



16
2EJ

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMEN DE CALIFICACION
EN QUIMICA

**ESTUDIO SOBRE LA INFLUENCIA DE ALGUNOS
PIGMENTOS EN POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD
(VIRGEN Y RECICLADO).**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
CAROLINA ARREDONDO CASTRO**

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE PROF. JOAQUIN PALACIOS ALQUISIRA.
VOCAL PROF. FERNANDO LUIS MALANCO COVARRUBIAS.
SECRETARIO PROF. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES.
1er. SUPLENTE PROF. MARIA ELENA VILLAFUERTE Y CASTREJON.
2do. SUPLENTE PROF. ERIC MAURICIO RIVERA MUÑOZ.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA :
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
INSTITUTO DE FISICA, UNAM.

ASESOR:

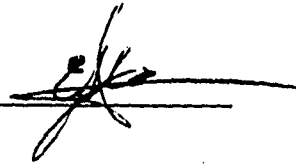
DR. VICTOR MANUEL CASTAÑO MENESES.



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Castano", written over a horizontal line.

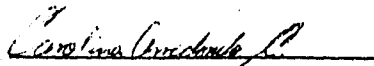
SUPERVISOR TECNICO:

ING. QUIMICO ERNESTO SANCHEZ COLIN.



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ernesto", written over a horizontal line.

SUSTENTANTE:



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Carolina Arredondo", written over a horizontal line.

CAROLINA ARREDONDO CASTRO

DEDICATORIAS

A mi Dios.

A mis padres:

Luis y Carolina, gracias por apoyarme en mis estudios y por su amor.

A mis hermanos y familia escogida:

*Luis W., Juan C. y Humberto, Fam. Castañeda e Isabel.
Por su cariño y ayuda en todo momento.*

A mis sobrinos Luis Alfredo y Juan Carlos:

Para que recuerden siempre que el estudio es algo que forma parte de nuestras vidas y debemos valorarlo.

A mis amigos y compañeros:

*Abi, Angie, Alejandro, Arturo, Beto, Bety, Claudia, Edith, Fabiola, Fernando, George, Gil, Ilania, Israel, Manuel, Marce, Marco, Pepe, Quique, Rafa y Rosa.
Por todos los momentos compartidos y por su valiosa amistad.*

A mis compañeros y profesores:

Por los años de trabajo en equipo, por su compañerismo y por sus enseñanzas que hicieron posible mi formación.

A la M. en C. Laura E. García*:

En memoria y en agradecimiento por transmitirme su optimismo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, máxima casa de estudios y a nuestro pueblo:

Por sus valiosas aportaciones a la formación profesional de los mexicanos.

Al Dr. Víctor M. Castaño, Director de esta tesis:

Con gratitud, admiración y respeto, por su disposición de ayudar y por su valiosa asesoría.

Al M. en C. Alberto Álvarez C., Co-director del presente trabajo:

Agradezco su invaluable colaboración, revisión, apoyo y motivación.

Al I.Q. Ernesto Sánchez:

Por la confianza depositada en mí y por su supervisión técnica.

Al H. JURADO:

Dr. Joaquín Palacios A., Dr. Fernando L. Malanco C.,

Dra. María Elena Villafuerte C. y M. en C. Eric M. Rivera M.

Por proporcionarme parte de su tiempo en la revisión del presente trabajo y por sus valiosos comentarios, GRACIAS.

Al Depto. de Física Aplicada y Tecnología Avanzada IFUNAM y al Depto. Polímeros IIMUNAM:

Por el apoyo y facilidades proporcionadas, en especial a la Q.F.B. Elena Ollva por su apoyo en la parte de microscopía, al Fis. Salvador Viquez y M. en C. Ventura Rodríguez, por sus oportunos comentarios.

También quiero agradecer al Sr. Edgar Méndez, Sra. Martha Romero, I.Q. Alfredo Maciel, Q.

Miguel A. Canseco, M. en C. Jaqueline Coñetas, Q. Carmen Vázquez, Sr. Pedro Mexía,

Dra. María A. Mondragón, Srta. Lidia Ortiz, Ing. Juan M. García y a todas aquellas

personas que de alguna u otra manera contribuyeron al desarrollo de esta tesis, GRACIAS por su valioso apoyo técnico.

Trabajo apoyado por el Programa Universitario del Medio Ambiente (PUMA).

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, máxima casa de estudios y a nuestro pueblo:

Por sus valiosas aportaciones a la formación profesional de los mexicanos.

Al Dr. Víctor M. Castaño, Director de esta tesis:

Con gratitud, admiración y respeto, por su disposición de ayudar y por su valiosa asesoría.

Al M. en C. Alberto Álvarez C., Co-director del presente trabajo:

Agradezco su invaluable colaboración, revisión, apoyo y motivación.

Al I.Q. Ernesto Sánchez:

Por la confianza depositada en mí y por su supervisión técnica.

Al H. JURADO:

Dr. Joaquín Palacios A., Dr. Fernando L. Malanco C.,

Dra. María Elena Villafuerte C. y M. en C. Eric M. Rivera M.

Por proporcionarme parte de su tiempo en la revisión del presente trabajo y por sus valiosos comentarios, GRACIAS.

Al Depto. de Física Aplicada y Tecnología Avanzada IFUNAM y al Depto. Polímeros IIMUNAM:

Por el apoyo y facilidades proporcionadas, en especial a la Q.F.B. Elena Oliva por su apoyo en la parte de microscopía, al Fis. Salvador Viquez y M. en C. Ventura Rodríguez, por sus oportunos comentarios.

También quiero agradecer al Sr. Edgar Méndez, Sra. Martha Romero, I.Q. Alfredo Maciel, Q.

Miguel A. Canseco, M. en C. Jaqueline Cañetas, Q. Carmen Vázquez, Sr. Pedro Mexía,

Dra. María A. Mondragón, Srta. Lidia Ortiz, Ing. Juan M. García y a todas aquellas

personas que de alguna u otra manera contribuyeron al desarrollo de esta tesis, GRACIAS por su valioso apoyo técnico.

Trabajo apoyado por el Programa Universitario del Medio Ambiente (PUMA).

ÍNDICE

CAPÍTULO I

RESÚMEN	1
INTRODUCCIÓN	2

CAPÍTULO II

GENERALIDADES

2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD	
2.1.1 Clasificación	5
2.1.2 Estructura	5
2.1.3 Cristalinidad	7
2.1.4 Propiedades mecánicas y térmicas	7
2.1.5 Propiedades químicas	9
a) Reactividad	
b) Degradación	
b.1) Fotodegradación	
b.2) Termodegradación	
b.3) Degradación durante el proceso de fundido	
2.1.6 Usos y aplicaciones	14
2.2 RECICLAMIENTO DE DESECHOS PLÁSTICOS	
2.2.1 Manejo del desperdicio sólido	14
2.2.2 Fuentes de desperdicio	17
2.2.3 Técnicas de reciclamiento	17
2.2.4 Usos del plástico reciclado	22
2.3 LOS PIGMENTOS Y SU APLICACIÓN EN PLÁSTICOS	
2.3.1 Pigmentos orgánicos e inorgánicos	23

2.3.2 Descripción de pigmentos empleados	23
a) Negro de humo	
b) Rojo óxido de fierro	
c) Azul ftalocianina de cobre con CaCO ₃	
2.4 PIGMENTACIÓN DE PLÁSTICOS	
2.4.1 Dispersión	32
2.4.2 Métodos de pigmentación de plásticos	32
2.4.3 Coloración de poliolefinas	34
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	
2.5.1 Caracterización térmica	36
a) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	
b) Análisis Termogravimétrico (TGA)	
2.5.2 Propiedades mecánicas de tensión	39
a) Ensayo de tensión	
b) Deformación elástica y plástica	
c) Esfuerzo a la cedencia	
d) Módulo de elasticidad	
e) Resistencia a la tensión	
2.5.3 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)	43
2.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM)	45

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 SELECCIÓN DEL PIGMENTO	53
3.2 OBTENCIÓN DEL PEAD	53

3.3 MEZCLADO	
3.3.1 Condiciones	54
3.3.2 Descripción del equipo	55
3.4 EXTRUSIÓN	
3.4.1 Condiciones de extrusión	55
3.4.2 Descripción del equipo	56
3.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	59
3.6 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA INFRARROJO	
3.6.1 Preparación por presión en caliente	60
3.6.2 Preparación por solución en xileno	60
3.7 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SEM Y TEM	61
3.8 PRUEBAS MECÁNICAS DE TENSIÓN	
3.8.1 Obtención de probetas	62
3.8.2 Descripción del equipo	63

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE INFRARROJO	65
4.2 ANÁLISIS DE PROCESABILIDAD	69
4.3 ANÁLISIS TÉRMICOS	
4.3.1 Temperaturas de fusión	74
4.3.2 Análisis termogravimétrico	76

4.4 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	
4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido	81
4.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	88
4.5 ANÁLISIS DE PROPIEDADES MECÁNICAS	
4.5.1 Efecto de orientación de los cristales del PEAD (por el proceso de extrusión) en la propiedad de tensión	93
4.5.2 Pruebas mecánicas de tensión en la cedencia	95
a) Análisis de tensión	
b) Análisis de % de elongación	
4.5.3 Pruebas mecánicas de tensión en el rompimiento	101
a) Análisis de resistencia a la tensión	
b) Análisis de % de elongación	

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	111
---------------------------------------	-----

BIBLIOGRAFÍA	114
---------------------	-----

APÉNDICE A

CROMATOGRAFÍA PERMEACIÓN EN GEL (GPC) DEL PEAD	A.1
---	-----

RESUMEN

El presente trabajo da la visión actual del enfrentamiento a la contaminación ambiental, aspectos teóricos del polietileno de alta densidad (PEAD), de los pigmentos y cómo éstos son incorporados a los plásticos.

El PEAD (virgen y reciclado) fue procesado con pigmentos y sin ellos en un equipo mezclador y se obtuvieron laminados mediante extrusión, los cuales fueron utilizados como muestras.

Se caracteriza el polietileno de alta densidad sin pigmento mediante espectroscopía infrarroja para determinar si existe foto-oxidación o termo-oxidación como consecuencia de su primer ciclo de vida útil. Por otra parte se analiza este material, virgen y reciclado, después del proceso de extrusión para observar si las condiciones del procesamiento provocan degradación.

Se emplearon las muestras de PEAD pigmentado de color negro de humo, azul ftalocianina con CaCO_3 y rojo óxido de hierro para analizar la influencia del pigmento tanto en las características del procesamiento como en propiedades mecánicas (pruebas de tensión según ASTM 1708), térmicas (puntos de fusión y porcentajes de cristalización por DSC así como temperaturas iniciales de degradación por TGA) y apariencia visual que determinarán las propuestas de aplicación, en resumen pretende determinar la factibilidad técnica de emplear 3 pigmentos (usados en la industria de la construcción) y aumentar el conocimiento del material reciclado para lograr mayor objetividad en sus aplicaciones y así aprovechar mejor nuestros recursos (ahorro de materia y energía) además de ayudar al control de la contaminación ambiental.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los plásticos se encuentran aún en una etapa de crecimiento en sus aplicaciones por combinar entre otras propiedades ligereza y resistencia mecánica. A continuación se muestran los plásticos más utilizados en México¹:

Poliétileno de baja densidad (PEBD)	43 %
Poliétileno de alta densidad (PEAD)	24 %
Poliestireno (PS)	14 %
Polipropileno (PP)	6 %
Cloruro de polivinilo (PVC)	6 %
Otros	7 %

En nuestros días un 25% del consumo de plásticos es destinado a la fabricación de artículos para empaquetar (fig.1.1a) y se estima que un 80% del mismo emplea PEAD y PEBD así como PP para elaborar envases, contenedores rígidos y películas envolventes, artículos que se convierten rápidamente en parte del desecho sólido por tener un tiempo de vida útil relativamente corto (fig.1.1b)¹.

El artículo de empaquetamiento es contaminante en potencia debido a su alta resistencia a la degradación total natural y a su difícil manejo cuando forma parte del desperdicio sólido.

La contaminación se enfrenta mediante las siguientes acciones²: Reutilizar, reciclar, relleno sanitario e incinerar.

Fig. 1.1a Usos de los plásticos en México.

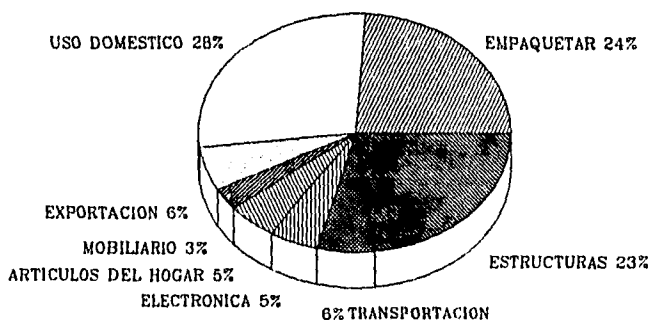
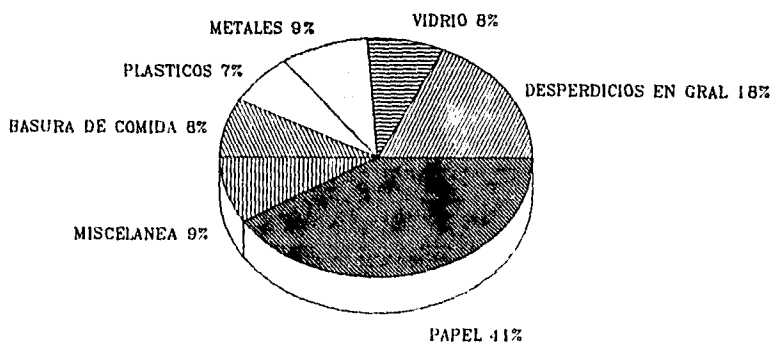


Fig. 1.1b Composición de la basura sólida en México.



Por lo anterior esta tesis surge de una necesidad ecológica. La idea de reciclar el polietileno de alta densidad (PEAD) con la adición de pigmentos se debe a que al pigmentar un plástico se le proporciona un medio para aumentar la resistencia a la degradación por radiación ultravioleta^{3,4}, esto se debe a que el pigmento puede actuar como apantallante (fig. 1.2) o absorbedor de la radiación dañina para reemitirla en forma de calor u otra radiación menos perjudicial, además los pigmentos retrasan la degradación por contener grupos químicos que inhiben o estabilizan a los radicales libres causantes de la fotodegradación, con lo cuál se da la opción de obtener artículos con tiempos de vida útil más largos²², proporcionando además una mejor apariencia en el artículo reciclado, para obtener una mayor aceptación por parte de los consumidores.

El estudio de la influencia del pigmento se debe a que algunas propiedades como estructura química, dispersión, distribución y tamaño de partícula del pigmento, así como la interacción entre éste y algún aditivo presente en el material pueden llegar a modificar propiedades importantes que influirán en el procesamiento y uso final del plástico⁵,

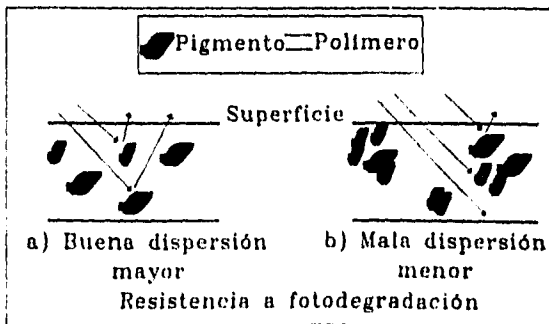


Fig. 1.2 Efecto pantalla del pigmento dispersado

GENERALIDADES

2.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

2.1.1. CLASIFICACIÓN

El polietileno de alta densidad (PEAD) es una macromolécula que pertenece a los termoplásticos y se obtiene a partir de la polimerización del etileno ($H_2C=CH_2$) catalizada a bajas presiones, algunos de los catalizadores empleados son a base de molibdeno, cromo ó titanio.

De acuerdo al ASTM-1248 podemos clasificar al polietileno en cuatro tipos dependiendo de su densidad:

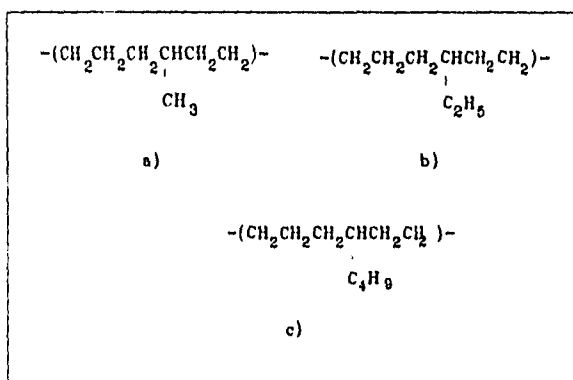
Tipo	Nombre	Densidad (g/ml)
	Polielileno :	
I	De baja densidad	0.911 a 0.925
II	De media densidad	0.926 a 0.940
	De alta densidad	
III	copolímero con α -olefinas	0.941 a 0.959
IV	homopolímero	0.960 ó mayor

2.1.2. ESTRUCTURA

El PEAD tiene fórmula general $-(CH_2)_n-$ y su estructura siempre contiene un número pequeño de ramificaciones, las cuales pueden ser introducidas deliberadamente por copolimerización con propileno, buteno y hexeno (fig. 2.1.1), ó bien estas ramificaciones se pueden presentar como resultado de reacciones colaterales por el mecanismo particular de

polimerización o por la presencia de trazas de alfa-olefinas en la corriente de alimentación del etileno, ya que se han encontrado ramificaciones metil, etil y butil en homopolímeros; el número de ramificaciones depende de las condiciones de polimerización incluyendo la concentración de las olefinas.

Las ramificaciones son características químicas muy importantes que influyen en las propiedades físicas y mecánicas tanto como el peso molecular del polímero⁶.



**Fig. 2.1.1 Copolímeros de polietileno con:
a)propileno b)buteno c)hexeno.**

Con frecuencia los grupos terminales no se conocen, pueden originarse de impurezas en la mezcla de reacción; para el PEAD las cadenas finales contienen ó grupos metil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), o algún grupo que contenga un doble enlace como $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{RR}'$ ó $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ identificados por IR.

2.1.3. CRISTALINIDAD^{6,7}

El PEAD es un polímero semicristalino con un porcentaje de cristalinidad entre el 60-80% que puede medirse por IR, DSC y medidas de densidad; una correlación útil para determinar la cristalinidad por medio de datos de DSC es :

$$\text{Cristalinidad (\%)} = 100 * (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ)$$

donde el ΔH_f es el calor de fusión medido por DSC y el ΔH_f° es el valor hipotético como si el material fuera perfectamente cristalino y es estimado de 276-300 J/g.

Se ha encontrado que existe una relación lineal entre el porcentaje de la fase cristalina y la densidad del polímero así como la relación entre la ramificación del polímero y la densidad y porcentaje de cristalinidad.

2.1.4. PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS

Las propiedades mecánicas del polietileno de alta densidad se ven influenciadas por los siguientes parámetros:

- Ramificaciones
- Peso molecular y distribución
- Cristalización
- Orientación

Cuando el número de ramificaciones aumenta se reduce la cristalinidad, la elongación en la ruptura aumenta pero la resistencia a la tensión disminuye.

A bajos pesos moleculares el PEAD es quebradizo y rompe a bajas elongaciones (10%) y no desarrolla cuello en la prueba mecánica de tensión a diferencia del PEAD comercial el cual siempre lo desarrolla.

Durante la prueba de tensión se presenta una orientación de las zonas cristalinas del polímero que pueden originarse en el proceso de extrusión y que influirán en las propiedades mecánicas del material; la rigidez se ve incrementada cuando la orientación es significativa⁶.

Tabla 2.1.1 Efecto del peso molecular y ramificaciones en propiedades mecánicas del PEAD⁶

PROPIEDADES	PEAD BAJA RAMIFICACION ^a		PEAD LINEAL ^b	
	MENOR	MAYOR	MENOR	MAYOR
DENSIDAD (g/ml)	0.97	0.955	0.968	0.968
PUNTO DE CEDENCIA (MPa)	29	29	33	31
RESISTENCIA A LA TENSION (MPa)	22	30	20	30
MODULO ELASTICO (MPa)	1000	900	1550	1400
RESISTENCIA AL IMPACTO (kJ/m ²)	20	30	9	50
ELONGACION EN CEDENCIA (%)	10-12		5-8	
ELONGACION EN ROMPIMIENTO (%)	50-1200 ^c		50-900 ^c	
PUNTO DE FUSION (°C)	125-132		126-135	

^a = 2-3 CH₃ POR 1000 CARBONOS ^b = 1 CH₃ POR 1000 CARBONOS
^c = DEPENDE FUERTEMENTE DEL PESO MOLECULAR

2.1.5 PROPIEDADES QUÍMICAS^{6,8}

a) REACTIVIDAD

Debido a que el PEAD es una mezcla de hidrocarburos saturados, no es muy reactivo en el caso del lineal, en el ramificado la parte donde se encuentra la mayor reactividad es:

En los enlaces dobles finales

En los enlaces terciarios de las ramificaciones.

Su grado de estabilidad está determinado por su parcial cristalinidad; se considera que el PEAD es resistente a los disolventes comunes a temperaturas inferiores a los 60°C, solamente algunas mezclas de H₂SO₄ (>70%) a temperaturas altas atacan al plástico y a temperaturas por arriba de 80°C el PEAD se disuelve en hidrocarburos tales como xileno, o-diclorobenceno, por esta característica son empleados para pruebas de determinación de peso molecular a partir de datos de solución viscosa o cromatografía de permeación gel. El PEAD no es totalmente impermeable al oxígeno ni a vapores orgánicos, mientras que presenta muy baja permeabilidad al vapor de agua.

b) DEGRADACIÓN³

Un factor importante en un estudio de reciclado de un polímero es la determinación de su degradación, por su primer procesado, durante su vida de servicio y/o durante su estancia como parte del desecho.

b.1) FOTODEGRADACIÓN

Los efectos de los rayos ultravioletas provenientes de la luz solar son un factor importante en el deterioro de un polímero, debido a que la radiación que alcanza a la superficie terrestre puede llegar a tener energía suficiente para romper los enlaces químicos de algunas estructuras del polímero, la tabla 2.1.2 muestra las energías alcanzadas de las diferentes longitudes de onda (radiación UV y visible) y las fuerzas de enlace de las principales estructuras del PEAD³.

Tabla 2.1.2 Energías de la radiación U.V., visible y energías de enlace de grupos presentes en PEAD.

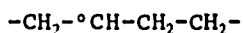
LONGITUD DE ONDA nm	ENERGIA kJ/mol	FZAS. DE ENLACE kJ/mol
700	170	
400	300	C-H 340
300	390	C-C 355-418
290	418	C-O 314-335

La existencia de grupos cromóforos en el polietileno por impurezas o por el mismo proceso de polimerización (grupos insaturados tales como grupos carboxilo, etilénicos y aromáticos) son los causantes de la absorción de radiación y son los responsables en mayor proporción de la foto-inestabilidad del PEAD.

El primer paso de la fotodegradación es usualmente la ruptura homolítica de los enlaces por radiación UV para formar radicales libres, los cuales reaccionan rápidamente con el oxígeno formando hidroperóxidos que son fuente de inestabilidad.

Los efectos de la degradación por radiación UV es el rompimiento de cadenas y el desarrollo de entrecruzamientos.

El polietileno irradiado ha sido ampliamente estudiado y se ha encontrado la existencia de radicales libres de las especies I y II mostrados a continuación³:



I



II

b.2) TERMODEGRADACIÓN

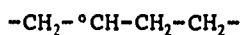
Muchos polímeros degradan a altas temperaturas en ausencia de aire, sin embargo la degradación se acelera cuando hay oxígeno presente.

Debido a la alta energía de los enlaces sencillos C-C, constituyentes principales del PEAD, este posee relativamente buena estabilidad al calor, sin embargo es susceptible a la oxidación durante el procesado, almacenamiento y uso⁹.

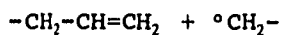
El primer paso de la fotodegradación es usualmente la ruptura homolítica de los enlaces por radiación UV para formar radicales libres, los cuales reaccionan rápidamente con el oxígeno formando hidroperóxidos que son fuente de inestabilidad.

Los efectos de la degradación por radiación UV es el rompimiento de cadenas y el desarrollo de entrecruzamientos.

El polietileno irradiado ha sido ampliamente estudiado y se ha encontrado la existencia de radicales libres de las especies I y II mostrados a continuación³:



I



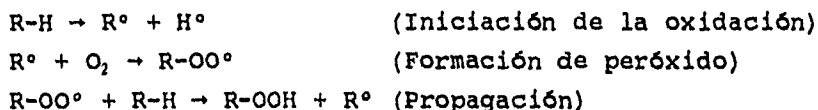
II

b.2) TERMODEGRADACIÓN

Muchos polímeros degradan a altas temperaturas en ausencia de aire, sin embargo la degradación se acelera cuando hay oxígeno presente.

Debido a la alta energía de los enlaces sencillos C-C, constituyentes principales del PEAD, este posee relativamente buena estabilidad al calor, sin embargo es susceptible a la oxidación durante el procesado, almacenamiento y uso⁹.

La degradación termo-oxidativa para el polietileno es un proceso que se inicia con la formación de radicales libres, continuando con la reacción de éste con el oxígeno dando origen a un radical peróxido que puede atacar otra molécula del polímero haciendo una reacción en cadena :



El hidroperóxido (R-OOH) es inestable por lo que se genera otro radical que propaga la reacción de oxidación dando como resultado formación de grupos que contienen oxígeno, (grupos oxhidrilo y carboxilo) posibles de detectar por IR⁶.

Para detener el proceso de oxidación los radicales formados R[•] y R-OO[•] deben ser eliminados o estabilizados. Existen dos tipos de antioxidantes, uno acelera el proceso de terminación de cadena por contener un hidrógeno muy lábil que reacciona con los radicales de propagación, algunos de esos antioxidantes son los fenoles impedidos estéricamente. Los antioxidantes secundarios son los que reaccionan con el hidroperóxido para prevenir la formación del radical libre, entre estos se encuentran los ésteres de ácido fosforoso y los sulfuroconstituidos en un concentración entre 0.08% y 1% ^{3,9} .

b.3) DEGRADACIÓN DURANTE EL PROCESADO EN FUNDIDO

Generalmente el polietileno es convertido en artículos mediante procesos de extrusión o inyección, operaciones que involucran temperatura y fuerzas de corte. Durante este proceso altos esfuerzos cortantes son aplicados al polímero fundido, los cuales causan rompimientos homolíticos de enlaces C-H, dando lugar a la formación de radicales libres, los cuales iniciarán reacciones en cadena en presencia de oxígeno que deteriorarán al polímero (fig. 2.1.2)

El cambio en peso molecular es un problema serio en el caso del PEAD debido a que las propiedades del producto final dependerán del peso molecular, por lo que se le adicionan pequeñas cantidades de antioxidante durante su producción¹⁰.

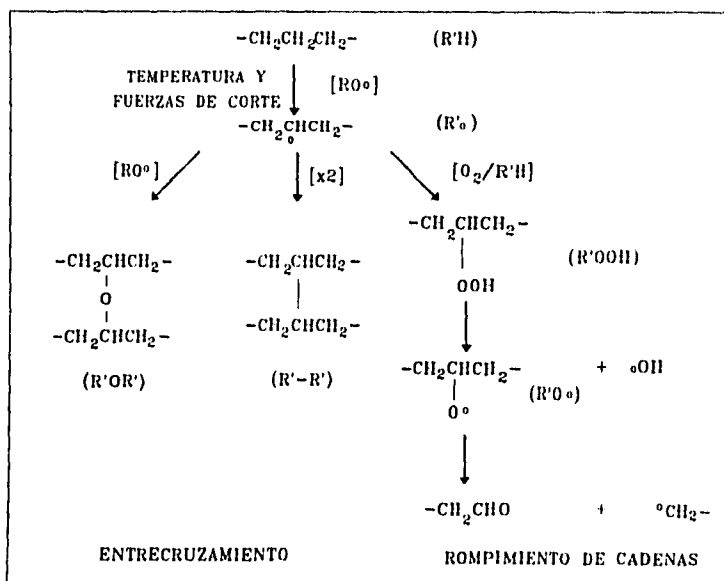


Fig. 2.1.2 Reacciones que sufre el PE durante su moldeo a temperaturas mayores a 150°C.³

2.1.6. USOS Y APLICACIONES

Las propiedades mecánicas, de alta resistencia química, peso ligero, etc. hacen que el PEAD sea un material apropiado para una gran cantidad de aplicaciones y productos terminados.

El PEAD se utiliza en la fabricación de juguetes, recipientes para productos químicos, envases para alimentos, partes industriales, cajas para botellas, tuberías, partes para automóviles, tambores para hidrocarburos, artículos tejidos con hilo de polietileno como costales, redes, en la industria de la construcción y en la agricultura es utilizado como protector de materiales de construcción y para disminuir transmisión de la humedad en pisos; en la agricultura se usa para preservar sembradíos y en invernaderos.

Dependiendo de la aplicación y de las características que se deseen el PEAD es procesado de diversas maneras entre ellas el moldeo por soplado, inyección, extrusión etc.⁴

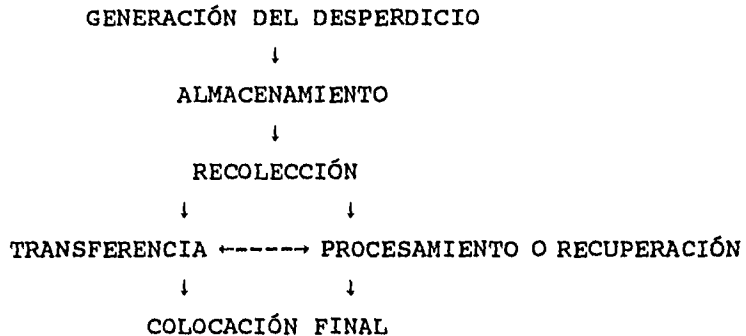
2.2 RECICLAMIENTO DE DESECHOS PLÁSTICOS

2.2.1 MANEJO DEL DESPERDICIO SÓLIDO

El crecimiento de la población y el desarrollo tecnológico que hasta hace poco no consideraba a la Naturaleza, han provocado que se generen cada vez más desperdicios sólidos (inservibles o indeseables) que en la mayoría de los casos son destinados a rellenos sanitarios sin tomar en cuenta su

degradabilidad lo cual provoca mal funcionamiento de estos y en consecuencia contaminación ambiental.

En la actualidad el manejo de los desperdicios sólidos lo podemos esquematizar de la siguiente manera¹¹:

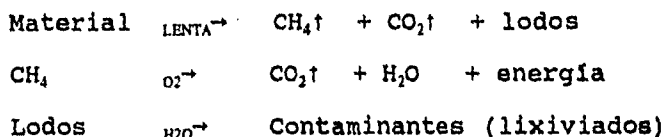


La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA en inglés) propone en forma jerárquica los siguientes pasos para el procesamiento o recuperación y para la colocación final del desecho sólido²:

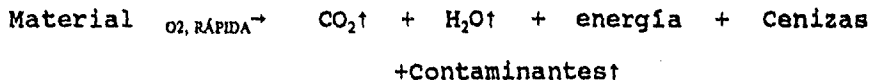
Reuso
Reciclamiento
Relleno sanitario
Incineración

El **reusar** artículos significa disminuir la fuente de contaminación además de ahorrar material y energía.

El relleno sanitario incluye la colocación final controlada de los desperdicios sólidos en sitios destinados y acondicionados para contenerlos, con mejores resultados si los materiales de desecho son biodegradables. En estos lugares la degradación de los desechos se representa por :



Cuando los materiales de desecho ya no pueden ser aprovechados la opción es incinerarlos, esta acción proporciona el medio para recuperar parte de la energía de los materiales y sus residuos pueden ser colocados en un relleno sanitario, podemos representar el proceso de incineración de la siguiente manera:



El reciclamiento busca darle valor agregado a los desperdicios ya sea recuperando un material parecido al de origen o bien desarrollando materiales nuevos a base de mezclas de desperdicios.

2.2.2 FUENTES DE DESPERDICIO

Encontramos desperdicios de materiales plásticos de varios orígenes :

- Doméstico (toda clase de artículos para empaquetar)
- Agrícola (bolsas y películas cobertoras de cultivos).
- Industrial (desperdicios de los mismos procesos).

Dependiendo del origen se obtienen materiales con diferentes propiedades y se hace o no atractivo el reciclaje, por ejemplo cuando este último se basa en desperdicios de industrias y construcciones es atractivo por su fácil recolección (pequeñas zonas y gran generación de desperdicios) mientras que la recolección de los desechos municipales es costosa por el ineficiente sistema de recolección que ocasiona que el costo de reciclar esté por encima de el de incineración ó relleno.

2.2.3 TÉCNICAS DE RECICLAMIENTO ^{12,13}

Entre los problemas técnicos del reciclamiento de plásticos encontramos :

Efecto adverso de las impurezas (papel, metal u otros polímeros) en propiedades mecánicas.

Degradación que ocurre en sus procesados y durante su uso (termodegradación, degradación termomecánica o bien fotodegradación) la cual puede manifestarse de la siguiente manera :

Cambios en peso molecular y color.
Desarrollo de grupos carbonilo.
Entrecruzamiento
Pérdida de brillo superficial, formación de grietas
Cambios en propiedades mecánicas (tensión, flexión, elongación, impacto, etc.).

Un reciclaje económicamente atractivo exige una logística compleja, se requiere de una planificación detallada del procedimiento correcto y de las instalaciones.

Dependiendo del estado de los desperdicios plásticos las técnicas a seguir son :

a) **REMOLIENDA** : es decir el material de desecho generado en una misma industria y con un alto grado de limpieza solamente es molido para reincorporarlo en el proceso.

b) **REGRANULACIÓN**: es aplicada cuando el material de desecho proviene de varias fuentes pero es fácilmente separado; aplica tecnologías sencillas que abarcan básicamente las siguientes operaciones:

b.1) Para facilitar las operaciones de separación, clasificación y limpieza se han propuesto diversas formas de recolectar los desperdicios sólidos :

Contenedores y camiones con división de paneles
destinados a desperdicios específicos.
Centros de recolección especializados.

Sin embargo para que estos métodos de recolección cumplan su función necesitamos educar ecológicamente a nuestra población, en la actualidad el triunfo de los esfuerzos de reciclado están condicionados al desarrollo de técnicas de clasificación y separación eficientes.

b.2) Las tecnologías de **clasificación y separación**^{2.16} se pueden dividir en 4 categorías :

b.2.1. La macroclasificación involucra una selección por medios físicos, automatizados y/o manuales de los componentes del desecho sólido; en la actualidad se hace uso del código de reciclado para plásticos que comprende el triángulo con un número en el centro que indica el tipo del plástico usado en su elaboración, desarrollado por la Sociedad de la Industria del Plástico (SPI en inglés), a continuación se muestra el número que le corresponde a cada tipo de polímero :

1. PET (Polietilentereftalato)
2. HDPE (Polietileno de alta densidad)
3. PVC (Cloruro de polivinilo)
4. LDPE (Polietileno de baja densidad)
5. PP (Polipropileno)
6. PS (Poliestireno)
7. Otros

b.2.2. La microclasificación¹⁷ comprende la separación de polímeros por tipo, estos son fragmentados y cortados con un diámetro aproximadamente de 1/8 a 1/4 de pulgada, después son separados por diferencia de densidades como en el caso del PET y PEAD; involucra tecnologías de "flotación-hundimiento" en la actualidad se estudia el uso de hidrocarburos líquidos para una mejor separación.

Otra técnica de separación es la molienda criogénica, basada en que los diversos polímeros se fracturan a diferentes temperaturas.

b.2.3 La separación molecular se basa en las temperaturas a las cuales se disuelven los diversos plásticos a separar.

b.2.4. La mezcla de desperdicios plásticos se realiza cuando la separación y clasificación se hacen difíciles, se busca una buena compatibilidad de las especies involucradas para obtener un material nuevo, el cual es posible emplear en equipos de procesamiento convencional para obtener artículos, por ejemplo la madera plástica es hecha de materiales de desecho de PEBD, PEAD, PP y PVC rígido.

b.3) La limpieza es necesaria debido a los contaminantes presentes en el material de desecho, en la mayoría de las tecnologías de separación y clasificación se realiza esta función complementariamente.

b.4) La molienda se realiza para tener homogeneidad en las alimentaciones de los equipos de reprocesado (extrusores, inyectoros, etc.) para evitar paros y también para una buena mezcla con los aditivos.

b.5) Mezclado, la pérdida de ciertas propiedades del material reciclado por su procesado y/o uso anterior, hacen que se requieran formulaciones con aditivos y/o material virgen para hacer el proceso más fácil y para poder competir en algunas aplicaciones, entre estos aditivos se encuentran los antioxidantes, estabilizadores de U.V., pigmentos, cargas, etc.

2.2.4 USOS DEL PLÁSTICO RECICLADO¹⁷

Entre algunas aplicaciones en las que puede emplearse el PEAD reciclado tenemos: tablas de campo, postes de cerca, postes de señales, bancas de parques, cestos de basura, etc. y muchas de estas aplicaciones hacen que la exposición al medio externo sea inevitable.

Tabla 2.2.1 Demanda potencial del PEAD reciclado.¹⁶

APLICACION	MILLONES DE LIBRAS
TUBOS	100
BASES PARA BOTELLAS DE PET	90
JAULAS	100
CUBETAS	70
BOTELLAS NO PARA CONTENER ALIMENTOS	130
OTROS	170

2.3 LOS PIGMENTOS Y SU APLICACIÓN EN PLÁSTICOS⁵

Los colorantes son clasificados como tintes y pigmentos; los pigmentos pueden ser orgánicos e inorgánicos y se distinguen de los tintes por ser prácticamente insolubles en el medio en el cual son incorporados por procesos de dispersión.

2.3.1 PIGMENTOS ORGÁNICOS E INORGÁNICOS

Muchos de los colorantes usados en la industria del plástico son clasificados como pigmentos.

Los pigmentos inorgánicos pueden ser obtenidos sintéticamente ó a partir de extracción de minerales; tienen alta resistencia a la temperatura y mayor resistencia a la intemperie que los orgánicos, el pigmento inorgánico no sangra o migra ni a líquidos ni a otros plásticos que tengan contacto con el material pigmentado, por otra parte tiene menor poder cubriente⁶.

Los pigmentos orgánicos tienen buen poder cubriente, amplia gama de colores e imparten tonos limpios pero son más sensibles a la luz y al calor.

Los colorantes son adicionados básicamente al plástico para producir efectos de color y de pantalla a los rayos ultravioletas incidentes en el polímero.

2.3.2 DESCRIPCIÓN DE PIGMENTOS EMPLEADOS

a) NEGRO DE HUMO¹⁸:

El término negro de humo se refiere a un amplio rango de productos hechos por combustión parcial o descomposición térmica de hidrocarburos en fase vapor, consisten esencialmente

de carbón elemental, de partículas casi esféricas de tamaño coloidal, las cuales forman agregados y aglomerados; es posible clasificar a los negros de humo de la siguiente manera :

Tipo de negro de humo		
Proceso Químico	Proceso de Producción	Alimentación
Descomposición		
térmica-oxidativa:		
Flujo turbulento	Negro de horno	con aromáticos
Sistema abierto	Negro de canal	gas natural
Descomposición térmica		
(ausencia de O₂):		
Discontinuo	Negro térmico	gas natural
Continuo	Negro de acetileno	acetileno

Dependiendo del proceso de producción se obtienen diferentes propiedades características del pigmento entre las que mencionaremos : Tamaño de partícula, área superficial, estructura y actividad superficial.

a.1) USOS Y CARACTERÍSTICAS DEL NEGRO DE HUMO

El negro de humo es empleado en la industria de tintas, esmaltes, pinturas, prefabricados y plásticos, es bien conocido su uso en la industria hulera por sus efectos de reforzador y

protector de radiación U.V.

La importancia de las aplicaciones del negro de humo en plásticos se debe a que proporciona :

Color

Protección a rayos ultravioleta

Protección a degradación térmica

Reforzamiento.

Conductividad ó resistencia eléctrica

Se aplica a plástico para dar color negro o para modificar el color impartido por otros pigmentos. El atributo principal del negro de humo para dar color aceptable es su habilidad para dar un grado de negrura en forma dispersada, que dependerá del tamaño de partícula, tamaño del agregado y el grado de dispersión.

El negro de humo tiende a absorber los rayos U.V. y reemitirlos en forma de calor, este efecto reduce en gran medida los efectos dañinos de la radiación; esta propiedad del negro de humo dependerá de la concentración del pigmento, del tamaño de la partícula y de la calidad de la dispersión. Se ha encontrado que diámetros de partícula menores a 25nm tienen buen efecto en la protección a U.V. También es importante mencionar que su superficie química juega un papel importante en proporcionar estabilidad a rayos U.V y también estabilidad térmica ya que posee grupos en su estructura que funcionan como atrapadores de radicales libres, también se han encontrado quinonas y otros compuestos químicos formados durante la

elaboración del negro de humo que también reaccionan con los radicales libres provenientes de la degradación de los polímeros y así inhiben o retrasan el deterioro del plástico³.

La concentración generalmente usada para dar color y protección a U.V. puede considerarse muy pequeña (0.05-2 %) y puede considerarse que no afecta a las propiedades mecánicas del polímero, sin embargo es necesario que el usuario del pigmento vea el efecto de este con algún otro aditivo presente, así como el efecto en propiedades mecánicas cuando la concentración es demasiado alta, para encontrar el equilibrio de la propiedad que deseamos impartir y el efecto en las otras propiedades.

En la realización de esta tesis se emplearon dos tipos de negro de humo, el negro LCF-2 nombrado como "negro" que es un negro de humo de horno bajo color y el negro N-330 nombrado como "negro*" que es un negro de humo de horno con alta resistencia a la abrasión, grado hule.

En la tabla 2.3.1 se muestran algunas de las principales propiedades características de dichos pigmentos,^{19,20} la estructura química del negro de humo no está aún muy clara, sin embargo en la actualidad se acepta el siguiente modelo con anillos aromáticos y partes donde se encuentran los grupos funcionales que se han determinado en este pigmento (grupos quinónicos, fenólicos, etc.)¹⁸, ver fig. 2.3.1.

Tabla 2.3.1 Propiedades características del negro de humo tipo LCF-2 y N-330.

PROPIEDAD	NEGRO DE HUMO	
	TIPO	
	LCF-2	N330
PRESENTACION	POLVO	POLVO
AREA SUPERFICIAL (m ² /g)	43	40
DIAMETRO DE PARTICULA (nm)	45	26-27
ABSORCION DE ACEITE (cm ³ /100g)	114-126	102-120
CARBON FIJO (%)	99	97.9

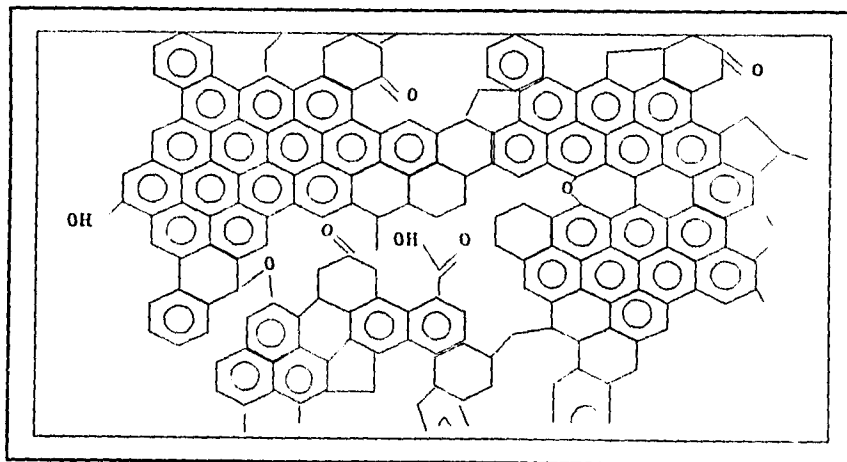


Fig. 2.3.1 Modelo esquematizado del negro de humo¹⁸.

b) ROJO ÓXIDO DE FIERRO

b.1) USOS Y CARACTERÍSTICAS

Los pigmentos rojos óxidos de fierro son ampliamente conocidos por su alta estabilidad a la intemperie (luz solar, humedad, contaminantes atmosféricos), tienen poca reflectancia en longitudes abajo de 400 nm y son buenos absorbedores en ese rango, por lo que sirven de pantalla en los vehículos donde son dispersados, resistentes a ácidos y bases débiles, siendo un pigmento no se disuelve en el medio por lo que no sangra (no aflora en la superficie del vehículo), tiene buen poder cubriente, es estable a temperaturas de procesamiento de la mayoría de los plásticos en donde se aplica (temperatura de descomposición 540°C) y se considera un pigmento fácil de dispersar además de ser de bajo costo.

El rojo óxido de fierro III (Fe_2O_3) empleado es del tipo precipitado con diámetro de partícula entre 30-200nm con formas esferoidales y rombohédricas, con un contenido de Fe_2O_3 arriba de 95%.

Su uso en la industria del plástico²¹ se debe a que da:

Color y opacidad.

Estabilidad al medio externo.

b.2) MÉTODOS DE OBTENCIÓN²⁰

Existen cuatro métodos de fabricación del rojo Fe_2O_3 :

1. Calcinación de sulfato ferroso a altas temperaturas.

2. Deshidratación del óxido de hierro amarillo
($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
3. Por precipitación a partir de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ como semilla en una solución de sales ferrosas con chatarra y aire en condiciones controladas.
4. Calcinación del negro magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) a temperaturas arriba de 370°C .

Dependiendo del proceso de fabricación se modifican propiedades tan importantes como tamaño y distribución de partícula, contenido de óxido de fierro e impurezas que hacen que sus aplicaciones sean diferentes, así el rojo obtenido por calcinación de sulfato ferroso a altas temperaturas contiene un bajo contenido de impurezas por lo que es ampliamente utilizado en la industria farmacéutica y cosmética, mientras que el que se obtiene por precipitación es ampliamente usado en aplicaciones cerámicas, de papel, etc.

c) AZUL FTALOCIANINA DE COBRE Y CaCO_3 ⁵.

El azul ftalocianina es un compuesto sintético muy estable por su estructura cíclica y unida a un metal por enlaces covalentes y covalentes coordinados. Su color varía de azul oscuro a verde.

c.1) USOS Y CARACTERÍSTICAS DEL AZUL FTALOCIANINA

Es un pigmento con buena resistencia al sangrado, buena resistencia química, estabilidad térmica alta (sublima cerca de los 500°C), es un pigmento orgánico con buena resistencia a la intemperie aún en tonalidades pasteles.

Sus principales usos están localizados en la industria de pinturas, tintas y plásticos, en estos últimos existe un efecto de nucleación en aquellos materiales semicristalinos.

Su estructura química se muestra en la figura 2.3.2.

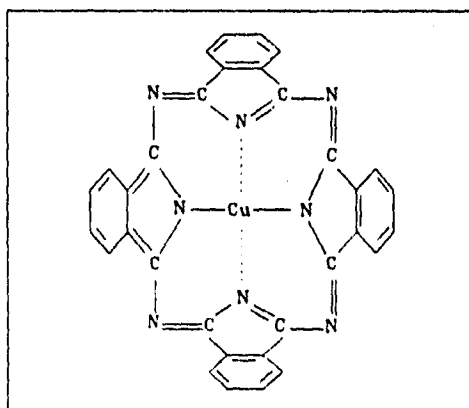


Fig. 2.3.2 Estructura química del azul ftalocianina de cobre II.

c.2) MÉTODOS DE OBTENCIÓN DEL AZUL FTALOCIANINA⁵

Sus métodos de obtención pueden clasificarse en proceso seco y proceso húmedo; en el primero el ftalonitrilo y cloruro

cuproso son calentados juntos en presencia de cobre metálico o bien calentando anhídrido ftálico con sal de cobre en presencia de urea, mientras que en el segundo proceso también se calientan anhídrido ftálico, cloruro cuproso y urea en un medio de triclorobenceno. Estos procesos dan una forma de partícula que tiene que ser modificada por recristalización y molienda.

c.3) EL CARBONATO DE CALCIO (CaCO_3) es una de las cargas minerales más versátiles se emplea en la industria del papel, plásticos, textiles, cosméticos, productos farmacéuticos²⁰.

Su obtención generalmente es de extracción mineral, carbonación del hidróxido de calcio , precipitación a partir de cloruro de calcio e hidróxido de amonio etc.

Tiene un amplio rango de tamaño de partículas por ello también su versatilidad, la forma del cristal es hexagonal con un rango de partícula de 1.5-12 μm con un pH básico.

En la industria del plástico es empleado como carga para bajar costos en poliolefinas, PVC, elastómeros y termofijos. Además de emplearse para coloración y mejorar algunas propiedades como módulo, resistencia al calor, firmeza en coloración proporciona facilidad en el procesado de plásticos (manejabilidad).

2.4 PIGMENTACIÓN DE PLÁSTICOS

2.4.1 DISPERSIÓN²³

Para poder proporcionar un color deseado a un material es necesario dispersar el pigmento, la dispersión es un proceso físico en el cual los siguientes pasos toman lugar simultáneamente :

Rompimiento de los aglomerados del pigmento en polvo.

Mojado por el medio.

Distribución uniforme al azar de las partículas del pigmento.

Estabilización de la dispersión.

Para poder llevar a cabo estas funciones adecuadamente se cuenta con diversos equipos y técnicas de pigmentación por lo que es necesario conocerlas para seleccionar la que mejor convenga, debido a que el método de pigmentación junto con el tipo de pigmento pueden tener influencia en las propiedades y características del producto final, además de influir en su costo²⁴.

2.4.2 MÉTODOS DE PIGMENTACIÓN DE PLÁSTICOS^{23,24}

Los métodos por los cuales podemos pigmentar un plástico dependen de la presentación del pigmento empleado, actualmente es posible adquirir los pigmentos en forma de polvo, concentrados conocidos como masterbatch y pastas concentradas.

Tabla 2.4.1 Métodos de pigmentación de plásticos.

	EQUIPO DE		VENTAJAS	DESVENTAJAS
	DISPERSION	MOLDEO		
A	TAMBOR ROTATORIO	INYECTOR / EXTRUSOR	UNIVERSAL ALTOS COSTOS DE LIMPIEZA TONOS ESPECIALES	SUCIO POBRE DISPERSION
B	MOLINOS DE 2 O 3 RODILLOS MEZCLADOR BANBURY CON EXTRUSOR	INYECTOR / EXTRUSOR	BUENA DISPERSION BAJOS COSTOS DE LIMPIEZA NO CONTAMINADO REPRODUCIBLE	COSTOSO NO UNIVERSAL
C	MOLINO DE 3 RODILLOS	INYECTOR	LIMPIO BUENA DISPERSION	NO UNIVERSAL ALTOS COSTOS

A= COLORACION CON PIGMENTO EN SECO B= COLORACION CON MASTERBATCH
C= COLORACION CON PASTAS

Es importante mencionar que para todos los métodos de pigmentación se deben establecer las condiciones de trabajo para poder reproducir los tonos, entre estas condiciones encontramos al tiempo de mezclado, equipo, perfiles de temperatura, velocidades de rotación, concentraciones del pigmento, agentes de adhesión.

En la tabla 2.4.2 se muestran las características de procesado al emplear diferentes mezcladores con los diversos métodos de pigmentación²².

Tabla 2.4.2 Características de procesado de los diferentes métodos de pigmentación de plásticos.

PRESENTACION DEL PIGMENTO	MEZCLADOR POR		
	GRAVEDAD	ROTORES	FLUIDO
POLVO	S/PROBLEMA	BUENO	S/PROBLEMA
PASTAS C/VISCOSIDAD			
ALTA	NO POSIBLE	NO POSIBLE	BUENO
BAJA	HUENO	BUENO	S/PROBLEMA
CONCENTRADO EN			
POLVO	DIFICIL SIN PROMOTOR DE ADHESION		
GRANULOS	S/PROBLEMA	S/PROBLEMA	COMPLICADO
TIEMPO DE MEZCLADO (MINUTOS)	10-20.	5-20.	0.5-2.0

2.4.3 COLORACIÓN DE POLIOLEFINAS⁵

Para seleccionar un colorante para las poliolefinas es necesario tomar en cuenta el tipo de poliolefina y las condiciones del proceso, cuando se realiza extrusión se prefieren pigmentos orgánicos e inorgánicos en polvo a concentraciones menores a 0.5 % , si son mayores se requiere un premezclado, algunos procesos se inclinan por pastas especialmente cuando se usa moldeo por inyección.

Es necesario asegurar un alto nivel de estabilidad del pigmento al calor debido a que las poliolefinas son procesadas en el rango de temperaturas de 180-300°C⁵, también es necesario tomar en cuenta la estabilidad a la luz, a la migración, así como la resistencia química del pigmento; los pigmentos con trazas de metales pesados como cobre, fierro pueden dañar la estabilidad térmica y la resistencia al envejecimiento.

Entre los pigmentos óptimos están los azules y verdes ftalocianinas de cobre, los rojos de óxido de fierro, el café de óxido de fierro, el negro de humo y amarillos de cadmio; no se recomiendan las mezclas de dióxido de titanio con pigmentos orgánicos debido a que dichas mezclas disminuyen la resistencia del color al medio (cambia de color en pocos meses).

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.5.1 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

El análisis térmico ampliamente aceptado en la industria del plástico para el control de calidad y caracterización de sus productos, aprovecha que los materiales absorben o desprenden calor cuando reaccionan o cuando pasan de un estado físico a otro.

Algunas de las técnicas empleadas en el análisis térmico son:

- a) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)
- b) Análisis termogravimétrico (TGA).

a) CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO²⁵

Es la técnica que determina temperaturas y entalpías de cambios físicos o químicos que sufren los materiales en estudio, midiendo el flujo calorífico diferencial necesario para establecer una diferencia de cero entre la temperatura de la muestra y el material inerte de referencia sujetos a un programa que barre el rango de temperatura seleccionado, aumentando linealmente a una velocidad de calentamiento preestablecida. Al inicio la energía empleada es requerida para calentar ambas muestras, pero llega a un punto de transición donde la muestra de prueba requiere o más o menos energía que la de referencia y esto se registra en los picos del termograma⁹.

El DSC se emplea para medir puntos de fusión (T_f), temperatura de transición vítrea (T_g), reacción química, porcentaje de cristalinidad, análisis de mezcla, aditivos (antiestáticos, modificadores de impacto, de viscosidad etc.) y degradación térmica.

Para realizar la prueba es necesario calibrar el equipo, determinar la escala de temperatura y tomar en cuenta que la disposición de la muestra afectará el aspecto cualitativo del termograma pero el área del pico permanecerá constante.

Generalmente se pesan entre 5-10 mg de la muestra y se coloca en un portamuestra junto con otro de referencia, se calientan a velocidad constante en una atmósfera inerte y se registra la dependencia del flujo de calor con el tiempo o temperatura (fig. 2.5.1)⁹.

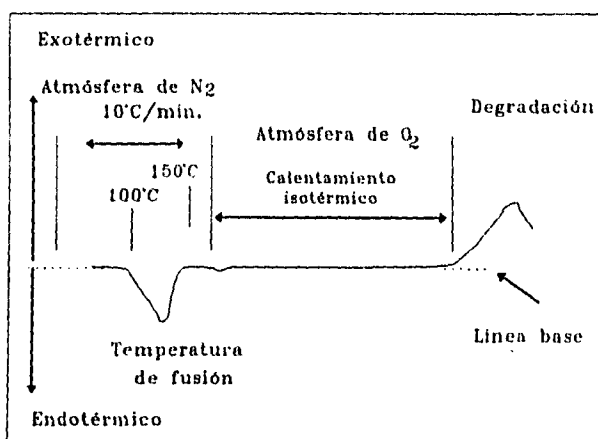


Fig. 2.5.1 Termograma por DSC para el PEAD.

b) ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Es la técnica en la cual los cambios en peso de las especies son registradas a medida que la muestra es calentada, fig.2.5.2^o.

El equipo típico consiste en una balanza analítica (termobalanza) provista de un crisol de platino para la muestra que se encuentra dentro de un horno eléctrico, el que se calentará siguiendo un programa de temperatura a una velocidad establecida con atmósfera inerte o de aire.

El TGA se emplea para medir porcentajes de volátiles-agua, disolventes, monómeros, plastificantes o de materia inerte, también es empleado para obtener perfiles de degradación y estabilidad oxidante.

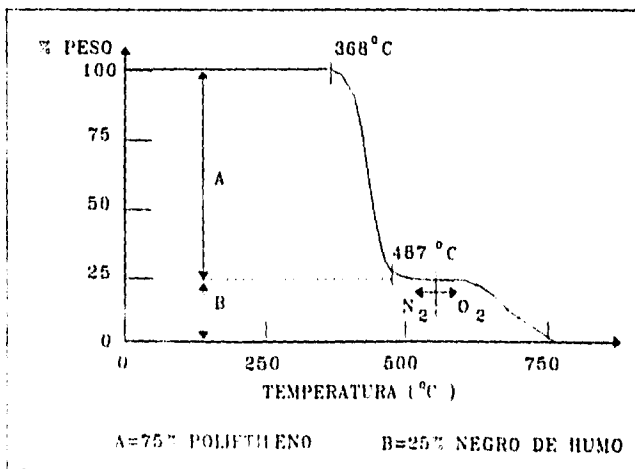


Fig. 2.5.2 Termograma por TGA del PEAD con negro de humo.

2.5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS DE TENSIÓN²⁶

Debido a que todas las condiciones de servicio y en la mayoría de las aplicaciones de uso final de los materiales se involucra en algún grado la carga mecánica, las propiedades mecánicas tales como resistencia a la tensión, elongación, módulo de elasticidad y resistencia al impacto son de gran interés para seleccionar un material.

ENSAYO DE TENSIÓN :

El ensayo de tensión mide la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza tensora. Para poder comparar resultados del ensayo de tensión de diversos materiales para su selección, es necesario transformar los resultados de un ensayo simple a una base común, por lo que la fuerza se transforma a esfuerzo y la distancia entre marcas calibradas se convierte a deformación, además es necesario tener en cuenta que los diversos materiales se comportan dependiendo de la temperatura y de la velocidad de estiramiento durante la prueba²⁷.

En ingeniería se definen los términos de esfuerzo y deformación de la siguiente manera:

El esfuerzo es la fuerza aplicada para producir la deformación en unidades de área transversal :

$$\text{Esfuerzo} = \sigma = F/A_0$$

la deformación es la relación de la elongación de cambio por unidad de longitud original :

$$\text{Deformación} = \epsilon = (l - l_0) / l_0$$

donde : A_0 = área original de la sección transversal de la muestra antes de la prueba.

l_0 = distancia original entre las marcas de calibración

l = distancia entre las marcas después de aplicar la fuerza, F .

Los resultados de un ensayo de tensión son registrados en una curva esfuerzo-deformación como el que se muestra en la fig. 2.5.3⁶

DEFORMACIÓN ELÁSTICA Y PLÁSTICA :

Una probeta de ensayo al ser sometida a una fuerza experimenta cambios, los enlaces entre los átomos se estiran y el material se alarga. Cuando se retira la fuerza, los enlaces regresan a su longitud original y la probeta regresa a su tamaño inicial, es decir la deformación en la parte elástica de la curva esfuerzo-deformación no es permanente; Si la fuerza aplicada es mayor, el material se comporta de manera plástica, es decir, cuando se incrementa el esfuerzo las dislocaciones empiezan a producirse, ocurre el deslizamiento y el material se deforma plásticamente, esta deformación sí es permanente.

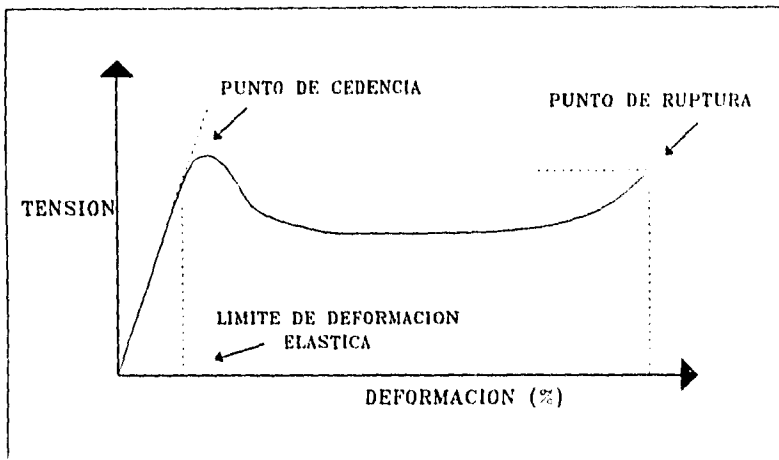


Fig. 2.5.3 Diagrama tensión-deformación para PEAD.

ESFUERZO A LA CEDENCIA :

El esfuerzo a la cedencia es aquél en que el deslizamiento se hace notorio y determina si el material se deformará plásticamente o no, por lo que es una propiedad mecánica muy importante para los fabricantes y para los diseñadores.

MÓDULO DE ELASTICIDAD :

La ley de Hooke establece que a valores bajos de deformación en la zona elástica la relación entre la tensión y la deformación es lineal :

$$\sigma = E \epsilon$$

donde : σ = Esfuerzo.

ϵ = Deformación.

E = Módulo de elasticidad (Módulo de Young).

Así el módulo de elasticidad, E , representa la pendiente de la curva tensión-deformación. Este módulo está estrechamente relacionado con las fuerzas que unen los átomos en el material. Un módulo muy alto indica que se requiere de gran fuerza para separar los átomos y producir la deformación elástica, por esto el módulo se considera una medida de la rigidez de los materiales. Un material rígido, con un módulo de elasticidad alto, mantiene su tamaño y forma al ser sometido a una carga elástica.

RESISTENCIA A LA TENSIÓN²⁷:

Es el esfuerzo máximo que ocurre en la curva esfuerzo-deformación. Muchos materiales pueden deformarse permanentemente sin llegar a la ruptura cuando se les aplica una fuerza (materiales dúctiles), la deformación no es uniforme, en alguna zona se deformará más que en otras ocasionando lo que se conoce como estricción o cuello, que es la reducción en la sección transversal. Debido a que el área de la sección transversal se reduce en este punto se requiere de una fuerza menor para continuar la deformación por lo que decrecerá el esfuerzo calculado a partir del área inicial.

La resistencia a la tensión es el esfuerzo en el que se inicia la estricción.

2.5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR)²⁸

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica de espectroscopía vibracional usada en la identificación no destructiva de especies moleculares; se basa en que los enlaces de las moléculas tienen frecuencias específicas de vibración.

Cuando la muestra absorbe radiación en la región del espectro electromagnético conocido como infrarrojo (en 4000 a 200 cm^{-1}) la energía adquirida causa un aumento en la amplitud de las vibraciones de los enlaces es decir, la molécula se sitúa en un estado vibracional excitado. La exacta longitud de onda a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende del tipo de vibración de ese enlace; por lo tanto diferentes tipos de enlace (C-H, C-C, etc.) absorben radiación infrarroja a diferentes longitudes de onda, además de que un enlace dentro de una molécula puede experimentar diversos tipos de oscilaciones y por lo tanto absorben a más de una longitud de onda; por medio de un espectrofotómetro de infrarrojo es posible medir las frecuencias absorbidas y graficarlas contra la energía absorbida (espectro de infrarrojo) y así identificar la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales en la estructura del compuesto en estudio.

La técnica de espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, siglas en inglés) emplea un interferómetro en lugar de un monocromador, este equipo genera la Transformada

de Fourier del espectro infrarrojo el cuál es convertido al espectro mismo mediante una computadora, teniendo con ello la ventaja de contar con una fuente de radiación más alta, incrementa la relación señal/ruido y aumenta la exactitud del número de onda, entre sus principales ventajas están :

Requiere de pequeñas cantidades de muestra.

Rapidez en la prueba.

Se obtiene alta resolución.

Con técnicas especiales es posible hacer un estudio de infrarrojo con muestras pequeñas, la cantidad comúnmente utilizada es del orden de miligramos y el material en estudio puede ser líquido, sólido o gaseoso.

La espectroscopía de infrarrojo es usada para identificar materiales, determinar la composición de mezclas, monitorear el curso y extensión de reacciones (por cambios en el espectro de infrarrojo), también es empleado para identificar grupos funcionales formados por reacciones de oxidación o degradación (térmica y/o fotodegradación de polímeros) indentificando ciertas bandas características de los productos obtenidos en estas reacciones.

2.5.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA²⁹

La microscopía electrónica es una herramienta poderosa en la caracterización de materiales para observar, analizar y explicar fenómenos a escala micrométrica, por la alta resolución que puede alcanzar.

a) PRINCIPIO Y ESTRUCTURA DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO

El microscopio electrónico consiste en una columna que trabaja al vacío para evitar la pérdida de energía en los electrones por choques con moléculas de agua y/o aire; esta constituido por una fuente de electrones (filamento de tungsteno), los electrones son acelerados por un potencial de 30,000 a 100,000 V, además de estar provisto de una serie de electromagnetos, bobina de alambre donde fluye la corriente produciendo el campo magnético rodeada con una coraza de hierro, dichos campos sirven como lentes para enfocar el haz en la muestra y producir la formación de la imagen.

Debido al uso de campos electromagnéticos para refractar el haz electrónico se obtienen características de diseño importantes como que la longitud focal del lente se relaciona con la intensidad de los campos y por lo tanto con la magnitud de la corriente que fluye en la bobina por lo que el enfoque y amplificación se controlan con el cambio en la corriente eléctrica, sin requerir de movimientos físicos.

Existen tres tipos de defectos ocasionados por los lentes que deben de corregirse para tener una buena imagen:

Astigmatismo que se debe a los defectos del lente en sí, la imagen se ve alargada en algún eje, es corregida por medio de bobinas de alineamiento magnético.

Aberración cromática que es una variación del punto focal a lo largo del eje óptico como variación de la longitud de onda, por lo que este efecto es minimizado al mantener el voltaje de aceleración lo más constante posible.

Aberración esférica debida a que los rayos más cercanos al eje óptico enfocan a un punto más distante que los rayos que pasan más lejanos al eje óptico, como esto es imposible de quitar en un lente, por lo que existe la necesidad de una constante de aberración esférica, C_s , para el lente objetivo y es una limitante en la resolución.

En la figura 2.5.4 identifica las respuestas que se obtienen cuando el haz de electrones de alta energía (25KeV para la técnica SEM y 100 KeV o más para TEM) choca con la muestra y estas respuestas son detectadas y amplificadas para obtener información del material analizado.

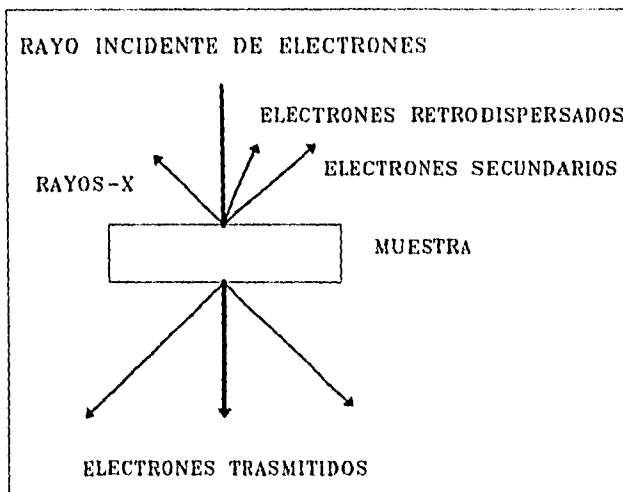


Fig. 2.5.4 Respuestas a la interacción del haz de electrones incidente en una muestra.

Tres respuestas en dirección contraria al haz incidente, electrones de alta energía son retrodispersados, electrones secundarios de baja energía menores a 50 eV y rayos X, estos últimos son empleados para análisis químico.

Si la muestra es lo suficientemente delgada (100-200nm) y la energía del electrón es lo suficientemente alta el haz es transmitido y dispersado, estas respuestas llevan información de la estructura interna de la muestra.

b) MODOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

De acuerdo al sistema de formación de imagen que se emplean se pueden tener dos tipos de microscopía electrónica:

- b.1) Microscopía electrónica de barrido (SEM, en inglés).
- b.2) Microscopía electrónica de transmisión (TEM, en inglés).

b.1) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO :

El uso principal de esta técnica es para el estudio de inclusiones, aglomerados y huecos en polímeros, morfología de fracturas, etc.

El principio de esta técnica se basa en que un haz de electrones se hace incidir sobre la superficie del espécimen de muestreo (sobre un área reducida 100Å), esto lo hacemos colocando el área de observación en el foco de una lente, los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados, generalmente detectores de electrones secundarios para la formación de la imagen. Estos electrones son atraídos selectivamente a una rejilla sujeta a un potencial positivo bajo (50V). Detrás de la rejilla está un disco que consiste en una lámina de centelleo recubierta con una delgada capa de aluminio. Los electrones pasan a través y golpean el disco, causando emisión de luz de la lámina de centelleo. Esta luz pasa a un tubo fotomultiplicador que la convierte en voltaje. La intensidad de este voltaje depende del número de electrones secundarios que golpean el disco. De tal forma que los electrones producidos por una pequeña área de la muestra producen una señal de voltaje de fuerza particular que se transmite a un tablero electrónico fuera de la columna del

microscopio, donde se procesa y amplifica para generar un punto en la pantalla de un tubo de rayos catódicos.

El SEM no contiene una lente intermedia ni proyectora para formar la imagen. La amplificación viene dada por la razón barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra (el incremento se hace barriendo el haz electrónico sobre una área más pequeña de la muestra).

La fig. 2.5.5 muestra un esquema del microscopio electrónico de barrido.

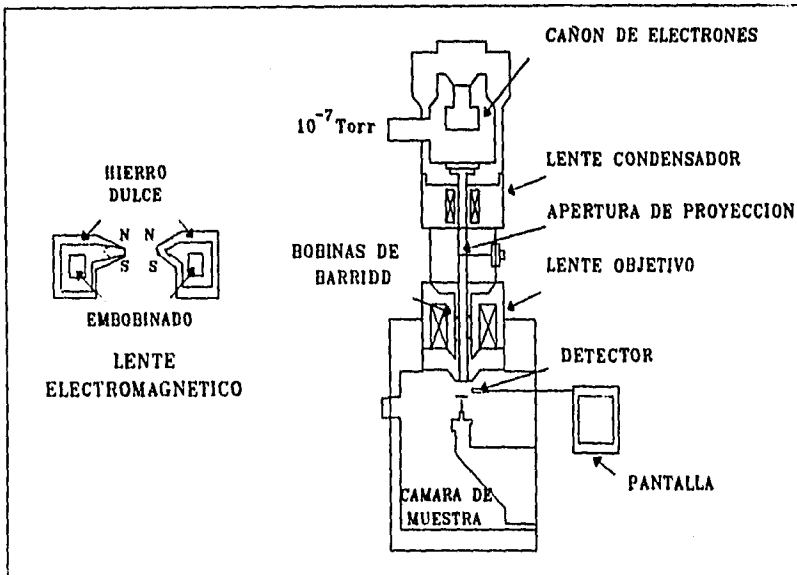


Fig. 2.5.5 Esquema del microscopio para SEM con representación de sus lentes magnéticas.

b.2) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN :

Es una de las técnicas más poderosas para obtener información de la estructura cristalina, defectos de materiales cristalinos a microescala, estudio de precipitados etc. con la necesidad de una buena preparación de la muestra (debe ser lo suficientemente delgada para permitir la penetración del haz de electrones), manejo del microscopio y experiencia para la interpretación de resultados.

Entre las observaciones que se pueden hacer a los pigmentos con TEM están:

Forma de partícula.

Estructura superficial e interna del pigmento y materiales pigmentados.

Tamaño de partícula.

Dispersión de la partícula del pigmento en una matriz.

Estructura cristalina.

Identificación del pigmento en un sistema multicomponente.

El microscopio electrónico de transmisión además de tener la fuente de electrones, sistema de vacío y el lente objetivo electromagnético contiene otros lentes intermedios y proyectores que le dan la versatilidad para formar patrones de difracción, la formación de la imagen se obtiene de la interacción de los electrones con una pantalla fluorescente, con opción de imprimir fotográficamente.

En la figura 2.5.6 se muestra de una manera poco detallada, los principales componentes de un microscopio electrónico de transmisión.

Forma de partícula.

Estructura superficial e interna del pigmento y materiales pigmentados.

Tamaño de partícula.

Dispersión de la partícula del pigmento en una matriz.

Estructura cristalina.

Identificación del pigmento en un sistema multicomponente.

El microscopio electrónico de transmisión además de tener la fuente de electrones, sistema de vacío y el lente objetivo electromagnético contiene otros lentes intermedios y proyectores que le dan la versatilidad para formar patrones de difracción, la formación de la imagen se obtiene de la interacción de los electrones con una pantalla fluorescente, con opción de imprimir fotográficamente.

En la figura 2.5.6 se muestra de una manera poco detallada, los principales componentes de un microscopio electrónico de transmisión.

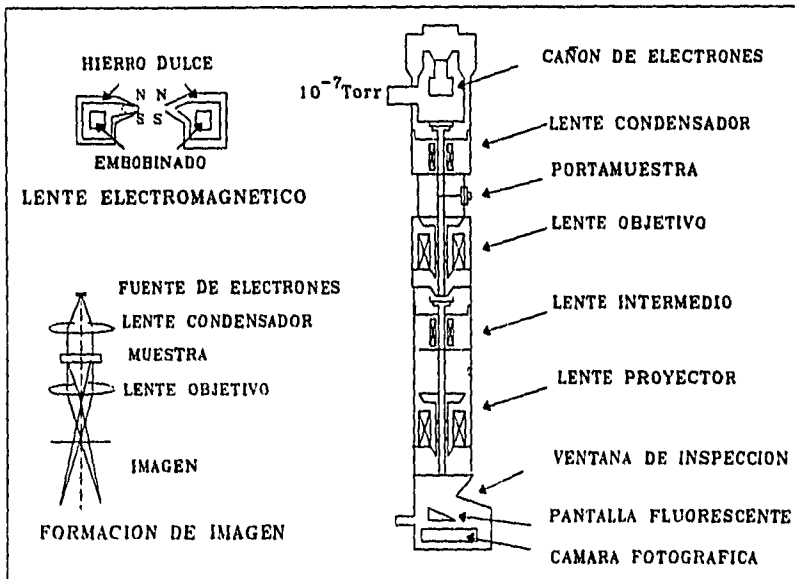


Fig. 2.5.6 Esquema del microscopio electrónico de transmisión.

Equipo adicional se requiere para una buena preparación de muestras a observar en ambas técnicas, como por ejemplo un evaporador al vacío (para depositar una película delgada de carbón en las muestras o para cubrir las muestras de SEM con una capa delgada de oro) o de un equipo de microtomo con cuchilla de diamante.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 SELECCIÓN DEL PIGMENTO

La selección del pigmento se efectuó en base a la resistencia térmica, basada en la temperatura de procesado del PEAD (con un rango de 180-300°C), se tomaron también en cuenta su estabilidad a la luz, su estructura química, su precio así como también en referencias de otros estudios^{22,24}.

Los pigmentos seleccionados fueron el negro de humo, el pigmento rojo óxido de fierro y pigmento azul ftalocianina de cobre con CaCO₃, todos en forma de polvo (con nombre en Colour Index Pigment Black.7, Pigment Red 101 y Pigment Blue 15:3 sin CaCO₃, respectivamente).

3.2 OBTENCIÓN DEL PEAD

El material virgen empleado fue PADMEX 50003 de PEMEX, mientras que el material reciclado se obtuvo de envases de bebidas refrescantes.

La recolección se realizó en la basura de escuelas y parques, por ser fuentes relativamente limpias. La identificación se basó en el código de la Sociedad de la Industria del Plástico.

Los principales contaminantes de este material de desecho para ser reciclado son tapas metálicas, tierra, solución del jugo (azúcar, colorantes y saborizantes), por lo que el paso de limpieza consistió en quitar las tapas metálicas por medios físicos y hacer un lavado con solución de detergente seguido de un abundante enjuague.

Para obtener un material de tamaño uniforme se molió en un equipo marca Colortronic modelo M82L de cuchillas (se recolectó el peso total necesario para las pruebas con el objeto de mantener constante el origen e historia del PEAD).

3.3 MEZCLADO

3.3.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES:

El método para la pigmentación del PEAD se realizó mediante un mezclado en fundido del PEAD con los diferentes pigmentos, en un equipo mezclador marca Rheomix tipo 600 durante un período de tiempo de 10 minutos a una velocidad de los rotores de 32 r.p.m y una temperatura controlada de 195°C, posteriormente la mezcla fue extruida para obtener los laminados que fueron caracterizados.

Las mezclas del PEAD con el pigmento se hicieron a concentraciones bajas (con los tres pigmentos seleccionados), debido a que el objetivo es simplemente proporcionar color. Las concentraciones de las mezclas preparadas fueron:

PEAD sin pigmento (testigo)
0.01 % peso de pigmento
0.05 % peso de pigmento
0.10 % peso de pigmento
0.20 % peso de pigmento

Las mezclas del PEAD reciclado fueron procesadas a las mismas concentraciones y a las mismas condiciones (fig.3.3.1).

3.3.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO MEZCLADOR:

El equipo mezclador, consta de una cámara hermética la cuál permite mayores fuerzas de corte entre el material contenido en los rotores tipo roller de alto cortante, (recomendados para las mezclas de termoplásticos), las paredes y el martillo aplastante, por tal motivo el equipo (fig.3.3.2)³⁰ consta de tres zonas de calentamiento independientes para compensar las pérdidas en la columna del martillo, por el ambiente y compensa también el aumento de la temperatura por la fricción de corte, evitando manchas en el material mezclado.

El ciclo de mezclado consiste en la carga del material, mezclado, descarga y finalmente de la limpieza del equipo.

3.4 EXTRUSIÓN

3.4.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES:

El material proveniente de la mezcladora se molió en el equipo Colortronic y se alimentó en la tolva del extrusor forzándolo después a pasar a la cámara de calentamiento por

medio de los tornillos cónicos a una temperatura de 195°C y 32 r.p.m. En esta cámara el material se convierte en una masa densa, viscosa y elástica que atraviesa el cuerpo del extrusor y sale por la boquilla (laminado horizontal), después el material se enfría y va endureciendo gradualmente por medio de la superficie de los rodillos transportadores enfriados con un flujo de aire constante.

3.4.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO:

El extrusor utilizado fue marca Haake Rheocord 90 de doble husillo con una longitud de 33.1 cm (fig. 3.4.1), con una capacidad mínima de 250gr., las partes principales que la componen son los tornillos de acero tratados térmicamente, un barril de acero inoxidable, una tolva y venteo además de contar con medidores y controles de temperatura y presión en tres zonas del equipo incluso en la boquilla de salida, todo esto se encuentra acoplado a una computadora donde se registran datos de perfiles de presión, temperatura y torque durante la extrusión y cuenta con un equipo auxiliar para la transportación y manipulación del producto extruido el cual consta de dos rodillos encimados con enfriamiento interno de aire y con un motor de revoluciones variables para controlar el espesor del laminado³⁰.

CONCENTRACIONES DE
PIGMENTOS EN PEAD



RECICLADO

VIRGEN



ROJO

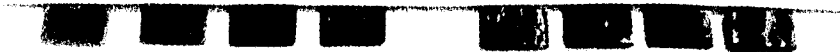
AZUL

CONCENTRACIONES DE
PIGMENTOS EN PEAD



RECICLADO

VIRGEN



NEGRO*

NEGRO

Fig. 3.3.1 PEAD pigmentado a diferentes concentraciones.

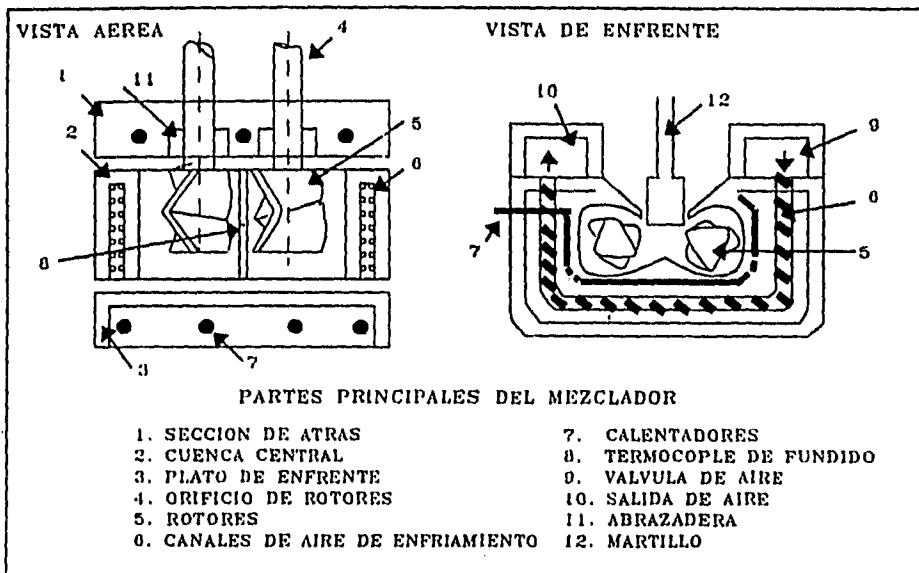


Fig. 3.3.2 Partes de un mezclador tipo banbury.

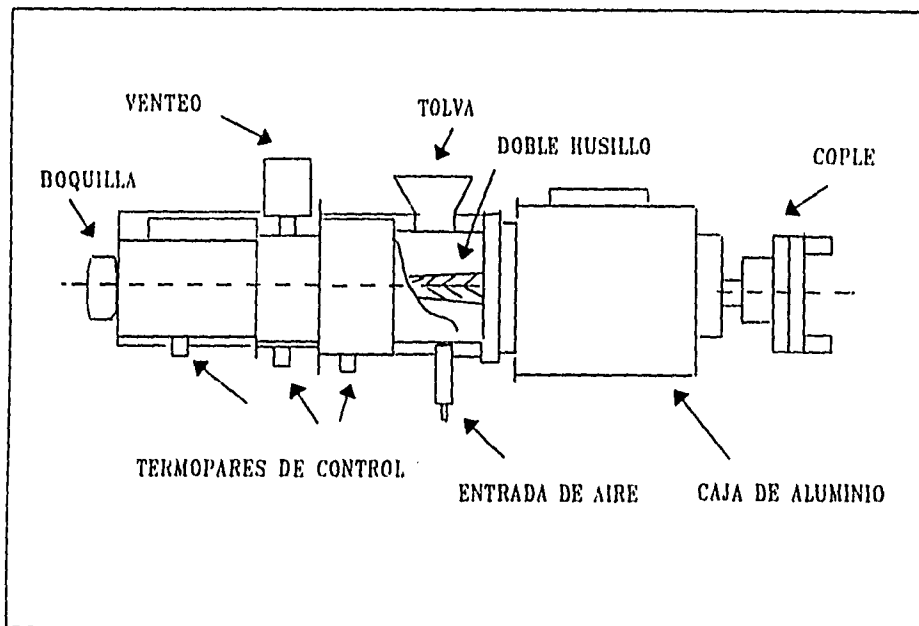


Fig. 3.4.1 Esquema del extrusor de doble husillo.

3.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

En esta parte de la experimentación se usaron los laminados de mayor concentración para realizar la calorimetría diferencial de barrido (DSC) en el rango de temperatura que abarca desde la temperatura ambiente hasta 250°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. y con un flujo de nitrógeno de 35 ml/min. en un equipo "Thermal Analyst 2100", Dupont Instruments, aquí se procuró tener cuidado en el corte del laminado para colocar todas las muestras en la misma disposición, forma parecida y prácticamente el mismo peso con el fin de evitar algún error de inducción de temperatura y así poder comparar los resultados con alta confiabilidad.

Para realizar las pruebas de Análisis termogravimétrico el rango de temperatura también empezó en la temperatura ambiente pero alcanzó 700°C al final de la prueba, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. y con el mismo flujo de nitrógeno que en DSC pero en un equipo Hires TGA 2850.

3.6 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA INFRARROJO

Debido a la dificultad de disolver el polietileno de alta densidad en los disolventes comunes primeramente se decidió realizar la preparación de las muestras por medio de presión en caliente de los laminados no pigmentados tanto del PEAD virgen como del reciclado, se obtuvieron películas del material antes y después del proceso de extrusión para analizar si existe alguna degradación oxidativa durante este reciclamiento.

3.6.1 PREPARACIÓN POR PRESIÓN EN CALIENTE:

Se coloca la muestra entre dos metales pulidos (en una prensa neumática) a una temperatura promedio de 100°C y se le aplica una fuerza de 4 ton, durante 15 minutos. Con lo anterior se obtuvieron películas uniformes y transparentes, sin embargo debido a su espesor se obtuvieron espectros de infrarrojo con bandas saturadas por lo que se decidió preparar las muestras por solución.

3.6.2 PREPARACIÓN POR SOLUCIÓN:

Primeramente utilizamos ortodichlorobenceno, el material se cortó en escamas pequeñas con el fin de facilitar la disolución, así que colocamos 0.15 gr del PEAD en 25 ml de o-dichlorobenceno a una temperatura de 130°C hasta disolución completa (20 minutos), pero el problema surgió cuando se evaporó el o-dichlorobenceno ya que no se podía obtener una película sin tantas ondulaciones y sin tantas burbujas por lo que se decidió emplear xileno, con el cual logramos disolver la misma cantidad en el mismo volumen de disolvente en un período de tiempo más corto (15 minutos) y a una temperatura controlada de 125°C; las películas obtenidas fueron de una mejor uniformidad y sin la presencia aparente de grandes cantidades de residuos de disolvente.

El estudio de infrarrojo se realizó en un espectrómetro Nicolet 510 FTIR el cuál utiliza Transformada de Fourier, se realizaron 34 barridos antes de proporcionar el espectro final.

3.7 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SEM Y TEM.³¹

De los laminados obtenidos se seleccionaron las concentraciones más bajas para realizar las observaciones por Microscopía Electrónica.

Para el estudio de SEM, los especímenes fueron adheridas en un portamuestras de latón con la ayuda de pintura de plata, estas muestras fueron colocadas en vapores de tetróxido de osmio (2%) para obtener un mejor contraste posteriormente los portamuestras fueron colocados en una cámara de vacío para depositar encima de ellos una capa delgada de oro que sirve para abatir los efectos de carga producidos por el bombardeo de electrones. Este ensayo fue realizado en un equipo JEOL 5200 a 25 KeV y en el modo de detección de electrones secundarios.

Debido a que para realizar un estudio de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es necesario tener muestras muy delgadas, la preparación se llevó a cabo mediante el corte en un microtomo, de los laminados de más baja concentración, los cuales son colocados en una rejilla; el siguiente paso consistió en contrastar la muestra primero con tetróxido de osmio y después con una solución al 1% de ácido fosfotúngstico ($H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot H_2O$), se lavan con agua destilada y se evaporan los residuos en una cámara al vacío; las muestras así preparadas fueron observadas en el microscopio Jeol 100 CX de 100 KeV con amplificaciones de 2600x, y 20000x.

3.8 PRUEBAS MECÁNICAS DE TENSIÓN

3.8.1 OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS PARA ENSAYO DE TENSIÓN:

Para realizar el ensayo de tensión fue necesario cortar los laminados obtenidos por extrusión en forma de probetas, siguiendo la norma ASTM D1708 (fig.3.8.1)²⁷, para lograr este objetivo de una forma correcta se empleó un molde-cortador y una prensa neumática teniendo cuidado de que la presión ejercida por la prensa fuera distribuida uniformemente en el molde-cortador. Al cortarse las probetas se seleccionó la parte del laminado que no presentara rayaduras o defectos además de ser un espécimen representativo y se tuvo cuidado de no fracturar los especímenes al momento de separarlos del molde-cortador.

Se hicieron siete cortes en dirección al flujo y otros siete en dirección perpendicular al flujo con el fin de observar si hay orientación de los cristales del PEAD. La cantidad de muestras se debe a que necesitamos un promedio con su desviación estándar de acuerdo a la Norma ASTM para afirmar la confiabilidad de los resultados.

A las probetas se les midió su área transversal y se procedió a realizarles el ensayo de tensión en una máquina INSTRON modelo 1125, con una velocidad de prueba de 50mm/min, calibrada; Así se obtuvieron resultados de tensión y deformación de cada mezcla.

Es importante mencionar que se hicieron las pruebas mecánicas con el mismo tiempo de almacenamiento de las mezclas para controlar la posibilidad de errores por presencia de aglomerados de pigmento en el transcurso del almacenamiento¹ por una posible solubilidad del pigmento, en particular del azul ftalocianina de cobre con CaCO₃.

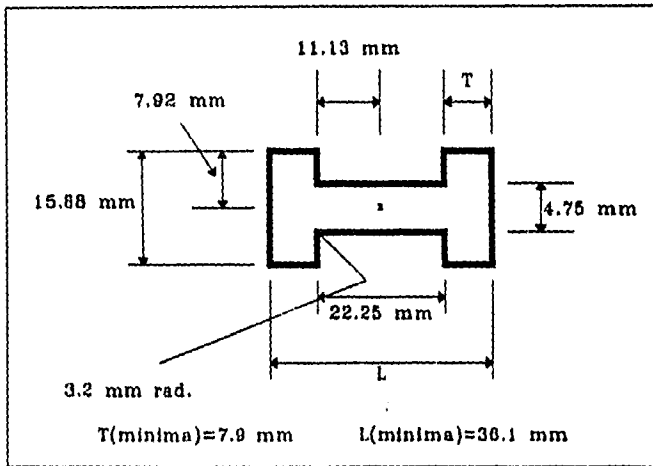


Fig. 3.8.1 Probeta para ensayo de tensión ASTM D1708.

3.8.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO PARA PRUEBAS DE TENSIÓN:

El dispositivo de prueba para el ensayo de tensión (fig.3.8.2) en forma general consta de una máquina con cabeza principal móvil a velocidad constante, que consta de:

Miembro fijo con mordaza
Cabezal móvil también con mordaza
Controlador de velocidad
Indicador de carga total
Extensómetro para determinar la deformación del material.

Los resultados del ensayo, tensión, elongación, módulo de elasticidad y energía son obtenidos y es posible realizar cálculos estadísticos al final del ensayo; también para cada ensayo se obtiene la curva carga-elongación.

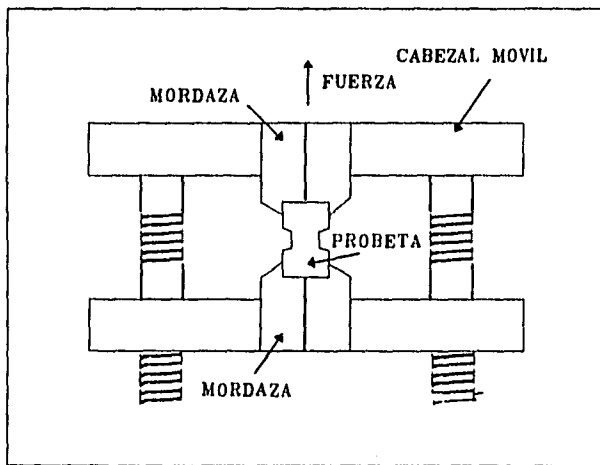


Fig. 3.8.2 Dispositivo general para pruebas de tensión.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 ANÁLISIS DE INFRARROJO

El análisis de infrarrojo por Transformadas de Fourier nos proporcionó información para :

Corroborar el tipo de material que reciclamos, así como también para observar el efecto ocasionado en el material por el proceso de reciclamiento (sufrió termo-oxidación, foto - oxidación, etc.).

De los espectros obtenidos tanto de las muestras preparadas por presión en caliente como de las muestras obtenidas por solución se observa que incluyen todas las señales relevantes del PEAD de acuerdo a la literatura (Tabla 4.1.1), identificando así al material como polietileno de alta densidad³².

De los espectros obtenidos del material antes de reciclar podemos concluir que el material no sufrió foto-oxidación en su estancia como parte del desecho sólido, esto se esperaba debido a su corto período de exposición a la intemperie.

El espectro obtenido del material virgen después de extraer reporta un pequeño incremento en las bandas características de los productos de oxidación del PEAD (en $1850-1600\text{ cm}^{-1}$), mientras que en el material reciclado no se presentan dichas bandas.

El incremento en dicha región es muy pequeño posiblemente debido a que en el mezclador cerrado y en el extrusor existe poca cantidad de oxígeno presente durante el reprocesado.

Podemos decir que las condiciones de proceso presentes, 195°C, 32 r.p.m y un tiempo aproximado de 15 minutos, no oxidan al PEAD reciclado, mientras que la oxidación en el PEAD virgen apenas se aprecia; el material virgen tiene un peso molecular más alto (apéndice A) lo que ocasiona mayores esfuerzos cortantes, conduciendo con esto posiblemente a una mayor degradación térmica en el material virgen.

La tabla 4.1.1 muestra las bandas características obtenidas del PEAD reciclado antes y después de extruirlo, así como también del PEAD virgen.

Tabla 4.1.1 Resultados de la espectroscopía de IR.

Grupo funcional	Frecuencia (cm^{-1})	
	referencia ²⁸	experimental
C-H (a)	2800-3000	2843.4
O-C, > C=O	1850-1600	1768*
C-H (f)	1465	1471
C-C	1460-1600	1471
C-C ($-(\text{CH}_2)_n-$, $n>3$) (a)	725	729.2
$-(\text{CH}_2)-$ (v)	720	719.5

a=alargamiento f=flexión v=vibración
 * En espectro de IR del material virgen después de extruir.

Es importante mencionar que se prepararon primeramente las muestras para el IR por presión en caliente, las cuales nos proporcionaron espectros pobres debido al espesor de las películas, así que las muestras se prepararon por solución empleando xileno como disolvente para obtener la calidad que muestran los espectros presentados (fig. 4.1.1 a,b).

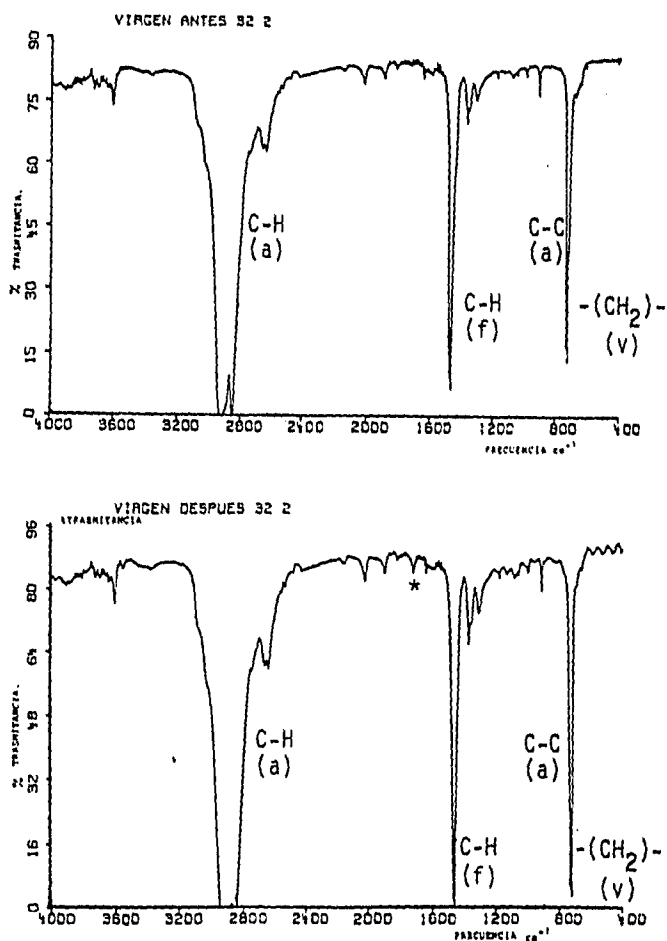


Fig. 4.1.1a Espectros de IR para películas de PEAD virgen.

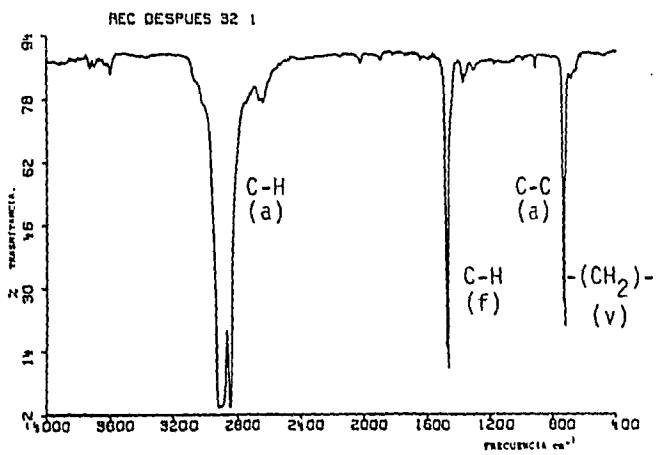
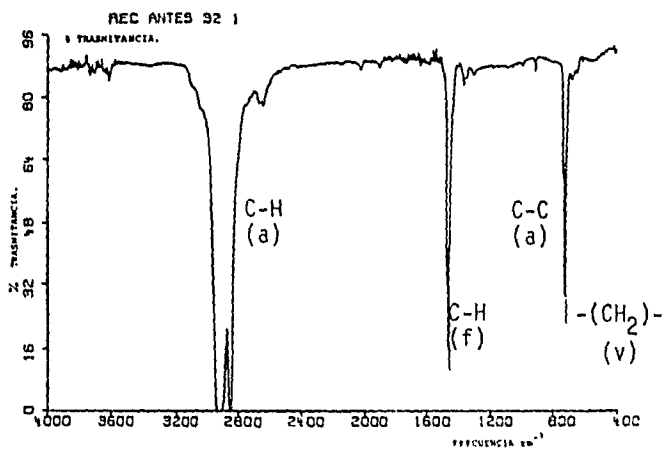


Fig. 4.1.1b Espectros de IR para PEAD reciclado.

4.2 ANÁLISIS DE PROCESABILIDAD

Es necesario analizar el comportamiento de las mezclas con respecto a su procesabilidad debido a que la viscosidad del compuesto afecta la velocidad de extrusión, variable importante de considerar en la línea de producción.

Para este fin se hizo referencia al torque de extrusión, el cual es un parámetro dependiente de la viscosidad del material extruido y está relacionado con la energía necesaria para realizar el procesado³⁰.

Las siguientes figuras 4.2.1 y 4.2.2, muestran el comportamiento del torque en función de la concentración y del tipo de pigmento empleado para el material virgen y reciclado respectivamente, cada punto es un promedio del torque obtenido cada 30 segundos durante la extrusión, el trazo de la curva continua se hace para ayuda visual.

Se observa que tanto el material virgen como el reciclado presentan un aumento de torque al agregarles los pigmentos; el mayor aumento es para el pigmento negro de humo N-330 (negro*), seguido del rojo óxido de fierro, del negro de humo LCF-2 (negro) y el pigmento que aumenta en menor proporción el torque es el azul ftalocianina con carbonato de calcio, tanto en el material virgen como en el reciclado, teniendo un mayor porcentaje de aumento en el material reciclado que en el virgen, sin embargo este aumento no alcanza los valores del

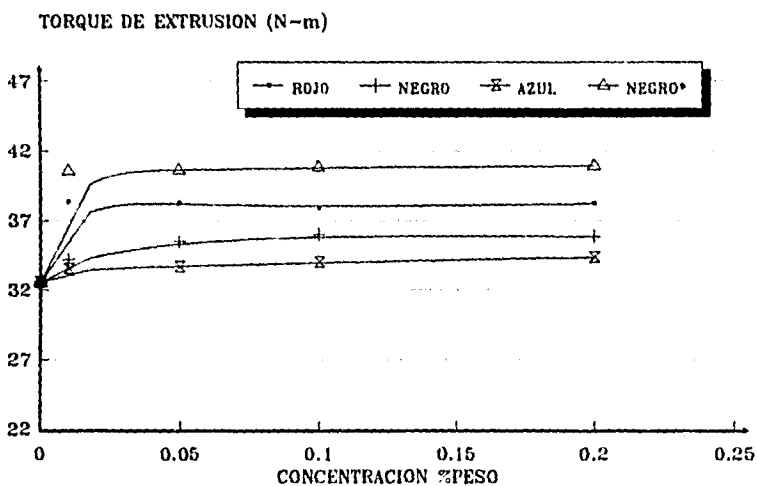
torque del material virgen, dandonos una idea de que existe una diferencia en sus pesos moleculares, el material virgen presenta mayor torque, mayor viscosidad y por lo tanto mayor peso molecular.^{6,30} Esto es corroborado en la determinación de los pesos moleculares del material virgen y del reciclado por cromatografía de permeación en gel (apéndice A).

La variación del torque respecto al tipo de pigmento se debe al peso molecular y la interacción entre el polímero y la superficie del pigmento (tamaño, forma de la partícula y estructuras químicas presentes en esta superficie que propician interacciones de Van der Waals, puentes de hidrógeno o bien reacciones químicas).

Del estudio por SEM (secc. 4.4) se puede observar que el mayor aumento del torque se debió a la presencia de una mayor área de contacto del negro* (diámetro de partícula muy pequeño) y el azul ftalocianina de cobre con carbonato de calcio da la menor variación del torque con respecto al material sin pigmentar debido a su menor área superficial (mucho mayor tamaño de partícula), recordando que también influye su estructura química.

De lo anterior se obtiene que el procesamiento del material reciclado es más fácil si se emplea el pigmento azul con carbonato de calcio que si empleamos el negro o el rojo lo mismo sucede si se emplea material virgen. Además se observa que la facilidad de procesar el polietileno con cualquiera de las concentraciones empleadas no se ve notablemente afectada (la variación del torque con respecto a la concentración no es considerable, en el rango de 0.01 % en peso hasta un 0.2% en peso).

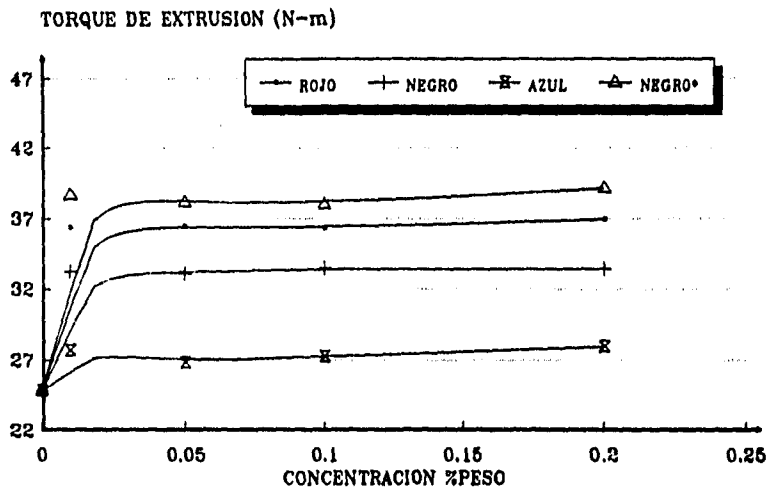
TORQUE DE EXTRUSION PEAD (VIRGEN)



CONCENT. % PESO	TORQUE (Nm)			
	NEGRO*	ROJO	NEGRO	AZUL
0	32.55	32.55	32.55	32.55
0.01	40.55	38.34	34.20	33.57
0.05	40.61	38.25	35.53	33.88
0.1	40.82	37.93	35.98	34.00
0.2	40.91	38.22	35.84	34.34

Fig. 4.2.1 Gráfica y datos de torque del PEAD virgen.

TORQUE DE EXTRUSION PEAD (RECICLADO)



CONCENT. % PESO	TORQUE (N-m)			
	NEGRO*	ROJO	NEGRO	AZUL
0	24.84	24.84	24.84	24.84
0.01	38.05	36.35	33.25	27.7
0.05	38.15	36.43	33.11	26.83
0.1	38.00	36.32	33.50	27.26
0.2	39.12	36.95	33.42	27.97

Fig. 4.2.2 Gráfica y datos de Torque del PEAD reciclado.

4.3 ANÁLISIS TÉRMICOS

4.3.1 TEMPERATURAS DE FUSIÓN

De los ensayos para obtener temperaturas de fusión por DSC de las mezclas de los diversos tipos de pigmentos con una concentración de 0.2% en peso se puede observar que el material reciclado tiene un punto de fusión un poco más alto que el material virgen y sus calores de fusión varían notablemente, indicando con ello que el material reciclado tiene mayor grado de cristalinidad que el material virgen, de acuerdo a la ecuación de la sección 2.1.3, también es posible observar que el negro (los dos tipos) dan un mayor ΔH_f que los otros pigmentos tanto para el material virgen como para el reciclado lo que nos puede indicar que este pigmento induce la cristalización por efecto nucleante; también es posible deducir de los datos reportados en la tabla 4.3.1 y 4.3.2 que el pigmento afecta de diferente forma al material virgen que al reciclado, esto posiblemente se deba a la presencia de alguna impureza en este último material, sin embargo dicha variación no es muy significativa.

**Tabla 4.3.1 Datos térmicos por DSC
para PEAD virgen**

PIGMENTO	PEAD VIRGEN	
	TEMP. DE FUSION °C	ΔH J/g
S/ PIGMENTO Antes de extruir Despues de extruir		120.5
	138.40	145.90
NEGRO	133.87	153.10
NEGRO*	132.03	187.50
AZUL	138.01	149.80
ROJO	135.33	147.80

**Tabla 4.3.2 Datos térmicos por DSC
para PEAD reciclado**

TIPO DE PIGMENTO	PEAD RECICLADO	
	TEMP. DE FUSION °C	ΔH J/g
SIN PIGMENTO Antes de extruir Despues de extruir		115.7
	142.42	194.20
NEGRO	138.00	213.10
AZUL	134.94	181.20
ROJO	138.78	173.80

4.3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Del análisis termogravimétrico (TGA) se obtuvieron los termogramas junto con las derivadas de las gráficas [t en peso vs temperatura (°C)] para obtener los puntos de inflexión y localizar las temperaturas donde empiezan a degradarse las mezclas y donde ocurre la pirólisis, las figuras 4.3.1 y 4.3.2 muestran esta información.

Se observa que el material virgen empieza primero a degradarse en comparación con el material reciclado (con una diferencia de aproximadamente 45°C). Esto se explica debido a la diferencias de pesos moleculares (anexo A); En la referencia 9 se encontró una relación entre peso molecular y la temperatura inicial de degradación: cuando el peso molecular decrece la temperatura de inicio de degradación aumenta y viceversa.

En las figuras mencionadas se observa que el comportamiento en relación con la resistencia a la degradación térmica tanto para el material virgen como para el reciclado es la misma, la adición de los pigmentos incrementa la temperatura donde inicia la degradación, los pigmentos que proporcionaron mayor resistencia a la degradación térmica fueron el azul ftalocianina con carbonato de calcio, seguido del rojo óxido de fierro, mientras que el negro de humo también la aumento pero en menor proporción, cabe mencionar que este pigmento fué conseguido para proporcionar color únicamente al

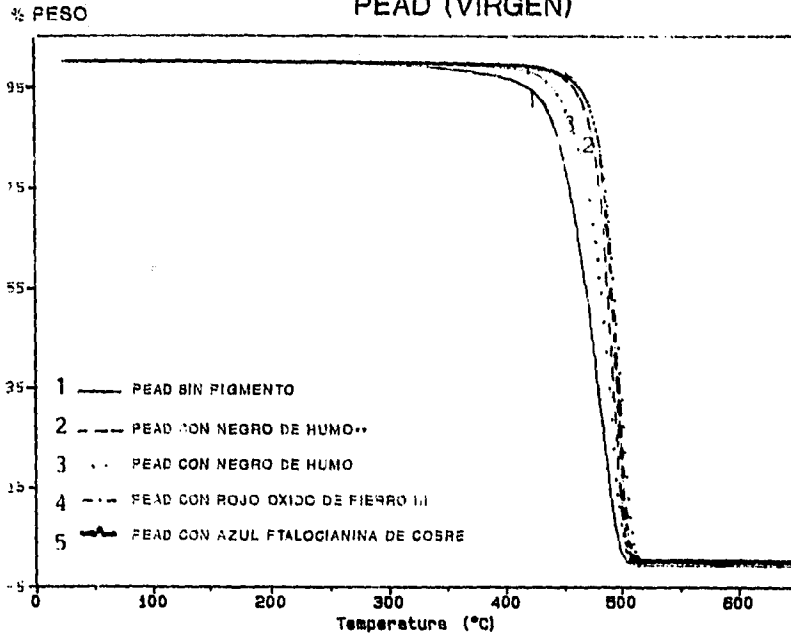
PEAD por lo que su capacidad para retardar la degradación no estaba especificada, empleamos otro tipo de negro de humo (usado en la industria constructora, identificado en este trabajo como negro*) a una concentración de 0.1 por ciento en peso el cual nos dió una resistencia térmica mayor que el anterior. Esto nos indica que la selección del tipo de negro de humo es fundamental para las propiedades finales del PEAD.

Con lo que respecta a la temperatura de pirólisis esta no se ve afectada por la presencia de los pigmentos, la variación no sobrepasa el 1% tanto para el material virgen como para el reciclado y concuerda con el reportado en bibliografía⁶.

La temperatura de degradación para el material virgen pigmentado es mayor que para el material reciclado en algunos cuantos grados, más notorio en el azul (contraria a la de los materiales sin pigmentar) esto nos podría indicar una influencia negativa en cierto sentido del pigmento presente en el material reciclado, sin embargo en general el comportamiento es el mismo, el azul y el rojo proporcionaron la mayor resistencia a la degradación en ambos materiales.

La figura 4.3.3 muestra el efecto de la concentración del azul ftalocianina en el PEAD, indicándonos que al aumentar la concentración aumenta la resistencia a la degradación térmica como se esperaba por la interacción del pigmento y los radicales libres del PEAD formados durante la degradación¹⁸.

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO PEAD (VIRGEN)

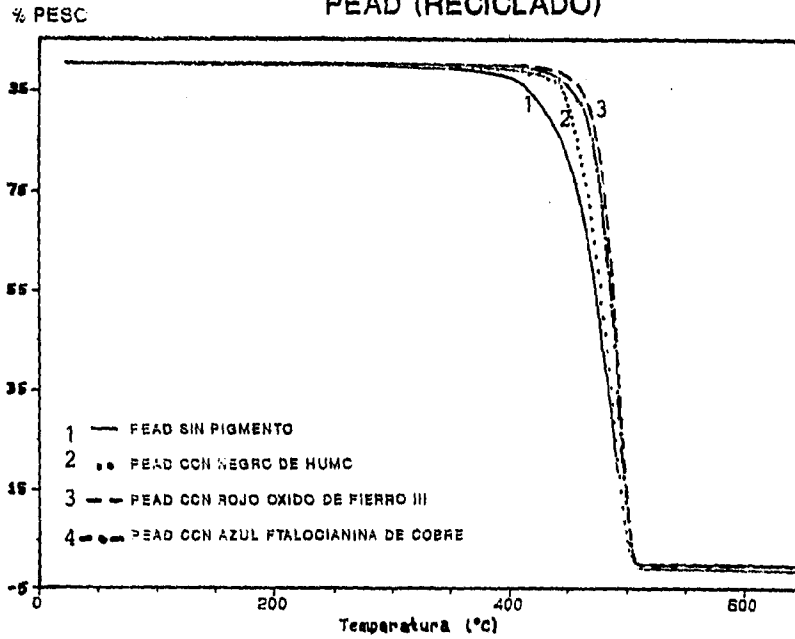


TIPO DE PIGMENTO	TEMPERATURA °C	
	INICIO DE DEGRADACION	DE PIROLISIS
SIN PIGMENTO	314.66	511.74
NEGRO	382.55	516.59
NEGRO *	406.04	519.50
AZUL	405.36	519.34
ROJO	408.90	520.13

Fig. 4.3.1 Gráfica por TGA para el PEAD virgen

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

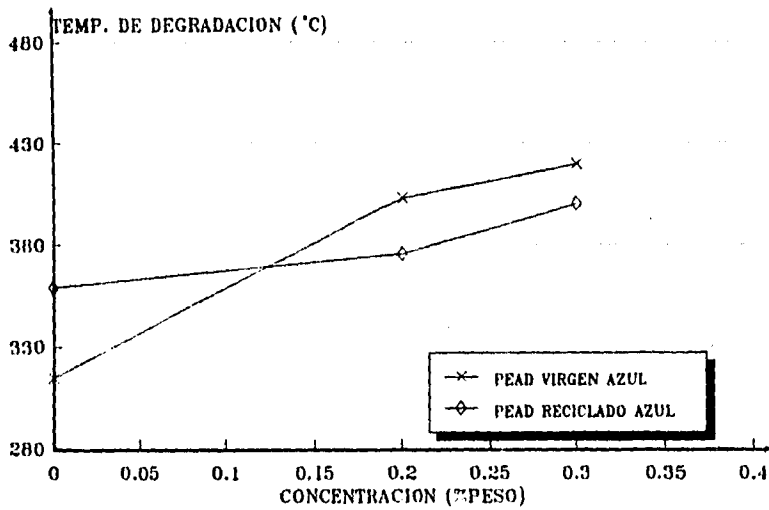
**ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO
PEAD (RECICLADO)**



TIPO DE PIGMENTO	TEMPERATURA ° C	
	INICIO DE DEGRADACION	DE PIROLISIS
SIN PIGMENTO	359.06	511.74
NEGRO	379.19	513.42
AZUL	394.29	515.10
ROJO	405.53	514.19

Fig. 4.3.2 Gráfica por TGA para el PEAD reciclado.

EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL AZUL EN TEMPERATURA DE DEGRADACION



CONCENTRACION % PESO	TEMPERATURA °C PEAD AZUL	
	VIRGEN	RECICLADO
0.00	314.06	359.06
0.20	405.30	394.29
0.30	419.46	401.00

Fig. 4.3.3 Temperaturas de inicio de degradación con azul

4.4 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Las superficies de los productos plásticos siempre son importantes desde el punto de vista técnico y estético, así el estudio de homogeneidad de fases se hace necesario ya que una mala distribución del pigmento puede ocasionar manchas en el artículo que le hacen perder calidad y disminuyen su capacidad para competir en diversas aplicaciones además de que los aglomerados pueden influir en el comportamiento mecánico del PEAD ya que pueden actuar como centros de localización de esfuerzos y provocar fallas.

Los laminados del material reciclado presentan daños de la boquilla de extrusión, líneas paralelas en dirección al flujo y paralelas al mismo mientras que para el material virgen solo el pigmentado con negro* presenta este daño además este último presenta manchas a simple vista.

4.4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO :

En el estudio de SEM de los pigmentos encontramos que el rojo óxido de fierro presenta una forma de partícula rombohédrica y esférica que va desde un tamaño de $0.1 \mu\text{m}$ hasta un $1\mu\text{m}$, fig. 4.4.1a.

Por otro lado el azul ftalocianina de cobre con carbonato de calcio presenta formas irregulares (bordes cortados por la acción de la molienda) que van desde $0.5\mu\text{m}$, adjudicadas al azul

de ftalocianina de cobre, encontrándose tamaños superiores a las $4\mu\text{m}$ que son del carbonato de calcio, fig. 4.4.1b.

El negro de humo en su presentación negro y negro*, fig. 4.4.1c y 4.4.1d respectivamente, presentan formas esféricas con un tamaño de partícula muy pequeño, inferior a $0.1\mu\text{m}$ además de observarse que el aglomerado es mayor.

En referencia al PEAD se observó lo siguiente:

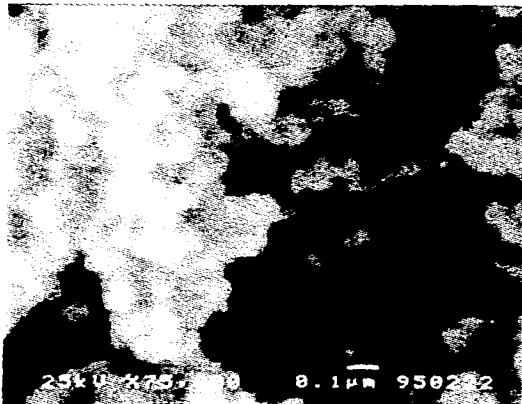
Las figura 4.4.2a muestran el material virgen sin pigmento, como puede observarse la morfología corresponde a un material altamente homogéneo, mientras que la figura 4.4.2b contiene al material reciclado, observándose a lo largo de la muestra la presencia de imperfecciones como huecos e incrustaciones con tamaños hasta de $5\mu\text{m}$ que seguramente se deben a contaminantes y a las diferentes características del PEAD, principalmente diferencia en pesos moleculares y la presencia de posibles contaminantes, que influirán en el comportamiento mecánico del material.

Fig. 4.4.1 Micrografias por SEM de los pigmentos:

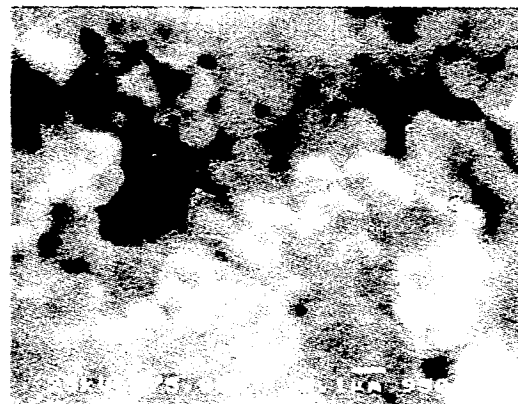
a) Rojo Oxido de hierro(III)



b) Azul ftalocianina con CaCO_3 .



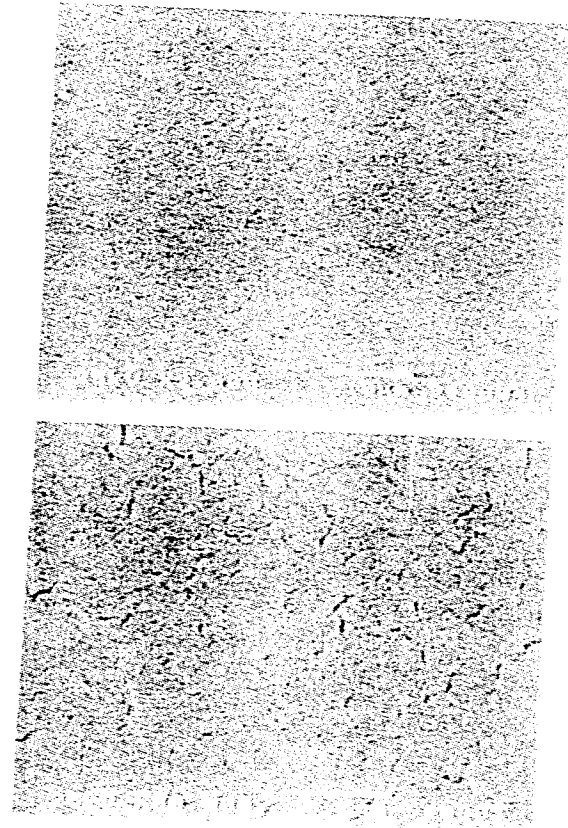
c) Negro de Humo LCF-2.



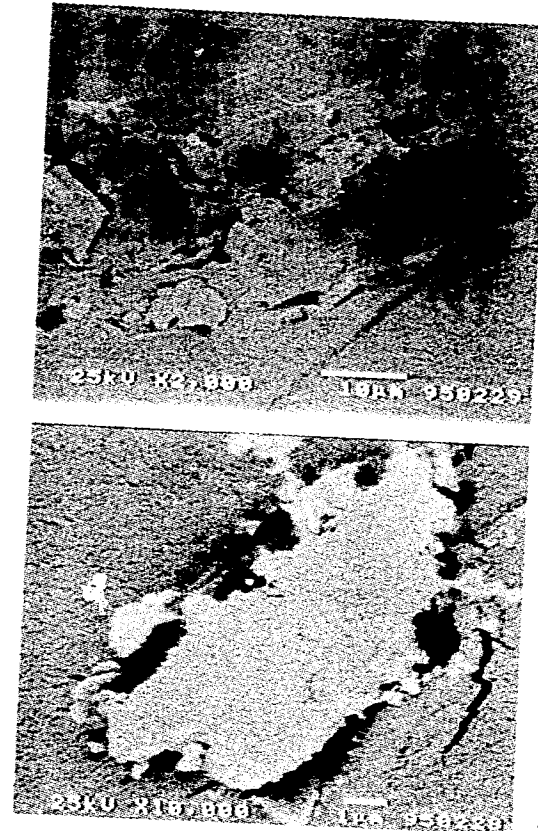
d) Negro de Humo N-330.

Fig. 4.4.2 PEAD sin pigmento vistas por SEM:

a) Virgen.



b) Reciclado.



Del estudio de los materiales vírgenes pigmentados con rojo, azul y negro LCF-2 (fig. 4.4.3) se encontraron levantamientos menores a $0.25\mu\text{m}$ y solo en algunas zonas localizadas; el PEAD vírgen con negro* muestra una especie de separación de microestructuras globulares (campos redondos) y localizadas con un tamaño próximo a $0.4\mu\text{m}$, fig.4.4.3d.

Para el material reciclado las observaciones son las siguientes (fig. 4.4.4): El material reciclado con pigmento muestra imperfecciones parecidas a las que presenta el material sin pigmento (rompimientos, levantamientos e incrustaciones).

Al igual que en el material vírgen pigmentado se observan levantamientos en algunas zonas pero el tamaño de estos son mayores, en el caso del azul se llegan a observar levantamientos superiores a $0.5\mu\text{m}$ (fig. 4.4.4b); en el caso del negro* el tamaño de glóbulos llegan hasta valores cercanos a $1\mu\text{m}$ (fig. 4.4.4d) lo anterior se debe a que en el material reciclado el medio es menos viscoso (menor peso molecular, apéndice A) lo cuál ayuda a que las partículas ya dispersadas presenten atracciones que superan la resistencia del medio favoreciendo la aglomeración.

Fig. 4.4.3 PEAD virgen visto por SEM con:

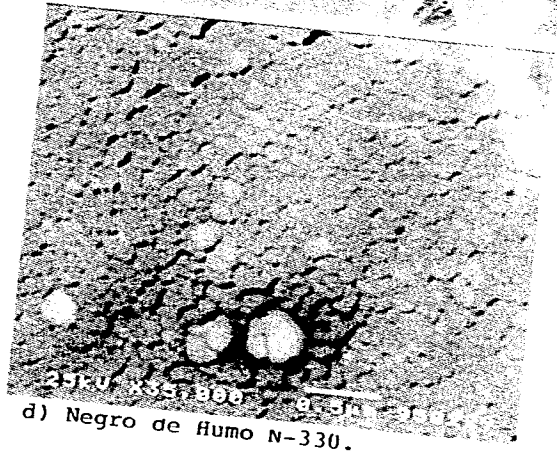
a) Rojo Oxido de fierro(III)



b) Azul ftalocianina con CaCO₃



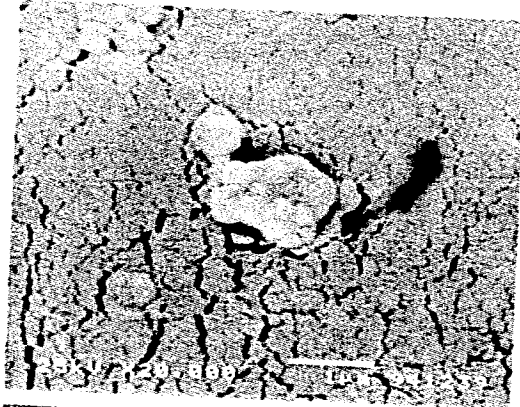
c) Negro de Humo LCF-2.



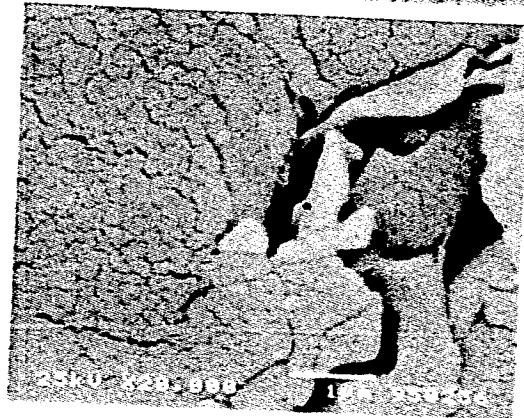
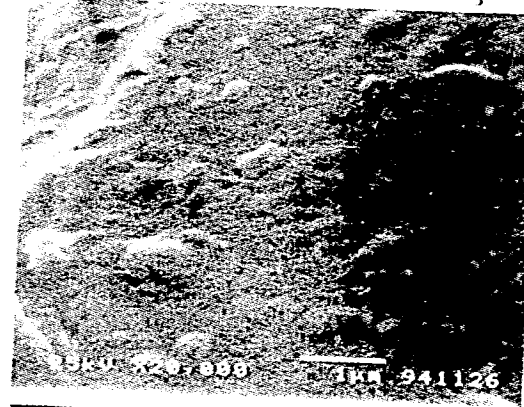
d) Negro de Humo N-330.

Fig. 4.4.4 PEAD reciclado visto por SEM con:

a) Rojo Oxido de fierro



b) Azul ftalocianina con CaCO_3 .



c) Negro de Humo LCF-2.



d) Negro de Humo N-330.

4.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN :

Se encontraron microestructuras alineadas con espesores aproximados de $2.5\mu\text{m}$ para el material virgen y de $1.9\mu\text{m}$ para el reciclado; se observa también que dichas líneas paralelas para el material virgen son más continuas sin muchas fallas o cruces de las mismas como en el caso del PEAD reciclado (fig. 4.4.5 y fig. 4.4.6).

Debido al tamaño de partícula tan pequeño del negro de humo LCF-2, este se difunde a través del material haciendo que los límites de las microestructuras lineales se hagan difusos debido a que tiene un efecto contrastante; prácticamente se observa una distribución homogénea del pigmento para el material virgen (fig. 4.4.7), en el caso del material reciclado se observa una distribución uniforme pero se alcanzan a apreciar aglomerados que llegan a tener un tamaño superior de $1\mu\text{m}$ en zonas localizadas (fig. 4.4.8).

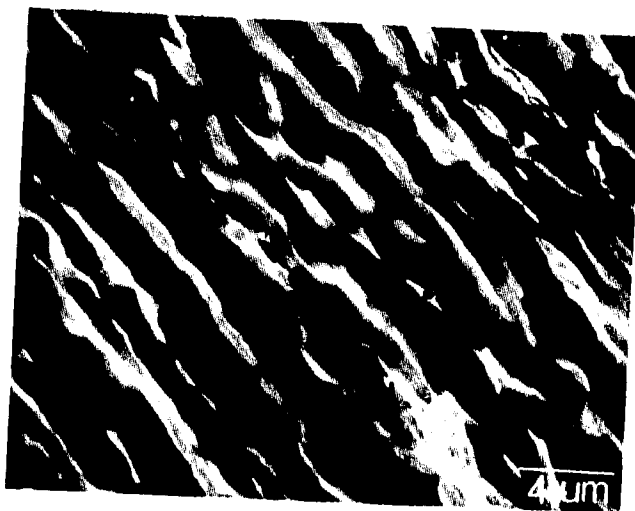


Fig 4.4.5 PEAD virgen sin pigmento, por TEM

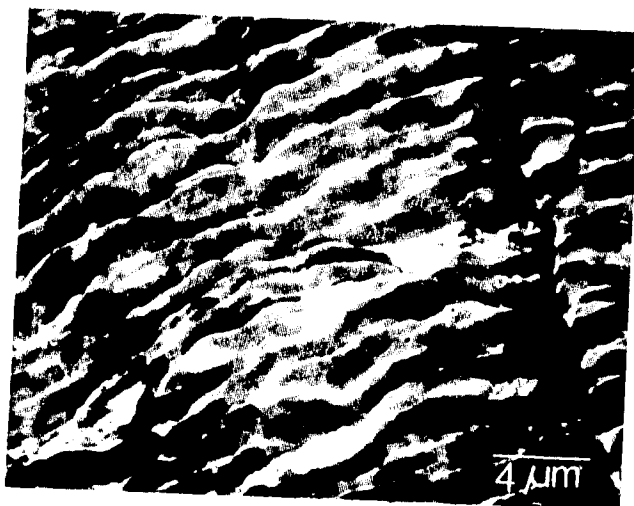


Fig. 4.4.6 PEAD reciclado sin pigmento, por TEM

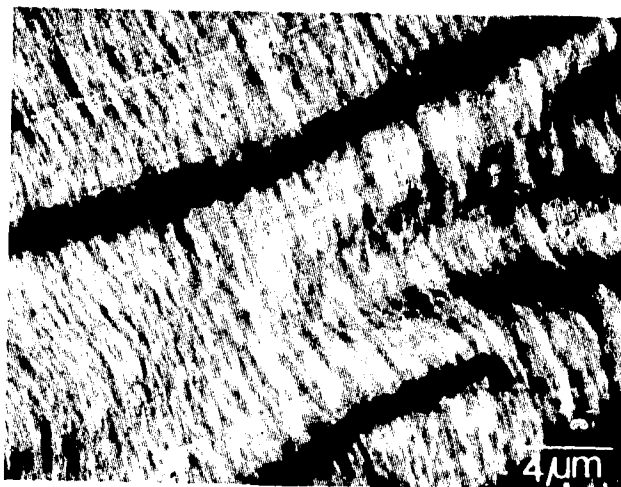


Fig. 4.4.7 PEAD virgen con Negro de Humo LCF-2, por TEM

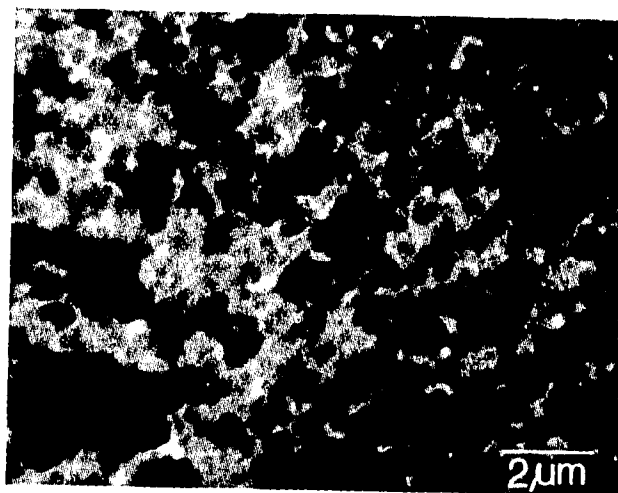


Fig. 4.4.8 PEAD reciclado con negro LCF-2, por TEM

Para el caso del pigmento azul ftalocianina con CaCO_3 , aplicado al material virgen se observa que las microestructuras son semejantes a las encontradas en el PEAD virgen sin pigmentar. En el caso del PEAD reciclado la presencia de este pigmento propicia la aparición de microestructuras globulares con un tamaño próximo a $1.0\mu\text{m}$ localizadas en la unión de las microestructuras lineales en algunas zonas no distribuidas homogéneamente (fig. 4.4.9).

Para el pigmento rojo óxido de fierro aplicado tanto para el material virgen como reciclado no presenta diferencia a las microestructuras lineales del material respectivo sin pigmento.

Por último encontramos que el PEAD virgen pigmentado con el negro de humo N-330 (negro*) presenta también microestructuras lineales con espesores menores al del PEAD virgen sin pigmento, de $1.2\mu\text{m}$ pero no son tan paralelas, observándose también un cruzamiento del material (fig. 4.4.10).

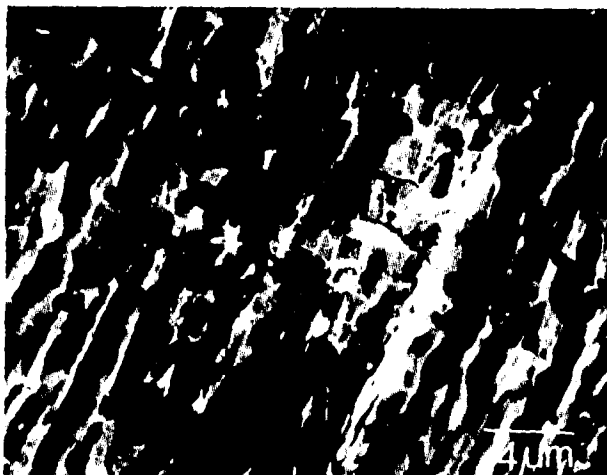


Fig. 4.4.9 PEAD Reciclado con Azul ftalocianina con CaCO_3 , por TEM



Fig. 4.4.10 PEAD virgen con Negro N-330, por TEM.

4.5 ANÁLISIS DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE TENSIÓN

De la prueba de tensión se obtuvieron 7 datos para cada concentración de cada uno de los pigmentos, con estos datos se estimó el intervalo del valor medio con un nivel de confianza del 95% y se escogieron 5 datos para el cálculo del promedio.

4.5.1 EFECTO DE ORIENTACIÓN DE CRISTALES DEL PEAD (POR EL PROCESO DE EXTRUSIÓN) EN LA PROPIEDAD DE TENSIÓN.

Debido a que la tensión en el PEAD se incrementa cuando existe una orientación en los cristales⁶ se trató en principio de evaluar este efecto en el proceso de extrusión.

En la tabla 4.5.1 se muestran los datos del esfuerzo de tensión en la cedencia y al rompimiento, tanto del material virgen como del reciclado sin pigmentar, además muestra los valores de tensión en la dirección del flujo de extrusión y perpendicular al flujo.

Tabla 4.5.1 Datos de tensión (MPa) para PEAD sin pigmento (F=flujo, T=perpendicular).

Tension (MPa)					
		VIRGEN		RECICLADO	
CEDENCIA	F	21.40		26.96	
	T	22.31		26.57	
* * *					
ROMPIMENT.	F	14.39	113.12	9.69	76.17
	T	15.06	118.39	9.82	77.19

Los datos abajo del asterisco (*) fueron calculados tomando en cuenta el área transversal real de la probeta después de haber sido sometida a la prueba de tensión, debido a que casi disminuye al 10% del valor inicial, al realizarse el estiramiento de la probeta se va dando la orientación de los cristales del PEAD y de acuerdo a la tabla anterior se observa que efectivamente la tensión obtenida para la cedencia (donde prácticamente no hay orientación) se incrementa casi en 5 veces en el punto de ruptura (donde existe el máximo de orientación durante esta prueba), de lo anterior y comparando los datos para cada material en su corte flujo y perpendicular en la cedencia se puede considerar que las condiciones del proceso de extrusión (195°C, 32 r.p.m en un extrusor de doble husillo) no dieron una marcada orientación de los cristales que influyera en la propiedad de tensión.

El material reciclado tiene una mayor resistencia a la tensión antes de deformar plásticamente, esto es como se esperaba ya que el material reciclado puede desarrollar entrecruzamientos que aumentan la tensión a la cedencia.

Para el análisis de los materiales con pigmento se decidió calcular el porcentaje de variación entre los datos de tensión para el corte en flujo y el corte perpendicular de la siguiente manera:

$$\%VARIACION= \left| \frac{\text{tensión flujo}}{\text{tensión transversal}} - 1 \right| * 100$$

Los datos así calculados se encuentran reportados en las tablas 4.5.2 Y 4.5.3, se observa que al igual que en el material sin pigmentar el PEAD virgen y reciclado pigmentado no presenta un porcentaje de variación considerable ya que está por debajo del 10%, porcentaje considerado como parte del error experimental, por lo que es posible mencionar que la orientación inducida por las condiciones del proceso de extrusión no influye en la propiedad mecánica de tensión.

4.5.2 PRUEBAS MECÁNICAS DE TENSIÓN EN LA CEDENCIA

a) ANÁLISIS DE TENSIÓN EN LA CEDENCIA:

Debido a la poca influencia de la orientación de los cristales en la tensión en ambos cortes se decidió hacer el análisis del material pigmentado en la dirección del flujo.

En la gráfica de tensión del material virgen (gráfica 4.5.1) se observa que la presencia del pigmento incrementa en muy bajo porcentaje la tensión en la cedencia, el pigmento negro* es el que da la tendencia más marcada, con un incremento del 28% en su más alta concentración seguido del azul con CaCO₃, con el 20%, para el resto de los pigmentos su variación no sobrepasa el 12%.

Para el material reciclado (gráfica 4.5.1) no se observa influencia de los pigmentos negro y negro*, el azul con CaCO₃ tiene una tendencia a incrementarla pero este incremento esta abajo del 10%, también el rojo a concentraciones muy bajas tiende a aumentar la tensión.

El ligero aumento de la tensión a la cedencia se debe a que la presencia de partículas dispersadas del pigmento en el material sirven como centros de concentración y distribución de esfuerzos, comportándose como un material reforzante a baja escala debido a su baja concentración en el polímero.

b) ANÁLISIS DEL PORCENTAJE DE ELONGACIÓN EN LA CEDENCIA:

El material virgen tiene un porcentaje de elongación en el rango de 10%-12% mientras que en el material reciclado el rango es 8.1% - 10.7%; El comportamiento en flujo y perpendicular es el mismo, el porcentaje de variación no es mayor al 5%, por lo tanto tomaremos únicamente la elongación al flujo para su análisis.

En la gráfica 4.5.2 se puede observar que la presencia e incremento de la concentración en el PEAD virgen de los pigmentos rojo, negro y azul incrementan muy poco el porcentaje de elongación mientras que el pigmento negro* da el porcentaje de elongación más bajo.

El menor porcentaje de elongación a la cedencia del material reciclado comparado contra el virgen nos indica de nueva cuenta que en el reciclado existió un ligero entrecruzamiento el cuál provoca que el material se alargue un poco menos.

Para el material reciclado, gráfica 4.5.2, la presencia de los pigmentos negro*, negro y rojo da un porcentaje de elongación menor que para el material sin pigmentar, disminuye hasta 30% en corte perpendicular a medida que se incrementa la concentración, mientras que el azul con CaCO_3 , prácticamente no influye en esta propiedad, esto podría deberse a que los tres primeros pigmentos tienen áreas de interacción con el polímero mayores haciendo más importantes los fenómenos de superficie.

Tabla 4.5.2 Tensión (MPa) del PEAD virgen a la cedencia en cortes flujo y perpendicular.

% CONC.	NEGRO*			ROJO		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	24.31	25.43	4.40	23.45	24.67	4.95
0.05	26.84	25.49	5.69	24.02	24.97	3.80
0.1	25.90	27.19	4.74	23.85	24.41	3.11
0.2	27.24	26.09	4.41	23.18	24.61	5.62

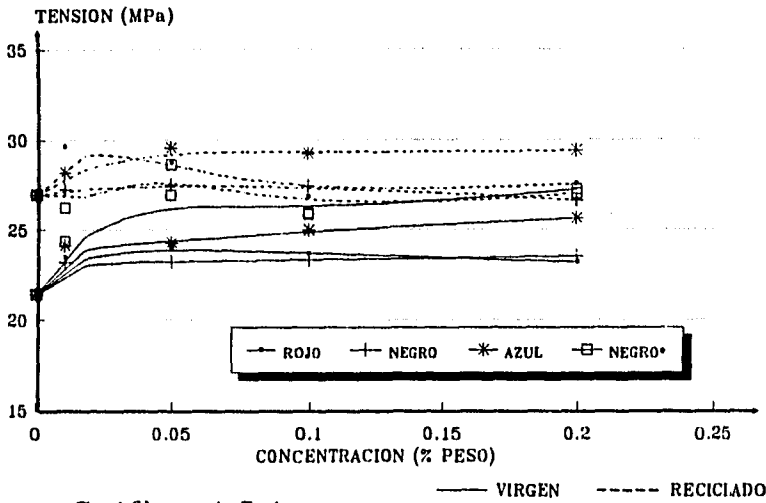
% CONC.	NEGRO			AZUL		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	23.16	24.33	4.81	24.10	25.20	4.37
0.05	23.18	24.69	6.12	24.24	25.46	4.78
0.1	23.30	24.33	4.23	24.95	25.59	2.50
0.2	23.50	24.66	5.47	25.64	26.10	1.76

Tabla 4.5.3 Tensión (MPa) del PEAD reciclado a la cedencia en cortes flujo y perpendicular.

% CONC.	NEGRO*			ROJO		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	28.23	25.14	4.34	29.65	30.65	3.28
0.05	28.63	28.43	8.32	28.76	28.01	2.68
0.1	25.85	24.83	4.11	28.84	27.93	3.90
0.2	27.01	28.86	6.41	27.55	27.53	0.07

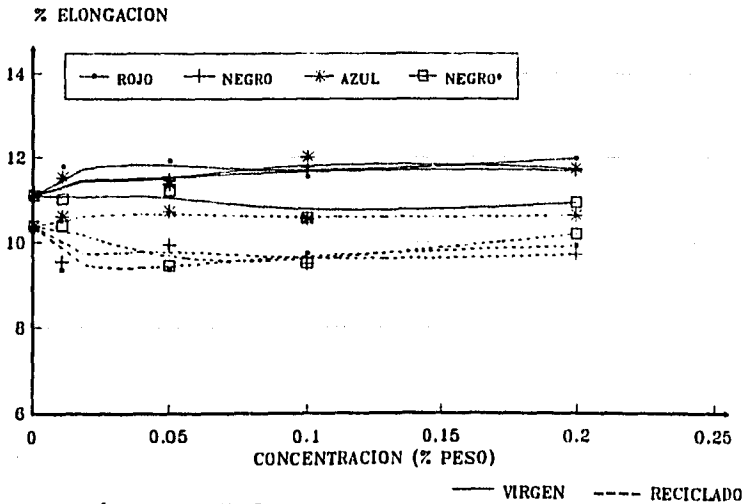
% CONC.	NEGRO			AZUL		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	27.24	27.95	2.54	28.20	29.50	4.41
0.05	27.50	27.88	1.36	29.54	29.55	.03
0.1	27.43	28.00	2.04	29.25	29.61	1.22
0.2	26.60	26.86	0.75	29.40	29.47	0.24

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD
TENSION A LA CEDENCIA (MPa)



Gráfica 4.5.1

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD
% ELONGACION EN LA CEDENCIA



Gráfica 4.5.2

4.5.3 PRUEBAS MECÁNICAS DE TENSIÓN EN EL ROMPIMIENTO

La deformación de un polímero involucra producción y rompimiento de atracciones intermoleculares que afectan las propiedades mecánicas, al someter un polímero a una carga se da una deformación que termina en el rompimiento del material, la presencia de pigmentos influirá en la formación o rompimiento de dichas atracciones dependiendo de su dispersión en el polímero, de la afinidad con el mismo, grupos polares, dipolos, etc. y el área de interacción que le proporciona la forma específica de la partícula.

a) ANÁLISIS DE RESISTENCIA A LA TENSIÓN:

En la tabla 4.5.4 se observa que el pigmento que presenta mayor porcentaje de variación en el PEAD virgen es el negro* pues presenta los valores más altos en el corte en flujo y los más bajos en el corte perpendicular, le sigue el negro, la variación de los cortes en el material con pigmento azul no es muy notoria y los valores se aproximan a los encontrados en los dos pigmentos anteriores, en el caso del rojo la variación es pequeña.

En la gráfica 4.5.3 se puede observar que para el negro y azul al incrementarse la concentración se incrementan un poco las tensiones (20%) y se mantienen arriba del material sin pigmentar, mientras que el rojo prácticamente mantiene constante la tensión aún incrementando la concentración y con

valores muy cercanos al material sin pigmentar; en el caso del negro* la tensión se ve disminuida casi en un 50% con respecto al material sin pigmento.

La disminución de la resistencia a la tensión, tan significativa para el PEAD virgen con negro* se debe a que la muestra del PEAD virgen y también del reciclado con el pigmento negro* presenta zonas globulares de segregación de fases en una cantidad más notoria en el material virgen observadas por el estudio en SEM, esto indica baja compatibilidad entre el negro N-330 y el PEAD.

Para el material reciclado en la tabla 4.5.5, se observa que los menores porcentajes de variación de los cortes flujo y perpendicular son para el azul y también para este pigmento se obtuvieron los valores de tensión más bajos, en los otros pigmentos los porcentajes de variación son mayores y fluctuantes debido a la presencia de imperfecciones en el material reciclado.

La presencia del pigmento no influye en la resistencia a la tensión del material reciclado ya que los valores obtenidos con los 4 pigmentos empleados están muy cercanos a los valores obtenidos para el material sin pigmento (gráfica 4.5.3).

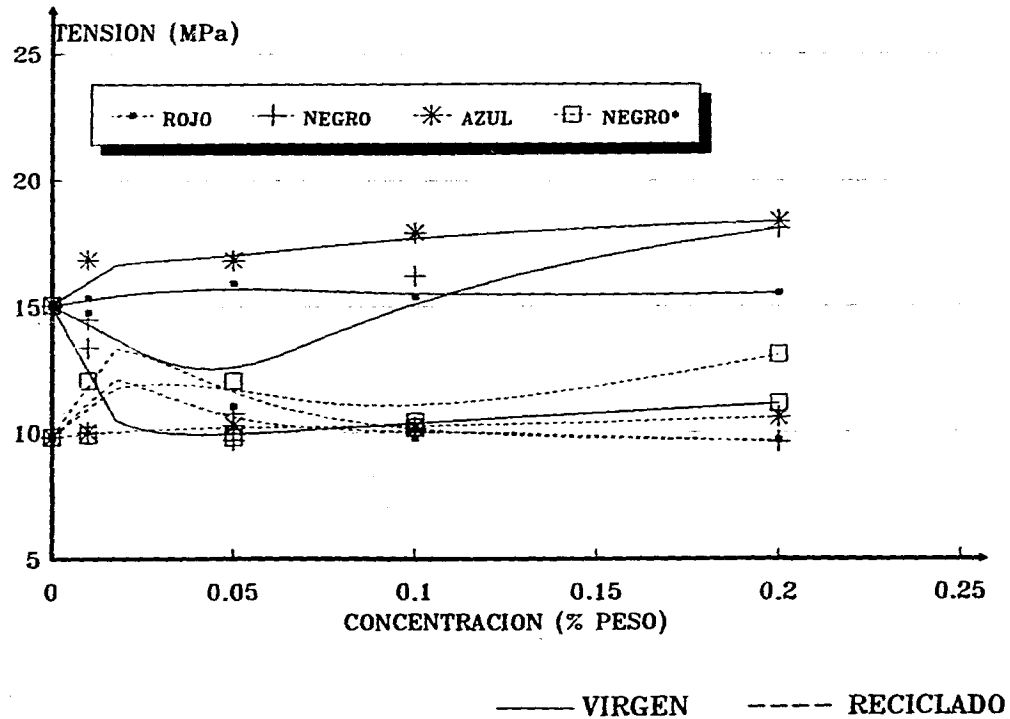
Tabla 4.5.4 Tensión (MPa) del PEAD virgen al rompimiento en cortes flujo y perpendicular.

% CONC.	NEGRO*			ROJO		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	11.37	9.90	14.85	15.52	15.34	1.17
0.05	19.47	9.80	98.67	16.11	15.93	1.13
0.1	17.34	10.41	66.57	16.06	15.39	4.35
0.2	20.23	11.11	82.09	16.53	15.51	6.58

% CONC.	NEGRO			AZUL		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	17.50	14.50	20.69	15.92	16.90	5.80
0.05	17.74	10.73	65.33	19.43	18.86	15.24
0.1	19.30	16.23	16.92	19.96	17.98	11.01
0.2	15.72	18.13	13.29	14.26	18.42	22.58

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

TENSION (MPa) AL ROMPIMIENTO



Gráfica 4.5.3

Tabla 4.5.5 Tensión (MPa) del PEAD reciclado al rompimiento en cortes flujo y perpendicular.

% CONC.	NEGRO*			ROJO		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	9.51	12.04	21.01	14.80	14.77	0.20
0.05	11.82	12.02	3.33	11.65	10.99	6.00
0.1	10.84	10.18	4.52	13.76	9.74	41.27
0.2	11.51	13.07	11.94	13.59	9.87	40.54

% CONC.	NEGRO			AZUL		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	11.58	13.36	13.47	10.27	10.00	2.70
0.05	13.89	9.89	43.34	10.30	10.27	0.29
0.1	13.89	10.17	36.58	10.49	10.17	3.15
0.2	12.45	9.81	29.55	9.93	10.59	6.23

b) ANÁLISIS DE PORCENTAJE DE ELONGACIÓN:

Para el pigmento negro, azul con CaCO₃ y rojo en el PEAD virgen se observa que al aumentar la concentración no hay influencia en el porcentaje de elongación aunque para el negro y rojo los valores están por debajo del material sin pigmentar mientras que el azul tiene muy poca variación con respecto al mismo (gráfica 4.5.4).

El porcentaje de elongación en el rompimiento del PEAD virgen se ve disminuido con la presencia de los pigmentos rojo, negro y negro*; El negro* muestra un decremento considerable en su porcentaje de elongación en el corte perpendicular, dando un porcentaje de variación de los valores en el corte en flujo y perpendicular hasta de 1534%, tabla 4.5.6, llegando a tener valores tan pobres como si fuera material reciclado, el material pigmentado con rojo también disminuye mucho el porcentaje de elongación (aproximadamente 50% del valor sin pigmento) mientras que el negro llega a tener valores cercanos al 60% del material sin pigmentar.

Esta disminución es debida a la baja compatibilidad que tienen estos materiales (débil interfase) promoviendo el rompimiento a bajas elongaciones. Además esto se corroboró con los estudios de SEM y TEM obteniéndose segregaciones más notorias en el PEAD virgen con negro N-330.

El azul tiene la mayor elongación de todos y su porcentaje de variación esta por debajo del 12% y con valores próximos al material sin pigmento.

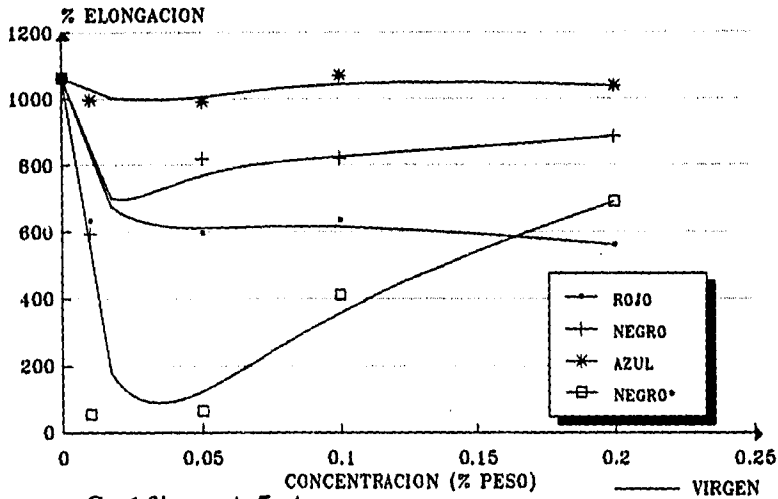
Para el material reciclado también los valores más bajos de elongación se obtienen con el negro*, disminución hasta del 50% (gráfica 4.5.5); para los pigmentos rojo, negro y azul al incrementar la concentración no se observa tanta influencia.

El rompimiento de las probetas del material reciclado con los 4 pigmentos y el virgen con el negro* es por "desgarre" y las desviaciones estándar son mayores, lo que indica una interfase pobre ya sea por la presencia del pigmento en el caso del material virgen o por la pobre unión del PEAD de diferentes pesos moleculares en el caso del material reciclado.

El material reciclado no origina mucha orientación durante la prueba de tensión debido a que no desarrolla estirricción por su peso molecular e imperfecciones que presenta.

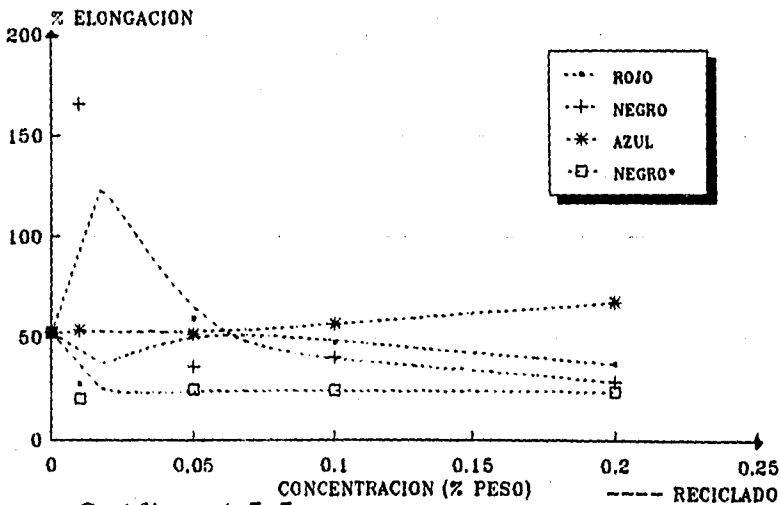
Se observa que el porcentaje de elongación para el material reciclado es aproximadamente 50% mientras que para el material virgen es cercano al 1000%, esto se debe principalmente a la diferencia de los pesos moleculares (apéndice A) y a las imperfecciones (huecos, rompimientos) que se encontraron por SEM.

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD % ELONGACION AL ROMPIMIENTO



Gráfica 4.5.4

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD % ELONGACION AL ROMPIMIENTO



Gráfica 4.5.5

Tabla 4.5.6 % Elongación del PEAD virgen al rompimiento con cortes en flujo y perpendicular.

% CONC.	NEGRO*			ROJO		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	818.30	52.88	1453.93	580.48	830.83	7.98
0.05	1037.00	63.44	1534.82	600.70	595.70	0.83
0.1	1052.00	410.80	156.21	871.80	834.80	5.83
0.2	1109.35	690.80	60.59	693.82	580.53	23.78

% CONC.	NEGRO			AZUL		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	869.42	593.22	46.56	1008.76	995.24	1.36
0.05	881.50	818.20	5.29	1102.87	988.70	11.53
0.1	1007.20	821.28	22.64	1147.75	1069.00	7.37
0.2	1010.77	884.77	14.24	1132.75	1038.00	9.13

Tabla 4.5.7 % Elongación del PEAD reciclado al rompimiento en cortes flujo y perpendicular.

% CONC.	NEGRO*			ROJO		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	57.58	19.88	192.45	118.77	26.91	341.38
0.05	60.12	24.27	147.71	94.94	59.44	59.72
0.1	44.73	23.94	86.84	99.49	47.70	108.57
0.2	49.23	23.21	112.11	119.37	36.99	222.71

% CONC.	NEGRO			AZUL		
	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION	FLUJO	PERPEND.	%VARIACION
0.01	31.04	185.58	81.25	129.00	53.60	140.67
0.05	149.37	35.57	319.93	137.90	51.71	166.68
0.1	147.37	40.13	267.23	123.90	57.00	117.37
0.2	86.38	28.27	205.55	136.90	67.69	102.25

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La apariencia de un material es importante desde el punto de vista estético, por ejemplo un material con un color y apariencia agradable tiene mayor grado de aceptación por parte del consumidor, sin embargo no es posible olvidar que los pigmentos son compuestos químicos que pueden modificar, ya sea por reacción o por interacción física, propiedades mecánicas, resistencia a la temperatura, resistencia al medio ambiente, etc. que determinarán el campo de aplicación del polímero pigmentado.

Considerando el efecto en el PEAD del pigmento en propiedades mecánicas, gasto de energía durante el procesamiento, posibilidad de paros en el equipo y apariencia, concluimos que tanto para el material virgen como para el reciclado:

- a) El pigmento más recomendable es el azul ftalocianina de cobre con CaCO_3 .
- b) El pigmento negro N-330 es el menos recomendable.

Los pigmentos rojo, azul y negro LCF-2 en el material reciclado tienen menos influencia en propiedades mecánicas que la presencia de imperfecciones y el bajo peso molecular de ese material.

La aplicación de estos pigmentos al PEAD proporcionaron:

- a) Colorido.
- b) Incremento en la resistencia a la termodegradación.

El proceso de reciclado no provoca una termo-oxidación en el PEAD, sin embargo éste sí sufre degradación termo-mecánica.

Para obtener tonos reproducibles es necesario controlar temperatura, velocidades de mezclado y extruido, tiempo de pigmentación y concentraciones.

También es importante recordar que una vez que se determina el uso del PEAD pigmentado, se requieren de pruebas complementarias como pruebas de resistencia a productos químicos, resistencia a la intemperie y/o de resistencia a la migración del pigmento, para asegurar una buena aplicación.

Es necesario hacer un análisis económico para determinar el aumento del costo por pigmentación lo cuál queda fuera del objetivo de esta tesis, aunque es posible decir que éste no será muy alto debido al mínimo incremento en el gasto de energía y las bajas concentraciones empleadas con el azul ftalocianina con CaCO_3 .

En la investigación bibliográfica referente a la influencia del pigmento en las propiedades mecánicas, térmicas y de procesabilidad en el PEAD existe muy poca información, por lo que el presente estudio sienta las bases para un nuevo e interesante campo de investigación en el reciclamiento de materiales poliméricos.

El presente trabajo nos proporciona los fundamentos y alternativas para:

- a) Ayudar al control de la contaminación al reciclar desechos de PEAD.
- b) Buscar aplicaciones con tiempos de vida útil más largos del PEAD pigmentado.
- c) Contribuir al control del consumo de recursos no renovables como el petróleo.
- d) Incrementar el mercado de algunos pigmentos, como el del azul ftalocianina de cobre con CaCO_3 .

BIBLIOGRAFÍA

- 1) ANUARIO ESTADÍSTICO DEL PLÁSTICO, IMPI, 1993.
- 2) Rowatt R.J. CHEMTECH (January 1993), pp. 56-60.
- 3) Grassie N. and Scott G. POLYMER DEGRADATION AND STABILIZATION. N.Y., Cambridge University Press.
- 4) ENGINEERED MATERIALS HANDBOOK, Vol. 2 E.U.A., ASM International, 1988, pp. 493-507.
- 5) Herbest W. Hunger K. INDUSTRIAL ORGANIC PIGMENTS. Federal Republic of Germany, VCH, 1993, pp. 418-446.
- 6) Mark F.H. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, Vol. 6, ELSEVIER, 1986, pp. 454-486.
- 7) Kirk E., Othmer F.D. ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGÍA QUÍMICA, Vol. 16, U.S.A, UTEHA, 1981, pp. 421-425.
- 8) PLÁSTICOS DE LA BASF. AG, BASF, 1988, pp. 17-26.
- 9) Turi E. THERMAL CHARACTERIZATION OF POLYMERIC MATERIALS. U.S.A, Academic Press, 1981.
- 10) COMPLEJO PETROQUÍMICO ESCOLÍN. México, PEMEX, 1987, pp.15-19.
- 11) Perry R.H., Chilton C.H. BIBLIOTECA DEL INGENIERO QUÍMICO, 6a.ed. México, McGraw-Hill, 1993, pp 26.52
- 12) Howell Garry S. JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS, No.29 (1992), pp. 143-164.
- 13) RECICLADO TECNOLOGIAS. REVISTA DE PLÁSTICOS MODERNOS. No. 418 (Abril 1991), pp 520-528.
- 14) Matthes G. PLÁSTICOS UNIVERSALES. No. 10 (Julio-Agosto 1991), pp. 33-35.
- 15) Basta N. and Johnson E. Chem. Eng. (Julio 1989), pp 30-33.
- 16) Lund Herbert. THE MCGRAW-HILL RECYCLING HANDBOOK. N.Y., MCGRAW-HILL, 1993, pp. 14.1-14.32.
- 17) Basta N. and Fouhy K.Y. Chem. Eng. (November 1990), pp.37-43.
- 18) Donnet J.B., Chand B. and Wang M.J. CARBON BLACK. USA, Marcel Dekker Inc., 1993.
- 19) Kirk E., Othmer F.D. ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol.4, USA, J. Wiley and Sons, 1978, pp. 631-665.

- 20) Patton T. **PIGMENT HANDBOOK**. USA, J.Wiley and Sons, 1973,
Vol. II.
- 21) L. Mascia. **THE ROLE OF ADDITIVES IN PLASTICS**. Gran
Bretaña, 1974.
- 22) Edited by Gächter R. and Müller H. **PLASTICS ADDITIVES
HANDBOOK**. Germany, Hanser Publishers, 1990, pp. 677-705.
- 23) Mukhtor Ahmed. **COLORING OF PLASTICS**. E.U.A., Van
Nostrand Reinhold, 1979, cap. 6 y 7.
- 24) Webber T. **COLORING OF PLASTICS**. N.Y., J. Wiley and Sons, 1979.
- 25) **1993 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS**, Secc.8.
Philadelphia, 1993. (ASTM D3417).
- 26) Vishu Shah. **HANDBOOK OF PLASTICS TESTING TECHNOLOGY**.
USA, Wiley Interscience, cap. 2, 7.
- 27) **1993 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS**, Secc.8.
Philadelphia, 1993. (ASTM D638 y D1708).
- 28) Lambert J.B. **ORGANIC STRUCTURAL ANALYSIS**. N.Y.,
MacMillan Publishing Co., 1976.
- 29) Wachtman J.B. **CHARACTERIZATION OF MATERIALS**. E.U.A.,
Butterwoth-Hernemann, 1993, cap. 34 y 35.
- 30) **RHEOMIX LABORATORY AND BATCH MIXING**. USA, Systems
Fisions Instruments Haake, 1990.
- 31) Sawyer L.C. and Grubb D.T. **POLYMER MICROSCOPY**. London,
Chapman and Hall, 1987.
- 32) **THE ALDRICH LIBRARY OF FT-IR SPECTRA**, Sublibrary
#15, ed.I, Vol.2, USA, Aldrich Chem. Comp., 1985.
- 33) Rabek J. **EXPERIMENTAL METHODS IN POLYMER CHEMISTRY**.
E.U.A., J. Wiley and Sons, 1980, pp. 429-439.
- 34) González Zamudio. **ASPECTOS ECONÓMICOS DEL RECICLADO DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD**. Tesis 1992. UNAM.
- 35) **1993 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS**, Secc.8,
Philadelphia, 1993 (ASTM D5203)
- 36) BIGGER STEPHEN AND DELATYCKI OSKAR. **JOURNAL OF MATERIALS
SCIENCE**, No. 24 (1989), pp. 1946-1952

APÉNDICE A

CROMATOGRAFÍA PERMEACIÓN EN GEL

Es una técnica empleada para determinar:

- a) Peso molecular de homopolímeros y copolímeros.
- b) Determinación de distribución de peso molecular de homopolímeros y copolímeros.
- c) Análisis de composición de copolímeros.
- d) Determinación de distribución de tamaños de cadenas.

Se basa en que las moléculas más grandes no pueden penetrar en el poro del gel entrecruzado de la columna y por ello eluyen primero, mientras que las cadenas pequeñas son retenidas en el gel por lo que requieren mayor tiempo para salir.

Los cromatógrafos para pruebas en permeación en gel consisten de:

1.- Un sistema de bombeo, incluye contenedor de disolvente, un desgasificador y una bomba de alta presión. El disolvente es bombeado a un flujo constante (0.1 - 5 ml/min) a una presión determinada.

2.- Sistema de inyección de la muestra, el más común es el automático con el cuál es posible introducir volúmenes reproducibles de una concentración dada cada vez que se requiera.

3.- Columnas, estas son de acero inoxidable y son de dimensiones estándar con longitud de 30-100 cm y un diámetro interno de 8-10 mm.

4.- Empaque de la columna, este puede ser de varias

presentaciones como camas de copolímeros entrecruzados que pueden ser semirígidos o rígidos, operan arriba de 100°C y se debe tener cuidado de no emplear disolventes tales como agua, cetonas y alcoholes que dañan el empaquetamiento. Otro tipo son los que emplean vidrio poroso, sílica porosa o alúmina.

5.- Detectores de concentración, existen diferentes tipos, entre los que destacan :

a) Refractómetro diferencial, el cual mide directamente la deflexión del rayo de luz debido al índice de refracción de la muestra líquida.

b) Espectrofotómetro (UV e IR)

c) Detectores viscosimétricos.

d) Detectores de conductividad etc.

6.- Sistema de registro. Las señales provenientes de los detectores de concentración y del volumen eluido son registradas en potenciómetros estándar.

Una de las ventajas de los dispositivos modernos es su tiempo de prueba inferior a los 20 minutos.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA CROMATOGRAFÍA

PERMEACIÓN EN GEL (GPC):

El polietileno se disuelve completamente en 1,2,4 triclorobenceno a una temperatura de 115°C y con un antioxidante. Para estimar la concentración necesaria se consideró que el peso molecular del polietileno de alta densidad comercial tiene un rango de 80,000 - 1,200,000 y se consultó la siguiente tabla³³:

Rango del peso molecular	Concentración (% peso).
abajo de 20,000	0.25
34,000-200,000	0.10
400,000- 2,000,000	0.05
2,000,000	0.01

Así se prepararon soluciones de 0.1% peso del PEAD virgen antes y después del proceso de extrusión así como del reciclado también antes y después de extruir, para observar el efecto de esta operación.

Las muestras fueron inyectadas en un GPC modelo 150C Waters a una temperatura de inyección y de columna de 135°C con un flujo de 1.5 ml/min con un tiempo de corrida de 12 minutos y utilizando estándares de poliestireno para la curva de calibración.

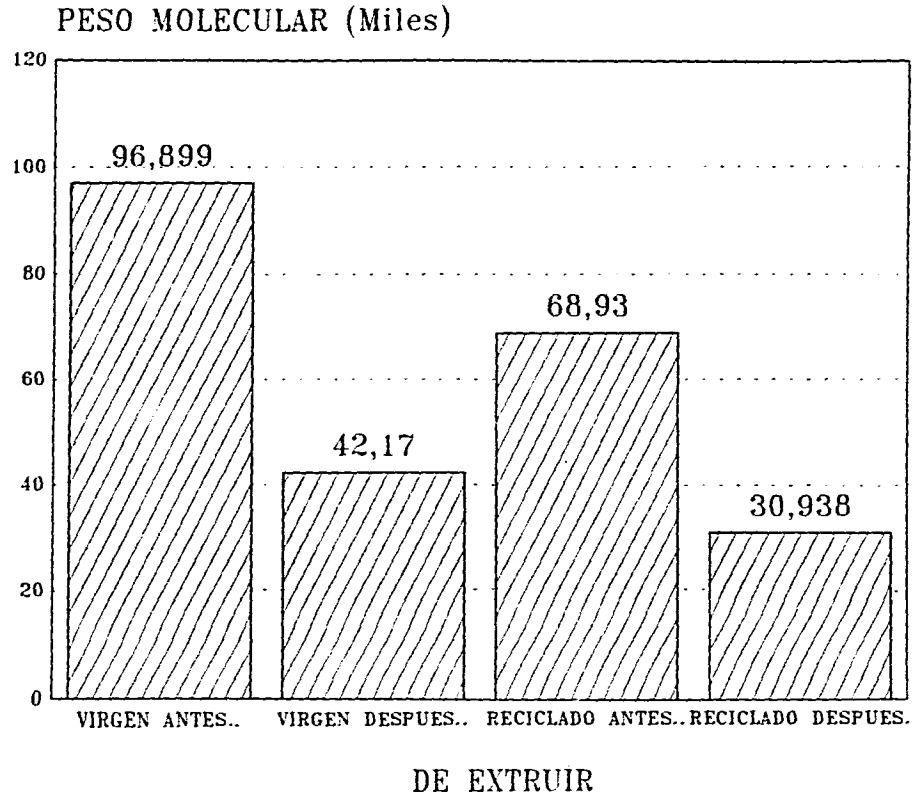
De los resultados obtenidos consideramos que para los propósitos de este trabajo el peso molecular máximo en la curva de área vs tiempo de retención nos da información clara del cambio del peso molecular del polietileno de alta densidad (virgen y reciclado) por haber sido sometido al proceso de extrusión con las condiciones antes mencionadas.

La gráfica A.1 muestra los pesos moleculares más representativos del material virgen y reciclado antes y después de extruirlos, de los cuáles nos podemos percatar que la disminución del peso molecular por el reproceso en el material reciclado es de la misma magnitud que del material virgen, la disminución en el reciclado es de un 55% mientras que en el virgen es de un 57%; los resultados nos indican que nuestras condiciones de reciclamiento (mezclado y extrusión a 32 rpm y 195°C) nos dan una degradación del 50% en peso molecular por lo que las propiedades mecánicas se verán afectadas principalmente para el material reciclado por tener un peso molecular mucho menor.

Así la mayor degradación de nuestro material plástico, tanto virgen como reciclado, es debida a una degradación termomecánica.

PESOS MOLECULARES

POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD.



A.4

Gráfica A.1