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT}$
	Arrhenius Integral	$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln\left[\frac{ART^2}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT}$
	Briodo	$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right] = -\frac{E}{RT} \ln\left(\frac{ART_m^2}{\beta E}\right)$
	Chang	$\ln\left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1-\alpha)^n}\right] = \ln(A) - \frac{E}{R} * \left(\frac{1}{T}\right)$
	Coats-Redfern	$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha^n)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{BE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad n = 1$
		$\ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\frac{AR}{BE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad n \neq 1$
	Flynn-Wall	$\frac{E}{nRT_m^2(1-\alpha^m)^{n-1}} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right)$
	Horowitz- Metzger	$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \frac{E\theta}{RT_m^2} \quad n = 1$
		$\ln\left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = \ln\frac{ART_m^2}{\beta E} - \frac{E}{RT_m} + \frac{E\theta}{RT_m^2} \quad n \neq 1$
MacCallum- Tanner	$\ln F(\alpha) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 1,1124E^{0,4351} - \left(\frac{449 + 217E}{0,434}\right) \left(\frac{1}{T}\right)$	
Madhu- Sudanan	$\ln\left(\frac{F(\alpha)}{T^{1,921503}}\right) = -\ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) + 3,772049679 - 1,921503 \ln(E) - 1,000953 \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$	
Método dinámico	$\ln(\beta) = \ln(n) + (n-1) \ln(1-\alpha_m) + \ln(A) + \frac{3}{2} \ln(T_m) - \frac{E}{RT_m} - \ln\left(\frac{E}{RT_m} + \frac{1}{2}\right)$	
Isoconversional	Friedman (FR)	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A(1-\alpha)^n] - \frac{E}{RT}$
	Flynn-Wall- Ozawa (FWO)	$\ln(\beta) = \ln\left(-\frac{AE}{RF(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E}{RT}\right)$

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{EF(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT}$
Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m}$
Gyulai-Greenhow	$\ln \beta = \ln\left(\frac{A}{F(\alpha)}\right) + 8,1614 - 0,915784 \ln E - \frac{621,302E^{0,95823}}{T}$

Fuente: (Rojas y Carrero, 2015, pp.193-194).

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

1.2.5. Parámetros Termodinámicos

Los parámetros termodinámicos de un material que puede combustionarse refleja la factibilidad y la espontaneidad del proceso de degradación térmica; así, el cambio de energía libre de Gibbs, el cambio de entalpía y el cambio de entropía, pueden ser estimados de la siguiente manera:

Tabla 4-2: Ecuaciones para determinar los parámetros termodinámicos

Parámetro Termodinámico	Expresión
Entalpía	$\Delta H = E_a - RT_m$
Energía libre de Gibbs	$\Delta G = E_a + RT_m * \ln\left(\frac{K_B * T_m}{h * A}\right)$
Entropía	$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m}$

Fuente: (Kim et al., 2010, p.5316).

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

La entalpía es la propiedad termodinámica que representa el contenido total de calor de un sistema. Para la pirólisis, la entalpía significa la energía total consumida por el material para su conversión en diversos productos como el combustible, gas y carbón (Kaur et al., 2018, p.11).

La energía libre de Gibbs, también conocida como entalpía libre significa el aumento total de energía del sistema para la formación del complejo activado (Kim et al., 2010, 5317).

La entropía indica el grado de desorden que presenta el material. Una entropía negativa muestra que el grado de desorden de los productos producidos por las disociaciones de los enlaces es menor que el de los reactivos iniciales, mientras una entropía baja significa que el material sólo pasa a través de algunos cambios físicos y químicos, llevándolo a un estado cercano a su equilibrio termodinámico (Kaur et al., 2018, p.12).

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1. Objetivos de la Investigación

2.1.1. *Objetivo General:*

Determinar los parámetros termodinámicos del Ácido Poliláctico (PLA) sometido a condiciones de pirólisis mediante termogravimetría.

2.1.2. *Objetivos específicos:*

- Caracterizar la materia prima (PLA)
- Determinar la energía de activación a las tasas de calentamiento 5, 10 y 15 °C.min⁻¹.
- Determinar de la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs del proceso de degradación térmica.

2.2. Hipótesis y variables

2.2.1. *Hipótesis General*

Los parámetros termodinámicos del ácido poliláctico (PLA) sometido a condiciones de pirólisis se podrán determinar mediante termogravimetría lo cual permitirá obtener valiosa información energética del proceso de degradación térmica.

2.2.2. *Hipótesis Específicas*

H1: La caracterización de las muestras de PLA determina la importancia que esta tiene como paso inicial del proceso de degradación térmica que impacta directamente las propiedades termodinámicas del material.

H2: Por medio del tratamiento de datos del TGA se obtendrá la energía de activación a diferentes tasas de calentamiento con la aplicación de modelos cinéticos.

H3: Los parámetros termodinámicos como la entalpía, energía libre de Gibbs y entropía se determinarán a partir del modelo cinético más adecuado en el proceso de degradación térmica.

2.3. Identificación de Variables

Tabla 1-2: Identificación de variables que intervienen en el proceso de degradación térmica

Etapas del Proceso	Variables Independientes	Variables Dependientes
Caracterización de muestras de ácido poliláctico (PLA)	Cantidad de muestra. Tamaño de partícula.	
Análisis termogravimétrico (TGA)	Tasas de calentamiento.	Variación de masa Tiempo de degradación Temperatura máxima de degradación
Validación de modelos cinéticos	Constantes de aproximación Temperatura de degradación térmica.	Energía de activación Factor pre-exponencial
Determinación de los parámetros termodinámicos	Energía de activación.	Entalpía Energía libre de Gibbs Entropía

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

2.4. Operacionalización de Variables

Tabla 2-2: Operacionalización de las variables que intervienen en el proceso de degradación térmica

Variable	Tipo de Variable	Definición Operacional	Categorización	Indicadores	Instrumento de Medición	Valor
Ácido Poliláctico (PLA)	Independiente, cualitativo, unidimensional, continua.	Biopolímero obtenido a partir de la polimerización del ácido láctico.	-	Densidad	Materiales y reactivos de laboratorio	1,23–1,26 g.cm ⁻³
				Composición Química	Espectrofotómetro Infrarrojo	-
Cantidad de muestra	Independiente, cuantitativa, unidimensional, continua	Porción significativa del material a utilizar.	-	Peso	Balanza Digital	10 g
Temperatura	Independiente, unidimensional, continua.	Magnitud física que mide la cantidad de energía térmica.	Temperatura del TGA	Calor	Equipo de TGA	25–900 °C
			Temperatura máxima de degradación	Calor	Equipo de TGA	300-500 °C
Tasa de calentamiento	Independiente, unidimensional, continua	Mide la cantidad de calor que se incrementa de un sistema en función del tiempo.	-	Calor Tiempo	Equipo de TGA	5, 10, 15 °C.min ⁻¹
Energía de activación	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Energía mínima que necesita un sistema para poder iniciar un proceso	-	Modelo cinético	Coefficiente de correlación lineal	-

Factor pre-exponencial	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Índice relacionado con la frecuencia de las colisiones entre las moléculas de reactivos.	-	Modelo cinético	Coeficiente de correlación lineal	-
Entalpía	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Propiedad termodinámica que mide la cantidad de energía total de un sistema.	-	Ecuación	Energía de activación	-
Energía libre de Gibbs	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Propiedad termodinámica que mide la cantidad de energía utilizable en un sistema.	-	Ecuación	Energía de activación Factor pre-exponencial	-
Entropía	Dependiente, cuantitativa, multidimensional continua	Propiedad termodinámica que mide el grado de desorden de un sistema.	-	Ecuación	Entalpía Energía libre de Gibbs	-

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

2.5. Matriz de Consistencia

Tabla 1-2: Matriz de consistencia

ASPECTOS GENERALES				
Problema General		Objetivo General		Hipótesis General
A pesar que existen varias investigaciones reportadas en la literatura acerca del estudio de la descomposición térmica del PLA mediante diferentes técnicas, no se han examinado las cuestiones fundamentales como lo son las interacciones fisicoquímicas y su efecto en el consumo de energía y los parámetros termodinámicos durante el proceso de degradación térmica.		Determinar los parámetros termodinámicos del ácido poliláctico (PLA) sometido a condiciones de pirólisis mediante termogravimetría-		La determinación de los parámetros termodinámicos del PLA mediante termogravimetría permite obtener valiosa información energética del proceso de degradación térmica.
ASPECTOS ESPECÍFICOS				
Problemas Específicos	Objetivos Específicos	Hipótesis Específicas	Variables de las Hipótesis Específicas	Técnicas de Recolección de Datos
No se toma en cuenta la caracterización específica de la muestra a tratar.	Caracterizar la materia prima (PLA)	La caracterización de las muestras de PLA determina la importancia que esta tiene como paso inicial del proceso de degradación térmica que impacta directamente las propiedades termodinámicas del material.	Muestra de ácido poliláctico (PLA)	Pruebas de densidad, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y capacidad calorífica.
El análisis del modelo cinético más adecuado a la degradación térmica del PLA.	Determinar la energía de activación a las tasas de calentamiento 5, 10 y 15°C/min	Por medio del tratamiento de datos del TGA se obtendrá la energía de activación a diferentes tasas de calentamiento con la aplicación de modelos cinéticos.	Tasas de calentamiento Temperatura máxima de degradación Temperatura del TGA Variación de masa Flujo de nitrógeno	Análisis Termogravimétrico

			Energía de activación Factor pre-exponencial	
La escasez de investigaciones que delimiten de forma precisa los parámetros termodinámicos del ácido poliláctico (PLA)	Determinar la entalpía, energía libre de Gibbs y entropía del proceso de degradación térmica.	Los parámetros termodinámicos como la entalpía, energía libre de Gibbs y entropía se determinarán a partir del modelo cinético más adecuado en el proceso de degradación térmica.	Entalpía Entropía Energía libre de Gibbs	Modelos cinéticos

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

2.6. Tipo y Diseño de Investigación

2.6.1. Tipo de Investigación

El presente trabajo de integración curricular engloba 3 tipos de investigación: exploratoria debido a que existe poca información energética del PLA, lo cual permitirá conocer el comportamiento que tendrá el plástico en cuestión cuando sea sometido a procesos de degradación térmica como la pirólisis; descriptiva ya que previo la recolección de datos y contenidos en relación al tema se detallará la metodología para determinar las propiedades termodinámicas del material; y explicativa ya que se examinarán los cambios en dichos parámetros previo análisis de los mismos.

2.6.2. Diseño de Investigación

El diseño de investigación es experimental ya que es necesario la aplicación de técnicas de análisis y caracterización de materiales para la obtención de los parámetros termodinámicos del PLA que dependen principalmente del análisis cinético en el proceso de degradación térmica.

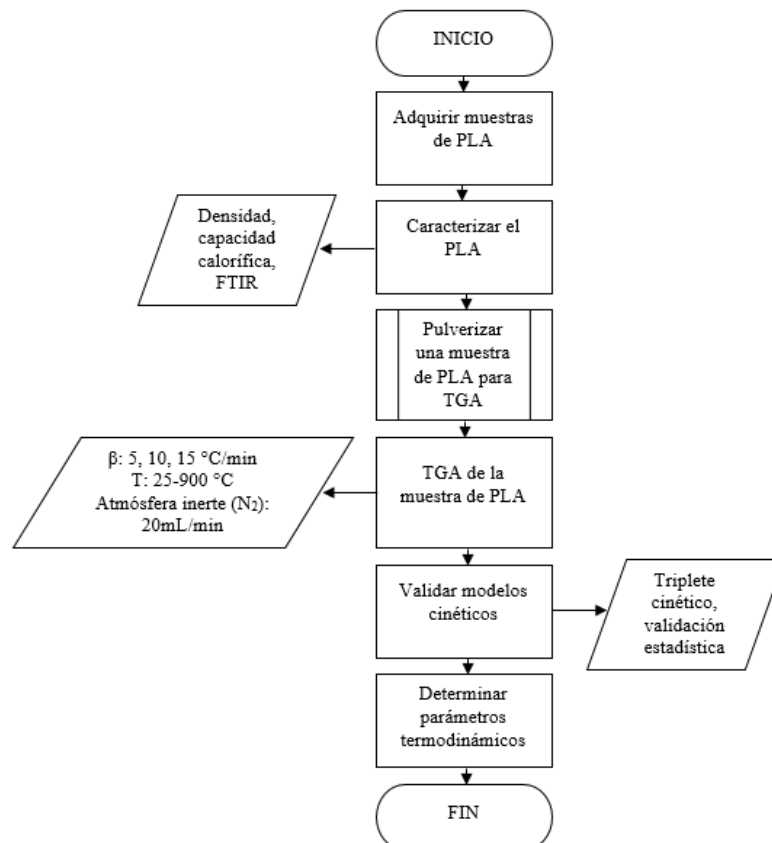


Figura 2-2: Diagrama de flujo del proceso para determinar los parámetros termodinámicos del PLA sometido a condiciones de pirólisis mediante termogravimetría.

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

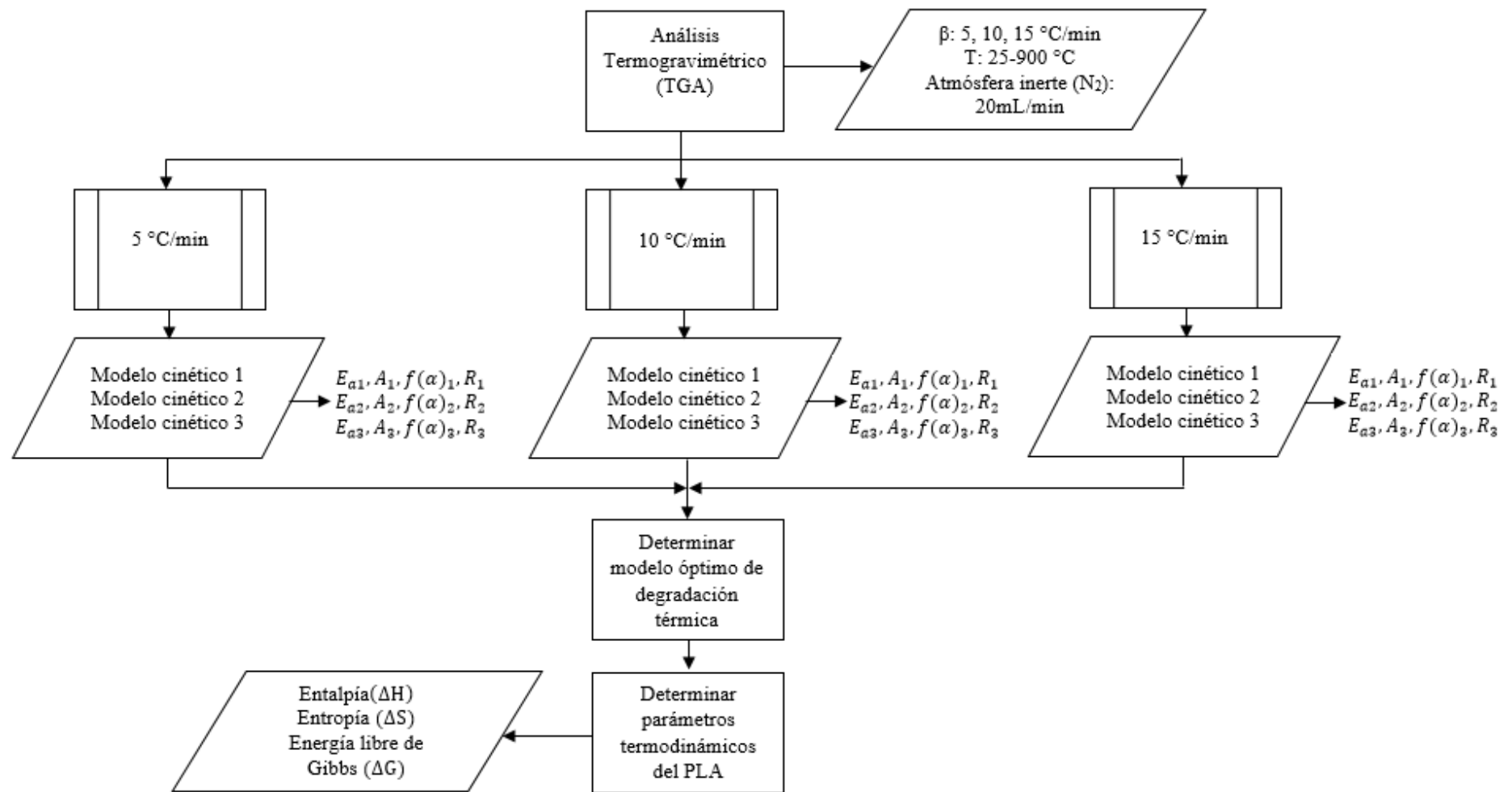


Figura 3-2: Diagrama de los experimentos del TGA para determinar los parámetros termodinámicos del PLA a partir del modelo cinético óptimo.
Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

2.7. Unidad de Análisis

La unidad de análisis de la presente investigación fue el ácido poliláctico (PLA), biopolímero producido a partir de recursos renovables que fue sometido a un proceso de degradación térmica a través de un análisis termogravimétrico a distintas rampas de calentamiento para determinar los parámetros termodinámicos del material luego de tratar los datos del TGA a través de modelos cinéticos.

2.8. Población de Estudio

La población considerada para el presente estudio fue el PLA proveniente de accesorios de vehículos impresos en 3D en la ciudad de Riobamba, provincia de Chimborazo.

2.9. Tamaño de Muestra

Se trabajó con un tamaño de muestra de 10g de PLA considerando pérdidas por errores aleatorios para las técnicas de análisis y caracterización de materiales.

2.10. Selección de muestra

La selección de la muestra se realizó mediante un muestreo aleatorio de varios días de producción.

2.11. Técnicas de Recolección de Datos

Las metodologías respecto a las técnicas de análisis de caracterización de materiales que involucra el presente trabajo de investigación fueron las siguientes:

2.11.1. Densidad

Tabla 3-2: Método para determinar la densidad del PLA

Determinación de la densidad del PLA	
Materiales y Equipos	Reactivos
<ul style="list-style-type: none">• Balanza• Probeta	<ul style="list-style-type: none">• Muestras de PLA• Agua
Procedimiento	
<ul style="list-style-type: none">• Tomar una muestra de PLA y pesar en la balanza analítica.	

<ul style="list-style-type: none"> • Añadir 25 mL de agua a la probeta. • Introducir el plástico en la probeta con agua. • Medir el volumen desplazado. • Repetir el proceso 3 veces. • Realizar el respectivo cálculo con el promedio de las 3 medidas.

Fuente: (Osorio, 2009, p.44).

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

2.11.2. Capacidad calorífica

Tabla 4-2: Método para determinar la capacidad calorífica del PLA

Determinación de la capacidad calorífica del PLA	
Materiales y Equipos	Sustancias y Reactivos
<ul style="list-style-type: none"> • Calorímetro • Vaso de precipitación • Reverbero • Termómetro • Pizas 	<ul style="list-style-type: none"> • Muestra de PLA • Agua
Procedimiento	
<ul style="list-style-type: none"> • Colocar en el calorímetro una masa conocida de agua a temperatura ambiente, medir la temperatura y registrarla. • Pesar la muestra, sumergirla en un vaso de 250mL con agua y calentarlo hasta ~100°C. • Cuando alcance tal temperatura apagar el reverbero y medir la temperatura del agua. • De inmediato transferir con pinzas el sólido caliente al calorímetro y tapanlo. • Agitar suavemente el contenido para obtener una temperatura uniforme. • Esperar hasta que la temperatura se estabilice (5 minutos) y registrar esta temperatura. • Repetir los pasos anteriores para obtener un segundo y tercer dato. • Realizar los respectivos cálculos. 	

Fuente: (Krastev, 2010, p.3848).

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

2.11.3. Método FTIR

Tabla 5-2: Método FTIR del PLA

Determinación del espectro FTIR del PLA	
Materiales y Equipos	Sustancias y Reactivos
<ul style="list-style-type: none"> • Pipeta Pasteur 	<ul style="list-style-type: none"> • Muestra de PLA

<ul style="list-style-type: none"> • Algodón • Espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR 	<ul style="list-style-type: none"> • Alcohol antiséptico
Procedimiento	
<ul style="list-style-type: none"> • Encender el equipo presionando el switch Power. • Para iniciar el barrido, ejecutar el software Spectra Manager en el ordenador conectado al equipo. • Limpiar con algodón y alcohol el área de muestra (Cristal de seleniuro de zinc, soporte y capuchón de tornillo) ubicada en la parte interior central del equipo. • Realizar el Background al verificar la ausencia de sustancia en el área de muestra, cerrar la tapa del equipo y presionar el botón Start ubicado en la parte frontal. • Realizar el barrido espectral colocando la muestra sobre el cristal del área de muestra, quitar el seguro ubicado en la parte posterior, jalar hacia adelante el tornillo de ajuste, ajustarlo hasta que muestre fricción, cerrar la tapa y pulsar Start. • Procesar el espectro utilizando el programa Spectra Analysis, corregir las escalas seleccionando y eliminar el CO₂. • Identificar y etiquetar los picos más relevantes asignando límites de lectura. • Generar las líneas auxiliares. • Guardar el espectro como un archivo del mismo programa o en un procesador de texto Word. • Finalmente cerrar todos los programas y apagar el equipo de ambos switch, apagar el ordenador y desconectar los equipos. 	

Fuente: Manual de operación de Espectrofotómetro Infrarrojo FT-IR del laboratorio de Química instrumental, ESPOCH.

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

2.11.4. Análisis Termogravimétrico

Tabla 6-2: Análisis Termogravimétrico

Análisis termogravimétrico del PLA	
Materiales y Equipos	Sustancias y Reactivos
<ul style="list-style-type: none"> • Equipo TGA 1 STAR System, marca METTLER TOLEDO 	<ul style="list-style-type: none"> • Muestras de PLA
Procedimiento	
<ul style="list-style-type: none"> • Encender el equipo presionando el switch Power. • Para iniciar el barrido, ejecutar el software Spectra Manager en el ordenador conectado al equipo. 	

- Limpiar con algodón y alcohol el área de muestra (Cristal de seleniuro de zinc, soporte y capuchón de tornillo) ubicada en la parte interior central del equipo.
- Realizar el Background al verificar la ausencia de sustancia en el área de muestra, cerrar la tapa del equipo y presionar el botón Start ubicado en la parte frontal.
- Realizar el barrido espectral colocando la muestra sobre el cristal del área de muestra, quitar el seguro ubicado en la parte posterior, jalar hacia adelante el tornillo de ajuste, ajustarlo hasta que muestre fricción, cerrar la tapa y pulsar Start.
- Procesar el espectro utilizando el programa Spectra Analysis, corregir las escalas seleccionando y eliminar el CO₂.
- Identificar y etiquetar los picos más relevantes asignando límites de lectura.
- Generar las líneas auxiliares.
- Guardar el espectro como un archivo del mismo programa o en un procesador de texto Word.
- Finalmente cerrar todos los programas y apagar el equipo de ambos switch, apagar el ordenador y desconectar los equipos.

Fuente: Manual del TGA Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química, UCE.

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

CAPÍTULO III

3. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Caracterización de PLA

El muestreo del ácido poliláctico se realizó mediante una técnica de muestreo aleatorio simple de varios días de producción de accesorios de vehículos entre los cuales se encontraban piezas del sistema de aire acondicionado, manijas para ventanas, entre otros accesorios del tablero, los mismos que se obtuvo de un centro de impresión 3D de la ciudad. A continuación, se procedió a recortar 0.5 kg de muestra hasta lograr un tamaño aproximado de 1x1cm, los cuales fueron sometidos a una limpieza con agua y alcohol etílico potable para eliminar cualquier tipo de contaminantes que puedan alterar los resultados en los posteriores análisis. Dentro de las pruebas físico químicas que se contempló para la caracterización del material fueron la densidad, capacidad calorífica y análisis en el espectrofotómetro infrarrojo FTIR.



Figura 1-3: Muestra de recortes de PLA

Realizado por: Mora, Melissa, 2021



Figura 2-3: Muestra pulverizada de PLA para el TGA
Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

3.1.1. *Determinación de la densidad*

La densidad (ρ) de la muestra de PLA se determinó mediante el desplazamiento de volumen de 3 muestras previamente pesadas y aplicando la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Donde:

m: peso (g)

v: volumen de desplazamiento (mL)

Obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 2-3: Densidad de la muestra de PLA

Nº	Peso (g)	Volumen (mL)	Resultado (g.mL ⁻¹)	Promedio (g.mL ⁻¹)
1	2.5022	2	1.2511	1.2545
2	3.1078	2.5	1.2431	
3	2.5386	2	1.2693	

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Las pruebas para dicha determinación se realizaron en el Laboratorio de Físicoquímica, perteneciente a la Facultad de Ciencias de la ESPOCH.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la densidad promedio de las 3 pruebas realizadas, 1.2545 g.mL^{-1} , se encuentra dentro del rango establecido por Farah et al. (2016, p.371), quien menciona que la densidad del PLA oscila entre $1,24 - 1.26 \text{ g.mL}^{-1}$.

3.1.2. Capacidad calorífica

La capacidad calorífica se determinó mediante el método de las mezclas usando el calorímetro adiabático previo la determinación de la constante del mismo de forma experimental con 3 repeticiones para así aplicar la fórmula que sigue:

$$c_p = \frac{(m_1 c_{H_2O} + C)(T_1 - T_e)}{m_2(T_e - T_2)}$$

Donde:

c_p : capacidad calorífica del plástico

c_{H_2O} : calor específico del agua

C: constante del calorímetro

m_1 : masa del agua

m_2 : masa del plástico

T_1 : temperatura del agua

T_2 : temperatura del plástico en ebullición

T_e : temperatura en el equilibrio

Obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 3-3: Capacidad calorífica de la muestra de PLA

	1	2	3
m_1 (g)	74.289	74.525	74.833
m_2 (g)	5.016	5.218	5.143
T_1 (°C)	19	19	19
T_2 (°C)	100	100	100
T_e (°C)	21	20.5	21
C	115.5	115.5	115.5
c_{H_2O} (J.g⁻¹.°C⁻¹)	4.184	4.184	4.184
Resultado (J.g⁻¹.°C⁻¹)	2.152	1.5451	2.110
Promedio (J.g⁻¹.°C⁻¹)	1.936		

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Las pruebas para dicha determinación se realizaron en el Laboratorio de Físicoquímica, perteneciente a la Facultad de Ciencias de la ESPOCH.

De acuerdo a Farah, et al. (2016, p.371) el calor específico del PLA a 100°C es 1955 J.kg⁻¹.°C⁻¹. El valor obtenido en el laboratorio es 1936 J.kg⁻¹.°C⁻¹, el mismo que es muy cercano al del estudio citado.

3.1.3. Método FTIR

La técnica que permitió analizar la composición química de PLA fue la espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Los picos más relevantes de la muestra sometida al presente análisis se pueden apreciar en el Gráfico 1-3, a partir del cual se establecieron los compuestos correspondientes a cada medida, que se describen en la Tabla 3-3.

El análisis fue llevado a cabo en el Laboratorio de Química Instrumental perteneciente a la Facultad de Ciencias de la ESPOCH de la mano con ESPEC-ONLINE, un programa que fue utilizado para conocer los componentes correspondientes a cada número de onda del material.

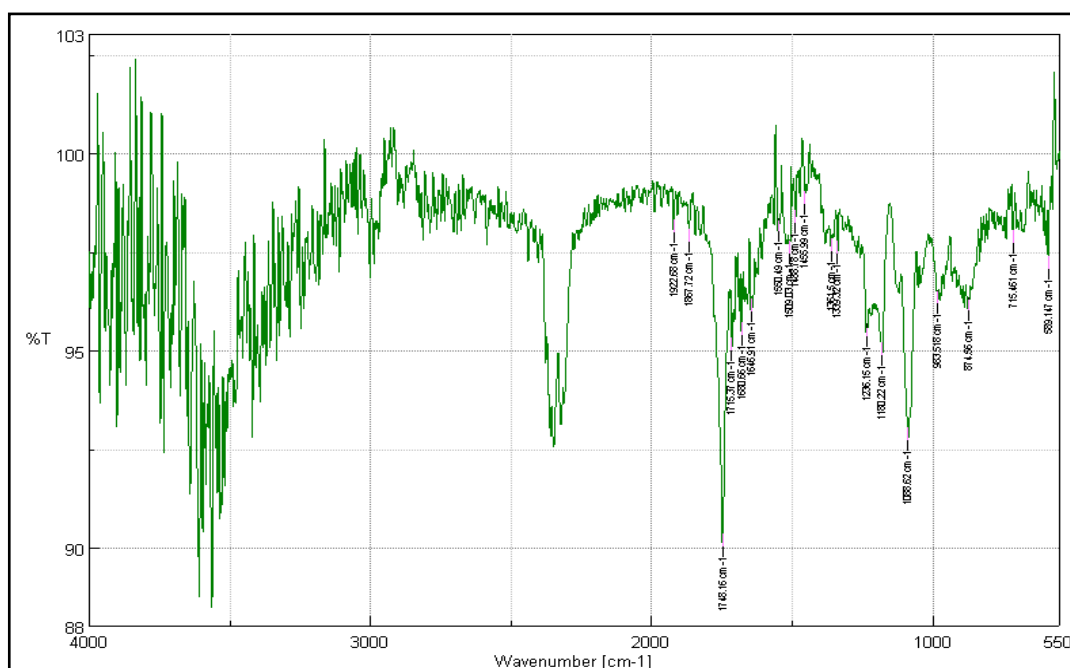


Gráfico 1-3: Espectro FT-IR del PLA

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Tabla 4-3: Resultados del FTIR del PLA

Número de onda (cm ⁻¹)	% Temperatura	Enlace / Grupo funcional	
1922.68	98.0098	>C=C=C<	Aleno
1867.72	97.7561	-C=O	Carbonilo

1748.16	90.0469	-COO	Éster
1715.37	95.0012	-COO	Éster
1680.66	95.408	-C=O	Carbonilo
1646.91	95.9941	-C=O	Carbonilo
1550.49	98.0179	-C=O	Carbonilo
1509.03	97.4692	-C=O	Carbonilo
1488.78	98.245	-CH3	Metil
1455.99	98.7321	-CH3	Metil
1361.5	97.5324	-CH3	Metil
1339.32	97.4548	-C=O	Éster
1236.15	95.3555	-C=O	Éster
1180.22	94.8996	-C-OH	Alcohol secundario
1088.62	92.7322	-C-OH	Alcohol terciario
983.518	96.211	-COOH	Carboxilo
874.56	96.0342	-COOH	Carboxilo
715.461	97.7303	-CH2-	Metileno

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Los resultados obtenidos presentan gran similitud a los presentados por Choksi y Desai (2017, pp.380-381), puesto que su espectro IR del PLA reveló picos de absorción característicos del éster (1716,98 y 1119,50 cm^{-1} para -COO- y -CO-, respectivamente). Como existe una polimerización del ácido, el grupo hidroxilo reaccionó con el grupo carboxílico. El pico de absorción agudo en el PLA casi desapareció debido a la reacción de poliestrificación que consume los grupos OH cuando reaccionan con los grupos ácidos para formar el enlace éster indicando que el número de -COOH y -OH se redujo y el pico de absorción del estiramiento C=O fue más agudo (1715.37 cm^{-1}). Las bandas correspondientes a las vibraciones de flexión del CH₃ se encontraron entre 1361.5 y 1488.78 en el espectro del polímero como picos de mayor intensidad.

3.2. Análisis Termogravimétrico (TG y DTG)

El análisis termogravimétrico se realizó en el Laboratorio de Catálisis perteneciente a la Facultad de Ingeniería Química ubicada en la Universidad Central del Ecuador, en el equipo TGA-1 marca Mettler Toledo, cuya termobalanza puede procesar una muestra de hasta 20 mg con una precisión de ± 0.001 mg.

El método planteado para la degradación térmica del PLA consta de tres rampas de calentamiento distintas, 5, 10 y 15 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, con atmósfera inerte de Nitrógeno a un flujo 20 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ y un programa de temperatura de 25 a 900 $^{\circ}\text{C}$. Los resultados del análisis termogravimétrico TG

presentados en el Gráfico 2-3, muestran 200 puntos de la variación de la pérdida de masa del PLA en función de la temperatura.

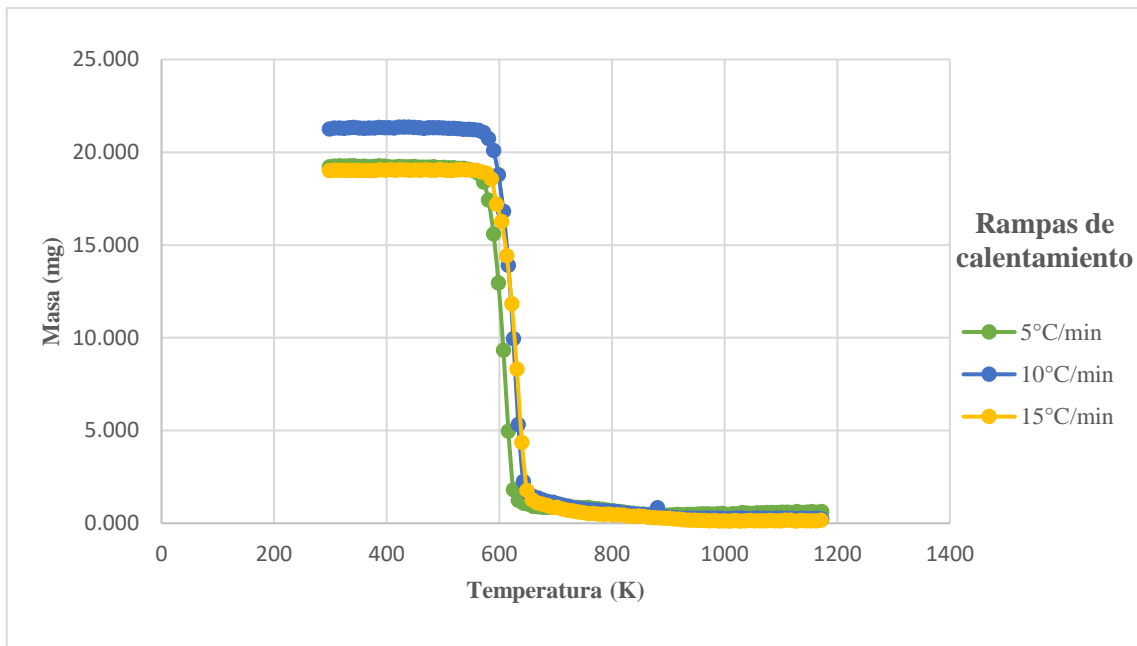


Gráfico 2-3: TGA de PLA a distintas rampas de calentamiento (5, 10, 15 °C.min⁻¹)
Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

La curva DTG, que representa la derivada de la pérdida de masa frente a la temperatura resultan de los mismos ensayos del análisis termogravimétrico cuyas curvas están representadas en el Gráfico 3-3. En cada rampa de calentamiento se puede evidenciar el pico de máxima temperatura en donde ocurre la mayor degradación de la muestra, resultando 607.167, 624.833 y 631 K, para 5, 10 y 15 °C.min⁻¹ respectivamente, cuyos valores son análogos a los presentados por Das y Tiwari (2017, p.195), en su estudio.

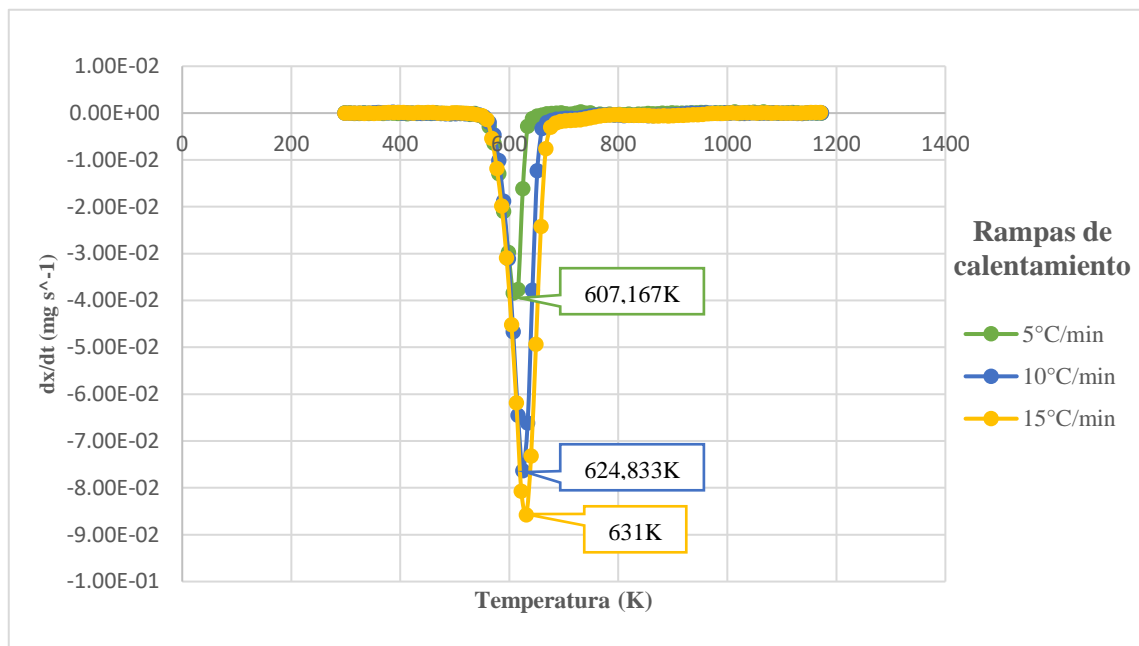


Gráfico 3-3: DTG del PLA a distintas rampas de calentamiento (5, 10, 15 °C.min⁻¹)
Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Por otro lado, en el Gráfico 4-3 se puede observar la conversión de la muestra de PLA para cada rampa de calentamiento respecto al tiempo. El tiempo de residencia aproximado que presenta es de 75.97 minutos para una conversión del 98.85% en la rampa de 5 °C.min⁻¹; 62.72 minutos y 99.93% en la rampa de 10 °C.min⁻¹ y 30,60 minutos y 98.06% en la rampa de 15 °C.min⁻¹. Tomando en consideración los Gráficos 3-3 y 4-3, la tasa de calentamiento presenta un efecto singular sobre la temperatura máxima de degradación y el tiempo de residencia, pues, mientras mayor sea la tasa de calentamiento, menor va a ser el tiempo de residencia hasta llegar a una conversión constante y a su vez la temperatura máxima de degradación va a ser mayor.

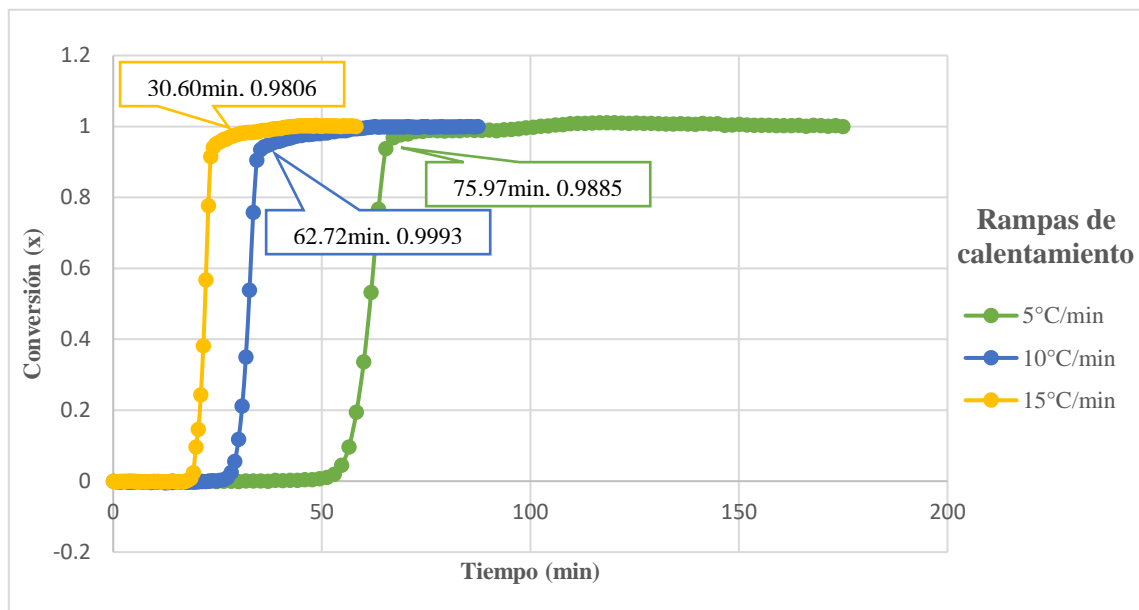


Gráfico 4-3: Conversión del PLA a distintas rampas de calentamiento (5, 10, 15 °C.min⁻¹) en función del tiempo

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

3.3. Modelado cinético de la degradación térmica del PLA

Los 3 modelos cinéticos que se emplearon para el tratamiento de datos del análisis termogravimétrico se basan de algunos estudios cinéticos de la degradación térmica para el PLA virgen y, en ciertos casos, procesado, tomados de Das et al. (2017, p.193), Rojas y Carrero (2015, p.193), Carrasco et al. (2013, p.939), entre otros, en donde se menciona, que los modelos seleccionados son los propicios para trabajar con el PLA.

Previo al desarrollo de los modelos cinéticos, es necesario conocer ciertos aspectos que se fundamentan en lo siguiente:

Para la degradación térmica de polímeros, se debe determinar el grado de conversión, que representa una fracción de la pérdida total de peso, para el desarrollo de los posteriores cálculos (Aranzazu et al., 2013, p.116):

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (1)$$

Donde:

m_i : masa inicial

m : masa a un tiempo determinado de degradación

m_f : masa final.

La velocidad de reacción, está influenciada por 2 variables, la temperatura (T) y el grado de conversión (α), cuya fórmula se muestra de forma implícita como (Ng et al., 2018, p.2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

Donde:

β : tasa de calentamiento.

α : conversión

$f(\alpha)$: función de conversión

$k(T)$: función de temperatura

De la ecuación (2), la constante de velocidad $k(T)$ sigue la ecuación de Arrhenius, que, a partir de la misma, los modelos cinéticos siguen su forma que viene dada por:

$$k(T) = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (3)$$

Donde:

E: energía de activación ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

A: factor pre-exponencial (s^{-1})

R: constante del gas ($0.008314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Al combinar las ecuaciones (2) y (3), la velocidad de reacción da como resultado:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (4)$$

3.3.1. Modelo de reacción

El modelo de reacción $f(\alpha)$, que forma parte del triplete cinético, es el parámetro que determina el mecanismo de reacción que posiblemente esté acorde a la degradación térmica. Es muy común utilizar un modelo de reacción de primer orden, sin embargo, hay que tener en cuenta que la degradación térmica no sigue estrictamente una cinética de dicho orden, y para evitar el uso ciego de éste, se presenta en la Tabla 4-3 los modelos de reacción representativos de la degradación de sólidos.

Tabla 4-3: Modelos de reacción de degradación de sólidos.

Modelo de Reacción	Código del modelo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Avrami-Erofeev: nucleación bidimensional	A2	$2(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$
Avrami-Erofeev: nucleación tridimensional	A3	$3(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{2/3}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/3}$
Avrami-Erofeev: nucleación tetradimensional	A4	$4(1 - \alpha)(-\ln(1 - \alpha))^{3/4}$	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/4}$
Difusión unidimensional	D1	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
Difusión bidimensional	D2	$(-\ln(1 - \alpha))^{-1}$	$((1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)) + \alpha$
Difusión tridimensional	D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{2/3}}{2(1 - (1 - \alpha)^{1/3})}$	$((1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2)$
Ginstling-Brounshtein	D4	$\frac{3}{2}((1 - \alpha)^{-1/3} - 1)$	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3}$
Mampel (primer orden)	F1	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
Segundo orden	F2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Tercer orden	F3	$(1 - \alpha)^3$	$\frac{(1 - \alpha)^{-2} - 1}{2}$
Ley de Potencia	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Ley de Potencia	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Ley de Potencia	P4	$4\alpha^{3/4}$	$x^{1/4}$
Esfera de contracción: reacción de límite de fase bidimensional	R2	$2(1 - \alpha)^{1/2}$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/2})$
Cilindro de contracción: reacción de límite de fase tridimensional	R3	$3(1 - \alpha)^{2/3}$	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})$

Fuente: (Das y Tiwari, 2017, p.194).

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Los modelos geométricos de las reacciones en estado sólido se basan en los procesos de nucleación y crecimiento de los núcleos del producto por avance de la interfase. De acuerdo a los estudios de Das y Tiwari (2017, pp.191-202), Rojas y Carrero (2015, pp.189-206), sugieren el uso del modelo de área de contracción (R2) para el PLA, tomando en cuenta dos consideraciones que plantea el modelo: (1) la partícula sólida tiene una forma cilíndrica y (2) el modelo de contracción geométrica supone que la nucleación se produce de forma rápida en la superficie del sólido y que la reacción está controlada por la interfaz de reacción resultante que progresa hacia el centro. Al cumplir el PLA con ambos puntos, se procedió a trabajar con dicho modelo de reacción.

3.3.2. *Ajuste y validación estadística de los modelos cinéticos*

Luego de obtener los resultados de cada modelo, es necesario efectuar un ajuste de los mismos, el cual se basa en nivelar y validar los modelos en cuestión a través de indicadores estadísticos con el fin de relacionar los datos experimentales con los que se van a calcular.

3.3.2.1. *Función Objetivo Error FOE*

Una vez que se optimiza la función objetivo con el fin de minimizar el error total, los parámetros cinéticos de cada modelo, quedan definidos para que los mismos cumplan con esta condición. La expresión que define la función objetivo viene dada por (Gutiérrez, 2012, p.9):

$$FOE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{dx_{i_{exp}}}{dt} - \frac{dx_{i_{cal}}}{dt} \right)^2}{N} \quad (a)$$

Para ajustar los valores experimentales de cada modelo, se empleó un indicador estadístico, denominado, media del error absoluto. Cuanto más pequeños sean los residuos, el indicador estadístico mencionado, será más cercano a cero, y, por ende, se considera que los datos presentan un buen y mejor ajuste.

Para la minimización del FOE de los modelos cinéticos, se empleó el SOLVER, un programa de complemento de Microsoft Excel. Las variables manipuladas fueron el factor pre exponencial (A) y la energía de activación (E). Para todos los ajustes se estableció una restricción, la cual se precisó que la mayor pérdida de masa experimental tiene que ser menor o igual a la pérdida de masa del modelo, gracias a lo cual se obtendrá un ajuste adecuado.

3.3.3. *Zona de ajuste lineal*

El tratamiento de datos del TGA para la determinación de los parámetros cinéticos se trabajó con un cierto rango de grados de avance x , de tal forma que el ajuste lineal sea el propicio para llevar a cabo los posteriores análisis de los datos.

Para seleccionar el rango de avance apropiado se representó $\frac{d\alpha}{dt}$ o $\beta \frac{d\alpha}{dT}$ en función de α . En los gráficos 5-3 al 7-3, se muestra dicho ajuste con el fin de determinar la zona lineal de α , y así poder trabajar con ese conjunto de datos en todos los modelos.

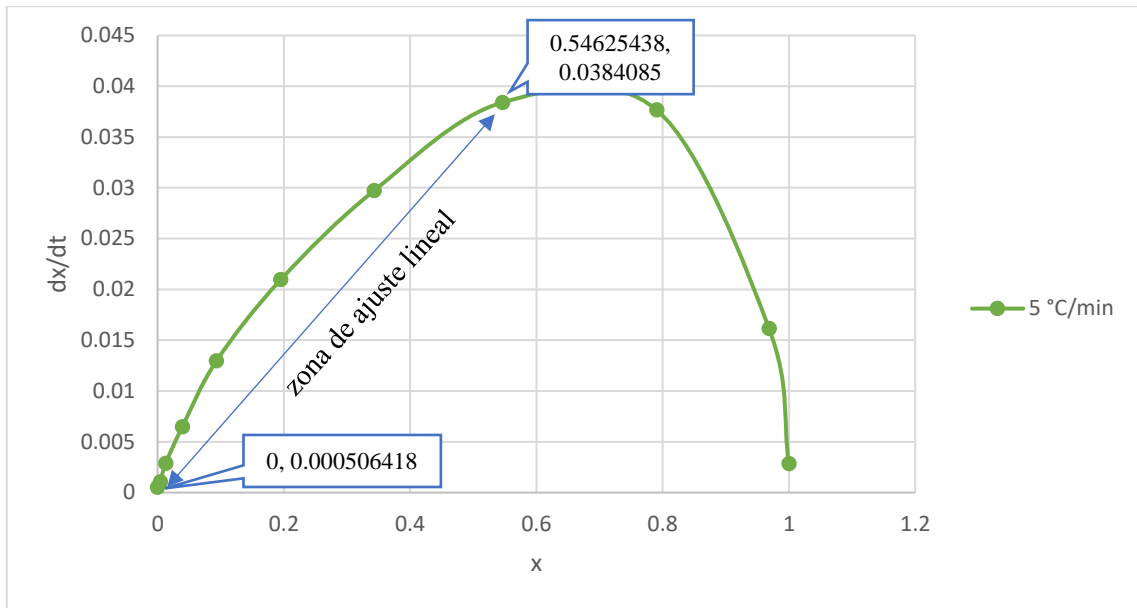


Gráfico 5-3: Determinación de la zona de ajuste lineal a 5 °C.min⁻¹
 Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

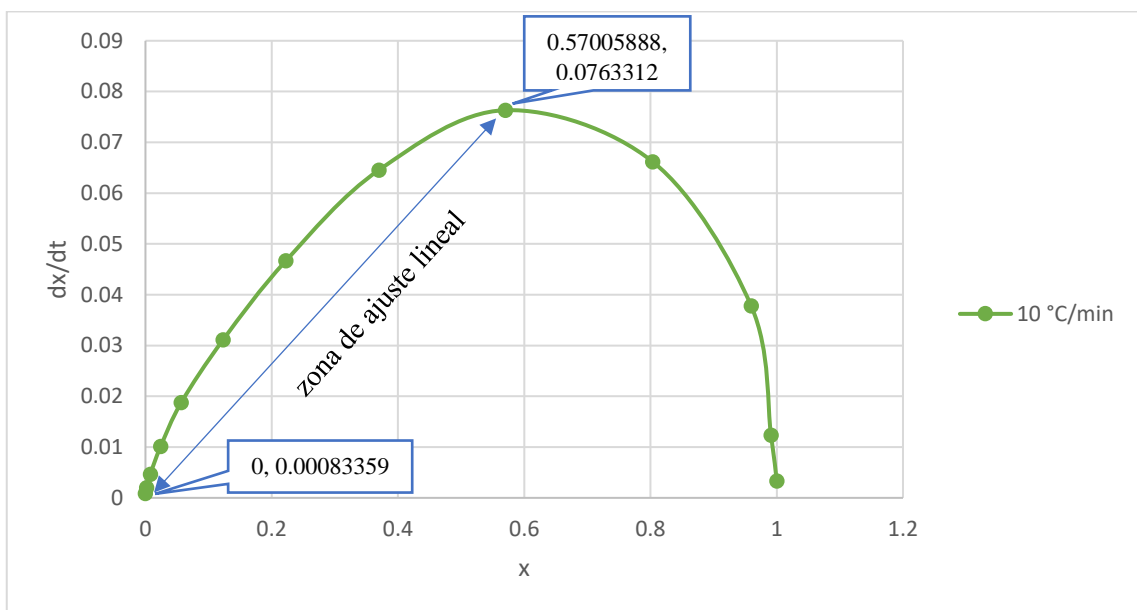


Gráfico 6-3: Determinación de la zona de ajuste lineal a 10 °C.min⁻¹
 Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

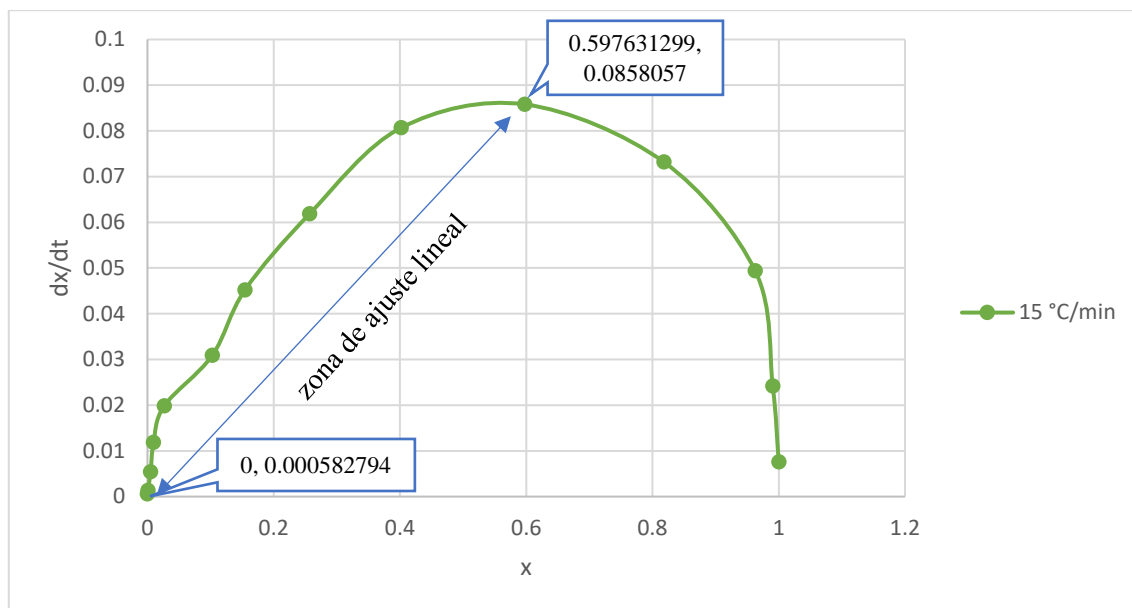


Gráfico 7-3: Determinación de la zona de ajuste lineal a 15 °C.min⁻¹
 Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Al observar las curvas, se puede apreciar un valor máximo de α entre 0.4-0.6, por lo que, si se desea obtener un buen ajuste lineal, se recomienda trabajar con un rango de α inferior al punto máximo. Cabe mencionar que dicho rango coincide con el inicio de la reacción de degradación, por lo cual es muy útil para determinar los parámetros cinéticos del material.

3.3.4. Modelo cinético 1: Método de Friedman (FR)

Se trata de un método isoconvensional diferencial propuesto por Friedman (1964, p.186), quien plantea el uso del logaritmo de la tasa de conversión $d\alpha/dT$ como una función recíproca de la temperatura, aplicada de forma directa en la ecuación (4), en la forma de:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + \ln(f(\alpha)) \quad (5)$$

Al utilizar el modelo de reacción R2 para $f(\alpha)$ y sustituirlo en la ecuación (5), se tiene:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A) - \frac{E}{RT} + \ln(2(1 - \alpha)^{1/2}) \quad (6)$$

El método FR se ha destacado por ser uno de los procedimientos más inmediatos para determinar los parámetros cinéticos puesto que no se requiere simplificar o aproximar valores en la ecuación general.

Los parámetros cinéticos E y A, resultan de representar de forma gráfica $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ vs. $1/T$, de cuya pendiente se obtiene la energía de activación (E) y de la ordenada se obtiene el factor pre exponencial (A).

En el gráfico 8-3, se aprecia la regresión lineal que representa la cinética de degradación térmica del PLA a distintas rampas de calentamiento (5, 10 y 15 °C.min⁻¹).

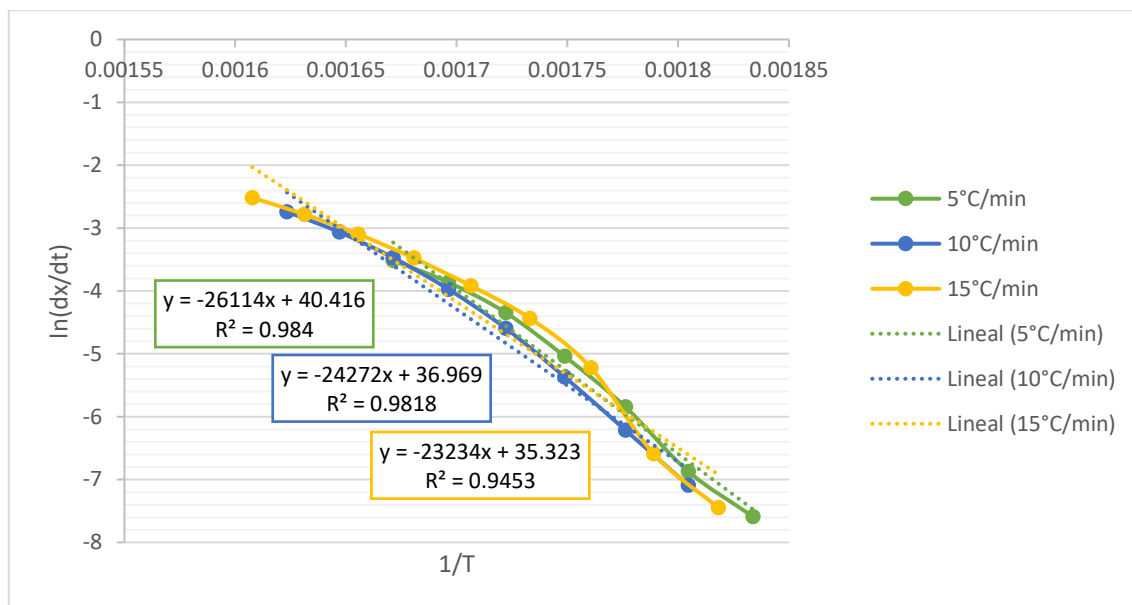


Gráfico 8-3: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica del PLA a 5, 10 y 15 °C.min⁻¹, Modelo FR

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Los parámetros cinéticos que fueron calculados tomando en consideración la pendiente y ordenada de las regresiones lineales para cada tasa de calentamiento de acuerdo al modelo de FR se observan en la Tabla 5-3.

Tabla 5-3: Parámetros cinéticos del Modelo FR

β (°C.min ⁻¹)	Regresión lineal	R ²	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 40.416 - \frac{261114}{T}$	0.984	217.112	2.105x10 ¹⁵
10	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 36.969 - \frac{24272}{T}$	0.9818	201.797	1.177x10 ¹⁴
15	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 35.323 - \frac{23234}{T}$	0.9453	193.167	3.196x10 ¹³

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

3.3.4.1. Ajuste y validación estadística del modelo FR

Luego de emplear la herramienta SOLVER para el ajuste de los parámetros cinéticos del modelo FR con los datos experimentales, se presentan los resultados:

Tabla 6-3: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo FR

β (°C.min ⁻¹)	Modelo	Regresión lineal	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 40.416 - \frac{261114}{T}$	217.112	2.105x10 ¹⁵	4.414x10 ⁻⁴
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 29.401 - \frac{17645}{T}$	146.700	1,192x10 ¹¹	7.851x10 ⁻⁶
10	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 36.969 - \frac{24272}{T}$	201.797	1.177x10 ¹⁴	1.421x10 ⁻³
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 25.716 - \frac{15749}{T}$	130.939	5.147x10 ⁹	5.270x10 ⁻⁵
15	Calculado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 35.323 - \frac{23234}{T}$	193.167	3.196x10 ¹³	1.930x10 ⁻³
	Ajustado	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = 23.125 - \frac{14366}{T}$	119.442	5.224x10 ⁸	2,367x10 ⁻⁵

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

En los tres ajustes realizados, la media del error absoluto se acerca más a cero, dichos valores correspondientes al FOE están en el rango de 10⁻⁵ y 10⁻⁶.

Para validar el modelo, se aplicó la Prueba estadística de Fisher para varianzas de dos muestras, en la cual el valor ajustado debe ser menor al calculado por debajo de un valor de 0.05, para que la hipótesis (modelo FR), no se rechace. Los resultados fueron de 9.296x10⁻¹⁴, 6.664x10⁻¹³ y 6.915x10⁻¹², para 5, 10 y 15 °C.min⁻¹, respectivamente, por lo que se afirma que los resultados conseguidos son óptimos y que el modelo es completo.

De los gráficos 9-3 al 11-3 se puede apreciar la comparación entre las curvas DTG experimental y del modelo cinético FR luego de haber efectuado el ajuste de minimización de la media del error absoluto para cada rampa de calentamiento.

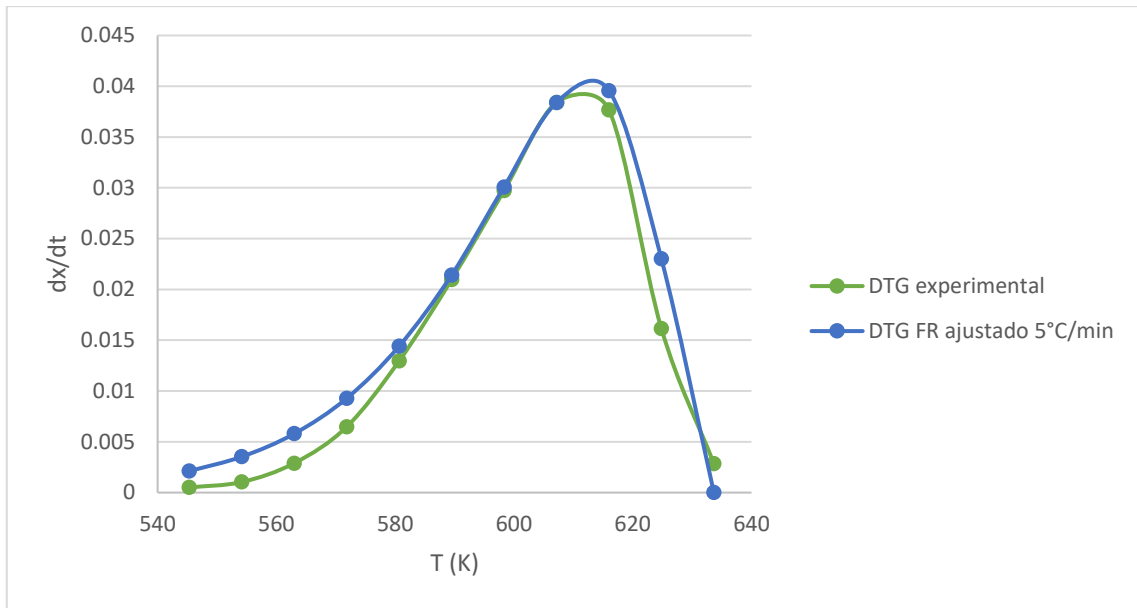


Gráfico 9-3: Modelo cinético FR ajustado para 5 °C.min⁻¹
 Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

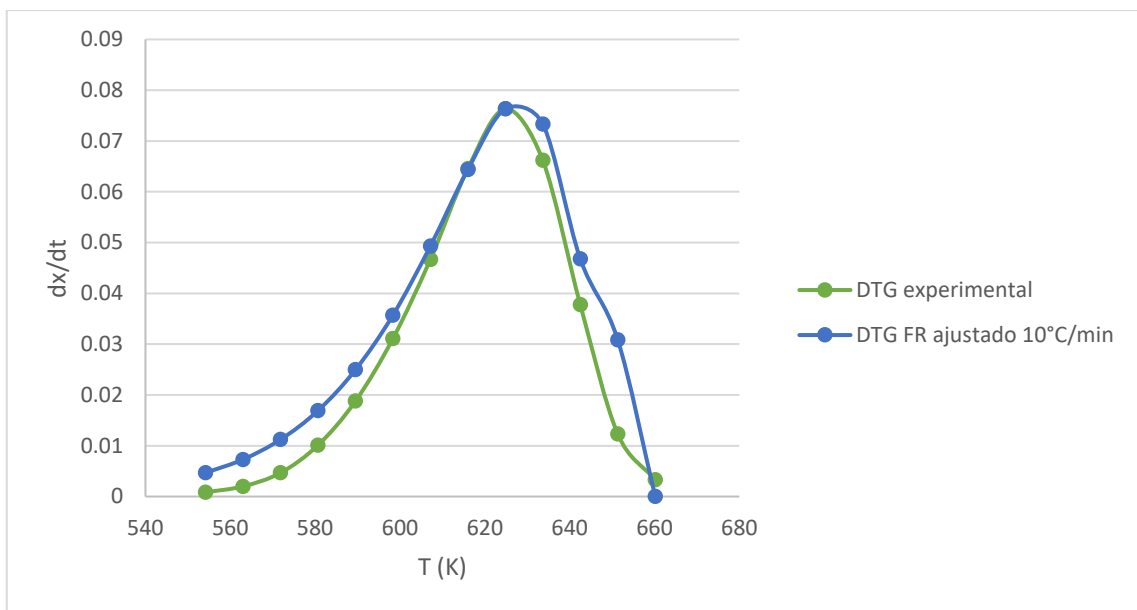


Gráfico 10-3: Modelo cinético FR ajustado para 10 °C.min⁻¹
 Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

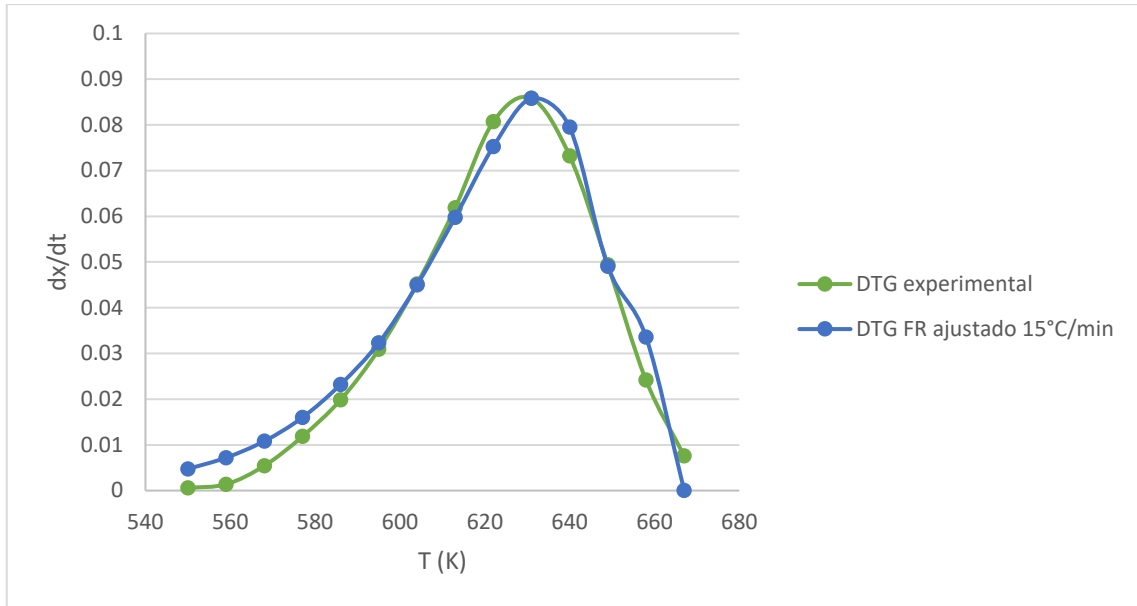


Gráfico 11-3: Modelo cinético FR ajustado para 15 °C.min⁻¹
 Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

3.3.5. Modelo cinético 2: Método de Kissinger – Akahira – Sunose (KAS)

Se trata de un método isoconversional que resulta de un ajuste integral de la Ec. (4), cuya ecuación cinética estándar se puede escribir como sigue:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT \quad (7)$$

Tomando en cuenta que:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) \quad (8)$$

La Ec. (7) se procede a integrar a la condición inicial $\alpha = 0$ a $T = T_0$, y así obtener la siguiente expresión:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT \quad (9)$$

Los términos E, A y $f(\alpha)$ no dependen de T, por su parte E y A lo son de α , por lo que la Ec. (9) puede integrarse a partir de las consideraciones para obtener:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta T} \left[\frac{e\left(\frac{-E}{RT}\right)}{\frac{E}{RT}} - \int_{-\infty}^{E/RT} \frac{e\left(\frac{-E}{RT}\right)}{\frac{E}{RT}} dT \right] \quad (10)$$

Se llega a definir como:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{e\left(\frac{-E}{RT}\right)}{\frac{E}{RT}} - \int_{-\infty}^{E/RT} \frac{e\left(\frac{-E}{RT}\right)}{\frac{E}{RT}} dT \quad (11)$$

Por lo que al reemplazar $P\left(\frac{E}{RT}\right)$ en la Ec. (10) y aplicar logaritmo, se obtiene:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \frac{AE}{\beta T} + \ln P\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

El método en cuestión se fundamenta en la aproximación de Coats – Redfern (1964, p.68), por lo que se puede plantear los siguiente:

$$P\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{e\left(\frac{-E}{RT}\right)}{\left(\frac{E}{RT_m}\right)^2} = \frac{R^2 T^2 e\left(\frac{-E}{RT}\right)}{E^2} \quad (13)$$

Donde:

T_m : temperatura máxima de degradación

Al relacionar las ecuaciones (12) y (13), se tiene:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \frac{AR}{E} + \ln \frac{T_m^2}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

Al aplicar el modelo de reacción R2 para $g(\alpha)$ y sustituirlo en la ecuación (15), resulta la ecuación representativa del modelo:

$$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

Los parámetros cinéticos E y A, se obtienen al representar gráficamente $\frac{(1-(1-\alpha)^{1/2})}{T_m^2}$ vs. $1/T$; de cuya pendiente se obtiene la energía de activación (E) y de la ordenada se obtiene el factor pre exponencial (A).

En el gráfico 12-3, se aprecia la regresión lineal que representa la cinética de degradación térmica del PLA a distintas rampas de calentamiento (5, 10 y 15 °C.min⁻¹).

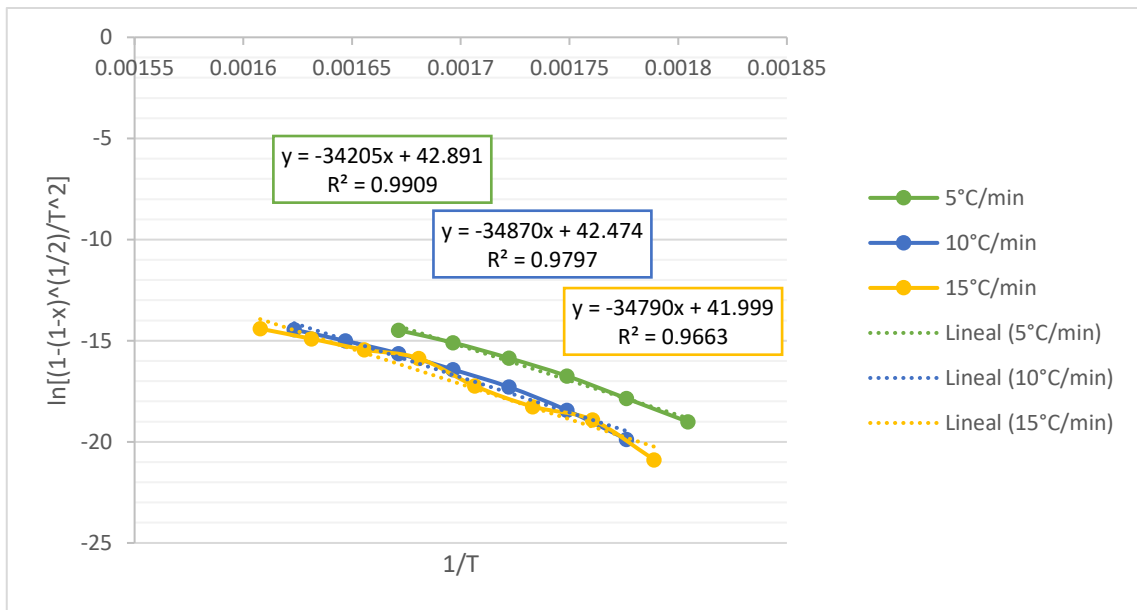


Gráfico 12-3: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica del PLA a 5, 10 y 15 °C.min⁻¹, Modelo KAS

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Los parámetros cinéticos que fueron calculados tomando en consideración la pendiente y ordenada de las regresiones lineales para cada tasa de calentamiento de acuerdo al modelo de KAS se observan en la Tabla 7-3.

Tabla 7-3: Parámetros cinéticos a partir del Modelo KAS

β (°C.min ⁻¹)	T_m (K)	Regresión lineal	R^2	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5	607.167	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = 42.891 - \frac{34205}{T}$	0.9909	284.380	1.208×10^{22}
10	624.833	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = 42.474 - \frac{34870}{T}$	0.9797	289.909	1.624×10^{22}
15	631	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = 41.999 - \frac{34790}{T}$	0.9663	289.244	1.511×10^{22}

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

3.3.5.1. Ajuste y validación estadística del modelo KAS

Luego de emplear la herramienta SOLVER para el ajuste de los parámetros cinéticos del modelo KAS con los datos experimentales, se presentan los resultados:

Tabla 8-3: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo KAS

β (°C.min ⁻¹)	Modelo	Regresión lineal	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = 42.891 - \frac{34205}{T}$	284.380	1.208x10 ²²	3.020x10 ⁻⁴
	Ajustado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = 29.123 - \frac{17511}{T}$	145.588	8.958x10 ¹⁰	5.966x10 ⁻⁶
10	Calculado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = 42.474 - \frac{34870}{T}$	289.909	1.624x10 ²²	1.116x10 ⁻³
	Ajustado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = 25.121 - \frac{15428}{T}$	128.267	2.781x10 ⁹	3.853x10 ⁻⁵
15	Calculado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = 41.999 - \frac{34790}{T}$	289.244	1.511x10 ²²	1.242x10 ⁻³
	Ajustado	$\ln \frac{(1 - (1 - \alpha)^{1/2})}{T_m^2} = 23.125 - \frac{14366}{T}$	119.442	5.224x10 ⁸	2.367x10 ⁻⁵

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

En los tres ajustes realizados, la media del error absoluto se acerca más a cero, dichos valores correspondientes al FOE están en el rango de 10⁻⁵ y 10⁻⁶.

En la Prueba estadística de Fisher para varianzas de dos muestras, se obtuvieron los valores 1.026x10⁻¹⁵, 1.159x10⁻¹⁴ y 3.2115x10⁻²¹, para 5, 10 y 15 °C.min⁻¹, respectivamente, por lo que se afirma que los resultados conseguidos son óptimos y que el modelo no se rechaza.

De los gráficos 13-3 al 15-3 se puede apreciar la comparación entre las curvas DTG experimental y del modelo cinético KAS luego de haber efectuado el ajuste de minimización de la media del error absoluto para las distintas rampas de calentamiento.

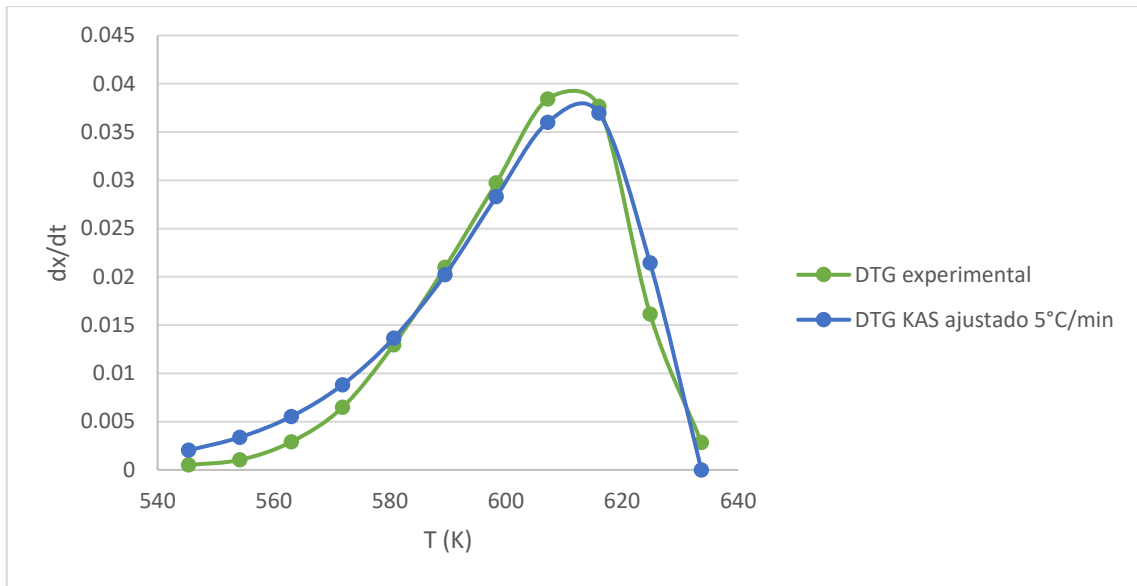


Gráfico 13-3: Modelo cinético KAS ajustado para 5 °C.min⁻¹
Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

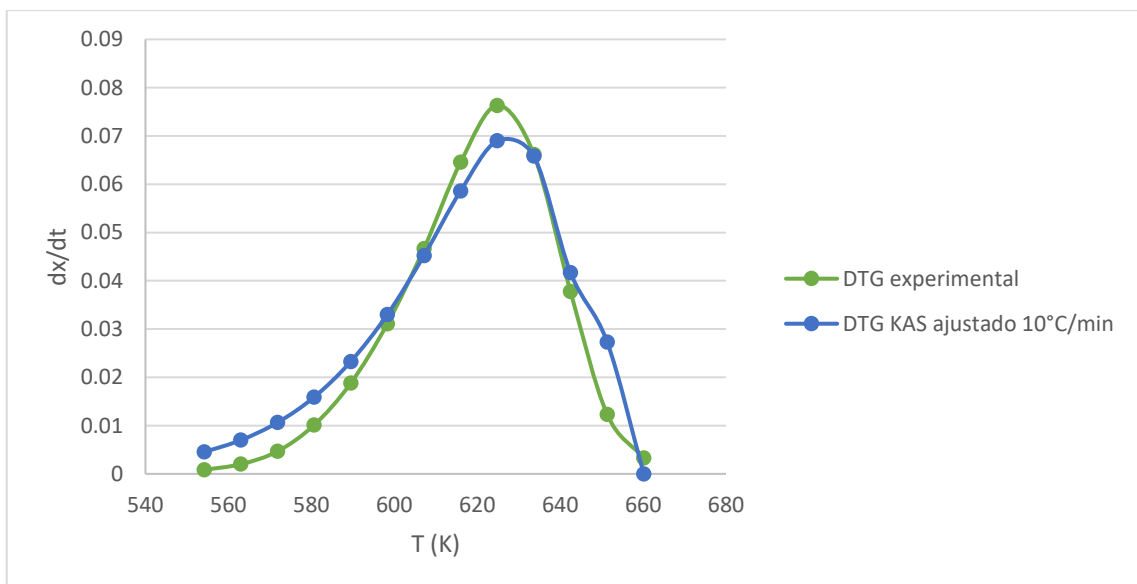


Gráfico 14-3: Modelo cinético ajustado KAS para 10 °C.min⁻¹
Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

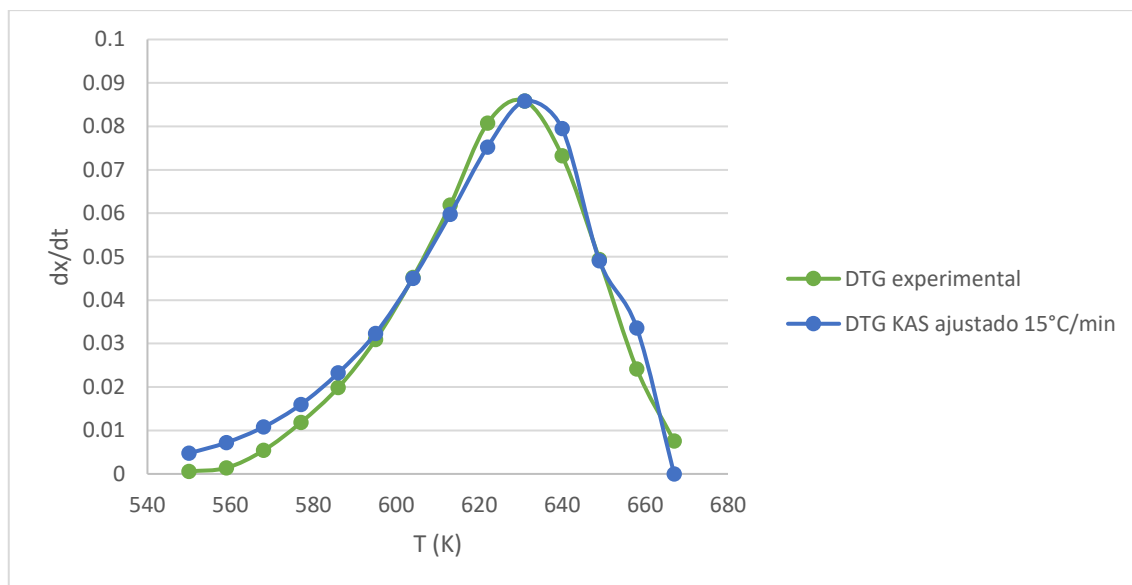


Gráfico 15-3: Modelo cinético KAS ajustado para 15 °C.min⁻¹
Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

3.3.6. Modelo cinético 3: Método de Flynn – Wall - Ozawa (FWO)

Se trata de un procedimiento integral que se deriva del método isoconversional de Flynn y Wall (1966, p.324) y Ozawa (1965, p.1882). Este método, al igual que los otros dos, considera la ecuación cinética general, que expresa la pérdida de masa en función del tiempo a una rampa de calentamiento constante. A diferencia del modelo KAS, este método emplea la aproximación de Doyle (1961, p.286) para $\ln P \left(\frac{E}{RT} \right)$ como sigue:

$$\ln P \left(\frac{E}{RT} \right) = -5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (16)$$

Al relacionar las ecuaciones (12) y (16), y usar el modelo de reacción R2 para la función $g(\alpha)$, se llega a la ecuación representativa del modelo:

$$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = \ln \frac{AR}{E} - \ln \beta - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (17)$$

El método FWO es el más útil para la interpretación cinética de los datos termogravimétricos obtenidos cuando se estudian procesos complejos, como la degradación térmica de los polímeros. Los parámetros cinéticos E y A, resultan de representar de forma gráfica $\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2})$ vs. $1/T$, de cuya pendiente se obtiene la energía de activación (E) y de la ordenada se obtiene el factor pre exponencial (A).

En el gráfico 16-3, se aprecia la regresión lineal que representa la cinética de degradación térmica del PLA a distintas rampas de calentamiento (5, 10 y 15 °C.min⁻¹).

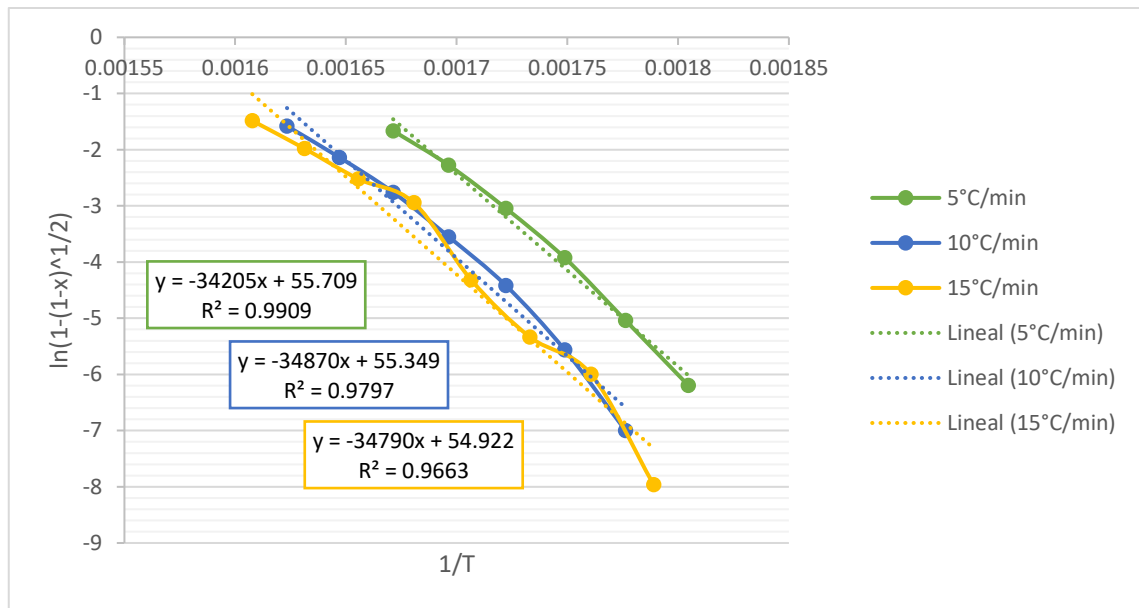


Gráfico 16-3: Regresión lineal de la cinética de degradación térmica del PLA a 5, 10 y 15 °C.min⁻¹, Modelo FWO

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

De los gráficos 12-3 y 16-3, se observa que las rectas de los modelos KAS y FWO son parecidas, debido a que el coeficiente de determinación R² para los ambos modelos presentan los mismos valores, puesto que los datos graficados en los ejes de las abscisas y ordenadas son prácticamente los mismos, con la diferencia de que en el modelo de KAS la función g(α) es dividida para T_m². Los parámetros cinéticos que fueron calculados tomando en consideración la pendiente y ordenada de las regresiones lineales para cada rampa de calentamiento de acuerdo al modelo de FWO se observan en la Tabla 9-3.

Tabla 9-3: Parámetros cinéticos a partir del Modelo FWO

β (°C.min ⁻¹)	T _m (K)	Regresión lineal	R ²	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
5	607.167	$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = 55.709 - \frac{34205}{T}$	0.9909	270.324	1.149x10 ²²
10	624.833	$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = 45.349 - \frac{34870}{T}$	0.9797	275.579	1.544x10 ²²
15	631	$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = 54.922 - \frac{34790}{T}$	0.9663	274.947	1.478x10 ²²

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

Una diferencia notoria que existe entre los resultados de los parámetros cinéticos de los modelos de KAS y FWO son los de la energía de activación, que, en el caso de FWO son menores respecto a los obtenidos en KAS.

3.3.6.1. Ajuste y validación estadística del modelo FWO

Luego de emplear la herramienta SOLVER para el ajuste de los parámetros cinéticos del modelo FWO con los datos experimentales, se presentan los resultados:

Tabla 10-3: Parámetros cinéticos ajustados a partir del Modelo FWO

β (°C.min ⁻¹)	Modelo	Regresión lineal	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	FOE
5	Calculado	$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = 55.709 - \frac{34205}{T}$	270.324	1.149x10 ²²	1.161x10 ⁻³
	Ajustado	$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = 29.123 - \frac{17511}{T}$	145.588	8.958x10 ¹⁰	5.966x10 ⁻⁶
10	Calculado	$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = 45.349 - \frac{34870}{T}$	275.579	1.544x10 ²²	1.101x10 ⁻²
	Ajustado	$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = 25.124 - \frac{15430}{T}$	128.283	2.789x10 ⁹	3.640x10 ⁻⁵
15	Calculado	$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = 54.922 - \frac{34790}{T}$	274.947	1.478x10 ²²	3.719x10 ⁻²
	Ajustado	$\ln(1 - (1 - \alpha)^{1/2}) = 22.949 - \frac{14264}{T}$	118.590	4.353x10 ⁸	2.287x10 ⁻⁵

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

En los tres ajustes realizados, la media del error absoluto se acerca más a cero, dichos valores correspondientes al FOE están en el rango de 10⁻⁵ y 10⁻⁶.

En la Prueba estadística de Fisher para varianzas de dos muestras, se obtuvieron los valores 1.212x10⁻⁷, 1.532x10⁻⁹ y 1.042x10⁻¹⁵, para 5, 10 y 15 °C.min⁻¹, respectivamente, por lo que se afirma que los resultados conseguidos son óptimos y que el modelo no se rechaza.

De los gráficos 17-3 al 19-3 se puede apreciar la comparación entre las curvas DTG experimental y del modelo cinético FWO luego de haber efectuado el ajuste de minimización de la media del error absoluto para las distintas rampas de calentamiento.

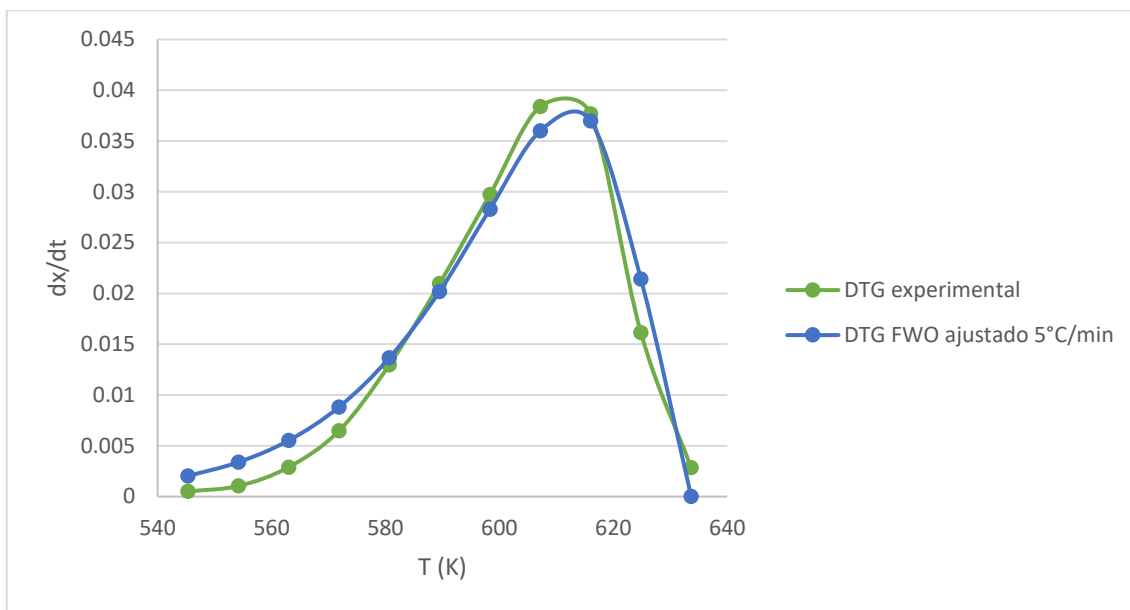


Gráfico 17-3: Modelo cinético FWO ajustado para 5 °C.min⁻¹
 Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

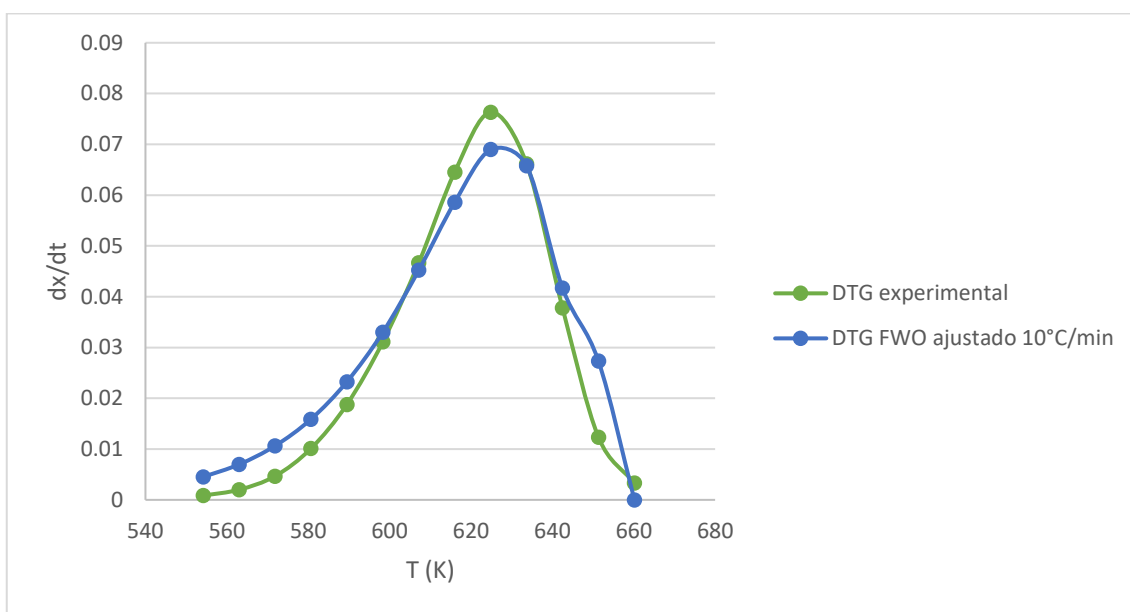


Gráfico 18-3: Modelo cinético FWO ajustado para 10 °C.min⁻¹
 Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

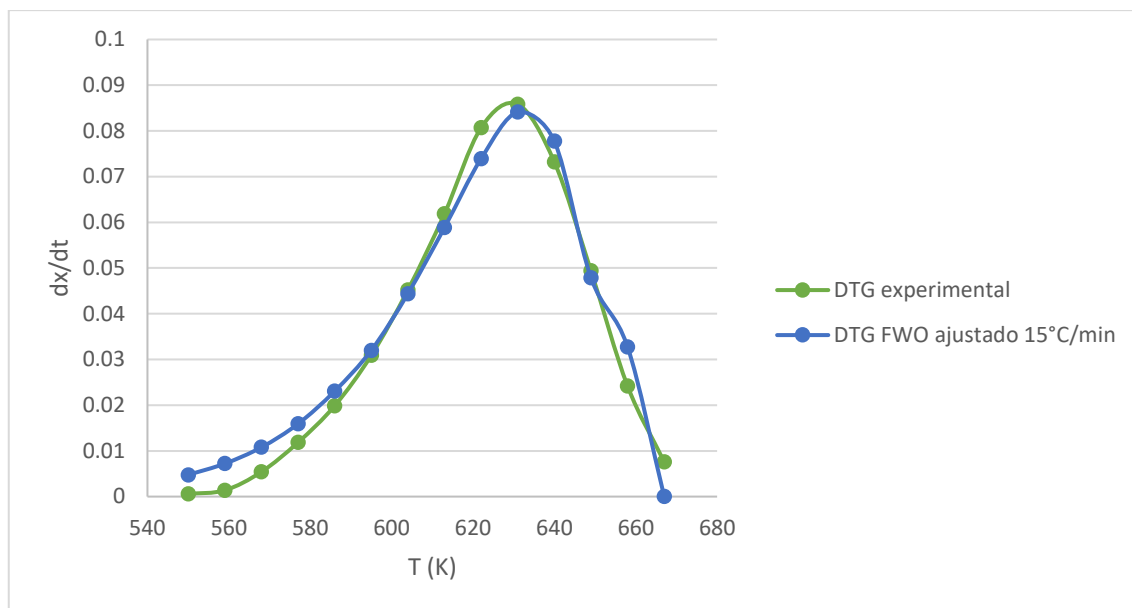


Gráfico 19-3: Modelo cinético FWO ajustado para 15 °C.min⁻¹
Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

3.3.7. Comparación de resultados de los 3 modelos FR, KAS y FWO

Tabla 11-3: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS y FWO

MODELO CINÉTICO	CONDICIÓN EXPERIMENTAL	RESULTADOS			
	Tasa de calentamiento β (°C.min ⁻¹)	T _m (K)	Energía de activación E (kJ.mol ⁻¹)	Factor pre exponencial A (s ⁻¹)	Modelo de Reacción
FR	5	607.167	146.700	1.192x10 ¹¹	R2
	10	624.833	130.939	5.147x10 ⁹	
	15	631	119.442	5.224x10 ⁸	
KAS	5	607.167	145.588	8.958x10 ¹⁰	
	10	624.833	128.267	2.781x10 ⁹	
	15	631	119.442	5.224x10 ⁸	
FWO	5	607.167	145.588	8.958x10 ¹⁰	
	10	624.833	128.283	2.789x10 ⁹	
	15	631	118.590	4.353x10 ⁸	

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

De la Tabla 11-3 se observa que, independientemente del modelo, los parámetros cinéticos E y A incrementan conforme la tasa de calentamiento es mayor, mientras que, por otro lado, la relación es contraria en lo concerniente a la temperatura máxima de degradación, ya que, a menor tasa de calentamiento, menor es la temperatura a la que la muestra presenta mayor degradación.

A continuación, se presenta una comparación entre los modelos seleccionados para el presente trabajo de integración curricular (FR, KAS y FWO) a las distintas tasas de calentamiento (5, 10 y 15 °C.min⁻¹).

Tabla 12-3: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS y FWO para 5 °C.min⁻¹

Modelo	R ²	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
FR	0.984	146.700	1.192x10 ¹¹
KAS	0.9909	145.588	8.958x10 ¹⁰
FWO	0.9909	145.588	8.958x10 ¹⁰

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

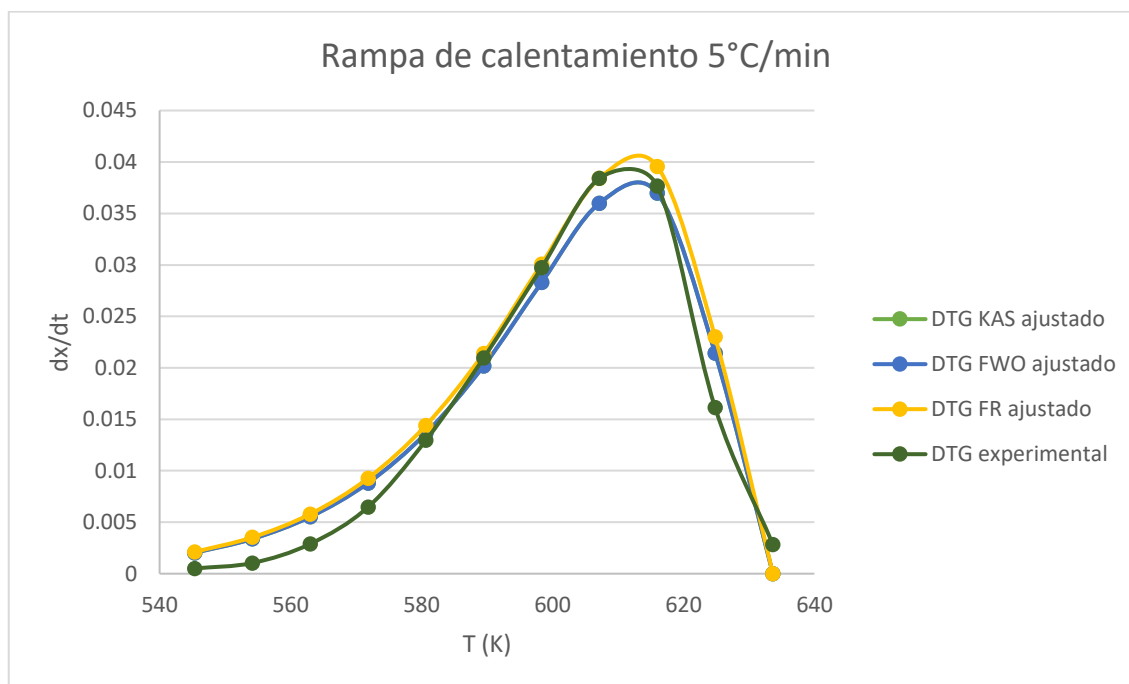


Gráfico 20-3: Comparación de los modelos FR, KAS y FWO a 5 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

De acuerdo al coeficiente de determinación R^2 obtenido al linealizar la ecuación representativa de cada modelo (Tabla 12-3), se descarta el de FR puesto que los modelos de KAS y FWO son los que poseen un R^2 más cercano a 1 correspondiente al valor de 0.9909, cuya energía de activación y factor pre exponencial son 145.588 KJ/mol y $8.958 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para ambos casos. Al comparar los resultados con los obtenidos en el estudio de Rojas y Carrero (2015, p.200), la energía de activación que obtuvo al emplear el primer modelo en cuestión es $148.26 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y para el segundo $151.06 \text{ kJ.mol}^{-1}$, dichos valores se acercan a los obtenidos en el presente trabajo; en cuanto al factor pre exponencial, los valores establecidos en el estudio son 5.94×10^9 y 1.43×10^{10} para el primer y segundo modelo respectivamente, que son muy cercanos a los obtenidos. La pequeña diferencia que se da entre los resultados, es debido a que se trabajó con PLA procesado en el presente estudio, frente a PLA virgen utilizado en el estudio citado.

Entre los dos modelos, el seleccionado es el de KAS, puesto que, al analizar las fórmulas características de ambos modelos, existe una variable más en la del modelo escogido correspondiente a la temperatura máxima a la cual se degrada el PLA.

En el Gráfico 20-3 se aprecia la curva DTG experimental frente a las curvas DTG de los modelos. Existe una variación entre los picos de las curvas en relación a la experimental, ya que los 3 picos restantes se encuentran bajo la misma. FR está por encima de KAS y FWO (son iguales de acuerdo a los resultados de la Tabla 12-4) y levemente bajo la experimental. Esta variación en los picos se aprecia gracias a los valores diferenciados de los FOEs en cada modelo, cuanto más cercano a cero sea dicho valor, se acerca de una mejor manera al modelo experimental. Para esta rampa de calentamiento, el FOE para FR es 7.851×10^{-6} y 5.966×10^{-6} para KAS y FWO.

Tabla 13-3: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS y FWO para $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Modelo	R ²	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
FR	0.9818	130.939	5.147×10^9
KAS	0.9797	128.267	2.781×10^9
FWO	0.9797	128.283	2.789×10^9

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

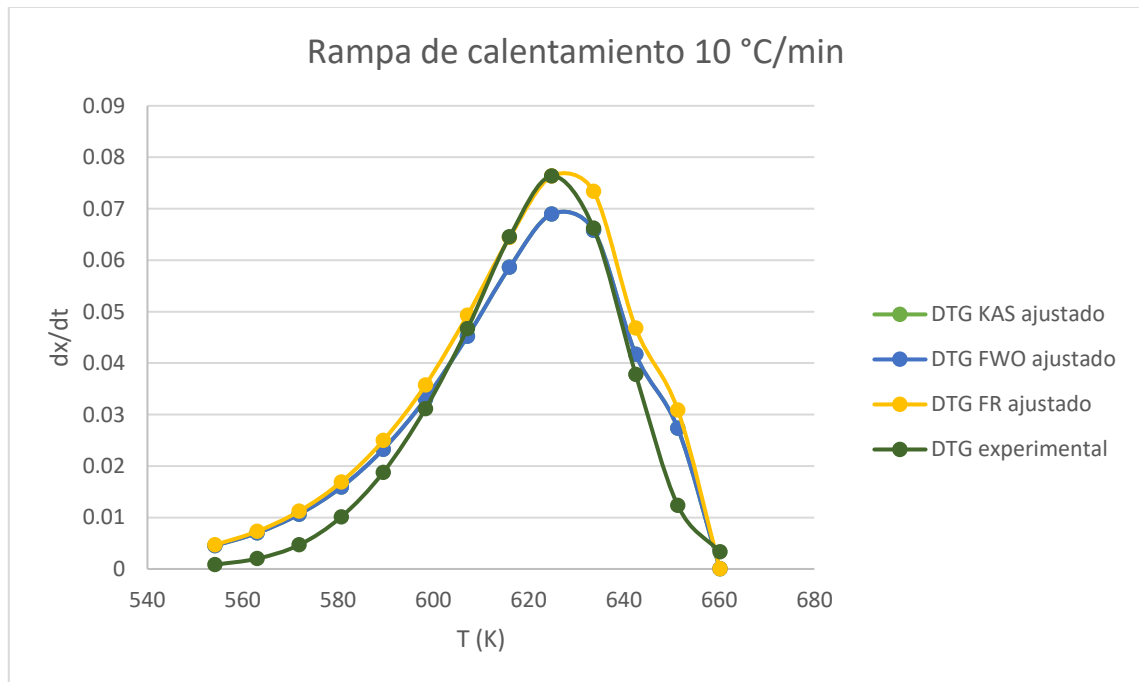


Gráfico 21-3: Comparación de los modelos FR, KAS y FWO a $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

De acuerdo al coeficiente de determinación R^2 obtenido al linealizar la ecuación representativa de cada modelo (Tabla 13-3), se descartan los de KAS y FWO puesto que el modelo de FR es el que posee un R^2 más cercano a 1 correspondiente al valor de 0.9818, cuya energía de activación

y factor pre exponencial es 130.939 KJ/mol y $5.147 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Al comparar los parámetros cinéticos establecidos en el estudio de Das y Tiwari (2017, p.196), el factor pre exponencial obtenido se encuentra levemente fuera del rango $1.28 \times 10^7 - 3.25 \times 10^9$, mientras que por otro lado, la energía de activación está fuera del rango $97 - 120 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Así también en el trabajo de Rojas y Carrero (2015, p.200), la energía de activación y factor pre exponencial que obtuvieron al emplear el modelo en cuestión es $135.52 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y 1.002×10^9 respectivamente, cuyos valores son muy cercanos a los obtenidos. La pequeña variación entre los resultados, se debe a que para el presente estudio se trabajó con PLA procesado mientras que, en el estudio comparado, con PLA virgen.

En el Gráfico 21-3 se puede apreciar la curva DTG experimental frente a las curvas DTG de los modelos. Existe una variación entre los picos de las curvas en relación a la experimental, ya que los 3 picos restantes se encuentran bajo la misma. FR está por encima de KAS y FWO (son iguales de acuerdo a los resultados de la Tabla 12-4) y levemente bajo la experimental. Esta variación en los picos se aprecia gracias a los valores diferenciados de los FOEs en cada modelo, cuanto más cercano a cero sea dicho valor, se acerca de una mejor manera al modelo experimental. Para esta rampa de calentamiento, el FOE para FR, KAS y FWO es 5.270×10^{-5} , 3.853×10^{-5} y 3.640×10^{-5} respectivamente. Cabe destacar que el punto final de FR en la curva DTG es el único que llega a cero, por lo que se trata del modelo que más se acerca al experimental.

Tabla 14-3: Parámetros cinéticos de los modelos FR, KAS y FWO para $15 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$

Modelo	R ²	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)
FR	0.9453	119.442	5.224×10^8
KAS	0.9663	119.442	5.224×10^8
FWO	0.9663	118.590	4.353×10^8

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

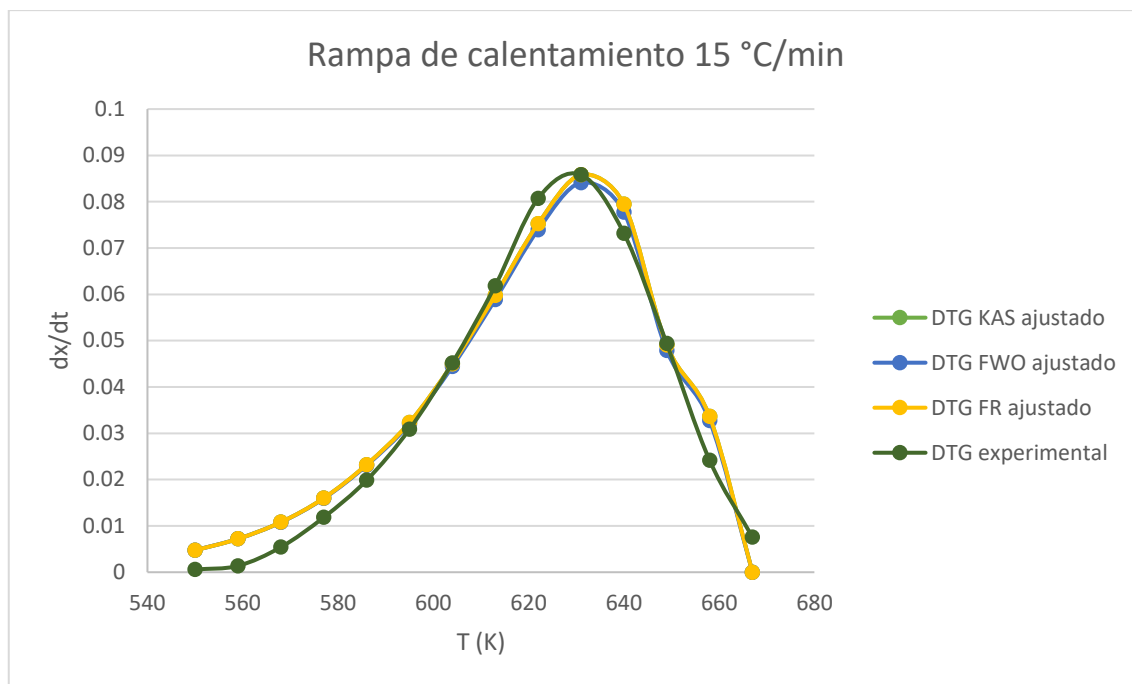


Gráfico 22-3: Comparación de los modelos FR, KAS y FWO a 15 °C.min⁻¹
Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

De acuerdo al coeficiente de determinación R^2 obtenido al linealizar la ecuación representativa de cada modelo (Tabla 14-3), se descarta el de FR puesto que los modelos de KAS y FWO son los que poseen un R^2 más cercano a 1 correspondiente al valor de 0.9663, presentando una energía de activación de 119.442 y 118.592 kJ.mol⁻¹ y un factor pre exponencial de 5.224×10^8 y 4.353×10^8 s⁻¹, respectivamente. Al comparar los resultados con los obtenidos en el estudio de Das y Tiwari (2017, p.196), la energía de activación que obtuvo al emplear el primer modelo en cuestión abarca el rango de 113 a 129 kJ.mol⁻¹ y para el segundo de 93 a 113 kJ.mol⁻¹; en cuanto al factor pre exponencial, los rangos establecidos en el estudio van de 1.80×10^7 a 1.01×10^9 y 1.92×10^7 a 1.58×10^{10} para el primer y segundo modelo respectivamente, que se encuentran dentro del rango establecido, pese a que en el presente trabajo se utilizó PLA procesado mientras que, en el estudio comparado, se trabajó con PLA virgen.

Entre los dos modelos, el seleccionado es el de KAS, puesto que, al analizar las expresiones de ambos modelos, existe una variable más en la del modelo escogido correspondiente a la temperatura máxima a la cual se degrada el PLA.

En el Gráfico 21-3 se aprecia la curva DTG experimental frente a las curvas DTG de los modelos. Se puede observar que las curvas de los tres modelos son muy parecidos y a su vez están muy próximos al modelo experimental.

3.4. Parámetros termodinámicos del PLA

Los parámetros termodinámicos se determinaron a partir de los parámetros cinéticos de modelos adecuados para cada tasa de calentamiento mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H = E - RT_m$$

$$\Delta G = E + RT_m * \ln\left(\frac{K_B * T_m}{h * A}\right)$$

Donde:

K_B : constante de Boltzmann, $1.381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

h : constante de Plank, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m}$$

Obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 15-3: Parámetros termodinámicos del PLA a partir de los modelos adecuados.

β (°C.min ⁻¹)	E (kJ.mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹)
5	145.588	8.958×10^{10}	140.540	170.579	-49.474
10	130.939	5.147×10^9	125.744	171.646	-73.463
15	118.590	4.353×10^8	113.344	172.709	-94.081

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

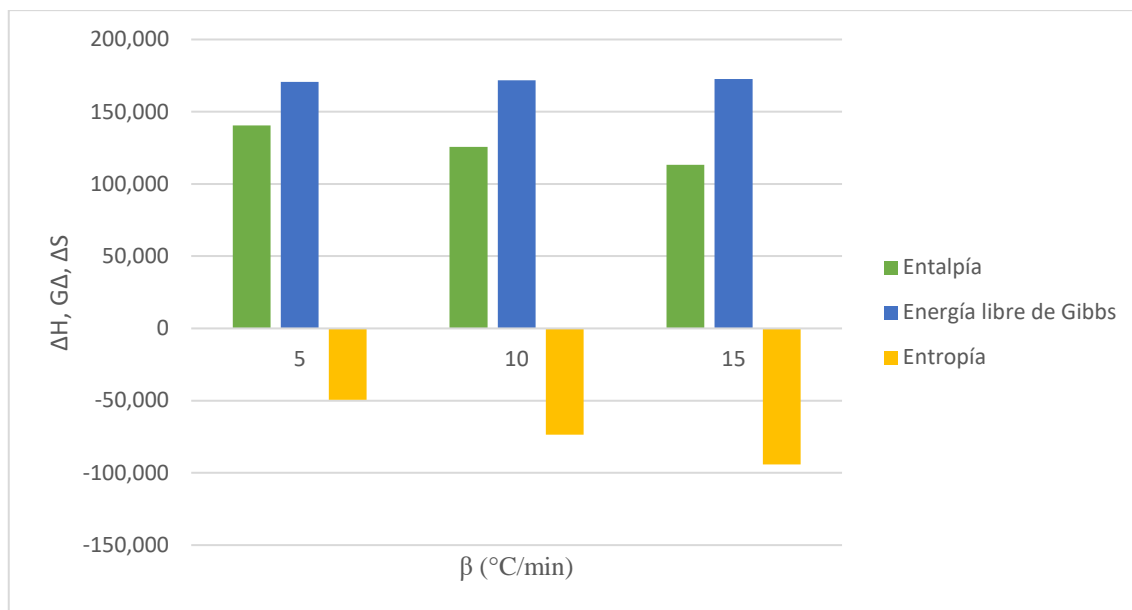


Gráfico 23-3: Comparación de los parámetros termodinámicos a diferentes tasas de calentamiento (5, 10 y 15 °C.min⁻¹)

Realizado por: Mora, Melissa, 2021.

El cambio en la entalpía, energía libre de Gibbs y entropía con respecto a las tasas de calentamiento también se muestra en el Gráfico 23-3. De la Tabla 15-3 se observa que el escaso cambio en la entalpía y la energía de activación (5-6 kJ.mol⁻¹) en cada tasa de calentamiento se debe a la diferencia de energía entre el complejo activado y el reactivo. Una menor diferencia energética potencia la formación del complejo activado. La cercanía de los valores de ΔH frente a los valores de E afirma que la formación del producto puede realizarse aportando una cantidad de 5 kJ.mol⁻¹ de energía adicional (Mehmood et al., 2017, p.10), debido a que la entalpía es la energía consumida durante la conversión térmica de la materia prima en varios productos, incluyendo gas, aceite y/o biocarbón. Aunque la energía de activación y la entalpía del PLA a la mayor tasa de calentamiento eran sólo 118.590 y 113.344 kJ.mol⁻¹, respectivamente, la entropía del PLA era casi dos veces menor que la de las de las otras tasas, lo que indica que se necesita más energía para reducir el grado de desorden de los productos del reactivo.

Las entropías mostradas en la Tabla 15-3 tienen valores negativos, lo que indica que el grado de desorden de los productos formados a través de disociaciones de enlaces es menor que el de los reactantes iniciales. Recordemos que, en un sistema de degradación térmica, la energía térmica suministrada a los reactantes se utiliza para disociar los enlaces de los mismos. La baja ΔS a la tasa de 15 °C.min⁻¹ respecto a las otras dos, significa que el material sólo pasa por algunos cambios físicos y químicos, llevándolo a un estado cercano a su equilibrio termodinámico. En este estado, el material muestra poca reactividad y tarda más tiempo en formar un complejo activado. Por otro lado, un ΔS alto significa que la reactividad será alta y se consume menos tiempo para formar el complejo activado, esto sucede cuando la tasa de calentamiento es menor.

Las energías libres de Gibbs, presentan valores positivos ya que el proceso necesita de un aporte de energía para llevarse a cabo, por lo que se trata de un proceso no espontáneo, teniendo en cuenta que ΔG significa el aumento total de energía del sistema para la formación del complejo activado (Kim et al., 2010, p.5317). La muestra a la tasa de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tiene una energía de activación y una entalpía ligeramente inferiores entre las otras tasas de calentamiento, sin embargo, la diferencia de las energías libres de Gibbs no era significativa.

CONCLUSIONES

El conocimiento de la dinámica de reacción, de la cinética química y de los parámetros termodinámicos son esenciales para diseñar un proceso térmico como la pirólisis. Los modelos cinéticos isoconversionales que se utilizaron para dichas determinaciones fueron el de Friedman (FR), Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) y Flynn – Wall – Ozawa (FWO), los mismos que han sido usados por diversos autores para la interpretación cinética de los datos termogravimétricos obtenidos cuando se estudian procesos complejos, como la degradación térmica de los polímeros. Se determinó que el modelo adecuado para las tasas de 5 y 15 °C.min⁻¹ fue el de KAS al presentar un coeficiente de determinación R² más cercano a 1, obteniendo una energía de activación de 145.588 y 119.442 kJ.mol⁻¹ y un factor pre exponencial de 8.958x10¹⁰ y 5.224x10⁸s⁻¹, respectivamente, mientras que, para la tasa de 10 °C.min⁻¹, el modelo adecuado fue el de FR, con una energía de activación de 130.939 kJ.mol⁻¹ y un factor pre exponencial de 5.147x10⁹ s⁻¹. Es importante mencionar que los tres modelos son aceptables para el estudio cinético del PLA ya que presentaron pequeñas variaciones en los resultados pese a que el modelo de FR es el más simple frente a KAS y FWO por la cantidad de variables con las que trabajan.

La energía de activación más baja del PLA refleja que sería un material fácil para la formación de productos a través de la pirólisis, lo cual se deduce a partir de la teoría de las colisiones moleculares gracias a una colisión efectiva que se da en el proceso de degradación térmica. Con respecto a las energías de reacción, la muestra a la tasa de 15 °C.min⁻¹ puede requerir una energía más baja, pero no se observó ninguna diferencia notable de energía global que requiera superar tanto las reacciones de descomposición térmica como el grado de desorden entre las otras tasas de calentamiento bajo estas condiciones experimentales. Sin embargo, con respecto a un proceso irreversible, la muestra a la tasa de 15 °C.min⁻¹ requiere más energía para disminuir el grado de desorden de los productos.

La tasa de calentamiento influye en el análisis termogravimétrico, pues conforme aumenta la tasa, la temperatura máxima a la que se degrada el polímero será mayor, mientras que la energía de reacción (energía de activación y entalpía) y el factor pre exponencial serán menores, independientemente del modelo utilizado. El valor medio de ΔG del PLA (171.645 kJ/mol) refleja la cantidad de energía disponible del material utilizado, por lo que se concluye que el PLA tiene un potencial significativo para ser utilizado como materia prima para la producción de bioenergía/biocombustibles.

RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones referentes al estudio cinético y termodinámico, se recomienda analizar los factores que influyen en los procesos de degradación térmica tales como el método de preparación del polímero, su peso molecular, condiciones de funcionamiento y el tratamiento matemático de los datos termogravimétricos según diferentes métodos (integral, diferencial y especial).

Dichos estudios también se pueden complementar con otras técnicas de análisis térmico como la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la Difracción de Rayos X (DRX) para detectar la transición de los materiales e identificar otros componentes que no se detectaron en el FTIR, respectivamente, ya que dichas valoraciones brindan información adicional y más profunda para un correcto estudio termoquímico.

BIBLIOGRAFÍA

AL-HAJ, H. Introductory Chapter: Pyrolysis. *Recent Advances in Pyrolysis* [en línea], (2020). Hamah: IntechOpen, pp. 1-12. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/recent-advances-in-pyrolysis/introductory-chapter-pyrolysis>.

ARANZAZU, L., et al. Modelos Cinéticos De Degradación Térmica De Polímeros : Kinetic Models of Polymer Thermal Decomposition : [en línea], (2013). vol. 12, no. 23, pp. 113-129. ISSN 1692-3324. Disponible en: <http://revistas.udem.edu.co/index.php/ingenierias/article/view/701>.

AURAS, R., HARTE, B. y SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience* [en línea], (2004). vol. 4, no. 9, pp. 835-864. ISSN 16165187. DOI 10.1002/mabi.200400043. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mabi.200400043>.

AVÉROUS, L. Polylactic acid: Synthesis, properties and applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* [en línea], (2008). S.l.: Elsevier, pp. 433-450. ISBN 9780080453163. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080453163000211>.

BADÍA, J.D., et al. Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polylactide: II. on the thermal stability and thermal decomposition kinetics. *Polymer Degradation and Stability* [en línea], (2010). vol. 95, no. 11, pp. 2185-2191. ISSN 01413910. DOI 10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.002. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.002>.

BERTERO, M. y SEDRAN, U. Coprocessing of Bio-oil in Fluid Catalytic Cracking. *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass* [en línea], (2015). S.l.: Elsevier, pp. 355-381. ISBN 9780444632906. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444632890000132>.

CARRASCO, F., et al. Enhanced general analytical equation for the kinetics of the thermal degradation of poly(lactic acid) driven by random scission. *Polymer Testing* [en línea], (2013), vol. 32, no. 5, pp. 937-945. ISSN 01429418. DOI 10.1016/j.polymertesting.2013.04.013. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.04.013>.

CHOKSI, N. y DESAI, H. Synthesis of Biodegradable Polylactic Acid Polymer By Using Lactic Acid Monomer. *International Journal of Applied Chemistry* [en línea], (2017). vol. 13, no. 2, pp. 377-384. ISSN 0973-1792. Disponible en: <http://www.ripublication.com>.

COATS, A. y REDFERN, J. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature* [en línea], (1964). vol. 201, pp. 68-69. DOI 10.1038/201068a0. Disponible en: <https://www.nature.com/articles/201068a0>.

DAHIYA, J., et al. Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: model-based and model-free methods. *Polymer International* [en línea], (2008). vol. 57, pp. 722-729. DOI 10.1002/pi.2398. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.2398>.

DAS, P. y TIWARI, P. Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. *Thermochimica Acta* [en línea], (2017). vol. 654, pp. 191-202. ISSN 00406031. DOI 10.1016/j.tca.2017.06.001. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2017.06.001>.

DOYLE, C. Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data. *Journal of Applied Polymer Science* [en línea], (1961). vol. 5, no. 15, pp. 285-292. ISSN 03694577. DOI <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051506>. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1961.070051506>.

FAN, Y., et al. Pyrolysis kinetics of poly(L-lactide) with carboxyl and calcium salt end structures. *Polymer Degradation and Stability* [en línea], (2003). vol. 79, no. 3, pp. 547-562. ISSN 01413910. DOI 10.1016/S0141-3910(02)00374-9. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002003749>.

FARAH, S., ANDERSON, D.G. y LANGER, R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews* [en línea], (2016). vol. 107, pp. 367-392. ISSN 18728294. DOI 10.1016/j.addr.2016.06.012. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391002003749>.

FLYNN, J. y WALL, L. A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* [en línea], (1966). vol. 4, pp. 323-328. DOI 10.1098/rstb.1988.0133. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pol.1966.110040504>.

FRIEDMAN, H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* [en línea], (2007). no. 6, pp. 183-195. DOI 10.1002/polc.5070060121. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polc.5070060121>.

GHANBARZADEH, B. y ALMASI, H. Biodegradable polymers. *Biodegradation: Life of Science* [en línea], (2013). S.l.: IntechOpen, pp. 141-185. Disponible en: <https://www.intechopen.com/books/biodegradation-life-of-science/biodegradable-polymers>.

GUPTA, B., REVAGADE, N. y HILBORN, J. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science* [en línea], (2007). vol. 32, no. 4, pp. 455-482. ISSN 00796700. DOI 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000700007X>.

GUTIÉRREZ, H. *Análisis y Diseño de Experimentos* [en línea], (2012). México: McGraw-Hill. ISBN 978-607-15-0725-9. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/44401609_Analisis_y_Disenio_de_Experimentos.

HALEEM, A., KUMAR, V. y KUMAR, L. Computational analysis of poly lactic acid (PLA) feed wire in fused deposition modelling machine. *International Journal of Recent Scientific Research* [en línea], (2017). vol. 8, no. 6, pp. 17971-19976. DOI 10.24327/IJRSR. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/326112828_COMPUTATIONAL_ANALYSIS_OF_POLYLACTIC_ACID_PLA_FEED_WIRE_IN_FUSED_DEPOSITION_MODELING_MACHINE.

HERRERA, W., et al. Thermal degradation of poly(caprolactone), poly(lactic acid), and poly(hydroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques. *Polymer Bulletin* [en línea], (2018). vol. 75, no. 9, pp. 4191-4205. ISSN 01700839. DOI 10.1007/s00289-017-2260-3. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-017-2260-3>.

INEC. Información Ambiental en Hogares. [en línea], (2016). pp. 1-39. Disponible en: http://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Encuestas_Ambientales/Hogares/Hogares_2016/Documento_tecnico.pdf.

KAUR, R., et al. Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology* [en línea], (2018). vol. 250,

pp. 1-29. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2017.11.077. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-017-2260-3>.

KIM, Yong Sang, KIM, Young Seok y KIM, S.H. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste-waste lube oil compounds. *Environmental Science and Technology* [en línea], (2010). vol. 44, no. 13, pp. 5313-5317. ISSN 0013936X. DOI 10.1021/es101163e. Disponible en: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es101163e>.

KOHLI, R. y MITTAL, K. Methods for Assessing Surface Cleanliness. *Developments in Surface Contamination and Cleaning, Volume 12* [en línea], (2019). Houston: Elsevier B.V., pp. 23-105. ISBN 9780128160817. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128160817000036>.

KRASTEV, R. Measuring of heat capacity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, (2010). vol. 53, pp. 3847-3854. ISSN 00179310. DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.05.001.

MARQUÉZ, Y. *Estudio de la degradación térmica de mezclas de polilactonas y poli(carbonato de trimetileno) con interés en aplicaciones biomédicas.* (2012). S.l.: Universidad Politécnica de Cataluña.

MEHMOOD, M., et al. Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy. *Bioresource Technology* [en línea], (2017). vol. 228, pp. 18-24. ISSN 18732976. DOI 10.1016/j.biortech.2016.12.096. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.096>.

MONTERO, A. *Estudio de la cinética implicada en la descomposición termogravimétrica del residuo de aceituna. Emisiones asociadas.* [en línea], (2011). S.l.: Universidad Zaragoza. Disponible en: <https://zaguan.unizar.es/record/6282?ln=es#>.

NG, H.M., et al. Thermogravimetric Analysis of Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* [en línea], (2018). Kuala Lumpur: John Wiley & Sons, pp. 1-29. ISBN 0471440264. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/328959555_Thermogravimetric_Analysis_of_Polymers.

OSORIO, R. *Manual de técnicas de laboratorio químico* [en línea], (2009). Medellín: Editorial Universidad de Antioquía. ISBN 9789587142655. Disponible en:

https://books.google.com.ec/books?id=vv_w_FC4vNUC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.

OZAWA, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* [en línea], (1965). vol. 38, no. 11, pp. 1881-1886. ISSN 0009-2673. DOI 10.1246/bcsj.38.1881. Disponible en: <https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.38.1881>.

OZDEMIR, E., TINÇER, T. y HACALOGLU, J. Characterization of polylactide/poly(ethylene glycol) blends via direct pyrolysis mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [en línea], (2016). vol. 122, pp. 315-322. ISSN 01652370. DOI 10.1016/j.jaap.2016.09.010. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165237016303126>.

PANG, X., et al. Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization. *Biotechnology Journal* [en línea], (2010). vol. 5, no. 11, pp. 1125-1136. ISSN 18606768. DOI 10.1002/biot.201000135. Disponible en: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/biot.201000135>.

PLASTICSEUROPE. Plásticos – Situación en 2019. *Plastic Europe* [en línea], (2019). pp. 1-46. Disponible en: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/2511-plasticos-situacion-en-2019>.

PRETULA, J., SŁOMKOWSKI, S. y PENCZEK, S. Polylactides—Methods of synthesis and characterization. *Advanced Drug Delivery Reviews*. (2016). vol. 107, pp. 3-16. ISSN 18728294. DOI 10.1016/j.addr.2016.05.002.

ROJAS, A. y CARRERO, J. Thermal Degradation Kinetic of Polylactic Acid in Multiple Extrusio. *Ingenieria y Universidad*. (2015). vol. 19, no. 1, pp. 189-206. ISSN 01232126. DOI 10.11144/Javeriana.iyu19-1.tdkp.

SHAMEER, M. y NISHATH, M. Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel: A step forward in the track of global commercialization. *Advanced Biofuels: Applications, Technologies and Environmental Sustainability* [en línea], (2019). S.l.: Elsevier Ltd, pp. 181-213. ISBN 9780081027912. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081027912000088>.

SIN, L., RAHMAT, A. y RAHMAN, W. Applications of poly (lactic acid). *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications* [en línea], (2012). Oxford: William Andrew, pp. 55-70. ISBN 9781455730032. Disponible en: https://books.google.com.ec/books?id=2ICjqmDWVQMC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.

TORRENTE, M. y GALÁN, M. Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain). *Fuel* [en línea], (2001). vol. 80, no. 3, pp. 327-334. ISSN 00162361. DOI 10.1016/S0016-2361(00)00101-0. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236100001010>.

YANG, J., MIRANDA, R. y ROY, C. Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers. *Polymer Degradation and Stability* [en línea], (2001). vol. 73, no. 3, pp. 455-461. ISSN 01413910. DOI 10.1016/S0141-3910(01)00129-X. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100100129X>.

ZAMBRANO, A., et al. Conceptual approach to thermal analysis and its main applications. *Prospectiva*. (2017). vol. 15, no. 2, pp. 117-125. ISSN 16928261. DOI 10.15665/rp.v15i2.1166.

ZOU, H., et al. Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [en línea], (2009). vol. 97, no. 3, pp. 929-935. ISSN 13886150. DOI 10.1007/s10973-009-0121-5. Disponible en: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-009-0121-5>.

ANEXOS

ANEXO A: RESULTADOS DE LABORATORIO TGA Y DTG PARA PLA

Tabla 1-A: TGA y DTG para PLA a 5 °C.min⁻¹

TGA Y DTG				
t	Tr	T	Value	Value
[s]	[C]	K	[mg]	[mgs ⁻¹]
0	25	298	19,217	5,68E-05
106	33,8333	306,8333	19,2618	4,03E-05
212	42,6667	315,6667	19,2779	-7,67E-05
318	51,5	324,5	19,2553	-6,12E-05
424	60,3333	333,3333	19,2709	6,20E-05
530	69,1667	342,1667	19,2667	-6,26E-05
636	78	351	19,2391	-3,88E-05
742	86,8333	359,8333	19,2562	7,02E-05
848	95,6667	368,6667	19,215	-9,84E-05
954	104,5	377,5	19,2418	3,54E-05
1060	113,333	386,333	19,2699	1,38E-05
1166	122,167	395,167	19,249	-5,21E-05
1272	131	404	19,2301	1,38E-05
1378	139,833	412,833	19,2118	-0,0001271
1484	148,667	421,667	19,2326	-3,23E-05
1590	157,5	430,5	19,2176	-7,44E-05
1696	166,333	439,333	19,2157	-3,45E-05
1802	175,167	448,167	19,2356	-4,97E-06
1908	184	457	19,2096	-8,54E-05
2014	192,833	465,833	19,2094	6,29E-05
2120	201,667	474,667	19,2126	-0,00010654
2226	210,5	483,5	19,2186	-5,52E-05
2332	219,333	492,333	19,1685	-0,0001597
2438	228,167	501,167	19,192	1,09E-05
2544	237	510	19,1675	-0,00010878
2650	245,833	518,833	19,1729	-6,12E-05
2756	254,667	527,667	19,1322	-0,00030143
2862	263,5	536,5	19,1385	-7,27E-05
2968	272,333	545,333	19,0882	-0,00050642
3074	281,167	554,167	19,0153	-0,00103881
3180	290	563	18,8571	-0,00289444
3286	298,833	571,833	18,3895	-0,00647254
3392	307,667	580,667	17,4243	-0,0129586
3498	316,5	589,5	15,6041	-0,0209688
3604	325,333	598,333	12,9657	-0,0297291
3710	334,167	607,167	9,33745	-0,0384085
3816	343	616	4,97455	-0,0376617

3922	351,833	624,833	1,79985	-0,0161434
4028	360,667	633,667	1,238	-0,00284052
4134	369,5	642,5	1,0775	-0,00118045
4240	378,333	651,333	1,0294	-0,00062699
4346	387,167	660,167	0,9177	-0,00044111
4452	396	669	0,896	-0,00018476
4558	404,833	677,833	0,85505	-7,55E-05
4664	413,667	686,667	0,8623	-2,08E-05
4770	422,5	695,5	0,877	3,23E-05
4876	431,333	704,333	0,8646	-0,00016027
4982	440,167	713,167	0,86735	-0,00021347
5088	449	722	0,8259	-2,20E-05
5194	457,833	730,833	0,8578	0,00025548
5300	466,667	739,667	0,85335	-9,47E-06
5406	475,5	748,5	0,83485	2,60E-05
5512	484,333	757,333	0,86035	-0,0004014
5618	493,167	766,167	0,81399	-0,00020712
5724	502	775	0,79775	-0,0003986
5830	510,833	783,833	0,7598	-0,00021587
5936	519,667	792,667	0,7087	-0,00034439
6042	528,5	801,5	0,6816	-0,00031295
6148	537,333	810,333	0,64005	-0,0003504
6254	546,167	819,167	0,61845	-0,00021889
6360	555	828	0,55950	-0,00041622
6466	563,833	836,833	0,54315	-0,00020183
6572	572,667	845,667	0,50145	-0,00025268
6678	581,5	854,5	0,477	-9,19E-05
6784	590,333	863,333	0,485	-0,00015826
6890	599,167	872,167	0,4662	-0,00017607
6996	608	881	0,4477	-2,58E-05
7102	616,833	889,833	0,45005	-5,14E-05
7208	625,667	898,667	0,453	6,19E-05
7314	634,5	907,5	0,4655	3,56E-06
7420	643,333	916,333	0,473	9,88E-06
7526	652,167	925,167	0,47015	1,33E-05
7632	661	934	0,4752	5,20E-05
7738	669,833	942,833	0,4732	3,72E-05
7844	678,667	951,667	0,49315	0,00014594
7950	687,5	960,5	0,5178	0,00014149
8056	696,333	969,333	0,51635	-6,05E-05
8162	705,167	978,167	0,5012	3,64E-05
8268	714	987	0,51165	6,43E-05
8374	722,833	995,833	0,5353	7,15E-05
8480	731,667	1004,667	0,48685	4,96E-05
8586	740,5	1013,5	0,51615	0,00023599

8692	749,333	1022,333	0,50615	-6,42E-05
8798	758,167	1031,167	0,58435	2,30E-05
8904	767	1040	0,557	0,00010982
9010	775,833	1048,833	0,53475	0,00019778
9116	784,667	1057,667	0,55895	-3,70E-05
9222	793,5	1066,5	0,57381	0,00027067
9328	802,333	1075,333	0,58885	2,63E-05
9434	811,167	1084,167	0,57588	7,79E-05
9540	820	1093	0,59015	-1,10E-05
9646	828,833	1101,833	0,59555	-2,64E-05
9752	837,667	1110,667	0,592	4,03E-05
9858	846,5	1119,5	0,58475	0,0001285
9964	855,333	1128,333	0,63165	7,76E-05
10070	864,167	1137,167	0,58025	-0,0001123
10176	873	1146	0,5916	-3,01E-05
10282	881,833	1154,833	0,6321	8,25E-05
10388	890,667	1163,667	0,5979	-3,73E-05
10494	899,5	1172,5	0,64075	4,25E-06

Fuente: TGA Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química, UCE.

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

Tabla 2-A: TGA y DTG para PLA a 10 °C.min⁻¹

TGA Y DTG				
t	Tr	T	Value	Value
[s]	[-C]	K	[mg]	[mgs⁻¹]
0	25	298	21,2668	1,58E-05
53	33,8333	306,8333	21,3095	1,58E-05
106	42,6667	315,6667	21,3046	-5,42E-06
159	51,5	324,5	21,2855	8,71E-06
212	60,3333	333,3333	21,3204	-4,18E-05
265	69,1667	342,1667	21,3391	1,77E-05
318	78	351	21,3017	3,72E-05
371	86,8333	359,8333	21,2951	0,00012062
424	95,6667	368,6667	21,308	5,80E-05
477	104,5	377,5	21,3091	8,33E-05
530	113,333	386,333	21,3422	0,00016495
583	122,167	395,167	21,3318	0,00011697
636	131	404	21,325	1,78E-05
689	139,833	412,833	21,3095	3,38E-05
742	148,667	421,667	21,3657	4,13E-06
795	157,5	430,5	21,3586	-4,20E-05
848	166,333	439,333	21,3559	-5,54E-05
901	175,167	448,167	21,3403	-2,16E-05
954	184	457	21,3238	9,12E-06
1007	192,833	465,833	21,3006	-1,72E-05

1060	201,667	474,667	21,3289	-9,56E-05
1113	210,5	483,5	21,3290	-0,00018055
1166	219,333	492,333	21,3323	-0,00016435
1219	228,167	501,167	21,3084	-0,00014661
1272	237	510	21,2915	-0,0001131
1325	245,833	518,833	21,2988	-0,00012087
1378	254,667	527,667	21,2679	-0,00016747
1431	263,5	536,5	21,2424	-0,00023767
1484	272,333	545,333	21,2497	-0,00040015
1537	281,167	554,167	21,2181	-0,00083359
1590	290	563	21,182	-0,0020012
1643	298,833	571,833	21,0664	-0,00466172
1696	307,667	580,667	20,7426	-0,0101072
1749	316,5	589,5	20,0965	-0,0187773
1802	325,333	598,333	18,7893	-0,0310989
1855	334,167	607,167	16,8209	-0,0466821
1908	343	616	13,9077	-0,0645367
1961	351,833	624,833	9,94929	-0,0763312
2014	360,667	633,667	5,3356	-0,0661866
2067	369,5	642,5	2,24923	-0,0377861
2120	378,333	651,333	1,62895	-0,0123282
2173	387,167	660,167	1,4503	-0,00329818
2226	396	669	1,3523	-0,00202501
2279	404,833	677,833	1,25033	-0,00159385
2332	413,667	686,667	1,1697	-0,00134257
2385	422,5	695,5	1,13264	-0,00122645
2438	431,333	704,333	1,05115	-0,00113656
2491	440,167	713,167	0,9776	-0,00113784
2544	449	722	0,93055	-0,00115703
2597	457,833	730,833	0,85895	-0,00105339
2650	466,667	739,667	0,79925	-0,0008371
2703	475,5	748,5	0,7766	-0,00062268
2756	484,333	757,333	0,731	-0,00050268
2809	493,167	766,167	0,71965	-0,00040953
2862	502	775	0,70135	-0,0004416
2915	510,833	783,833	0,66725	-0,00035255
2968	519,667	792,667	0,66305	-0,00039171
3021	528,5	801,5	0,6341	-0,00043371
3074	537,333	810,333	0,64085	-0,00055297
3127	546,167	819,167	0,5545	-0,00051519
3180	555	828	0,5519	-0,00049146
3233	563,833	836,833	0,50985	-0,000463
3286	572,667	845,667	0,5014	-0,00048538
3339	581,5	854,5	0,49755	-0,0005674
3392	590,333	863,333	0,4446	-0,00056539

3445	599,167	872,167	0,3962	-0,00049346
3498	608	881	0,8475	-0,00046122
3551	616,833	889,833	0,3684	-0,00050009
3604	625,667	898,667	0,34515	-0,00042147
3657	634,5	907,5	0,3182	-0,00037854
3710	643,333	916,333	0,29485	-0,00024821
3763	652,167	925,167	0,25925	-0,00010971
3816	661	934	0,29445	-2,95E-05
3869	669,833	942,833	0,2736	-7,89E-05
3922	678,667	951,667	0,26795	-2,75E-05
3975	687,5	960,5	0,27055	7,78E-05
4028	696,333	969,333	0,28194	1,60E-05
4081	705,167	978,167	0,2688	1,34E-05
4134	714	987	0,2823	-5,15E-05
4187	722,833	995,833	0,27255	3,30E-05
4240	731,667	1004,667	0,2627	7,64E-07
4293	740,5	1013,5	0,271	1,97E-05
4346	749,333	1022,333	0,29	-4,54E-05
4399	758,167	1031,167	0,283055	-5,74E-05
4452	767	1040	0,2631	-2,57E-06
4505	775,833	1048,833	0,2631	3,07E-05
4558	784,667	1057,667	0,284305	-1,37E-05
4611	793,5	1066,5	0,26725	-2,41E-05
4664	802,333	1075,333	0,2648	-1,21E-06
4717	811,167	1084,167	0,251	3,93E-05
4770	820	1093	0,2652	1,63E-05
4823	828,833	1101,833	0,2784	-2,13E-06
4876	837,667	1110,667	0,26775	-1,02E-05
4929	846,5	1119,5	0,26945	-4,77E-05
4982	855,333	1128,333	0,26105	-6,48E-05
5035	864,167	1137,167	0,2659	-7,79E-05
5088	873	1146	0,255	3,55E-05
5141	881,833	1154,833	0,2559	6,83E-05
5194	890,667	1163,667	0,2696	3,28E-05
5247	899,5	1172,5	0,24525	3,28E-05

Fuente: TGA Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química, UCE.

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

Tabla 3-A: TGA y DTG para HDPE reciclado a 15 °C.min⁻¹

TGA Y DTG				
t	Tr	T	Value	Value
[s]	[-C]	K	[mg]	[mgs^-1]
0	25	298	19,0153	-1,34E-05
36	34	307	19,0344	-1,34E-05
72	43	316	19,0377	-1,34E-05

108	52	325	19,0276	-3,36E-05
144	61	334	19,0147	-6,86E-05
180	70	343	19,0301	-4,64E-05
216	79	352	19,0168	-5,64E-05
252	88	361	19,0063	-2,61E-05
288	97	370	19,0165	5,07E-05
324	106	379	19,0205	0,00012229
360	115	388	19,0606	0,00015198
396	124	397	19,0385	0,00010354
432	133	406	19,0627	0,00011762
468	142	415	19,0388	4,16E-05
504	151	424	19,0612	8,53E-06
540	160	433	19,0471	9,03E-05
576	169	442	19,0273	5,86E-05
612	178	451	19,053	0,0001118
648	187	460	19,0297	8,73E-05
684	196	469	19,0726	-2,08E-05
720	205	478	19,0375	-2,12E-05
756	214	487	19,0379	-7,46E-05
792	223	496	19,0583	4,34E-05
828	232	505	19,0361	5,00E-05
864	241	514	19,0211	-8,66E-07
900	250	523	19,0499	-6,09E-05
936	259	532	19,0667	-0,00015925
972	268	541	19,042	-0,00034333
1008	277	550	19,0414	-0,00058279
1044	286	559	19,0289	-0,00137454
1080	295	568	18,9520	-0,00540859
1116	304	577	18,8689	-0,0118463
1152	313	586	18,565	-0,0198557
1188	322	595	17,2002	-0,0308816
1224	331	604	16,272	-0,0451807
1260	340	613	14,4327	-0,0618628
1296	349	622	11,8283	-0,0806995
1332	358	631	8,32103	-0,0858057
1368	367	640	4,36904	-0,0731978
1404	376	649	1,771	-0,0493724
1440	385	658	1,27419	-0,0241718
1476	394	667	1,10330	-0,00757909
1512	403	676	1,03175	-0,00302644
1548	412	685	0,964	-0,00213328
1584	421	694	0,8601	-0,00179995
1620	430	703	0,85285	-0,00166728
1656	439	712	0,77255	-0,00157369
1692	448	721	0,7002	-0,00155169

1728	457	730	0,67365	-0,001461
1764	466	739	0,62	-0,00121974
1800	475	748	0,58225	-0,00100891
1836	484	757	0,5317	-0,00080258
1872	493	766	0,538	-0,00060288
1908	502	775	0,4917	-0,00046714
1944	511	784	0,47775	-0,00041596
1980	520	793	0,4987	-0,00033544
2016	529	802	0,46335	-0,00037764
2052	538	811	0,46175	-0,00046328
2088	547	820	0,44005	-0,00047946
2124	556	829	0,3904	-0,00051663
2160	565	838	0,3737	-0,00049417
2196	574	847	0,38595	-0,00048647
2232	583	856	0,3751	-0,00055992
2268	592	865	0,3234	-0,00061661
2304	601	874	0,29875	-0,00062648
2340	610	883	0,288325	-0,00057881
2376	619	892	0,27545	-0,00062375
2412	628	901	0,2717	-0,00057332
2448	637	910	0,2305	-0,00047865
2484	646	919	0,212	-0,00050114
2520	655	928	0,1902	-0,00044766
2556	664	937	0,172615	-0,00037442
2592	673	946	0,170955	-0,00036827
2628	682	955	0,15865	-0,00028855
2664	691	964	0,147435	-0,00015217
2700	700	973	0,1287	-9,98E-05
2736	709	982	0,1479	-7,20E-05
2772	718	991	0,1238	-7,95E-05
2808	727	1000	0,1354	1,39E-05
2844	736	1009	0,125	2,45E-05
2880	745	1018	0,157	-2,57E-05
2916	754	1027	0,11475	3,96E-05
2952	763	1036	0,13285	2,78E-05
2988	772	1045	0,1539	3,42E-05
3024	781	1054	0,1381	1,60E-05
3060	790	1063	0,1265	5,83E-05
3096	799	1072	0,1336	5,88E-05
3132	808	1081	0,147145	-3,85E-05
3168	817	1090	0,1344	3,44E-05
3204	826	1099	0,13445	1,27E-05
3240	835	1108	0,1622	-9,78E-06
3276	844	1117	0,16715	-3,30E-05
3312	853	1126	0,12445	-2,23E-05

3348	862	1135	0,154	-2,34E-05
3384	871	1144	0,13655	7,53E-05
3420	880	1153	0,13565	8,74E-05
3456	889	1162	0,14099	8,74E-05
3492	898	1171	0,1662	8,74E-05

Fuente: TGA Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ingeniería Química, UCE.

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

ANEXO B: DESVIACIÓN DTG EXPERIMENTAL VS. DTG CALCULADO NO AJUSTADO DEL MODELO DE FR

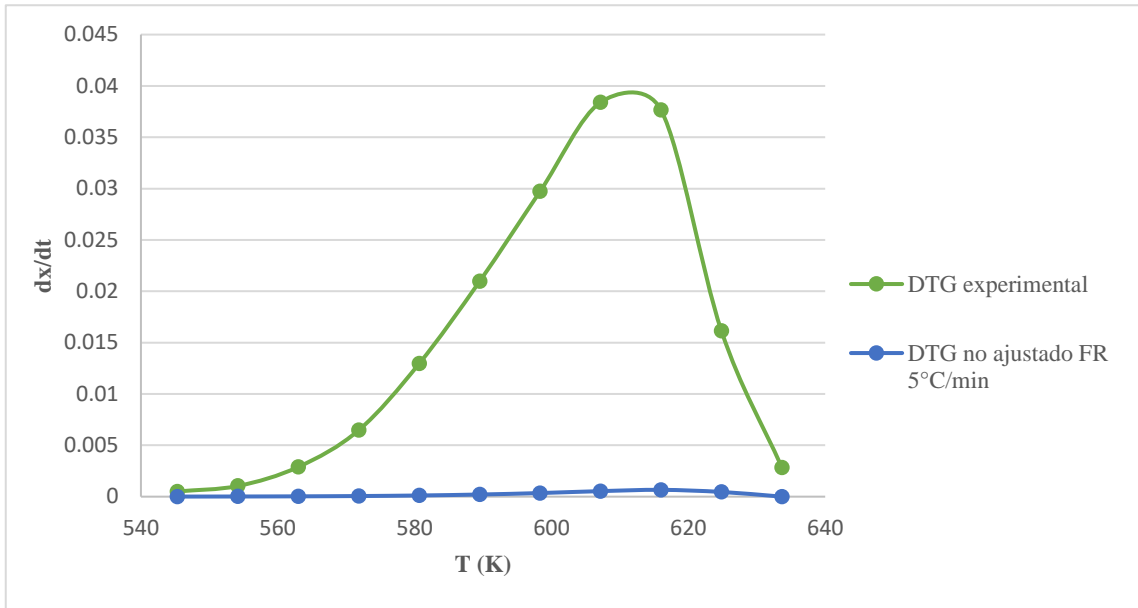


Gráfico 1-B: Desviación DTG experimental vs. DTG calculado no ajustado FR 5 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

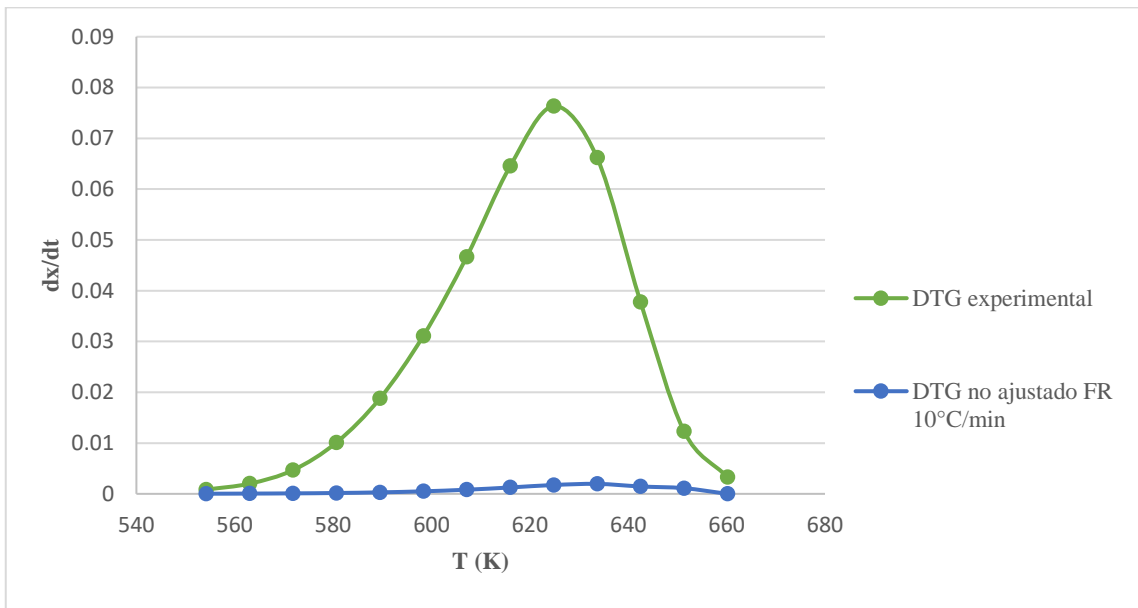


Gráfico 2-B: Desviación DTG experimental vs. DTG calculado no ajustado FR 10 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

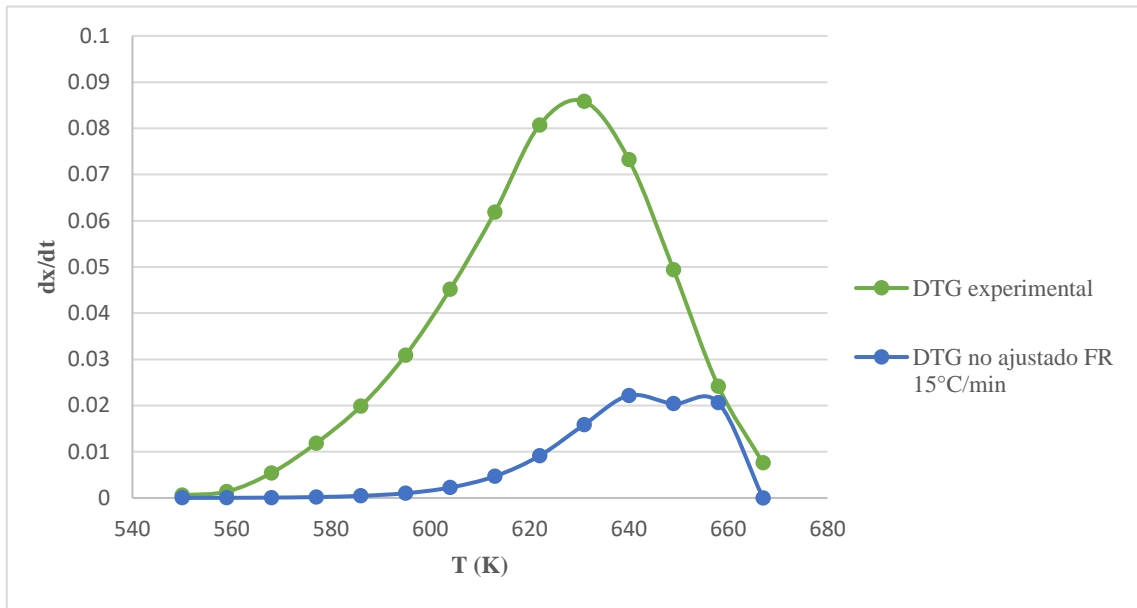


Gráfico 3-B: Desviación DTG experimental vs. DTG calculado no ajustado FR 15 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

ANEXO C: DESVIACIÓN DTG EXPERIMENTAL VS. DTG CALCULADO NO AJUSTADO DEL MODELO DE KAS

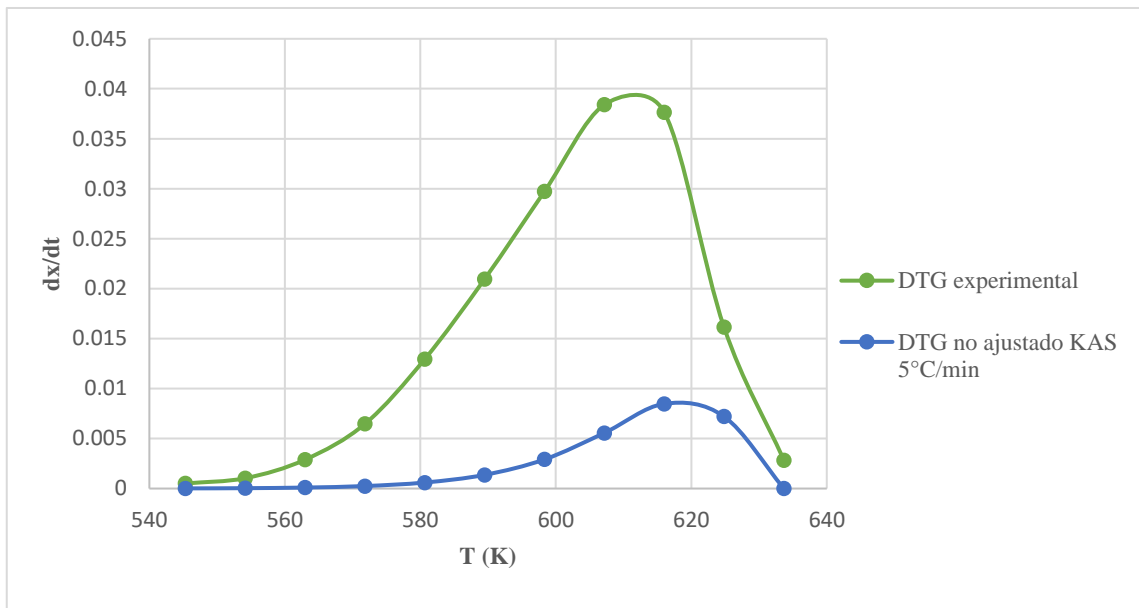


Gráfico 1-C: Desviación DTG experimental vs. DTG calculado no ajustado KAS 5 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

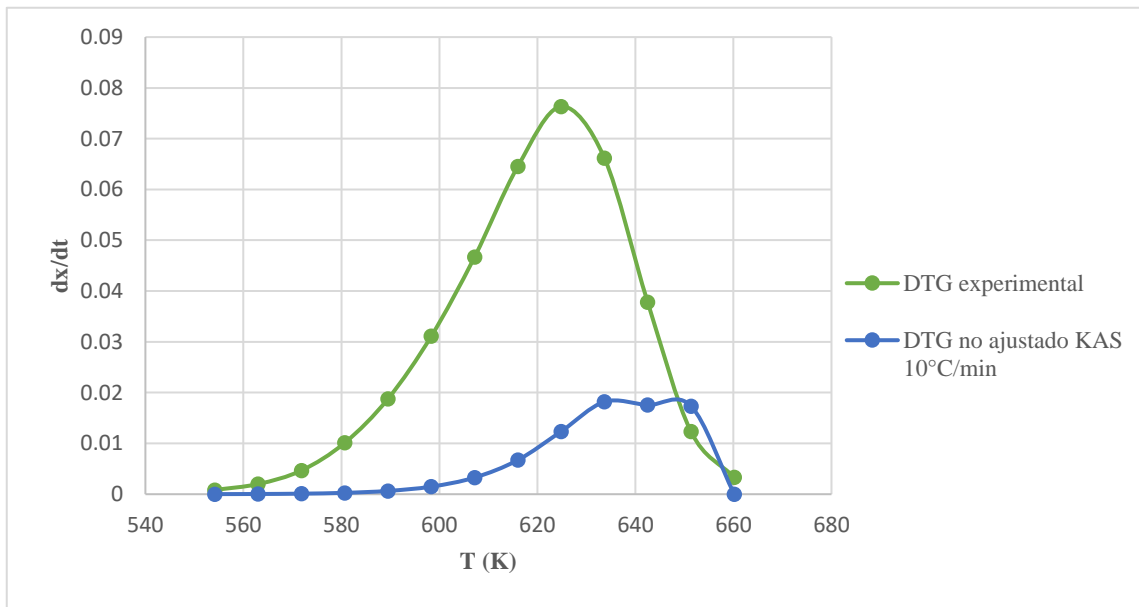


Gráfico 2-C: Desviación DTG experimental vs. DTG calculado no ajustado KAS 10 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

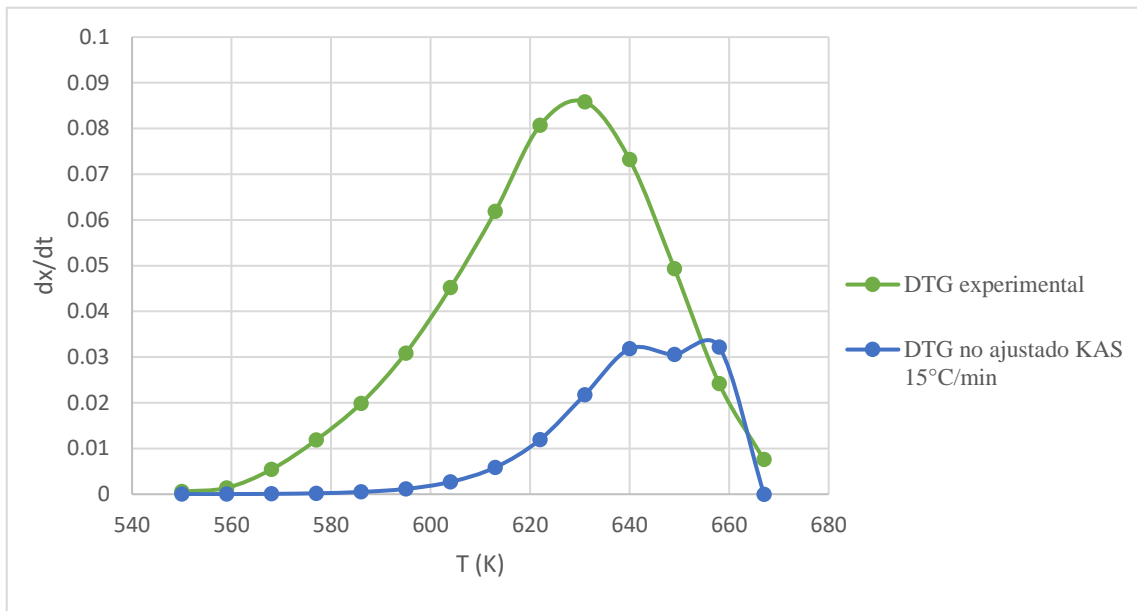


Gráfico 3-C: Desviación DTG experimental vs. DTG calculado no ajustado KAS 15 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

ANEXO D: DESVIACIÓN DTG EXPERIMENTAL VS. DTG CALCULADO NO AJUSTADO DEL MODELO DE FWO

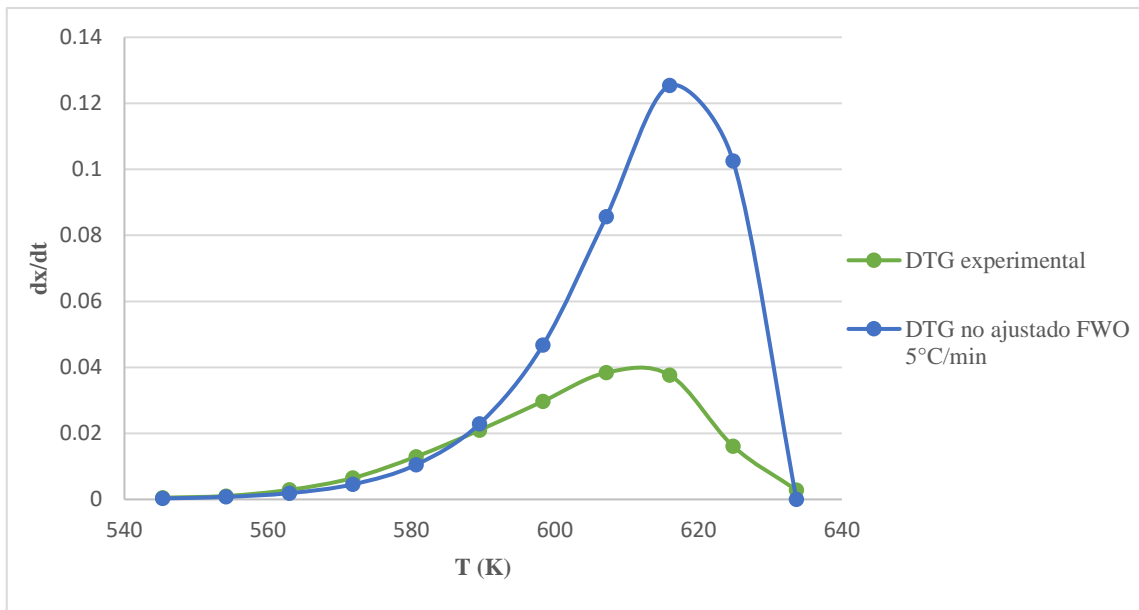


Gráfico 1-D: Desviación DTG experimental vs. DTG calculado no ajustado FWO 5 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

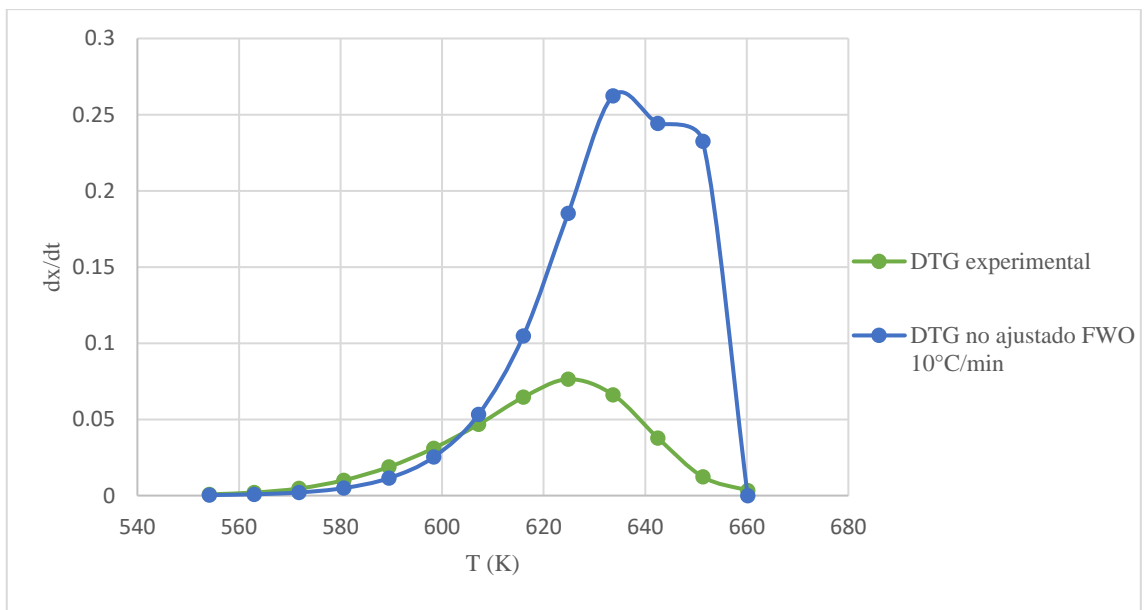


Gráfico 2-D: Desviación DTG experimental vs. DTG calculado no ajustado KWO 10 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021

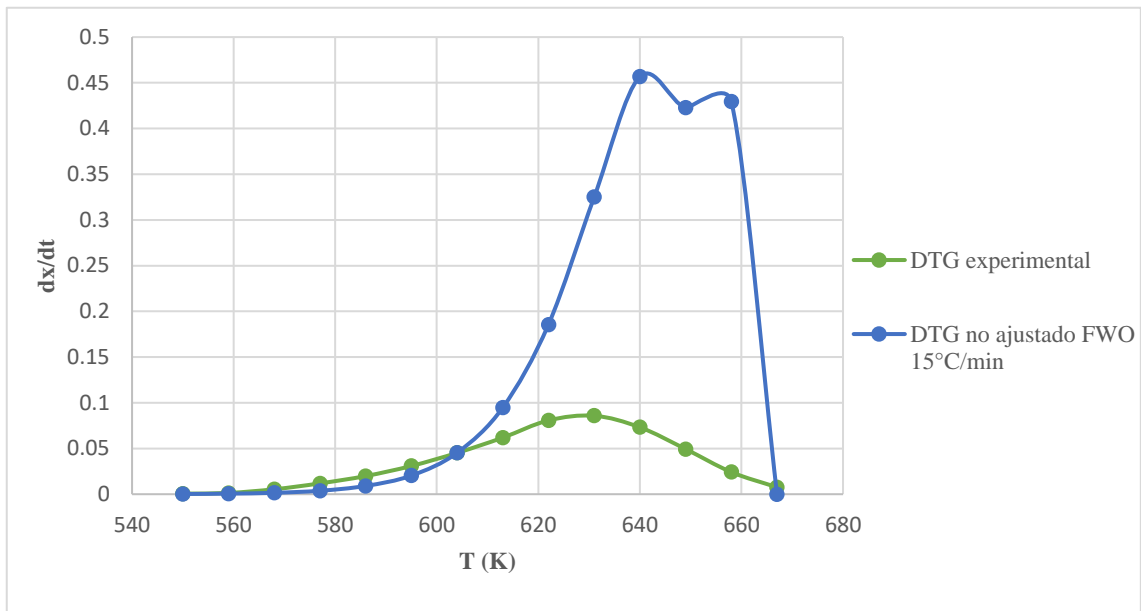


Gráfico 3-D: Desviación DTG experimental vs. DTG calculado no ajustado FWO 15 °C.min⁻¹

Realizado por: Mora, Melissa, 2021



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

*DIRECCIÓN DE BIBLIOTECAS Y RECURSOS DEL APRENDIZAJE
UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y DOCUMENTAL*

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 11 / 10 / 2021

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: <i>Melissa Mishel Mora Riofrío</i>
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: <i>Ciencias</i>
Carrera: <i>Ingeniería Química</i>
Título a optar: <i>Ingeniera Química</i>
f. Analista de Biblioteca responsable: <i>Ing. Leonardo Medina Ñuste MSc.</i>

**LEONARDO
FABIO MEDINA
NUSTE**

Firmado digitalmente
por LEONARDO FABIO
MEDINA NUSTE
Fecha: 2021.10.11
17:36:47 -05'00'



1114-DBRA-UTP-2021