UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE POLIETILENO VIRGEN CON RECICLADO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

IGNACIO CARVAJAL QUEZADA

PROFESOR GUÍA:
PATRICIO JORQUERA ENCINA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO PALMA HILLERNS
ALI AKBARIFAKHRABADI

SANTIAGO DE CHILE
2016

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: Ingeniero Civil Mecánico
POR: Ignacio Carvajal Quezada
FECHA: 13/10/2016
PROFESOR GUÍA: Patricio Jorquera Encina

CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS DE POLIETILENO VIRGEN CON RECICLADO

Actualmente están en discusión a nivel mundial distintas alternativas para disminuir el impacto ambiental de diferentes productos plásticos. Una de estas alternativas es el reciclaje de plásticos, proceso en el cual se recupera material desde desechos municipales e industriales para utilizarlo como materia prima en la manufactura de un nuevo producto. Uno de los plásticos que genera más desechos es el polietileno, muy utilizado en envases de productos y en bolsas. Este se encuentra en el grupo de polímeros termoplásticos y, por lo tanto, tiene gran potencial de ser mecánicamente reciclado. Sin embargo, un problema que se presenta, es la disminución de propiedades mecánicas debido a la degradación que sufre durante su uso y el reciclaje. Diversos organismos proponen el uso de material reciclado, sin embargo no existe un procedimiento para verificar la cantidad de este en los productos.

La presente memoria tiene como objetivo: establecer relaciones entre el contenido de reciclado en una mezcla de polietileno virgen y reciclado y una propiedad medible de esta mezcla. Los objetivos específicos son: fabricar mezclas de polietileno de alta densidad virgen con diferentes porcentajes de reciclado en éstas, medir, evaluar y estudiar propiedades de interés en cada una de las mezclas, y establecer relaciones entre algunas propiedades de las mezclas y el contenido de material reciclado en ellas.

Las propiedades de las mezclas que se estudian en esta memoria son: resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, límite de fluencia, módulo de Young, resistencia al rasgado y melt index. Los ensayos que se realizan para obtener las propiedades mencionadas son el ensayo de tracción, ensayo de rasgado y finalmente ensayo de melt index. Por último se realiza la calorimetría diferencial de barrido, para identificar la temperatura de fusión de cada mezcla. Se utiliza la siguiente metodología: en mezclas de diferente contenido de material reciclado se evalúan propiedades mecánicas, reológicas y térmicas. A partir de esto se establecen relaciones entre el contenido de reciclado y la variación de la propiedad medida.

Se construyen probetas para luego aplicar el ensayo de tracción y rasgado, y luego se realiza el ensayo de Melt Index. Por último se hace la calorimetría diferencial de barrido de todas las mezclas.

A partir de los resultados obtenidos, se observa que hay una disminución de todas las propiedades a medida que aumenta el contenido de material reciclado en las mezclas. Esto se debe a que el polietileno se degrada durante su uso y posterior proceso de reciclaje, produciéndose corte de cadenas y ramificación. Por último, se realizan regresiones lineales y log-lineales de los valores de las propiedades obtenidos. Se identifica al melt flow index como la propiedad que representa de mejor forma el contenido de rPEAD en la mezcla, a través de una relación exponencial.

A mi familia

Agradecimientos

Me gustaría agradecerle al profesor Patricio Jorquera quien fue un muy buen guía en el desarrollo de esta memoria, y tuvo paciencia y disposición para ayudarme a entender cada una de mis dudas.

También me gustaría agradecer a Juan Benavides quien me enseñó paso por paso todo lo relacionado al funcionamiento de los equipos del laboratorio, y es responsable de que la etapa de experimentación haya sido exitosa.

Tabla de contenido

1. Introducción **1**
1.1. Objetivos . . . 1
1.2. Alcances . . . 1

2. Metodología **2**
2.1. Metodología general . . . 2
2.2. Recursos . . . 3

3. Antecedentes **4**
3.1. Reciclaje de Plásticos . . . 4
3.1.1. Proceso de reciclaje . . . 5
3.1.2. Ley Marco para la Gestión de Residuos y Responsabilidad Extendida del Productor . . . 7
3.2. Polietileno . . . 8
3.3. Mecanismos de degradación de polímeros . . . 9
3.4. Propiedades Representativas . . . 9
3.4.1. Ensayo de tracción para plásticos: Norma ASTM D638-14 . . . 15
3.4.2. Ensayo de rasgado para plásticos: Norma ASTM D1004-13 [19] . . . 15
3.4.3. Ensayo de Melt Index: Norma ASTM D1238-13 [20] . . . 16
3.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido . . . 17
3.5. Estado del Arte . . . 19

4. Resultados y Discusión **24**
4.1. Construcción de Probetas . . . 24
4.1.1. Mezcla de Polímeros . . . 24
4.1.2. Fabricación de láminas . . . 26
4.1.3. Troquelado de Probetas . . . 28
4.2. Realización de Ensayos . . . 30
4.2.1. Ensayo de Tracción . . . 30
4.2.2. Ensayo de Rasgado . . . 35
4.2.3. Ensayo de Melt Flow Index . . . 37
4.3. Regresiones log-lineales . . . 40
4.4. Propiedad representativa . . . 43
4.5. Dispersión de resultados . . . 45
4.6. Termogramas . . . 46

5. Conclusiones **48**

Bibliografía **50**

Apéndices **52**

Índice de tablas

3.1. Propiedades de Polietileno de Baja Densidad y Alta Densidad. 9

4.1. Cantidad de vPEAD y rPEAD para cada tipo de mezcla de según concentración definida. 26
4.2. Parámetros de mezcla. 26
4.3. Ecuación y coeficiente de determinación de regresiones lineales y log-lineales de propiedades medidas. 44
4.4. Coeficiente de variación de propiedades medidas. 45

5.1. Espesor y ancho de probetas para ensayo de tracción. 53
5.2. Espesor y ancho de probetas para ensayo de rasgado. 61
5.3. Espesor y ancho de probetas para ensayo de rasgado. 62

Índice de figuras

2.1. Metodología de trabajo de título. [Elaboración propia] 2

3.1. Códigos de resina plástica. [Fuente: [6]] 6
3.2. Cadena de reciclaje de materiales plásticos. [Fuente: [6]] 6
3.3. Jerarquía en el manejo de residuos. [Fuente: [9]] 7
3.4. Unidad repetitiva de molécula de polietileno. 8
3.5. Variación del módulo de Young para un polímero lineal con la temperatura. [Fuente: [11]] 11
3.6. Polímero pensando como un tubo formado por las cadenas que están alrededor. [Fuente: [11]] 11
3.7. Esquema de polímero lineal amorfo. [Fuente: [11]] 12
3.8. Diagrama esfuerzo-deformación. [Fuente: Adaptado de [16]] 13
3.9. Secuencia de estiramiento en frío de un polímero. [Fuente: [11]] 13
3.10. Probeta para Ensayo de Tracción. [Fuente: [18]] 15
3.11. Probeta para Ensayo de Rasgado. [Fuente: [19]] 15
3.12. Esquema del plastómetro de extrusión. [Fuente: [20]] 16
3.13. Crisoles de un equipo DSC. [Adaptado de [17]] 17
3.14. Termograma típico de un polímero semicristalino. [Fuente: [21]] 18
3.15. Módulo de Young de mezclas de vPEAD con rPEAD. [Fuente: [22]] 19
3.16. Límite de fluencia de mezclas de vPEAD con rPEAD. [Fuente: [22]] 19
3.17. Alargamiento a la rotura de mezclas de vPEAD con rPEAD. [Fuente: [22]] 20
3.18. Resistencia a la tracción de mezclas de PEAD:PP y PEBD:PP. [Fuente: [23]] 20
3.19. Módulo de Young de mezclas de PEAD con PP y PEBD con PP. [Fuente: [23]] . . . 21
3.20. Alargamiento a la rotura de mezclas de PEAD:PP y PEBD:PP. [Fuente: [23]] 21
3.21. Melt Flow Index (MFI) en g/10 min para PEBD virgen, y PEBD expuesto a 1, 10, 40, 60 y 100 procesos de extrusión. [Fuente: [25]] 22
3.22. Módulo de Young en función del número de ciclos de extrusión. [Fuente: [26]] 23

4.1. (a) Pellet de polietileno de alta densidad reciclado. (b) Pellet de polietileno de alta densidad virgen. [Elaboración propia] 25
4.2. (a) Equipo Brabender. (b) Muelas montadas en equipo Brabender. [Elaboración propia] 25
4.3. Termocompresora. [Elaboración propia] 27
4.4. Molde durante compresión. [Elaboración propia] 27
4.5. Láminas después de proceso de termocompresión. [Elaboración propia] 28
4.6. (a) Troquel y lámina antes de prensar. (b) Probeta de rasgado troquelada. [Elaboración propia] 28
4.7. Probetas para Ensayo de Tracción, con concentración de 10 % de rPEAD. [Elaboración propia] 29
4.8. Probetas para Ensayo de Rasgado, con concentración de 10 % de rPEAD. [Elaboración propia] 29

4.9. (a) Equipo para Ensayo de Tracción. (b) Mordazas del equipo de tracción. [Elaboración propia] . . . 31
4.10. Secuencia de ensayo de tracción de una probeta de polietileno 100 % virgen. [Elaboración propia] . . . 31
4.11. Secuencia de ensayo de tracción de una probeta de polietileno con 10 % de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 32
4.12. Resistencia máxima a la tracción según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . 33
4.13. Alargamiento a la rotura según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 33
4.14. Módulo de Young según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 34
4.15. Límite de Fluencia según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 35
4.16. Secuencia de ensayo de rasgado de una probeta de polietileno con 50 % de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 36
4.17. Resistencia al rasgado según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 37
4.18. Mezcla de rPEAD y vPEAD picada para ensayo de Melt Flow Index. [Elaboración propia] . . . 38
4.19. (a) Equipo para ensayo de Melt Flow Index. (b) Mezcla de vPEAD y rPEAD extruyéndose durante ensayo de MFI. [Elaboración propia] . . . 39
4.20. Melt Flow Index según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 39
4.21. Regresión log-lineal de Resistencia máxima a la tracción según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 40
4.22. Regresión log-lineal de Alargamiento a la rotura según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 41
4.23. Regresión log-lineal de Módulo de Young según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 41
4.24. Regresión log-lineal de Límite de Fluencia según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 42
4.25. Regresión log-lineal de Resistencia al rasgado según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 42
4.26. Regresión log-lineal de Melt Flow Index según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 43
4.27. Melt Flow Index según contenido de rPEAD. [Elaboración propia] . . . 45
4.28. Termograma de mezcla de 100 % vPEAD. [Elaboración propia] . . . 46
4.29. Temperatura de fusión según contenido de rPEAD obtenida a partir de termogramas. [Elaboración propia] . . . 47

5.1. Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas de 100 % vPEAD. [Elaboración propia] . . . 54
5.2. Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 10 % rPEAD. [Elaboración propia] . . . 55
5.3. Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 20 % rPEAD. [Elaboración propia] . . . 56
5.4. Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 30 % rPEAD. [Elaboración propia] . . . 57
5.5. Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 40 % rPEAD. [Elaboración propia] . . . 58
5.6. Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 50 % rPEAD. [Elaboración propia] . . . 59
5.7. Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 100 % rPEAD. [Elaboración propia] . . . 60

5.8. Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas de 100 % vPEAD. [Elaboración propia] 63
5.9. Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 10 % rPEAD. [Elaboración propia] 64
5.10. Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 20 % rPEAD. [Elaboración propia] 65
5.11. Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 30 % rPEAD. [Elaboración propia] 66
5.12. Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 40 % rPEAD. [Elaboración propia] 67
5.13. Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 50 % rPEAD. [Elaboración propia] 68
5.14. Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 100 % rPEAD. [Elaboración propia] 69
5.15. Termograma de mezcla con 0 % rPEAD. [Elaboración propia] 70
5.16. Termograma de mezcla con 10 % rPEAD. [Elaboración propia] 70
5.17. Termograma de mezcla con 20 % rPEAD. [Elaboración propia] 71
5.18. Termograma de mezcla con 30 % rPEAD. [Elaboración propia] 71
5.19. Termograma de mezcla con 40 % rPEAD. [Elaboración propia] 72
5.20. Termograma de mezcla con 50 % rPEAD. [Elaboración propia] 72
5.21. Termograma de mezcla con 100 % rPEAD. [Elaboración propia] 73

Capítulo 1

Introducción

En los últimos años se ha producido un debate con respecto a las alternativas para disminuir el impacto ambiental de algunos productos plásticos. Productos de gran producción pero de vida útil breve son los envases y, en particular, las bolsas plásticas.

Se ha propuesto y está en la discusión actual de diversos organismos, el uso de material reciclado. Incluso, en algunos envases se indica qué proporción de reciclado contienen estos. Sin embargo, no existe un procedimiento para verificar la cantidad de material reciclado de un envase. [1].

En esta memoria se realizan mezclas de polietileno de alta densidad virgen y reciclado en diferentes proporciones, para luego realizar diferentes ensayos, y establecer relaciones entre las propiedades y el contenido de material reciclado.

1.1. Objetivos

A continuación se detallan los objetivos del presente trabajo.

- Objetivo general

  Establecer relaciones entre el contenido de reciclado en una mezcla de polietileno virgen y reciclado y una propiedad medible de esta mezcla.

- Los objetivos específicos son:

  - Fabricar mezclas de polietileno de alta densidad virgen con diferentes porcentajes de reciclado en éstas.
  - Medir, evaluar y estudiar propiedades de interés en cada una de las mezclas.
  - Establecer relaciones entre algunas propiedades de las mezclas y el contenido de material reciclado en ellas, para identificar algunas propiedades representativas de este.

1.2. Alcances

Medir algunas propiedades mecánicas y temperaturas de transición de mezclas de PEAD virgen con reciclado y construir gráficos para relacionar las propiedades y el contenido de material reciclado.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Metodología general

Para el desarrollo de la memoria, se utiliza la siguiente metodología mostrada en el diagrama de la Figura 2.1. En mezclas de polietileno de alta densidad virgen (vPEAD) con diferentes proporciones de material reciclado (0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % y 100 % de rPEAD), se realizan los ensayos de tracción, de rasgado, y finalmente ensayo de melt index. Con estos se obtienen las siguientes propiedades: resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, módulo de Young, límite de fluencia, resistencia al rasgado, y viscosidad del polímero fundido (melt flow index).

Complementariamente, se realiza calorimetría diferencial de barrido para identificar temperaturas de transición, en particular la temperatura de fusión de la mezcla.

A partir de las variables medidas se establecen relaciones entre el contenido de reciclado y la variación de la propiedad medida. En base a las relaciones establecidas, se identifica qué propiedad representa de mejor forma el contenido de polietileno reciclado en una mezcla de polietileno de alta densidad virgen con reciclado.

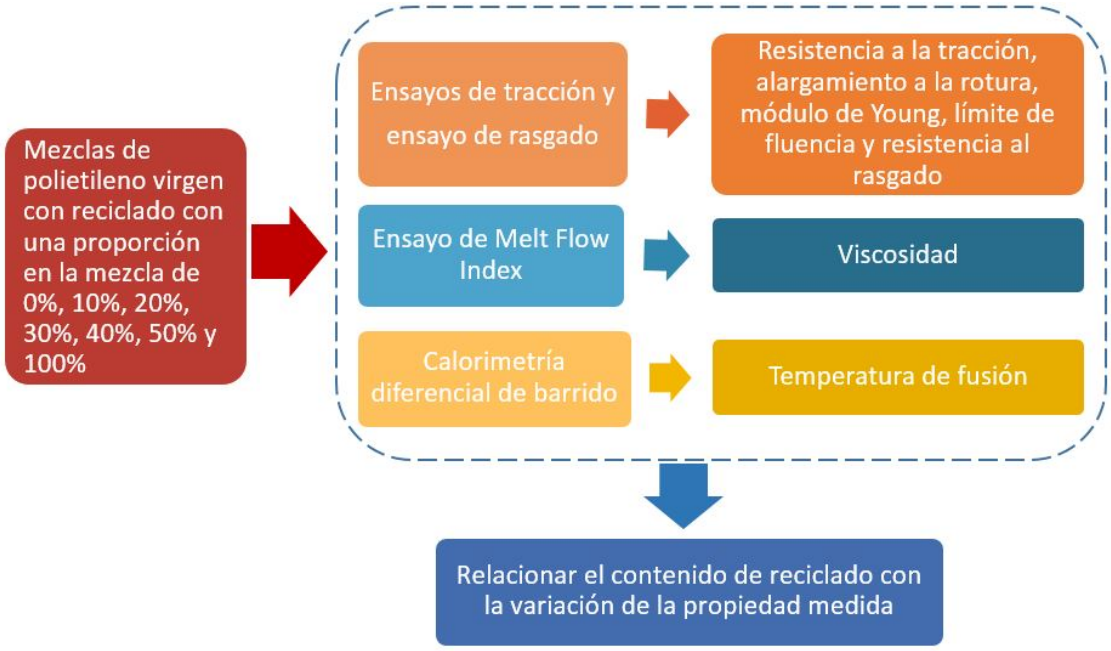


Figura 2.1: Metodología de trabajo de título. [Elaboración propia]

2.2. Recursos

Para la realización de las pruebas se utilizan distintos equipos y recursos, los cuales se detallan a continuación.

- Equipos
  - Mezcladora, marca Brabender, Modelo Plasticorder
    En este equipo se realizan las mezclas de polímeros.
  - Termocompresora, Marca Industria HP
    En la termocompresora se fabrican láminas de las mezclas obtenidas en el equipo Brabender, a través de la aplicación de calor y presión.
  - Prensa manual y troqueles metálicos
    Usando una prensa manual, y los troqueles metálicos con las geometrías definidas por las normas de los ensayos correspondientes, se troquelan las probetas a partir de las láminas fabricadas.
  - Máquina de Tracción, Marca Industria HP
    En esta máquina se realiza el ensayo de tracción y el ensayo de rasgado.
  - Melt-Flow Indexer. Marca Ray-Ran
    Este equipo se utiliza para hacer el ensayo de Melt Index.
  - Calorímetro DSC. En este equipo se realiza la calorimetría diferencial de barrido de las mezclas para identificar temperaturas de transición.
- Materiales
  - Pellet de polietileno de alta densidad virgen
  - Pellet de polietileno de alta densidad reciclado

El equipo mezclador, la termocompresora, la máquina de tracción y el melt-flow indexer se ubican en el Laboratorio de Ingeniería de Polímeros perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología.

El Calorímetro DSC se ubica en el Centro de Investigación, Desarrollo e Innovación de Estructuras y Materiales (IDIEM).

Para la construcción de las mezclas se usa resina de polietileno virgen y reciclada. Estas resinas son aportadas por la empresa Cambiaso, la cual se dedica a reciclaje de plásticos en Chile.

Capítulo 3

Antecedentes

3.1. Reciclaje de Plásticos

La producción de plásticos es de gran interés a nivel mundial debido a los beneficios que estos tienen relacionados con su baja densidad, durabilidad, facilidad de procesamiento y bajo costo en relación a otros tipos de materiales. Se estima que la producción de plásticos en el mundo entero fue de 311 millones de toneladas el año 2014, sin incluir fibras sintéticas [2].

Actualmente la mayoría de los plásticos son derivados de productos petroquímicos producidos a partir de combustibles fósiles y gas. Alrededor del 4 % de la producción anual de petróleo es convertida directamente en plásticos, y además, la manufactura de estos requiere energía por lo que su producción consume una cantidad adicional similar de combustibles fósiles [3].

Del plástico producido en el mundo, aproximadamente el 50 % se usa en aplicaciones desechables de un solo uso, como por ejemplo envases, agricultura, y artículos de consumo desechables. Entre un 20 y 25 % en infraestructura de largo plazo, y el resto en aplicaciones de consumo duraderas con vida intermedia. Los principales desechos plásticos son los envases, que corresponden a un 58 % del total de residuos plásticos.

La longevidad de los plásticos en el medio ambiente no se sabe con certeza debido a que se producen a nivel industrial desde aproximadamente 60 años. La contaminación de residuos plásticos se presenta tanto en vertederos terrestres como en ambientes marinos.

El reciclaje es un método de reducción del impacto ambiental y falta de recursos, ya que a través de este se disminuye la energía y uso de material por unidad producida obteniendo así una mayor eficiencia ecológica. En este proceso se usa el material recuperado para manufacturar un nuevo producto. El reciclaje se divide en cuatro categorías: primario (procesamiento mecánico en un producto con propiedades equivalentes), secundario (procesamiento mecánico en productos que requieren propiedades inferiores), terciario (recuperación de consituyentes químicos), y cuaternario (recuperación de energía). En el presente trabajo se estudia el reciclaje secundario, conocido también como "downgrading" [3].

El reciclaje mecánico de plásticos está limitado por la compatibilidad entre distintos tipos de polímeros. La presencia de un polímero disperso en la matriz de otro puede cambiar sus propiedades e impedir su uso en aplicaciones convencionales. Además durante las fases del procesamiento térmico de los polímeros, se puede producir degradación termo-oxidativa irreversible, produciendo materiales reciclados con propiedades inferiores al material original [4]. Además, durante su uso, la mayoría de los plásticos son afectados por la exposición a la luz solar en combinación con otros factores de

erosión natural tales como el oxígeno, el agua y el calor. Los polímeros expuestos a la luz solar, se someten a degradación fotoquímica. Un fotón de luz a 313 nm de longitud de onda, tiene suficiente energía para romper un enlace C-C. Las consecuencias de la foto-degradación dependen de la naturaleza del polímero y pueden causar la división de la cadena polimérica y entrecruzamiento de cadenas llevando a cambios a nivel molecular [5]. Esto explica la disminución de las propiedades mecánicas en un producto fabricado a partir de material reciclado. Sin embargo, los plásticos reciclados pueden ser más útiles para los productos de consumo mediante la adición de un pequeño porcentaje de resinas vírgenes, agentes de procesamiento, y estabilizantes térmicos, y puede evitar muchos problemas ambientales que surgen debido al desecho de plásticos [5].

Los termoplásticos, entre los cuales se encuentra el polietileno (PE), tienen gran potencial de ser mecánicamente reciclados, a diferencia de los termoestables ya que estos no pueden ser refundidos y por lo tanto reprocesados. Una gran desventaja de la producción de resinas recicladas de desechos plásticos es que la gran variedad de diferentes tipos de plástico no son compatibles entre sí debido a la inmiscibilidad inherente a nivel molecular, y las diferencias de procesamiento a una escala macro. Debido a esto, muchas veces no es técnicamente factible añadir plástico reciclado al plástico virgen sin afectar la calidad de este último que se representa por ejemplo en una disminución de las propiedades mecánicas. La capacidad de substituir plástico virgen por reciclado depende de la pureza del plástico reciclado y de las propiedades requeridas por el producto que se desea fabricar [3].

3.1.1. Proceso de reciclaje

El procesamiento de los plásticos causa degradación del material como resultado de la molienda y la aplicación de calor al material. El reciclaje mecánico es el método más común de reciclaje. En este los plásticos se trituran a un tamaño adecuado y se reprocesan.

En la industria de plásticos ha sido una práctica común reprocesar los residuos procedentes de la propia producción. Este reciclaje se conoce como reciclaje primario, y tiene sentido económico ya que reduce la producción de residuos y la utilización de materia prima.

El reciclaje de materiales recuperados de otras fuentes (fuera de la propia industria) necesita más etapas que el caso anterior. Este tipo de reciclaje mecánico se conoce como reciclaje secundario. El material recuperado puede ser recibido en distintas formas, y probablemente necesite ser reducido en tamaño, limpiado, separado y granulado antes de poder ser utilizado en una nueva producción [6].

Un criterio importante para un procesamiento de calidad es la homogeneidad del material. Cuando el material reciclado es una mezcla de diferente viscosidad y color, es importante que sean adecuadamente mezclados para formar un material homogéneo. Cuando hay fracciones de plásticos mezclados, se reduce considerablemente la calidad de los productos elaborados a partir de ellos. Esto se debe a las diferencias en las temperaturas de fusión y procesamiento. Sumándo a esto la contaminación presente en el material reciclado debido a su uso, se hace necesario someter esos residuos a un proceso de clasificación y limpieza.

Una herramienta utilizada para la clasificación de artículos de embalaje, es el código de identificación de resina desarrollado por la Sociedad de la Industria de Plásticos (SPI), donde se clasifica con un número de 1 a 7 al material usado en el envase del producto, como se muestra en la Figura 3.1. Este código contiene las seis resinas más utilizadas en los envases plásticos, lo cuales son: polietilentereftalato (PET), polietileno de alta densidad (HDPE por su sigla en inglés), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), y poliestireno (PS).

Además incluye un séptimo código, identificado como “otros” [7].

Figura 3.1: Códigos de resina plástica. [Fuente: [6]]

Una ruta típica del reciclaje de residuos plásticos se puede dividir en dos tipos de procesos [6]:

- Tratamiento físico/mecánico para preparar y homogeneizar los residuos.
- Proceso de fundido.

Ejemplos de los procesos de la primera etapa pueden incluir almacenamiento, reducción de tamaño, lavado y clasificación de residuos. La segunda etapa puede incluir regranulación y reprocesamiento. Las etapas del ciclo de reciclaje se muestran en la Figura 3.2.

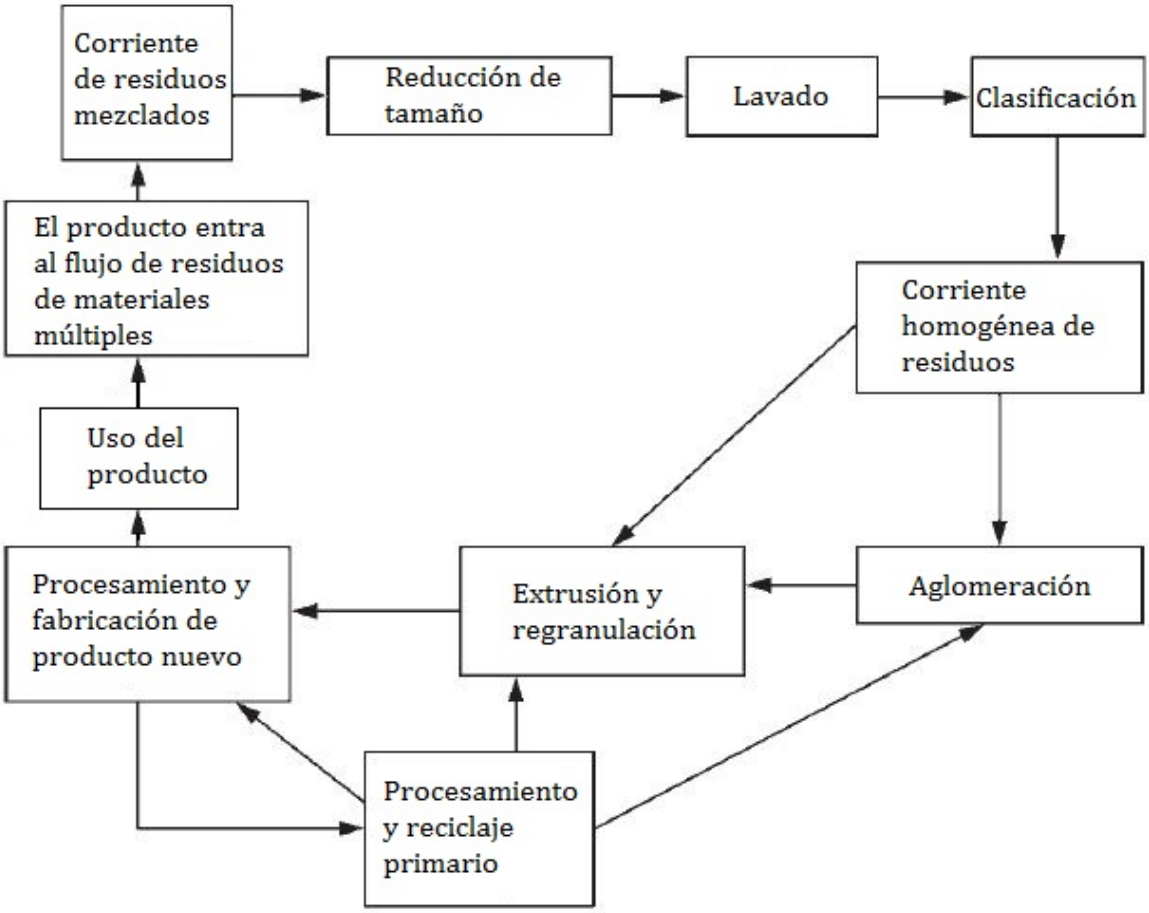


Figura 3.2: Cadena de reciclaje de materiales plásticos. [Fuente: [6]]

3.1.2. Ley Marco para la Gestión de Residuos y Responsabilidad Extendida del Productor

El 5 de Abril del 2016, el Congreso aprueba la "Ley Marco para la Gestión de Residuos y Responsabilidad Extendida del Productor", la cual establece el marco para la gestión de residuos, la responsabilidad extendida del productor y fomento al reciclaje. Esta ley pretende disminuir la generación de residuos, fomentar su reutilización, el reciclaje, o su valorización energética, instaurando la responsabilidad extendida del productor y otros instrumentos de gestión de residuos con el fin de proteger la salud de las personas y el medio ambiente [8].

Uno de los principios que inspiran esta ley es que quien genere un residuo se debe hacer responsable de este, internalizando costos y externalidades negativas asociadas a su manejo. Las obligaciones del responsable son exigidas de manera gradual por parte del organismo fiscalizador, que en este caso es la Superintendencia de Medio Ambiente. Además, existe jerarquía en el manejo de residuos. Se considera prioridad en el siguiente orden: prevención de generación de residuos, reutilización, reciclaje, valorización energética (aprovechar su poder calorífico), y por último su eliminación. Esta jerarquía se representa en la Figura 3.3.

Esta Ley, considera también a gestores. El gestor es una persona natural o jurídica, pública o privada, que realiza cualquiera de las operaciones de manejo de residuos. Esto es, las acciones a las que se somete un residuo como por ejemplo recolección, almacenamiento, transporte, pretratamiento y tratamiento. Es decir, que una empresa que se dedica al reciclaje de botellas PET, o bolsas de polietileno, es un gestor. Además, todo generador de residuos debe entregarlos a un gestor autorizado para su tratamiento, a menos que proceda a manejarlos por sí mismo [8].

Las obligaciones de los gestores son manejar los residuos de manera ambientalmente racional, aplicando las mejores técnicas disponibles y las mejores prácticas ambientales. Además, debe declarar el tipo, cantidad, costos, tarifa del servicio, origen, tratamiento y destino de los residuos. Este punto tiene directa relación con esta memoria, ya que para asegurar que los gestores cumplan sus obligaciones, es necesario fiscalizar que lo que el gestor declara corresponde efectivamente a la gestión que está (o no) realizando. Sin embargo faltan herramientas tecnológicas para realizar esta fiscalización. En particular, en el caso de los productos de polietileno, no hay un método para verificar la cantidad de material reciclado en un producto fabricado con polietileno virgen y reciclado.

Figura 3.3: Jerarquía en el manejo de residuos. [Fuente: [9]]

3.2. Polietileno

El polietileno es un polímero artificial que se fabrica con un proceso llamado polimerización, en el cual se enlazan monómeros a partir de la formación de centros activos. Las moléculas de polietileno están constituidas por muchas unidades pequeñas de la misma forma llamadas "unidades repetitivas" o "meros", de la forma que se muestra en la Figura 3.4.

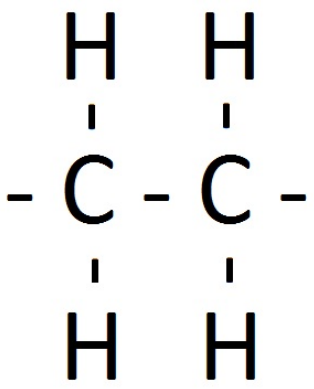


Figura 3.4: Unidad repetitiva de molécula de polietileno.

Según las características físicas del polietileno, este se clasifica como un termoplástico, es decir que por acción del calor es capaz de reblandecerse de forma reversible, solidificándose nuevamente al enfriar. Esto es posible debido a que están constituidos por macromoléculas lineales o muy poco reticuladas, y estas están unidas a las otras principalmente a través de enlaces de Van der Waals los cuales se rompen fácilmente cuando se aplica calor.

La polimerización de etileno se realiza comprimiendo etileno puro, frecuentemente a presiones de 3000 atm y una temperatura de 200^oC. En este tipo de polimerización las disposiciones de cadenas se producen prácticamente al azar, lo cual da lugar a polímeros ramificados. El producto obtenido en este proceso se denomina polietileno de baja densidad [10].

Otro proceso de polimerización se lleva a cabo utilizando catalizadores, conocidos como catalizadores de Ziegler-Natta. Estos provocan que durante la polimerización, disminuya la cantidad de ramificaciones, produciendo cadenas más largas y consecuentemente con mayor peso molecular. El polietileno obtenido por este proceso se denomina polietileno de alta densidad (PEAD).

Los polímeros tienen regiones cristalinas microscópicas denominadas cristalitas. El PE de baja densidad (PEBD) forma cristales muy pequeños ya que la ramificación al azar de la cadena destruye la regularidad de las cristalitas. En el caso del PEAD, su estructura lineal se empaqueta con más facilidad en un retículo cristalino, por lo que forma cristalitas más grandes y más estables. El PEAD tiene un mayor grado de cristalinidad, por lo tanto es más denso, más resistente, y más rígido que el PEBD.

Cuando el polímero cristalino se encuentra a una temperatura mayor a la temperatura de transición vítrea, se hace flexible. Y cuando su temperatura es superior a la temperatura de fusión, las cristalitas se funden y las moléculas individuales pueden deslizarse unas sobre otras.

En la Tabla 3.1 se muestran algunas propiedades del polietileno de alta y baja densidad.

Tabla 3.1: Propiedades de Polietileno de Baja Densidad y Alta Densidad.

	Densidad (mg m^{-3})	Módulo de Young (20^oC 100 s) (GN m^{-2})	Resistencia máxima a la tracción (MN m^{-2})	Tenacidad (20^oC) (MN $m^{-3/2}$)	Temperatura de Transición Vítrea Tg (^oC)	Temperatura de Fusión Tm (^oC)
Polietileno (Baja Densidad)	0,91 - 0,94	0,15 - 0,24	7 - 17	1 - 2	-125	115
Polietileno (Alta Densidad)	0,95 - 0,98	0,55 - 1,0	20 - 37	2 - 5	-90	137

[Fuente: Adaptado de [11–13]]

3.3. Mecanismos de degradación de polímeros

La degradación de un polímero comienza con la formación de un radical libre. Para esto es necesario el aporte de energía externa. (como radiación UV, o temperatura).

La degradación producida por la energía solar o radiación UV es llamada Foto Oxidación. Esta se produce por la ruptura de enlaces de una cadena polimérica por parte de un fotón de luz que posee mayor energía a la del enlace [5].

Por otro lado, la degradación iniciada por energía térmica se conoce como Termo Oxidación. El aumento de temperatura produce también la ruptura de enlaces en las cadenas poliméricas.

La foto degradación es un mecanismo de degradación que se produce principalmente durante el uso del producto plástico. Sin embargo, durante el proceso de reciclaje también se produce degradación polimérica, como por ejemplo la termo oxidación y la degradación mecánica. La degradación mecánica se presenta como cizalle durante el proceso de extrusión [6]. Además, en este proceso el polímero se encuentra a altas temperaturas (está fundido) y experimenta también termo oxidación.

Como se menciona anteriormente, las consecuencias de la degradación polimérica son el corte de cadenas, y dependiendo de las condiciones del procesamiento, se puede producir también la ramificación de cadenas o el entrecruzamiento. En la ramificación se unen enlaces terminales libres de una cadena con los de otra, aumentando su peso molecular [14]. En el entrecruzamiento se enlazan carbonos de distintas cadenas poliméricas, produciendo un aumento en la rigidez del polímero.

3.4. Propiedades Representativas

Las propiedades de una mezcla de polímeros dependen de las propiedades de los polímeros que la componen. Para evaluar estas propiedades es necesario realizar diferentes ensayos.

A partir de las propiedades evaluadas es posible identificar propiedades que se relacionan de manera simple con el porcentaje de material reciclado en la mezcla.

Las propiedades que se considera estudiar en esta memoria son: resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, módulo de Young, límite de fluencia, resistencia al rasgado, melt index y temperaturas de transición.

Los ensayos que se realizan para obtener las propiedades mencionadas son el ensayo de tracción, ensayo de rasgado, ensayo de melt index, y calorimetría diferencial de barrido.

A continuación se presentan los antecedentes relacionados con las propiedades que se estudian en este trabajo, y posteriormente se explican los ensayos de los que se obtienen las propiedades.

- Módulo de Young

  Esta propiedad mide la resistencia de un material a la deformación elástica. Un material con un alto módulo de elasticidad se denomina material rígido.

  El módulo de Young se puede definir a través de la Ley de Hooke, la cual describe la observación experimental de que, cuando la deformación es baja, esta es proporcional al esfuerzo; es decir, son elásticos lineales. Esta ley se representa por la Ecuación 3.1, donde E es llamado Módulo de Young [15].

$$\sigma = E\epsilon \tag{3.1}$$

  σ = esfuerzo (MPa)
  E = módulo de Young (MPa)
  ϵ = deformación (%)

  En el caso de los polímeros, el Módulo de Young depende del tiempo y la temperatura, $E(t, T)$ [11]. Esto se debe a que la deformación es dependiente del tiempo y de la temperatura, por lo que el módulo se define según la Ecuación 3.2.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon(t, T)} \tag{3.2}$$

  El estado mecánico de un polímero depende de su peso molecular y de su temperatura, o más precisamente, de qué tan cerca está de la temperatura de transición vítrea T_g. Los polímeros lineales amorfos muestran cinco regímenes de deformación en el que el módulo de cada uno muestra ciertas características. Estas se ilustran en la Figura 3.5. Ellas son [11]:

  a) Estado vítreo
     La temperatura de transición vítrea es aquella a la cual los enlaces secundarios se funden. Bajo esta temperatura las moléculas del polímero se mantienen firmemente unidas, ya sea en un enredo amorfo, o en cristalitas poco organizadas con material amorfo entre ellas.

  b) Transición vítrea
     Cuando se eleva la temperatura los enlaces secundarios comienzan a fundirse. Luego las cadenas pueden deslizarse unas respecto a otras como “trozos de cuerda grasientas”, y el módulo de Young cae abruptamente, como se observa en la Figura 3.5.

     Al aplicar una carga en el polímero, las moléculas deslizan en forma de serpiente (llamado reptación). Esto se puede entender pensando que el polímero está contenido en un tubo en el cual repta al ser traccionado, donde el tubo está formado por las cadenas de moléculas que están alrededor, como se muestra en la Figura 3.6. La caída en el módulo es causada por una mayor facilidad con la que las moléculas pueden deslizarse una sobre otra.

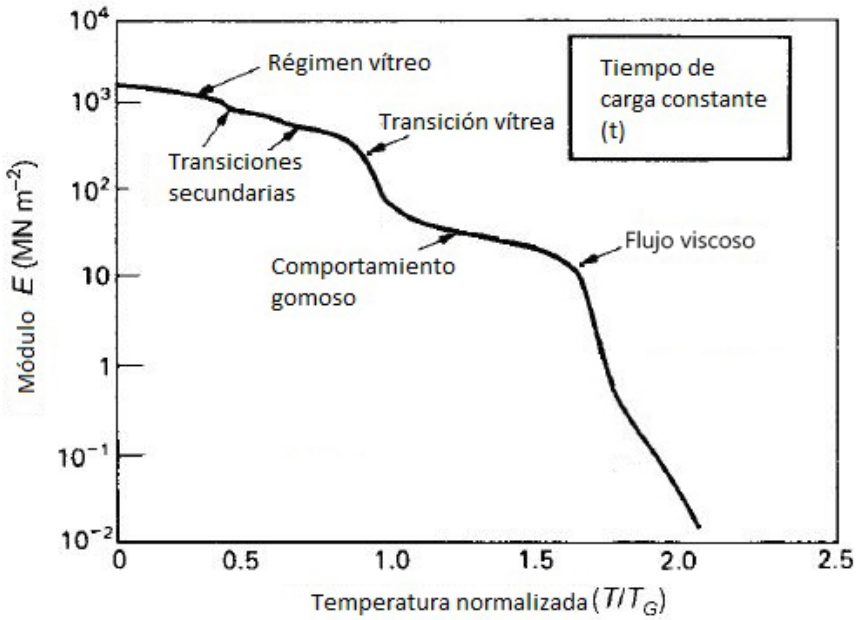


Figura 3.5: Variación del módulo de Young para un polímero lineal con la temperatura. [Fuente: [11]]

c) Estado gomoso

A medida que la temperatura sube sobre T_g, el flujo se hace cada vez más fácil, pero solo en los polímeros con cadenas cortas. En el caso de los polímeros con cadenas largas (alto peso molecular), pasan por un estado gomoso. Esto se debe a que las moléculas forman entrelazamientos que actúan como enlaces químicos cruzados. Cuando el material es traccionado, las moléculas reptan (se deslizan) excepto en los puntos de entrelazamiento, como se muestra en la Figura 3.7. Estos entrelazamientos le dan al material memoria de forma.

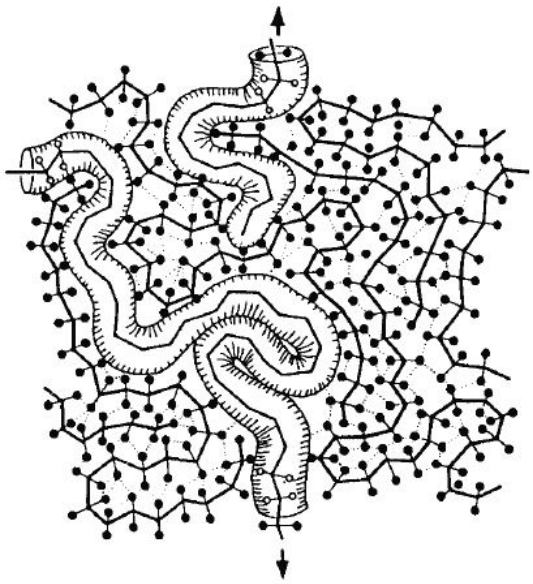


Figura 3.6: Polímero pensando como un tubo formado por las cadenas que están alrededor. [Fuente: [11]]

d) Flujo viscoso

A temperaturas aún más altas (mayores a $1,4\ T_g$), los enlaces secundarios se funden completamente e incluso se deslizan los puntos de entrelazamiento.

e) Descomposición

A temperaturas más altas, la energía térmica excede la energía cohesiva de algunas partes de la cadena molecular provocando despolimerización o degradación. El polietileno se degrada al azar en muchos productos.

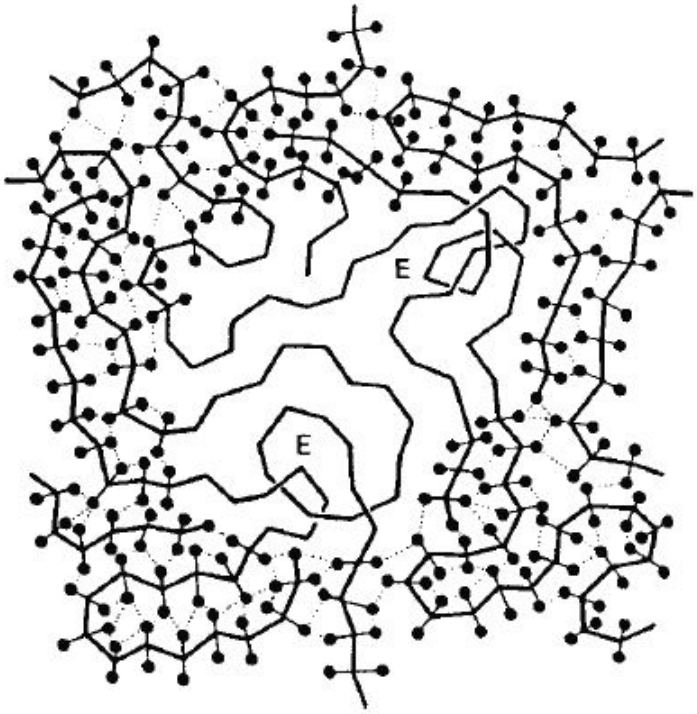


Figura 3.7: Esquema de polímero lineal amorfo. [Fuente: [11]]

- Límite de fluencia, Resistencia a la tracción y Alargamiento a la rotura.

Todos los sólidos tienen elasticidad lineal a deformaciones pequeñas, es decir, que al ser traccionados, pueden recuperar su forma original al retirar la carga. Cuando la deformación es mayor, se produce un cambio permanente en su forma. Se dice entonces que la deformación es plástica. A partir de un ensayo de tracción es posible obtener la curva de esfuerzo-deformación que se muestra en la Figura 3.8. En esta se identifica el momento en que la deformación deja de ser lineal y pasa a ser plástica. El esfuerzo aplicado al sólido cuando se inicia la deformación plástica es llamado Límite de fluencia σ_y. A medida que la deformación aumenta, se forma un estrangulamiento en el sólido traccionado. El esfuerzo aplicado cuando se forma el estrangulamiento es llamado Resistencia a la tracción σ_{TS}. Finalmente, se define el alargamiento a la rotura como la deformación experimentada por el sólido al momento de fracturarse totalmente.

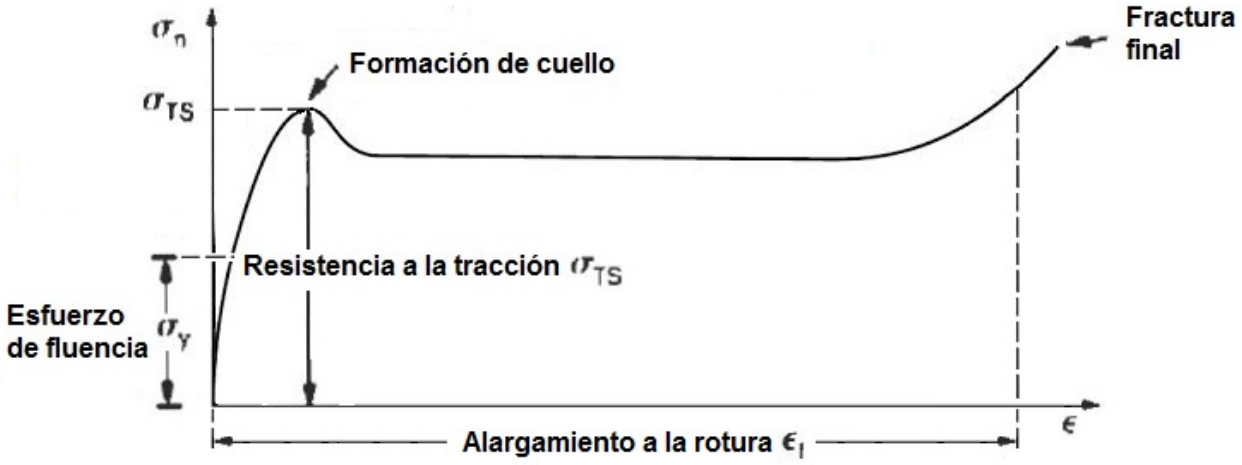


Figura 3.8: Diagrama esfuerzo-deformación. [Fuente: Adaptado de [16]]

Durante la tracción del polímero se produce un proceso conocido como estiramiento en frío ("cold drawing"). En este, las cadenas se desenvuelven, se enderezan y alinean. El proceso se inicia en un punto débil, o donde haya una concentración de esfuerzos. Luego se forma un cuello, el cual se propaga a través de la muestra hasta que se produce una grieta, que a su vez, se propaga y provoca la fractura del polímero. El material estirado es más fuerte en la dirección de estiramiento que antes, es por esto que el cuello de propaga en lugar de simplemente romperse [11]. La secuencia de estiramiento en frío de un polímero se muestra en la Figura 3.9.

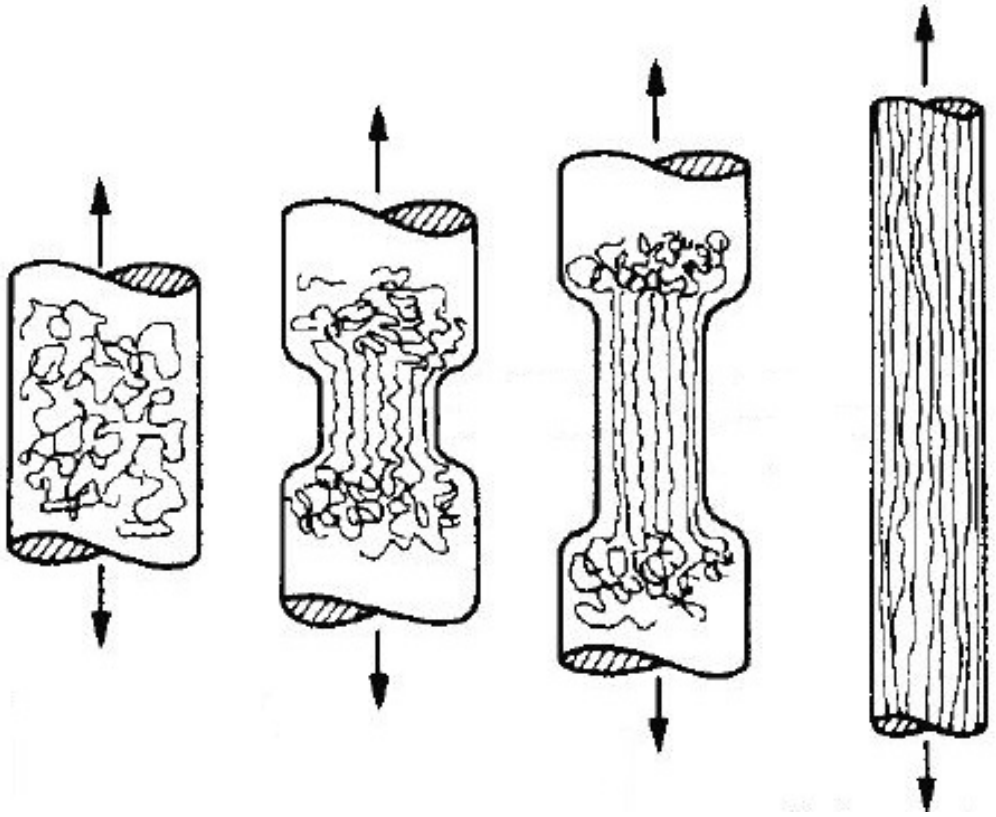


Figura 3.9: Secuencia de estiramiento en frío de un polímero. [Fuente: [11]]

- Resistencia al rasgado

  La resistencia al rasgado es la fuerza necesaria para iniciar el rasgado en una probeta, que por su geometría, produce una concentración de esfuerzos en un área pequeña de esta.

- Melt Flow Index

  El Melt Flow Index es la tasa de extrusión de resina termoplástica fundida usando un plastómetro de extrusión, bajo condiciones predeterminadas de temperatura y carga. El MFI se relaciona de manera inversamente proporcional con la viscocidad, ya que cuando más viscosa es una resina, menor es su tasa de extrusión y por lo tanto su MFI.

  Este ensayo es particularmente útil para pruebas de control de calidad de termoplásticos. El melt flow index no es una propiedad fundamental de los polímeros, sino un parámetro definido empíricamente. Ayuda a caracterizar las propiedades físicas y la estructura molecular del polímero.

- Temperaturas de transición

  En los polímeros, se identifican ciertas temperaturas en las que se produce un cambio en las propiedades mecánicas. Por ejemplo la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización, o la temperatura de fusión.

  La temperatura de transición vítrea T_g, es aquella a la que las propiedades mecánicas del polímero cambian de las de un material frágil a las de un material elástico, ya que las cadenas poliméricas tienen mayor movilidad. La capacidad calórica del polímero usualmente es mayor cuando se encuentra sobre T_g. La temperatura de cristalización es la temperatura (sobre T_g) a la cual las cadenas poliméricas tienen suficiente energía para formar arreglos ordenados y cristalizarse. La cristalización es un proceso exotérmico [17].

  La temperatura de fusión, T_m, es aquella en la que las cadenas pueden moverse libremente y por lo tanto no tienen arreglos ordenados. La fusión es un proceso endotérmico.

3.4.1. Ensayo de tracción para plásticos: Norma ASTM D638-14

El ensayo de tracción se realiza de acuerdo a la norma ASTM D638-14 [18]. El procedimiento consiste en medir las dimensiones de las muestras, montarlas en el equipo de tracción, establecer la velocidad de la prueba e iniciar la máquina. El computador registra los datos de carga y extensión de la probeta. El ensayo termina cuando la probeta se rompe.

A partir de los datos registrados, se calcula la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura, el módulo de Young y el límite de fluencia.

En este ensayo se trabaja con probetas planas, y de acuerdo a la norma, la probeta debe tener la forma que se muestra en la Figura 3.10.

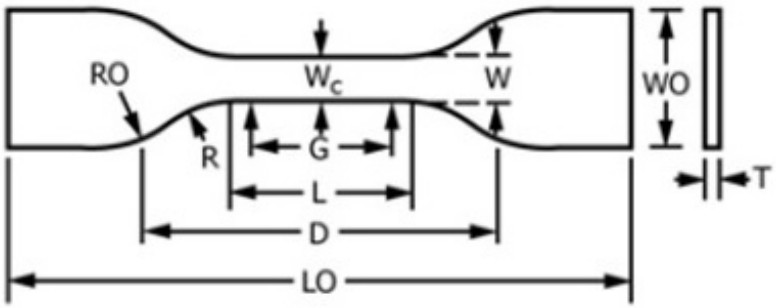


Figura 3.10: Probeta para Ensayo de Tracción. [Fuente: [18]]

3.4.2. Ensayo de rasgado para plásticos: Norma ASTM D1004-13 [19]

Según la norma ASTM D1004-13 [18] para el ensayo de rasgado, el procedimiento consiste en medir las muestras, montarla en el equipo de tracción (el mismo equipo que se usa en el ensayo de tracción) e iniciar la prueba. Luego de la ruptura completa de la probeta, se registra la carga máxima de rasgado (resistencia al rasgado), y la extensión máxima.

La probeta para este ensayo se fabrica por troquelado de una lámina, y el troquel que se utiliza tiene la forma mostrada en la Figura 3.11.

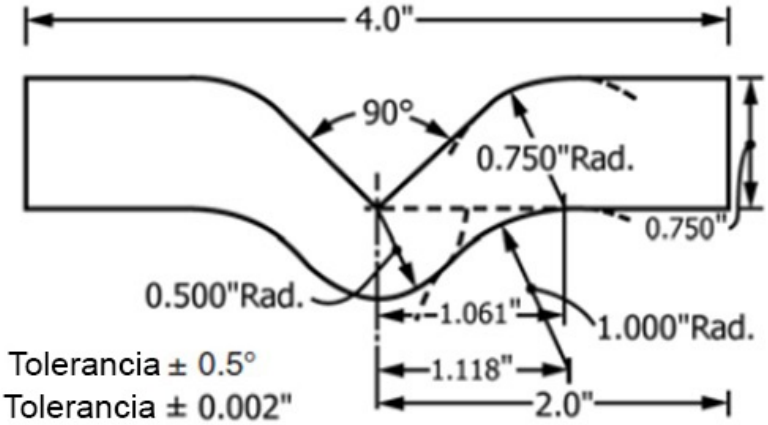


Figura 3.11: Probeta para Ensayo de Rasgado. [Fuente: [19]]

3.4.3. Ensayo de Melt Index: Norma ASTM D1238-13 [20]

El ensayo de melt index se realiza de acuerdo a la norma ASTM D1238-13. En este ensayo existen diferentes condiciones de prueba dependiendo del material que se usa. Estas condiciones son temperatura en grados Celsius, y peso en kg.

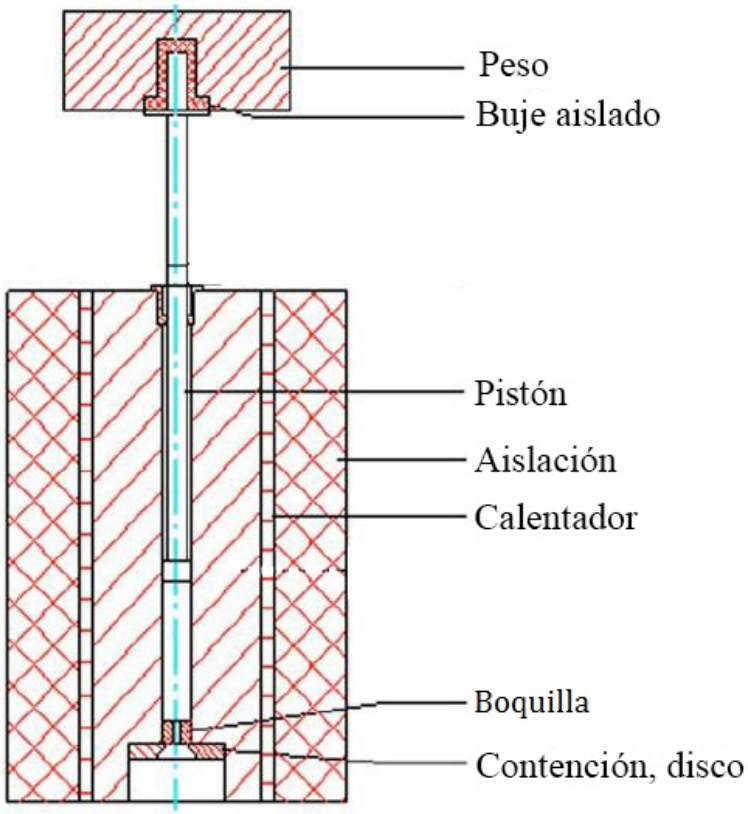


Figura 3.12: Esquema del plastómetro de extrusión. [Fuente: [20]]

El procedimiento de este ensayo consiste en seleccionar condiciones de temperatura y carga, luego inspeccionar si el plastómetro de extrusión se encuentra limpio. Todas las superficies deben estar libres de residuos de pruebas anteriores. El esquema del plastómetro de extrusión se muestra en la Figura 3.12. Después se debe cargar el cilindro con una cantidad de la muestra de acuerdo a la tasa de flujo que se espera obtener. Para empezar el ensayo se inicia el temporizador que controla el período de precalentamiento, el cual permite que el material se ablande y comience a fundirse. El período de precalentamiento tiene una duración de 7,0 ± 0,5 minutos. El material al ser cargado por el pistón, empieza a fluir y sale extruido a través de la boquilla.

Después del período de precalentamiento del material se resetea el temporizador a cero, y simultáneamente se hace el primer corte del polímero. Se descarta el material extruido durante el precalentamiento. A medida que el polímero se extruye, se debe cortar exactamente cuando se cumple el tiempo de intervalo seleccionado (por ejemplo 2 minutos). Luego se recoge el material extruido, y una vez frío, se pesa. Si este contiene burbujas, se debe descartar y comenzar una nueva prueba. El peso de la muestra extruida se multiplica por un factor para obtener el flow rate y este se obtiene en unidades de ($\frac{g}{10min}$) (si el período entre cortes es 2 minutos, se debe multiplicar por 5).

3.4.4. Calorimetría Diferencial de Barrido

Se realiza la calorimetría diferencial de barrido con el objetivo de identificar la temperatura de fusión de las mezclas. Este análisis se describe a continuación.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Diferential Scaning Calorimetry) es una técnica analítica que permite el estudio de procesos o reacciones en que se produce una variación de energía (entalpía). En el caso de los materiales poliméricos se puede determinar las transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g, temperatura de fusión T_m; reacciones de polimerización y procesos de curado.

Generalmente se puede trabajar desde temperatura ambiente hasta unos 500°C. En algunos equipos se puede enfriar con nitrógeno líquido y por lo tanto trabajar desde temperaturas sub-ambientes. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros [21].

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo. La muestra y la referencia se alojan en dos crisoles idénticos que se calientan mediante resistencias independientes, como los que se muestan en la Figura 3.13. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico donde se libera o absorbe calor), se adiciona energía térmica a la muestra o a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura.

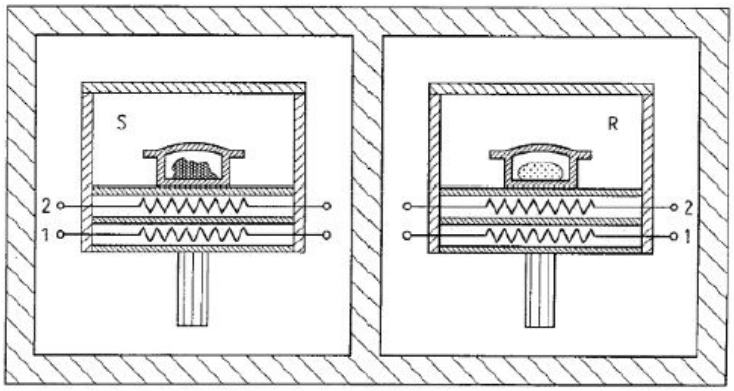


Figura 3.13: Crisoles de un equipo DSC. [Adaptado de [17]]

La liberación o absorción de energía térmica por parte de la muestra es lo que se registra en el termograma, como el que se muestra en la Figura 3.14. En el termograma se observan distintas transiciones térmicas del material. Por ejemplo la fusión en la que hay un "peak", que representa una reacción endotérmica. La temperatura de fusión es la temperatura en el máximo de esta curva.

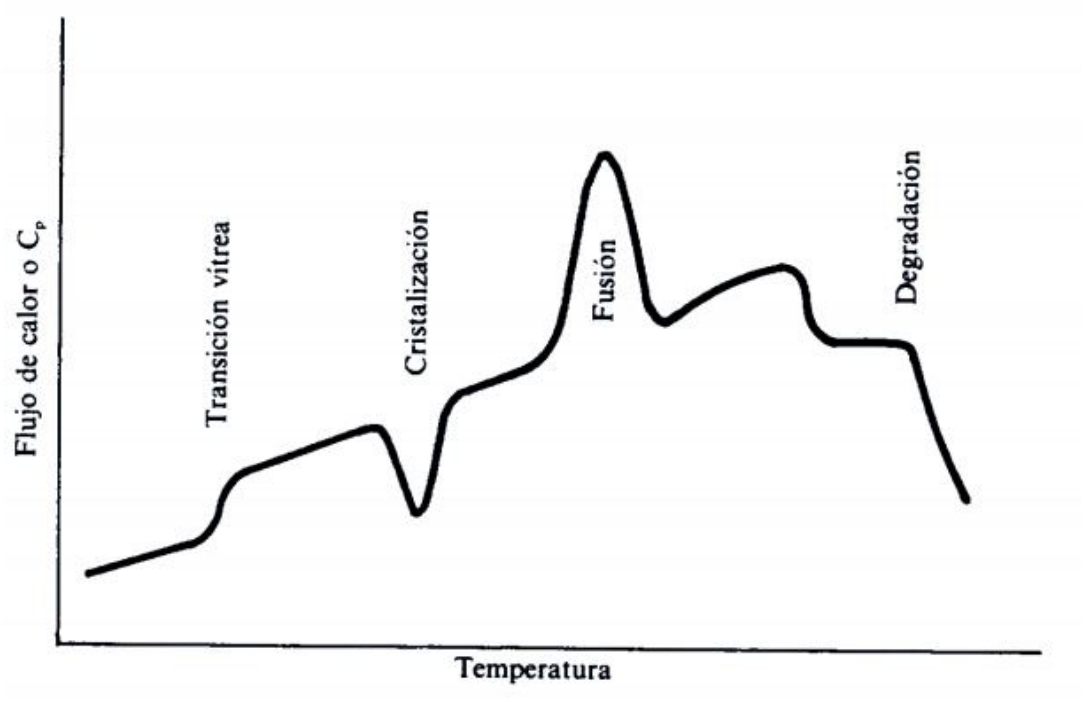


Figura 3.14: Termograma típico de un polímero semicristalino. [Fuente: [21]]

Para efectos de este trabajo, se desea conocer la temperatura de fusión de cada tipo de mezcla.

3.5. Estado del Arte

En el trabajo experimental de Abo El-Khair M.S. et al. [22] se estudia el efecto de la adición de PEAD reciclado en una matriz de PEAD virgen sobre las propiedades de tracción, y también se estudia el efecto del reciclaje en tres generaciones sucesivas de PEAD (el mismo PEAD es reciclado y ensayado sucesivamente). El proceso de reciclaje del PEAD es realizado por el propio equipo de investigación, usando una máquina trituradora y una máquina de mezcla y reciclaje. En la Figura 3.15 se observa que no hay un efecto significantivo del contenido de rPEAD en el módulo de Young. El límite de fluencia es estable con la variación de material reciclado, con un valor aproximado de 24 MPa en todos los casos, como se observa en la Figura 3.16. Por último, se observa una variación de un 20 % en el alargamiento a la rotura entre las mezclas. Esto se presenta en la Figura 3.17. En este trabajo no se observa deterioro en las propiedades de tracción, es decir, no disminuyen a medida que aumenta el contenido de material reciclado.

Por otro lado, al estudiar el efecto del reciclaje en tres generaciones de PEAD, concluye que el módulo de Young y el alargamiento a la rotura disminuyen, y la resistencia a la tracción aumenta, debido al corte de cadenas largas durante el reciclaje repetido, lo que induce una estructura ramificada y una menor densidad y cristalinidad.

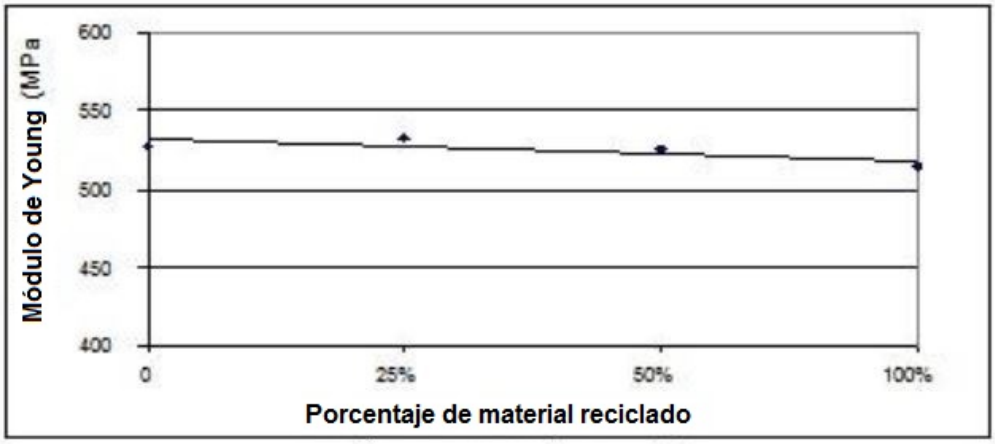


Figura 3.15: Módulo de Young de mezclas de vPEAD con rPEAD. [Fuente: [22]]

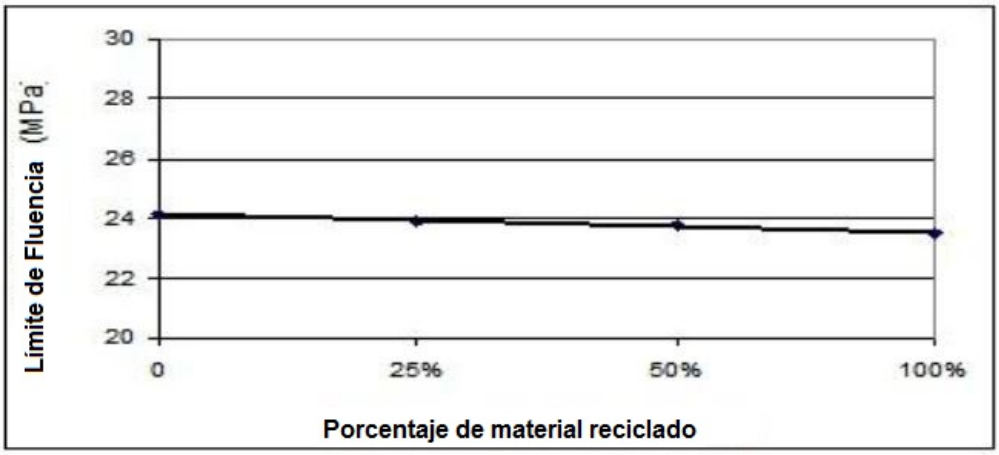


Figura 3.16: Límite de fluencia de mezclas de vPEAD con rPEAD. [Fuente: [22]]

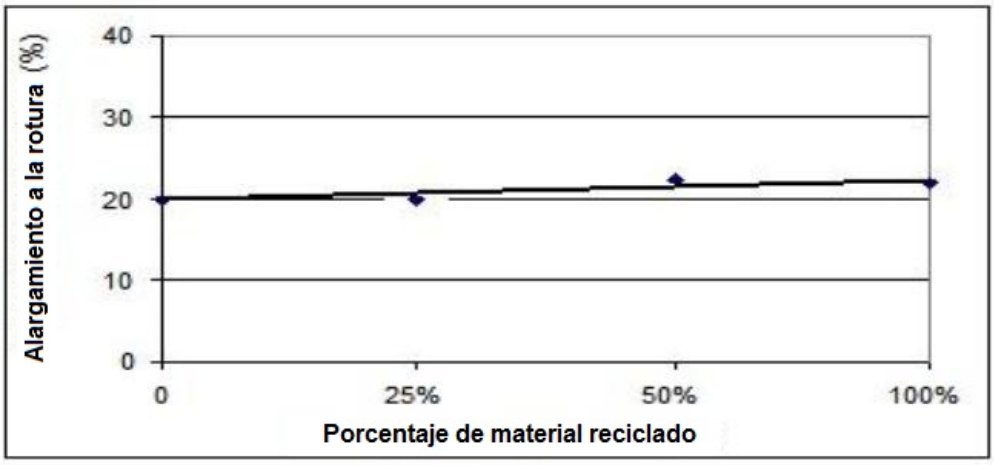


Figura 3.17: Alargamiento a la rotura de mezclas de vPEAD con rPEAD. [Fuente: [22]]

En las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20, se muestran los resultados del ensayo de tracción realizado por Sihama et al. [23] a dos grupos de mezclas: PEAD con polipropileno (PP) y PEBD con PP, variando la proporción de mezcla según se observa en las figuras. De acuerdo a estos resultados, las propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción y el módulo de Young aumentan a medida que aumenta el contenido de PP, pero el alargamiento a la rotura decrece al aumentar la cantidad de PP. Esto se debe a que el PP es más resistente pero menos flexible.

Se espera en esta memoria, encontrar relaciones de alguna propiedad mecánica con la concentración de material reciclado que cumplan el requisito de ser una función inyectiva, como por ejemplo el caso de la resistencia a la tracción en la mezcla de PEBD y PP que se muestra en la Figura 3.18. De esta forma, se puede saber el contenido de material reciclado a partir del valor de la resistencia a la tracción.

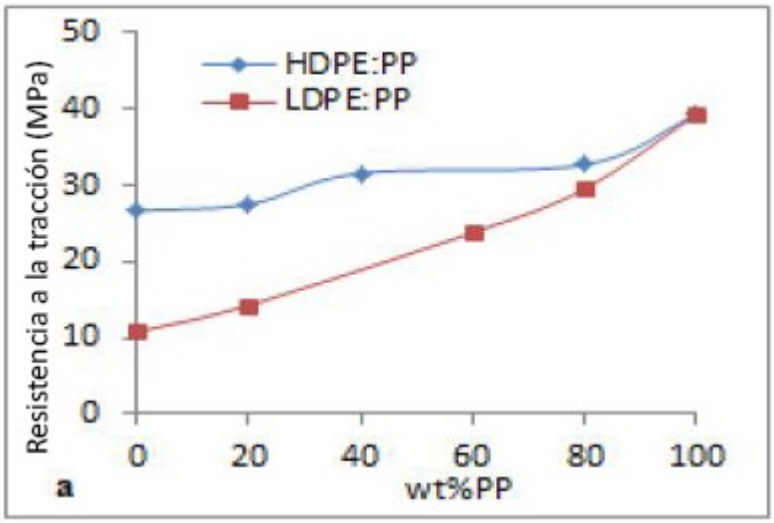


Figura 3.18: Resistencia a la tracción de mezclas de PEAD:PP y PEBD:PP. [Fuente: [23]]

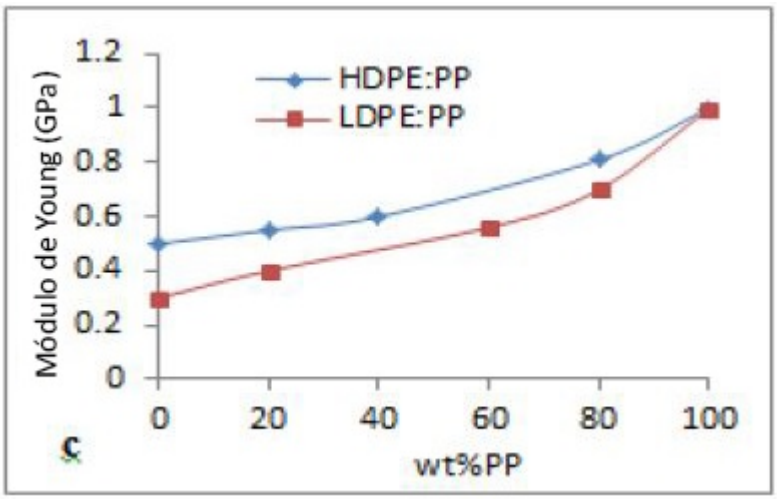


Figura 3.19: Módulo de Young de mezclas de PEAD con PP y PEBD con PP. [Fuente: [23]]

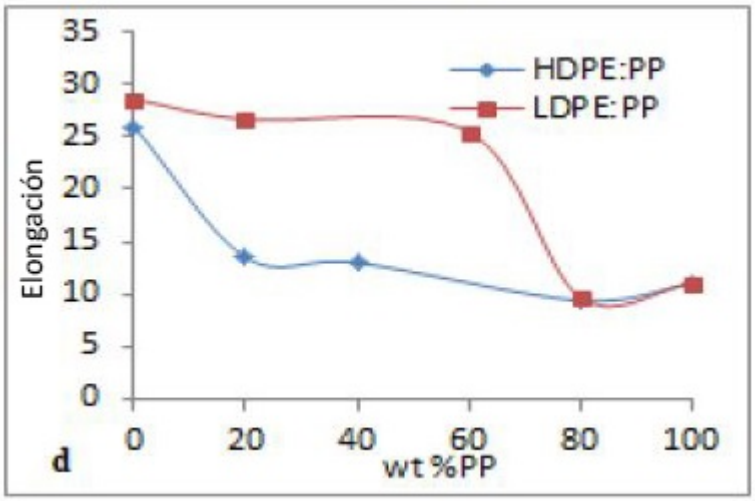


Figura 3.20: Alargamiento a la rotura de mezclas de PEAD:PP y PEBD:PP. [Fuente: [23]]

La Mantia [24] reporta que en la mayoría de las operaciones de procesamiento, las variaciones de peso molecular causada por el esfuerzo termo-mecánico son muy pequeñas, por eso sólo la viscosidad newtoniana o la viscosidad a bajas velocidades de corte está fuertemente influenciada por las condiciones de procesamiento. Sin embargo esto se concluye a partir del estudio de reciclaje mecánico no extenso, es decir, pocos procesos de reciclaje consecutivos.

El mecanismo de degradación del PEBD más comúnmente aceptado es el corte de cadenas, sin embargo el PEBD muestra también una alta tendencia al entrecruzamiento y a la ramificación de cadenas. En los polímeros más lineales como el PEAD el mecanismo más común de degradación es el corte de cadenas [25].

En el trabajo de Jin et al. [25] se expone PEBD a reciclaje mecánico extenso. Para esto, se extruye el PEBD cien veces consecutivas para simular el reciclaje mecánico. En la Figura 3.21 se presentan los resultados de las mediciones de melt flow index. El MFI decrece junto con el aumento de los ciclos de extrusión. Esto indica que hay una disminución en la capacidad del PEBD fundido para fluir bajo presión. Esto sugiere una reducción en la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que puede

atribuirse al entrecruzamiento o a la ramificación molecular, ya que ambos mecanismos disminuyen la movilidad de las cadenas.

A través de la calorimetría diferencial de barrido, Jin observa que la temperatura de fusión de las muestras antes y después del proceso de reciclaje no tiene una diferencia significante. La diferencia máxima de la temperatura de fusión entre el rPEBD y el vPEBD es de un 2,93 %, lo que se encuentra dentro del error experimental. Además, al medir la cristalinidad, registran que esta permanece constante hasta aproximadamente el 40° ciclo de extrusión, y luego comienza a disminuir. Esta disminución puede atribuirse al aumento de entrecruzamiento, lo que reduce la habilidad de empaquetamiento de las cadenas poliméricas, y así, disminuye la cristalinidad del polímero. Este resultado respalda la idea de que el entrecruzamiento prevalece sobre la división de cadenas durante el reciclaje mecánico.

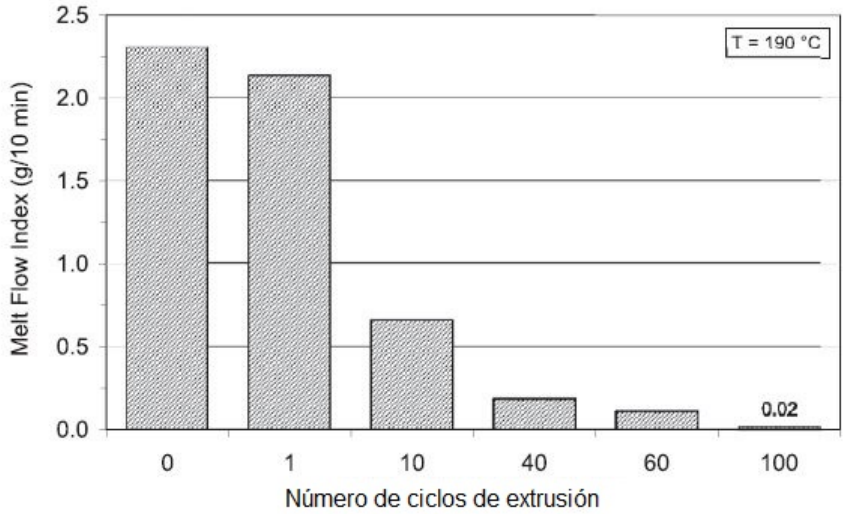


Figura 3.21: Melt Flow Index (MFI) en g/10 min para PEBD virgen, y PEBD expuesto a 1, 10, 40, 60 y 100 procesos de extrusión. [Fuente: [25]]

Oblak et al. [26] realiza un estudio análogo al de Jin, pero utilizando PEAD. Simula el reciclaje mecánico de PEAD extruyéndolo 100 veces consecutivas. En la Figura 3.22 se muestra el valor del módulo de Young en función del número de ciclos de extrusión. Se observa que este no varía significativamente durante los primeros 10 ciclos, sin embargo, hay una fuerte caída entre el 10° y 20° ciclo de extrusión. Luego el valor decrece hasta estabilizarse en el 70° ciclo. A pesar de que el módulo disminuye, lo hace en solo un 20 % después de 100 extrusiones.

A partir de la calorimetría diferencial de barrido, se calcula la cristalinidad de las muestras. En ellas se registra que hay una disminución en el grado de cristalinidad a partir del 20° ciclo de extrusión. La disminución de la cristalinidad muestra una reducción en la habilidad molecular de empacarse y formar una región cristalina. Esto puede ser consecuencia del proceso de entrecruzamiento y corte de cadenas en el material.

Otro factor que afecta las propiedades mecánicas de un polímero es la radiación UV (foto-degradación). Cuando un polímero se encuentra al aire libre absorbe luz solar y se somete a degradación fotoquímica. La luz solar tiene una longitud de onda corta de alrededor de 300 nm y eso es suficiente energía para romper un amplia variedad de enlaces. Un fotón de luz a 313 nm tiene la energía suficiente para romper un enlace C-C [5].

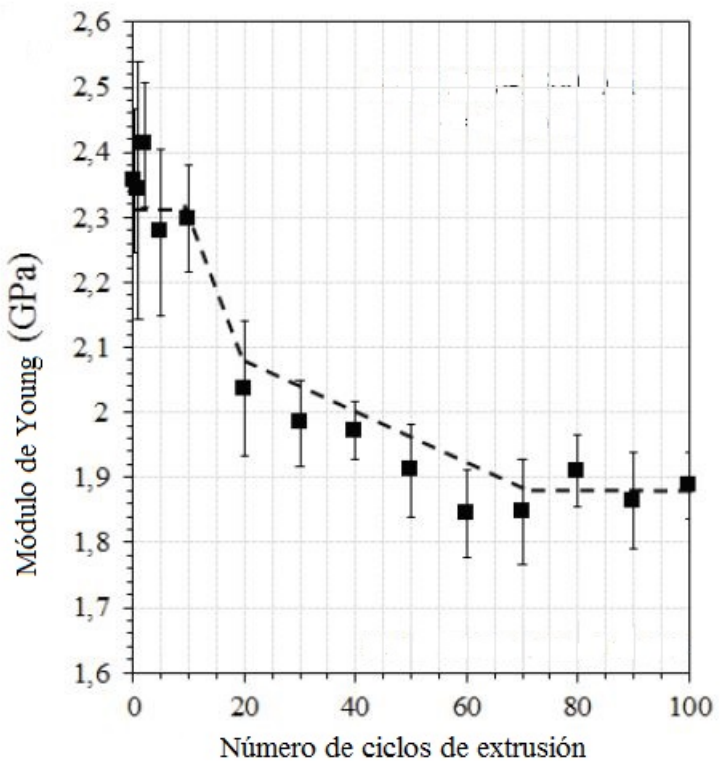


Figura 3.22: Módulo de Young en función del número de ciclos de extrusión. [Fuente: [26]]

Las consecuencias de la foto-degradación dependen de la naturaleza del polímero y pueden causar el corte de cadenas poliméricas y entrecruzamiento llevando a cambios a nivel molecular.

Según el trabajo realizado por Khan et al. [5], la determinación del alargamiento a la rotura es una medida más efectiva de la degradación oxidativa que la resistencia a la tracción, ya que la deformación es una medida más sensible a la foto degradación. Además, es evidente que las reacciones de corte de cadenas y el entrecruzamiento en la cadena principal del polímero son causa directa de la falla mecánica.

Según los antecedentes expuestos, se espera que no exista un deterioro importante en las propiedades de tracción, ni una diferencia significantiva de la temperatura de fusión de las mezclas.

Se espera también que el MFI decrezca con el aumento del contenido de rPEAD en las mezclas.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo. Primero, se explica el proceso de construcción de probetas y luego la realización de ensayos. Para cada ensayo, se presentan gráficos con los resultados obtenidos y la discusión de estos, en que se relacionan los valores obtenidos de las distintas propiedades con los mecanismos de degradación de polímeros.

La etapa experimental de este trabajo comienza con la adquisición de materiales, los cuales son pellet de polietileno de alta densidad virgen (vPEAD) y polietileno de alta densidad reciclado (rPEAD). Luego se realizan las mezclas cambiando la concentración de rPEAD en cada una. Estas mezclas se utilizan para construir las probetas para los ensayos de tracción y rasgado, y también para hacer el ensayo de melt flow index.

En el ensayo de tracción se utilizan 5 probetas por cada tipo de mezcla, es decir, se realizan 35 ensayos de tracción. En el ensayo de rasgado se utilizan 10 probetas por cada tipo de mezcla, por lo que se realizan 70 ensayos de rasgado. El ensayo de melt flow index se realiza 2 veces por cada tipo de mezcla.

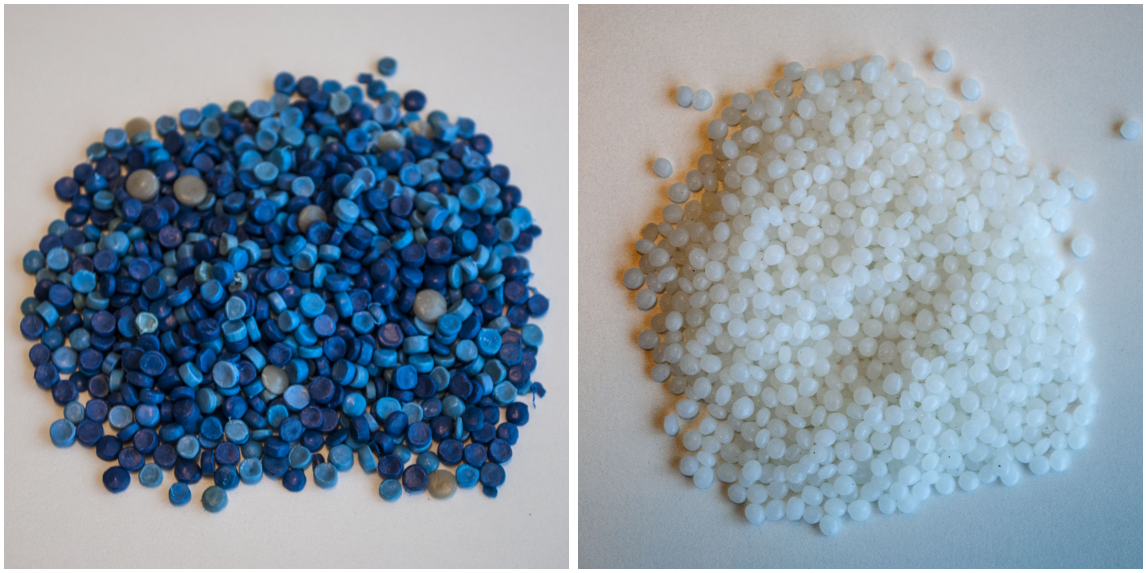
Finalmente, se envían muestras de las distintas mezclas a IDIEM donde se les realiza calorimetría diferencial de barrido, de donde se obtienen termogramas con los que se identifica la temperatura de fusión de cada mezcla.

4.1. Construcción de Probetas

La fabricación de probetas se realiza en distintas etapas. Primero es necesario realizar las 7 mezclas de polímeros (para la construcción, también se considera mezcla al vPEAD solo, y al rPEAD solo). Luego se preparan las mezclas para laminarlas en la termocompresora. Y finalmente se troquelan las probetas con troqueles metálicos que tienen la forma y dimensiones dentro del rango permitido por la norma del ensayo de tracción y del ensayo de rasgado.

4.1.1. Mezcla de Polímeros

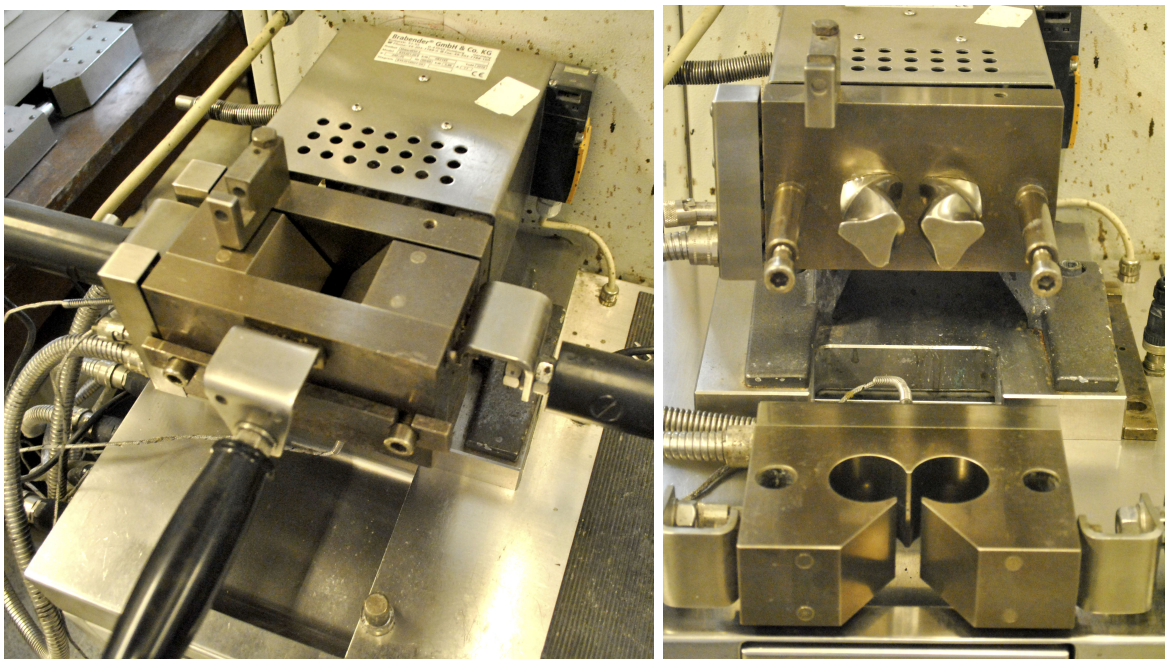
El polietileno virgen y reciclado antes de la mezcla se encuentran en forma de pellet, como se muestra en la Figura 4.1. El rPEAD tiene color azul, y el vPEAD color blanco.



(a) (b)

Figura 4.1: (a) Pellet de polietileno de alta densidad reciclado. (b) Pellet de polietileno de alta densidad virgen. [Elaboración propia]

Para mezclar el polietileno virgen con el polietileno reciclado se utiliza el equipo mezclador marca Brabender. Este equipo posee dos "muelas", las cuales giran para mezclar los polímeros. Estas se ubican dentro de placas que se calientan a la temperatura que se requiera sobre la temperatura en que el polímero se funde. En la Figura 4.2 (a) se muestra el equipo con las placas montadas mientras se realiza la mezcla, y en la Figura 4.2 (b) se muestran las muelas en el equipo Brabender con la placa frontal y media desmontadas.



(a) (b)

Figura 4.2: (a) Equipo Brabender. (b) Muelas montadas en equipo Brabender. [Elaboración propia]

Se realizan 7 tipos de mezclas con diferente proporción de polietileno reciclado en cada una de ellas. Se utlilizan 35 gr de pellet en cada mezcla, por lo que las cantidades de vPEBD y rPEAD son las que se muestran en la Tabla 4.1. Durante este proceso, se pierde material que queda adherido al equipo, por lo tanto se obtienen aproximadamente 30 g de mezcla. Por cada tipo de mezclas se hacen 3 mezclas para tener el material suficiente para fabricar todas las probetas. Es decir se hacen 21 mezclas en total.

Tabla 4.1: Cantidad de vPEAD y rPEAD para cada tipo de mezcla de según concentración definida.

Mezcla	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
rPEAD (%)	0	10	20	30	40	50	100
vPEAD (%)	100	90	80	70	60	50	0
rPEAD (g)	0	3,5	7	10,5	14	17,5	35
vPEAD (g)	35	31,5	28	24,5	21	17,5	0
Total (g)	35	35	35	35	35	35	35

[Fuente: Elaboración propia.]

Para realizar la mezcla se enciende el equipo, y se le dan los parámetros de la mezcla a través de un computador. Estos parámetros son la temperatura de mezcla, y la duración y velocidad de giro de las muelas para cada proceso. Una vez que se dan los parámetros, es necesario esperar que el equipo se caliente a la temperatura seleccionada para que luego las muelas comiencen a rotar y entonces, se vierte el material para mezclarlo. Los parámetros utilizados para la mezcla se muestran en la Tabla 4.2. Cuando terminan los 10 minutos de mezcla, se retira el material aún fundido.

Antes de hacer una nueva mezcla, es necesario limpiar muy bien el equipo, retirando todos los restos de polímero presentes.

Tabla 4.2: Parámetros de mezcla.

Temperatura	**Proceso**	**Velocidad de rotación de muelas**	**Duración**
190°C	Llenado de material	20 rpm	2 min
	Mezcla	110 rpm	10 min
	Retiro de material	2 rpm	5 min

[Fuente: Elaboración propia.]

4.1.2. Fabricación de láminas

Para fabricar las láminas, se cortan las mezclas ya frias en pequeños pedazos, para poder distribuirlas uniformemente en un molde metálico cuadrado. Este molde tiene 1 mm de espesor, sin embargo, las láminas moldeadas pueden tener mayor o menor espesor que 1 mm ya que al fundirse no se distribuye de manera perfectamente uniforme. Para realizar el laminado se usa una termocompresora. Este equipo posee dos placas metálicas gruesas que se calientan con resistencias. También posee un sistema de refrigeración por agua. La termocompresora se muestra en la Figura 4.3.

Antes de colocar la mezcla en la termocompresora, es necesario fijar la temperatura de las placas en el tablero de control del equipo. En este caso se utiliza la misma temperatura usada al fabricar las mezclas, es decir 190^oC. Luego se ubica el polímero cortado en un molde cuadrado, entre dos placas metálicas de un área mayor al molde, y todo esto se coloca entre las placas calientes de la termocompresora. Después se comienza a comprimir de forma gradual, apretando el botón que hace

subir la placa inferior en dirección a la superior de la termocompresora. Se da el tiempo suficiente para que el polímero se funda antes de comprimirlo totalmente. Con esto se procura moldear una lámina plana y sin burbujas.

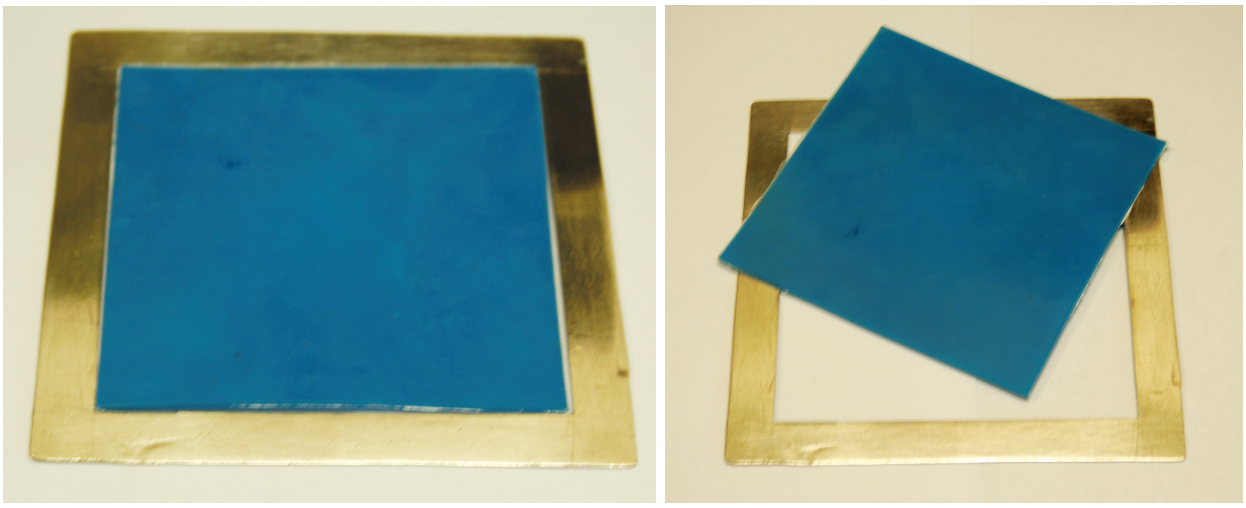
Figura 4.3: Termocompresora. [Elaboración propia]

Se deja el molde durante dos minutos entre las placas, como se muestra en la Figura 4.4, y luego se enciende el sistema de refrigeración. La temperatura de las placas baja hasta alcanzar 70°C, temperatura a la cual la compresora se abre automáticamente.

Figura 4.4: Molde durante compresión. [Elaboración propia]

Por último, se retira el molde con la lámina ya solidificada de la termocompresora. En la Figura 4.5 (a) se muestra la lámina aún dentro del molde, después de sacarla de la prensa. Posteriormente es necesario sacar la lámina del molde usando un cuchillo para retirar material excedente. En la

Figura 4.5 (b) se muestra la lámina moldeada lista.

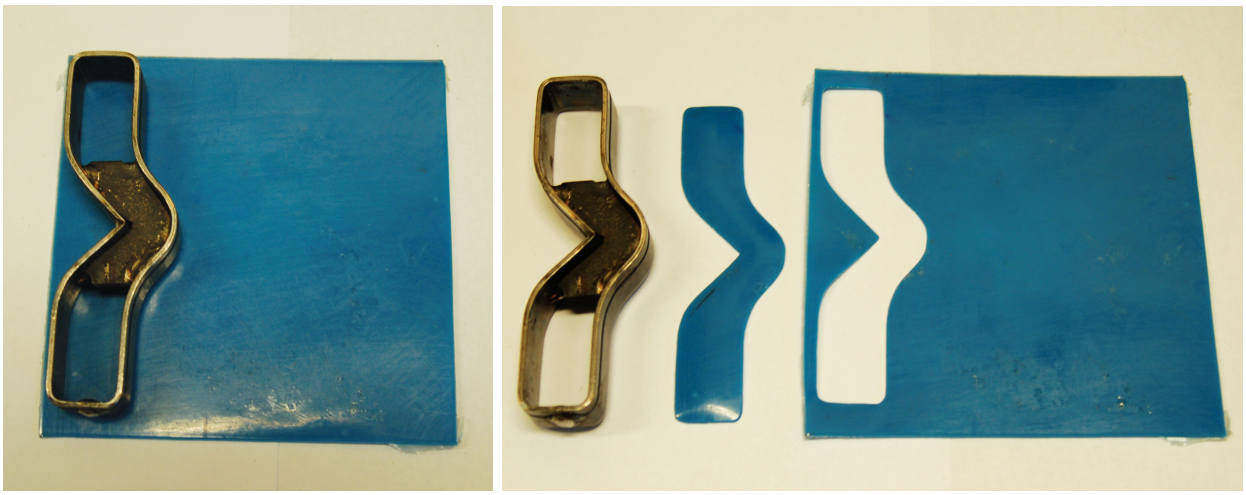


(a) (b)

Figura 4.5: Láminas después de proceso de termocompresión. [Elaboración propia]

4.1.3. Troquelado de Probetas

El último proceso dentro de la fabricación de probetas, es el troquelado. Para este se ocupan dos troqueles metálicos. Uno para el ensayo de tracción, y otro para el ensayo de rasgado, según la forma y dimensiones de la norma de cada ensayo. El troquel se coloca sobre la lámina que se desea troquelar como se observa en la Figura 4.6 (a), y juntos se llevan a una prensa manual. Al prensar la lámina con el troquel, la probeta se separa de la lámina como se muestra en la Figura 4.6 (b). En esta figura, se observa una probeta para el ensayo de rasgado.



(a) (b)

Figura 4.6: (a) Troquel y lámina antes de prensar. (b) Probeta de rasgado troquelada. [Elaboración propia]

Para troquelar las 5 probetas del ensayo de tracción, y las 10 probetas del ensayo de rasgado, se

necesitan 4 láminas moldeadas. Esta cantidad de probetas es la mínima para cada uno de los ensayos [18, 19]. En total se fabrican 35 probetas para el ensayo de tracción y 70 probetas para el ensayo de rasgado. A medida que se troquelan, se marca cada una de las probetas para identificarlas posteriormente. Se le agrega un número dependiendo del tipo de mezcla: 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 10 según la concentración de rPEAD (0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 % y 100 % respectivamente), y otro número correlativo dentro del mismo tipo de mezcla (de 1 a 5 si es probeta para el ensayo de tracción, y de 1 a 10 si es probeta para el ensayo de rasgado). Además se le hacen las marcas de la posición en que debe quedar la mordaza del equipo de tracción. En la Figura 4.7 se muestran las 5 probetas de tracción de la mezcla 10 % rPEAD, y en la Figura 4.8 se muestran las 10 probetas para el ensayo de rasgado de la mezcla con 10 % de rPEAD.

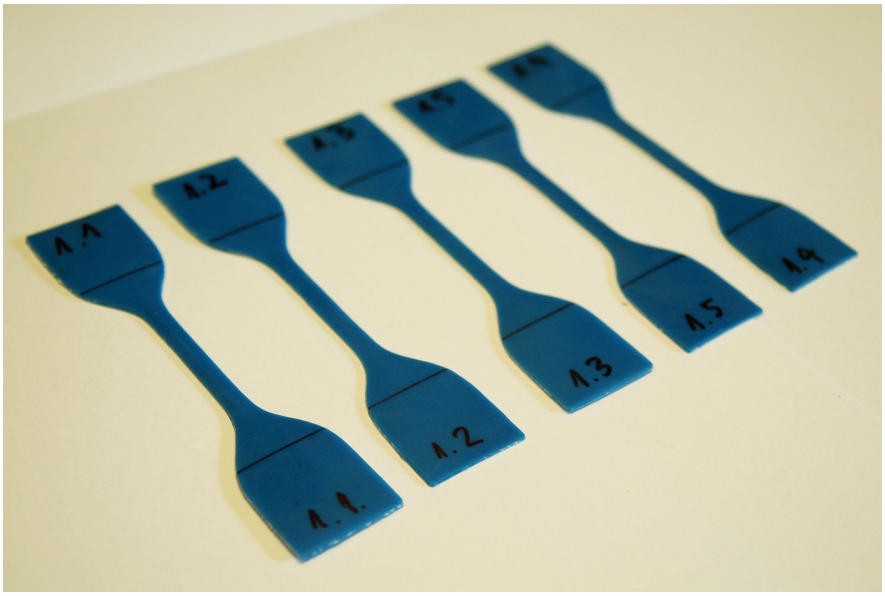


Figura 4.7: Probetas para Ensayo de Tracción, con concentración de 10 % de rPEAD. [Elaboración propia]

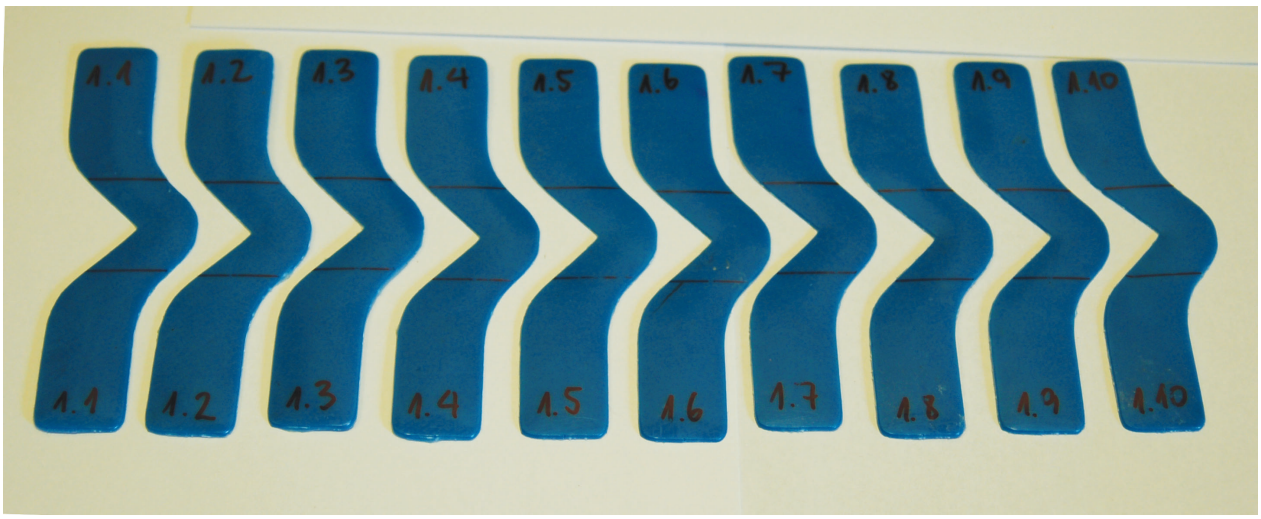


Figura 4.8: Probetas para Ensayo de Rasgado, con concentración de 10 % de rPEAD. [Elaboración propia]

4.2. Realización de Ensayos

Se realiza el ensayo de tracción de las 35 probetas, el ensayo de rasgado de las 70 probetas, el ensayo de melt flow index de 14 muestras , y finalmente la calorimetría diferencial de barrido de cada tipo de mezcla.

Para establecer una relación entre las propiedades de las mezclas y el contenido de material reciclado en ellas, se realizan regresiones lineales de los datos obtenidos para cada propiedad. Se procura encontrar una correlación con coeficientes estadísticamente significativos al 5 % (es decir, hay un 5 % de probabilidad de que los datos vengan de una distribución al azar), y con un coeficiente de determinación R^2 superior a 0,70, para identificar una propiedad que represente fielmente el contenido de rPEAD.

El resultado de los ensayos realizados se describe a continuación.

4.2.1. Ensayo de Tracción

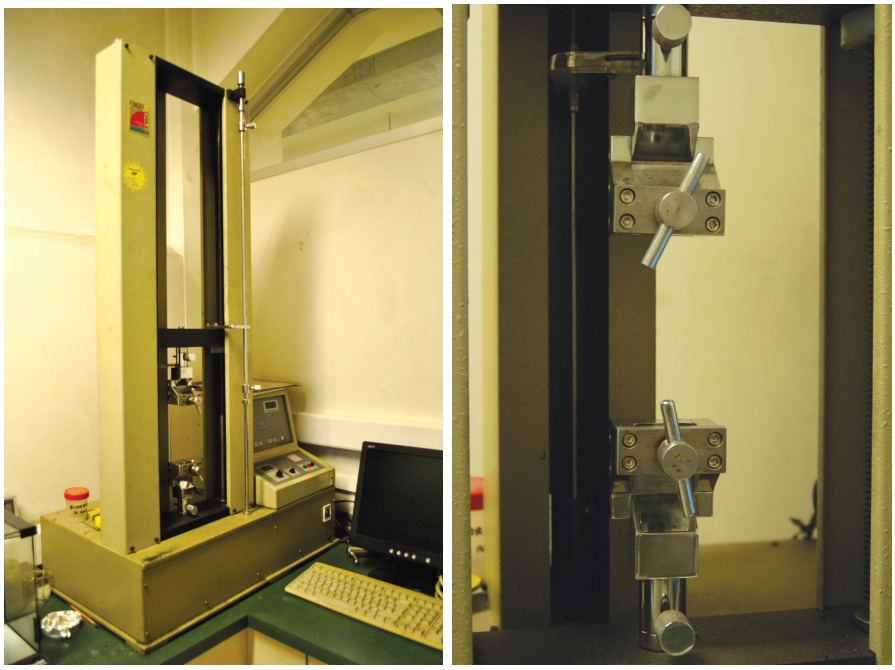
El ensayo de tracción se realiza de acuerdo a la norma ASTM D638-14.

Antes de realizar este ensayo, es necesario medir el espesor de cada una de las probetas. Para esto se utiliza un micrómetro, y se mide al centro y a los dos costados de la parte estrecha de cada probeta. Luego se mide el ancho de la probeta en el centro. Las medidas de las probetas de tracción se muestran en el Apéndice A.

Para realizar el ensayo de tracción, se instala la probeta en el equipo para ensayos de tracción, el cual se muestra en la Figura 5.14 (a). Este posee dos mordazas metálicas, que sujetan la probeta a la altura de la línea marcada en cada una, para que la distancia inicial entre las mordazas sea siempre la misma. Las mordazas se observan en la Figura 5.14 (b). Después, en el computador que controla el equipo, se escriben los datos de espesor y ancho anteriormente medidos. Se dan los parámetros de velocidad, que en este caso es 50 (mm/min). También se registra la temperatura y humedad ambiente. Luego se tara el equipo de tracción, apretando el botón para tarar desplazamiento y el botón para tarar fuerza que se encuentran en el equipo. Por último, se da inicio al ensayo, tanto en el computador como en el equipo. La mordaza superior se mueve con velocidad uniforme, y la probeta comienza a alargarse y reduce su área en algún punto, que en general es cercano al centro, hasta romperse.

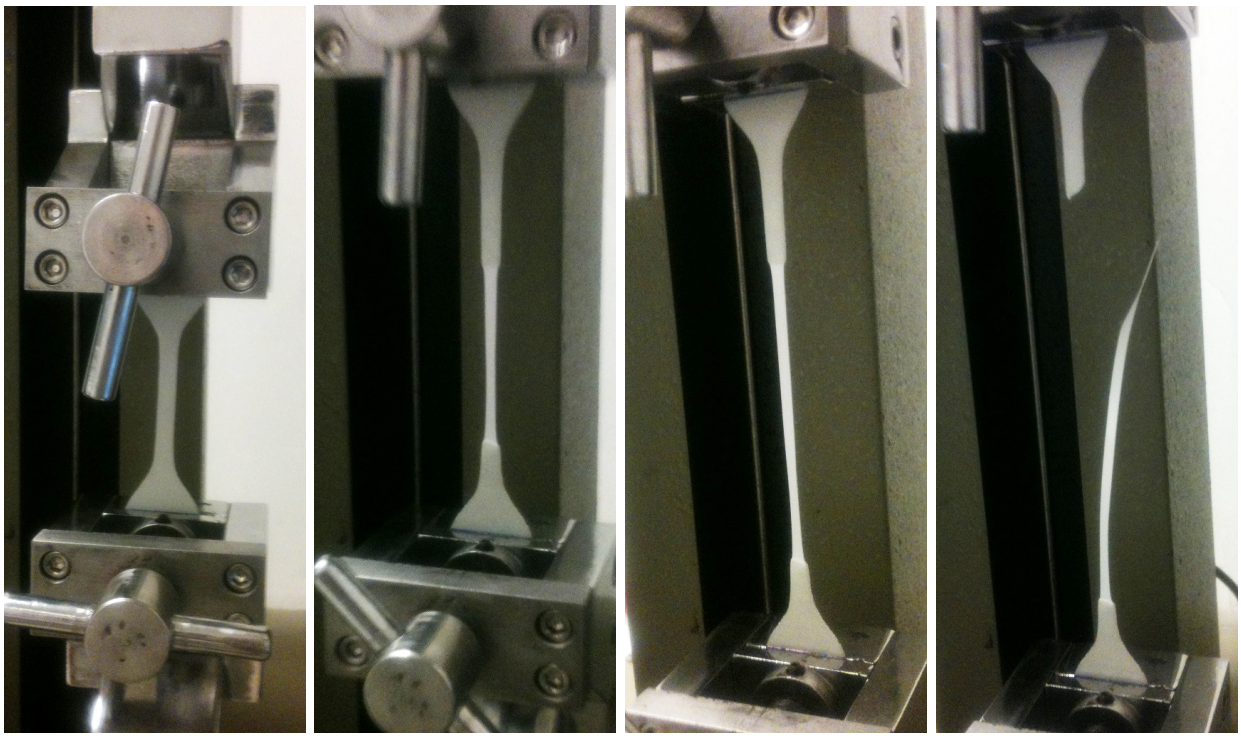
Los diagramas de esfuerzo-deformación obtenidos en los ensayos, se muestran en el Apéndice B.

En la Figura 4.10 se muestra la secuencia del estiramiento y rotura de una probeta de vPEBD. La separación inicial entre las mordazas (largo inicial) es 6,5 cm. Se observa que la probeta experimenta un gran alargamiento antes de romperse, mayor a un 200 % del largo inicial.



(a) (b)

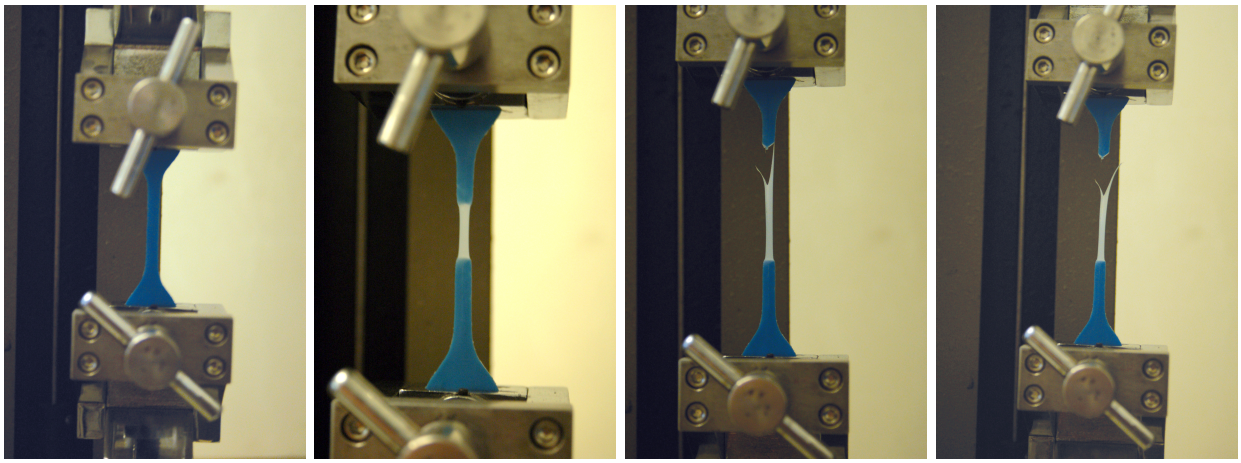
Figura 4.9: (a) Equipo para Ensayo de Tracción. (b) Mordazas del equipo de tracción. [Elaboración propia]



(a) (b) (c) (d)

Figura 4.10: Secuencia de ensayo de tracción de una probeta de polietileno 100 % virgen. [Elaboración propia]

Las probetas que tienen algún contenido de rPEAD, experimentan un alargamiento a la rotura menor que las de 100 % vPEAD, y en algunos casos se produce fractura frágil. En la Figura 4.11 se muestra la secuencia del estiramiento y rotura de una probeta con 10 % rPEAD. Se puede apreciar la diferencia del alargamiento de esta probeta con la mostrada en la Figura 4.10, siendo mucho menor en la probeta que contiene material reciclado.



(a) (b) (c) (d)

Figura 4.11: Secuencia de ensayo de tracción de una probeta de polietileno con 10 % de rPEAD. [Elaboración propia]

En las siguiente figuras, se muestran los valores de las propiedades mecánicas de interés obtenidas a partir del ensayo de tracción. En la Figura 4.12 se muestra la resistencia a la tracción de cada tipo de mezcla. Se observa que la mezcla con 100 % vPEAD posee el mayor valor de resistencia a la tracción, con un promedio de 28 MPa. Por otro lado, la mezcla con 100 % rPEAD posee el menor valor de resistencia a la tracción con un promedio de 17,4 MPa. Las mezclas con concentraciones entre 10 y 50 % de material reciclado tienen valores de resistencia a la tracción intermedios, con promedios entre 20,6 y 24,1 MPa.

La diferencia del valor de resistencia a la tracción entre el PEAD virgen y reciclado, tiene relación con la degradación del polietileno. En este caso, el polietileno experimenta corte de cadenas y ramificación, disminuyendo su resistencia a la tracción.

La mezcla con 10 % de rPEAD, presenta un valor bajo de resistencia a la tracción, igual a 19,3 MPa, que sale de la tendencia de las otras mezclas. Se decide repetir el ensayo por un posible error experimental, como por ejemplo no haber agregado la cantidad correcta de material en el proceso de mezcla, sin embargo los resultados obtenidos son muy similares. El bajo valor de resistencia a la tracción en la mezcla con contenido de 10 % de rPEAD no es posible explicar con los resultados obtenidos en este trabajo.

Se realiza una regresión lineal con los valores obtenidos de resistencia a la tracción, dando como resultado una recta definida por la ecuación que se muestra en la Figura 4.12. Se observa también que el coeficiente de determinación de esta regresión (R^2) es bajo con respecto a lo esperado, igual a 0,476.

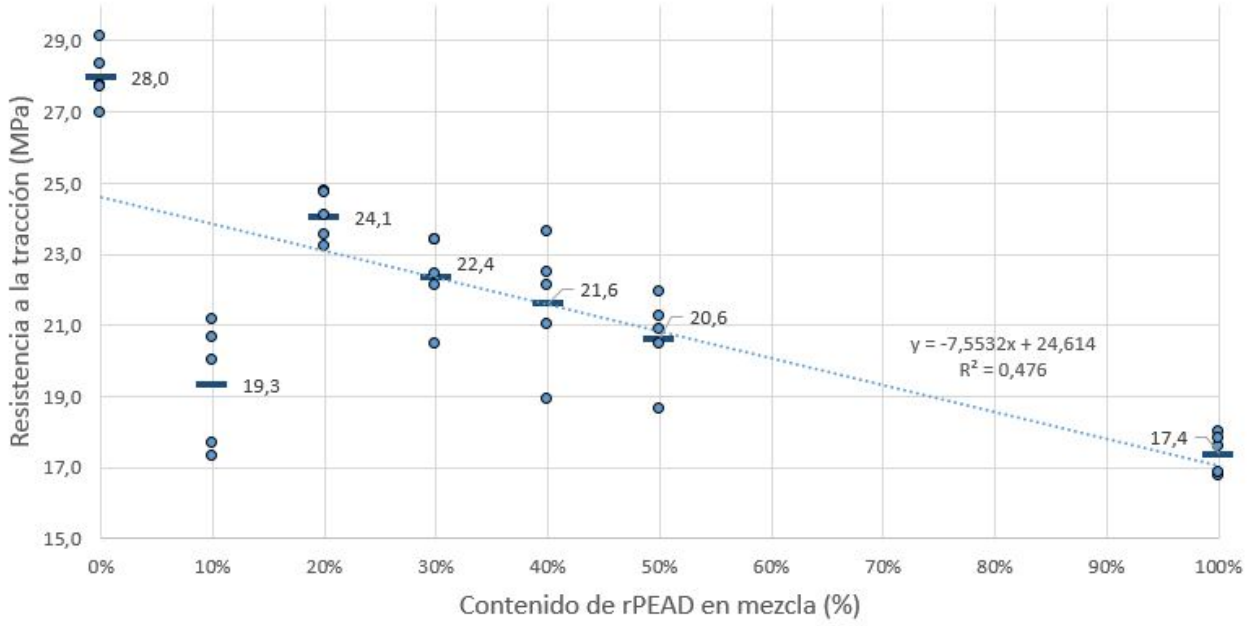


Figura 4.12: Resistencia máxima a la tracción según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

En la Figura 4.13 se muestra el alargamiento a la rotura de las mezclas. Se observa que la mezcla de 0 % rPEAD (solo vPEAD) posee el mayor valor, con un promedio de 144 % de alargamiento. Las mezclas con concentración de rPEAD de 10 % a 100 %, tienen un valor de alargamiento a la rotura menor. Estos varían entre 9 % y 37 % de alargamiento, sin mostrar una tendencia definida.

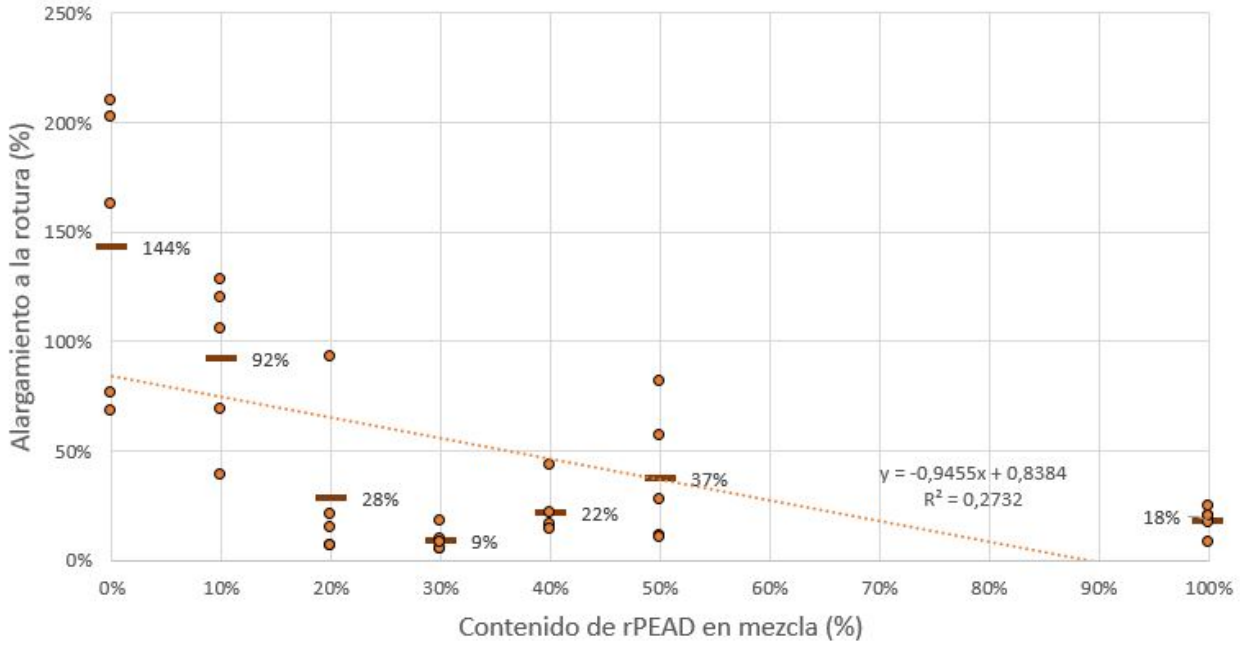


Figura 4.13: Alargamiento a la rotura según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

Los tipos de degradación que afectan el alargamiento a la rotura de las mezclas son principalmente el corte de cadenas y la ramificación. En el vPEAD las cadenas tienen un mayor peso molecular

que en el rPEAD (las cadenas son más largas), y al traccionar la probeta, las moléculas tienen una mayor posibilidad de deslizar unas sobre otras, ya que no son moléculas ramificadas como el caso del rPEAD. En el caso del rPEAD son moléculas ramificadas, lo que impide un alargamiento mayor, ya que se produce la fractura del material por la ruptura de enlaces covalentes entre las cadenas (no tienen la misma capacidad para deslizarse).

La regresión lineal de los valores de alargamiento a la rotura, posee un coeficiente de determinación igual a 0,2732, menor a lo esperado.

El valor medido de módulo de Young se muestra en la Figura 4.14. En la mezcla de 100 % vPEAD el módulo de Young posee su mayor valor, igual a 916 MPa. Este valor se encuentra dentro del rango 550 a 1000 MPa del módulo de Young del PEAD, detallado en la Tabla 3.1. Las mezclas que contienen rPEAD disminuyen su módulo de Young con respecto al PEAD virgen. Además se observa que los datos de las mezclas que contienen rPEAD poseen mayor dispersión que la mezcla con 100 % vPEAD.

En las mezclas con diferentes contenidos de reciclado se observa una disminución del módulo de Young a medida que aumenta la concentración de rPEAD. Esta disminución se debe a que el polímero se ha degradado principalmente con corte de cadenas y ramificación. De haberse producido entrecruzamiento, la rigidez y por lo tanto el módulo de Young, habría aumentado.

El coeficiente de dispersión R^2 de la regresión lineal es mucho menor al esperado, igual a 0,1432.

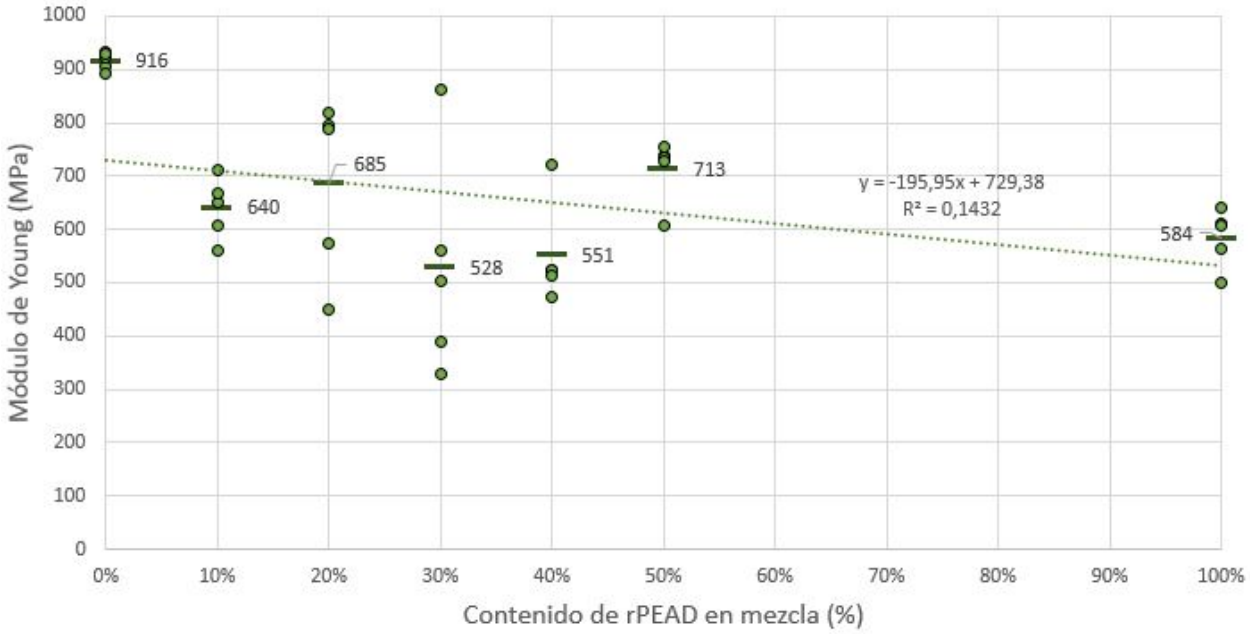


Figura 4.14: Módulo de Young según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

Finalmente, se muestran los valores medidos del límite de fluencia en la Figura 4.15. La mezcla de 0 % rPEAD posee el mayor valor del limite de fluencia, con un promedio de 18 MPa. Por otro lado, el menor valor lo tiene la mezcla de 100 %rPEAD con un promedio de 11 MPa. Aparentemente la disminución del valor del límite de fluencia se comporta linealmente, sin embargo, el valor de la mezcla con 10 % rPEAD es muy bajo y sale de la tendencia. Al igual que en el caso de la resistencia a la tracción, no es posible determinar la causa de este resultado a partir de los ensayos realizados.

El coeficiente de dispersión de la regresión lineal de los datos es igual a 0,2777, el cual es muy bajo y menor a lo esperado.

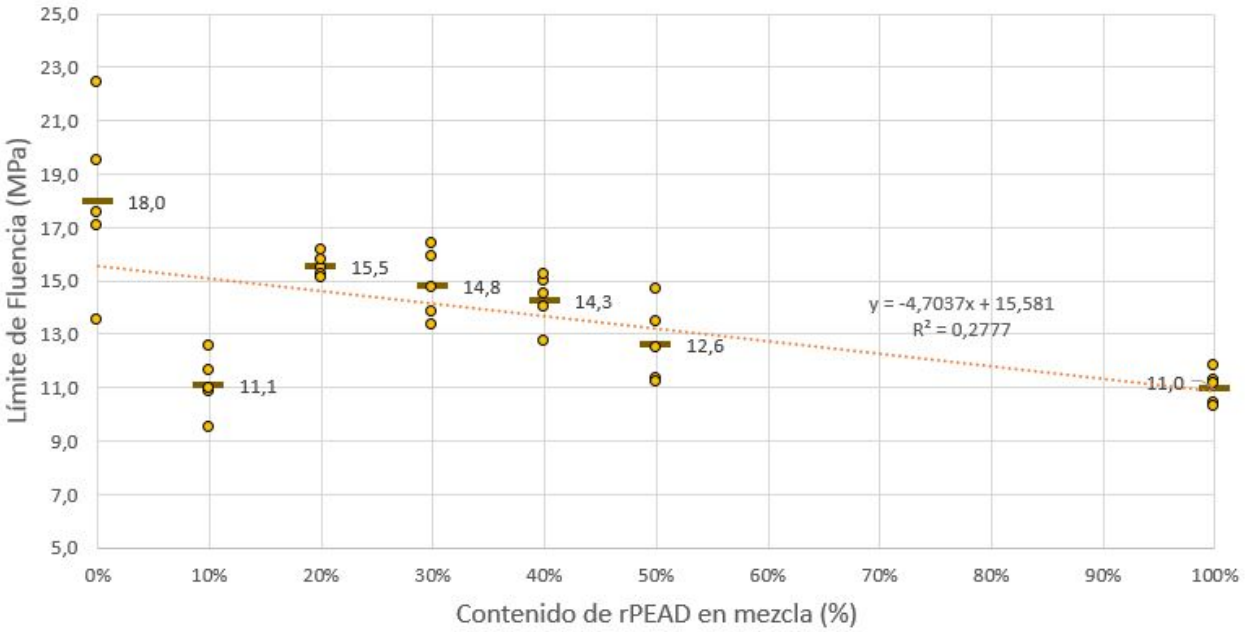


Figura 4.15: Límite de Fluencia según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

En el trabajo realizado por Abo El-Khair et al., no se observa un deterioro importante en las propiedades de tracción al estudiar el efecto de la adición de rPEAD en una matriz de vPEAD. Esto no se corresponde con los resultados obtenidos en este trabajo, donde sí se observa deterioro de las propiedades de tracción. Esto podría explicarse en que a diferencia del trabajo realizado por Abo El-Khair et al., en que se simula el reciclaje de polietileno a través de extrusiones sucesivas del material, el rPEAD utilizado en el presente trabajo es sometido a un proceso real de reciclaje. Además, antes del proceso de reciclaje, el polietileno es utilizado como producto, y por lo tanto expuesto a radiación UV. Por esto, el deterioro de las propiedades puede tener relación con la fotodegradación del material, además de la degradación termo-mecánica que experimenta durante el proceso de reciclaje.

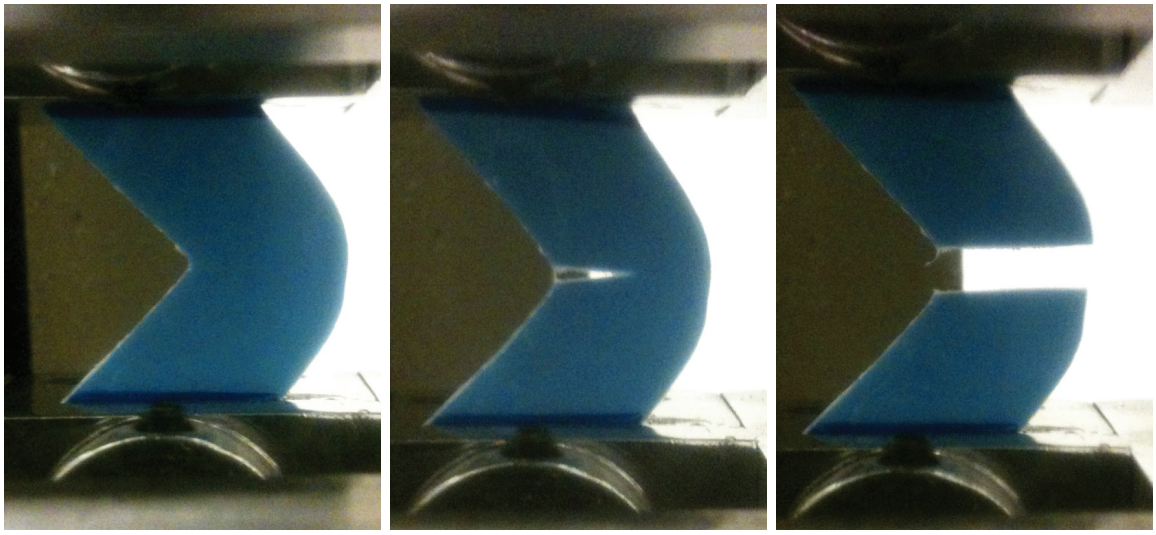
4.2.2. Ensayo de Rasgado

El ensayo de rasgado se realiza de acuerdo a la norma ASTM D1004-13. Antes de realizar este ensayo, es necesario medir el espesor de cada una de las probetas. Para esto se utiliza un micrómetro, y se mide al centro de cada probeta. Luego se mide el ancho de la probeta en el centro. Las medidas de las probetas de tracción se muestran en el Apéndice C.

Para realizar el ensayo de rasgado, se instala la probeta en el equipo para ensayo de tracción, sujetándola con sus mordazas metálicas. La separación inicial entre las mordazas es de 25,4 mm.

Luego, en el computador que controla el equipo, se ingresan los datos de espesor de cada probeta medidos anteriormente. Se ingresa también la velocidad de ensayo, que para el ensayo de rasgado es 51 (mm/min) según la norma, y por último la temperatura y humedad ambiente. Se tara el desplazamiento y la fuerza del equipo de tracción con los botones para tarar que se encuentran en el equipo. Finalmente se da inicio al ensayo. Primero se inicia el registro de datos en el computador y luego se aprieta el botón de inicio de ensayo en el equipo. La mordaza superior comienza a moverse con velocidad uniforme hacia arriba traccionando la probeta, y provocando que esta se rompa al agrietarse desde el vértice del ángulo recto de la probeta, debido a la concentración de esfuerzos que se produce en este. Se registra la carga máxima en newtons (resistencia al rasgado). Los diagramas de carga-deformación obtenidos en los ensayos, se muestran en el Apéndice D.

Durante la realización del ensayo no se observan anomalías en el rasgado de la probeta. Todas comienzan su ruptura en el ángulo recto. En la Figura 4.16 se observa la secuencia de un ensayo de rasgado, en que la ruptura se produce por la propagación de una grieta generada en el vértice del ángulo recto de la probeta.



(a) (b) (c)

Figura 4.16: Secuencia de ensayo de rasgado de una probeta de polietileno con 50 % de rPEAD. [Elaboración propia]

En la Figura 4.17 se muestran los resultados obtenidos en el ensayo de rasgado. El valor máximo de resistencia al rasgado se presenta en la mezcla con 100 % vPEAD, con un promedio de 187,2 N. La resistencia disminuye a medida que aumenta el contenido de rPEAD, hasta un promedio mínimo de 152,1 N en la mezcla de 100 % rPEAD.

Se realiza la regresión lineal de los datos obtenidos, la cual presenta un coeficiente de determinación igual a 0,3129, el cual es un valor bajo en relación a lo esperado. Esto tiene relación con la gran varianza que presenta el total de los datos, a pesar de que la varianza entre los promedios no sea tan grande.

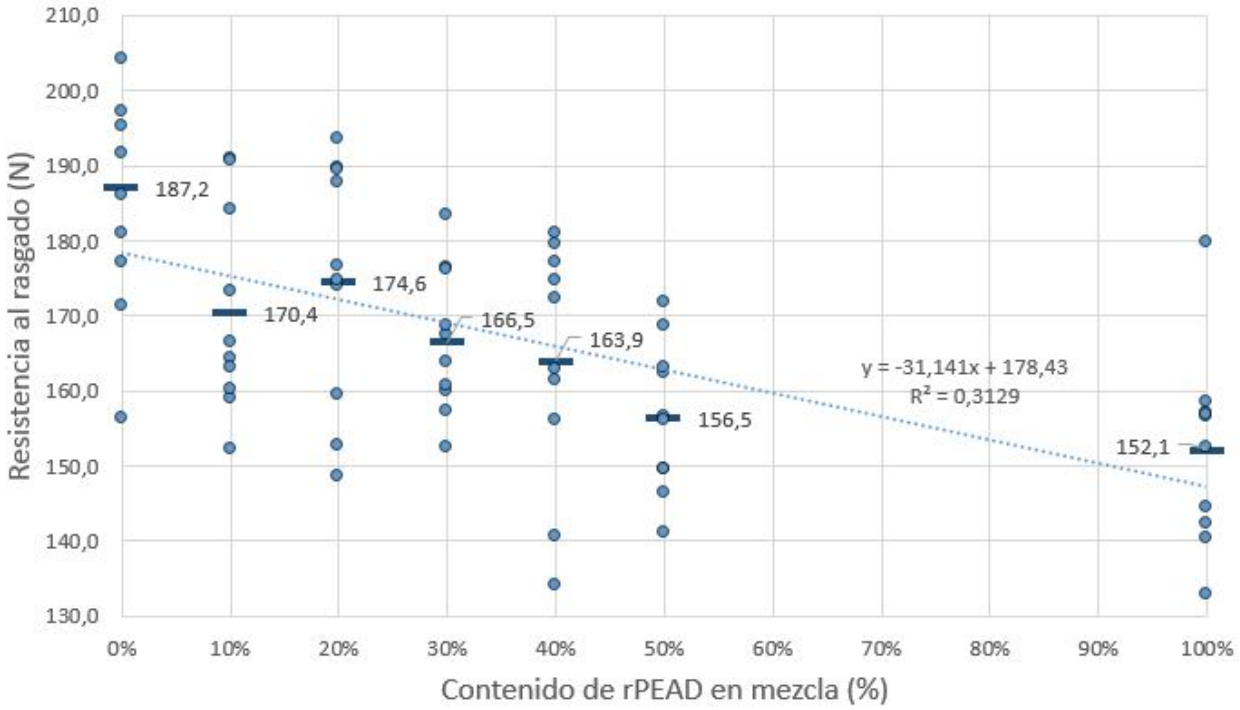


Figura 4.17: Resistencia al rasgado según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

4.2.3. Ensayo de Melt Flow Index

El ensayo de melt index se realiza de acuerdo a la norma ASTM D1238-13. Para realizar este ensayo, es necesario cortar la lámina de mezcla en pedazos muy pequeños, para poder introducirlo en el plastómetro de extrusión. El material cortado usado en el ensayo de melt index se muestra en la Figura 4.18.

Para el polietileno, se utiliza una temperatura de 190°C y un peso de 2,16 kg en este ensayo.

Para iniciar el ensayo se establece la temperatura del plastómetro de extrusión en el equipo. El equipo usado en el ensayo de MFI se muestra en la Figura 4.19 (a). Cuando el plastómetro alcanza la temperatura de ensayo, se inserta el material por la parte superior del equipo. Luego se instala el pistón del plastómetro y el peso de 2,16 kg que va en la parte superior del pistón. Se espera un período de 7 minutos para que el polietileno se funda completamente y la extrusión sea homogénea. En general la mezcla comienza a extruirse antes de acaben los 7 minutos, y este material no se considera como parte del ensayo.

Las mediciones comienzan al retirar el primer material extruido, momento en el que se tara el cronómetro. Luego se espera que el polímero se extruya durante períodos que varían según el tipo de mezcla, ya que en algunos casos la tasa de extrusión es muy alta y es necesario cortar el material extruido varias veces durante el ensayo para medirlo con mayor facilidad, y en otros es baja y se corta solo 2 o 3 veces. El período de extrusión entre un corte y otro debe ser constante en un mismo ensayo, para luego convertir todas las medidas a la unidad ($\frac{g}{10min}$). En la Figura 4.19 (b) se observa el polímero extruido durante el ensayo. En la parte superior se puede ver el pistón del plastómetro de extrusión y el peso de 2,16 kg.

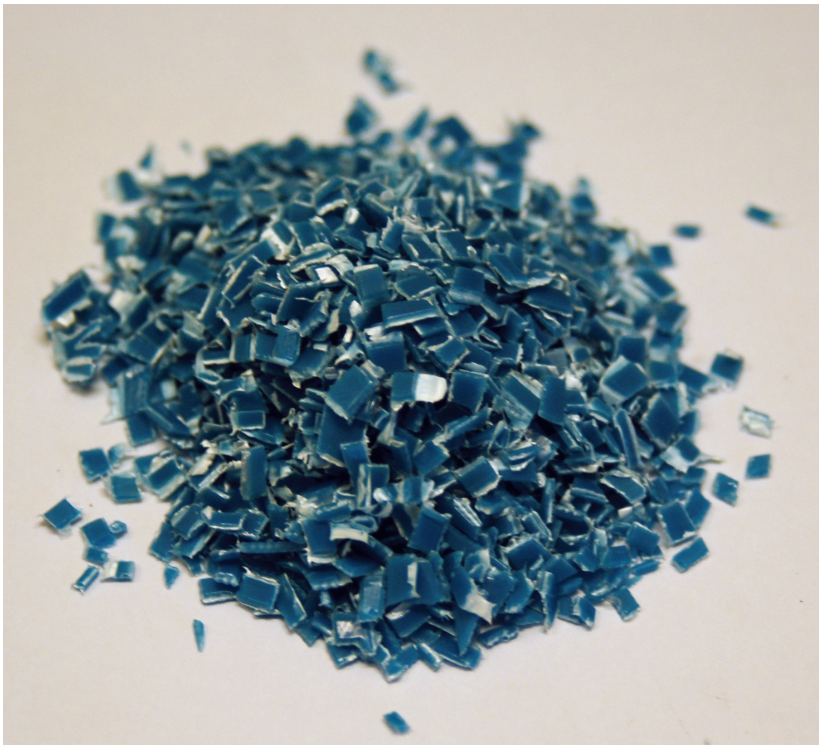
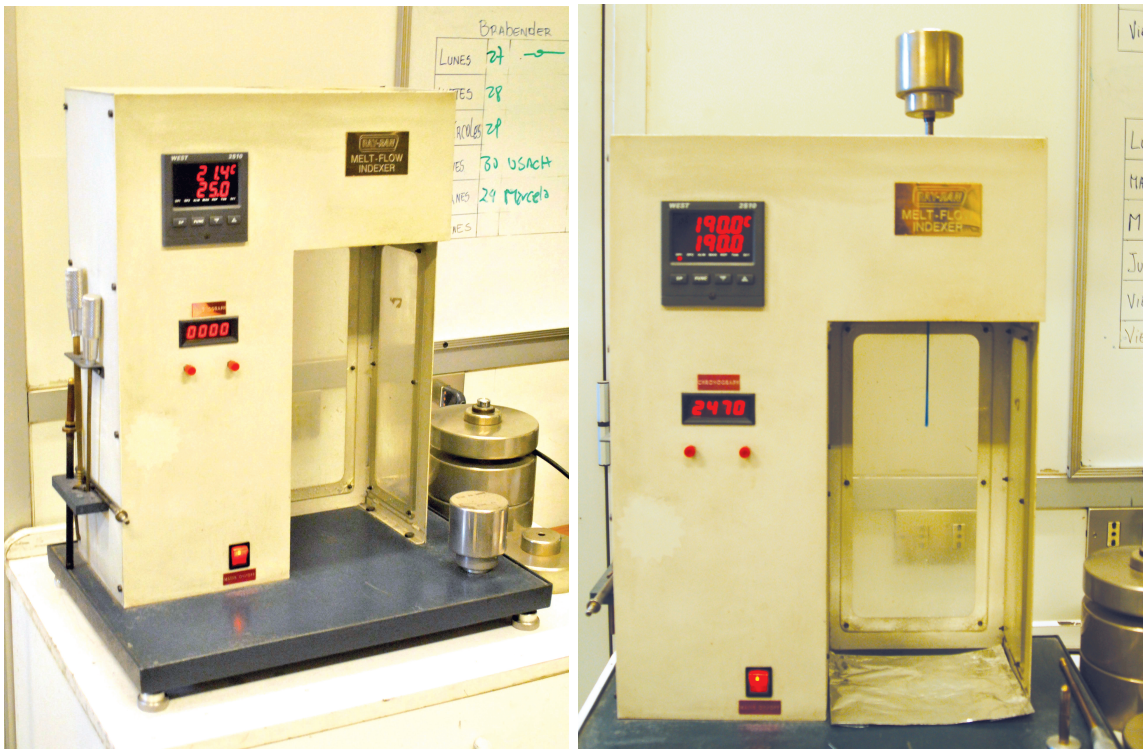


Figura 4.18: Mezcla de rPEAD y vPEAD picada para ensayo de Melt Flow Index. [Elaboración propia]

Por último, se pesan las muestras de la mezcla extruída. Durante la realización del ensayo se observa que la tasa de extrusión es muy alta en el caso de la mezcla 100 % vPEAD, al contrario de la mezcla 100 % rPEAD en que la tasa de extrusión es muy baja y que implica un ensayo de larga duración.

Los resultados obtenidos en el ensayo de melt flow index se muestran en la Figura 4.20. En este gráfico se observa que el valor de MFI disminuye a medida que aumenta el contenido de rPEAD en la mezcla, lo que concuerda con los antecedentes. Esto tiene relación con que el rPEAD tiene cadenas mucho más ramificadas que el vPEAD, que provocan una disminución en su capacidad de fluir bajo presión.

Se realiza una regresión lineal de los puntos, que se muestra como linea punteada en el gráfico. Los puntos se ajustan bien a la regresión lineal ya que el valor de R^2 es alto, igual a 0,8928. Esto se explica por la poca variabilidad que tiene el MFI para cada una de las mezclas.



(a) (b)

Figura 4.19: (a) Equipo para ensayo de Melt Flow Index. (b) Mezcla de vPEAD y rPEAD extruyéndose durante ensayo de MFI. [Elaboración propia]

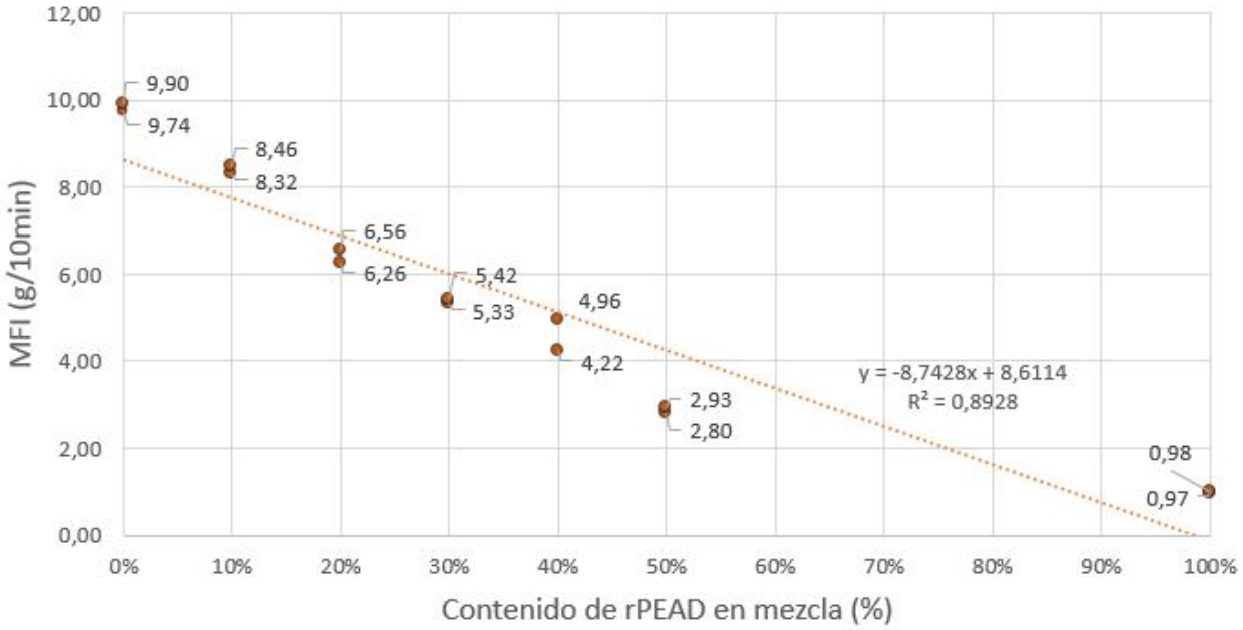


Figura 4.20: Melt Flow Index según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

4.3. Regresiones log-lineales

En los resultados mostrados en la Sección 4.2, se observa que algunas propiedades presentan un comportamiento aparentemente exponencial, por lo que se decide realizar las regresiones log-lineales de todas las propiedades con el objetivo de encontrar un mejor ajuste de los datos obtenidos. Las regresiones log-lineales de las propiedades mecánicas se presentan en las Figuras 4.21 a 4.26.

En todas las regresiones los coeficientes existen y son significativos al 5 % (es decir, los coeficientes son distintos de cero, y hay un 5 % de probabilidad de que los datos vengan de una distribución al azar) exceptuando la regresión log-lineal del Módulo de Young.

En la Figura 4.21 se muestra la regresión log-lineal de la resistencia a la tracción. Esta presenta un valor del coeficiente de determinación (R^2) bajo, igual a 0,4896, debido a la gran varianza de los datos.

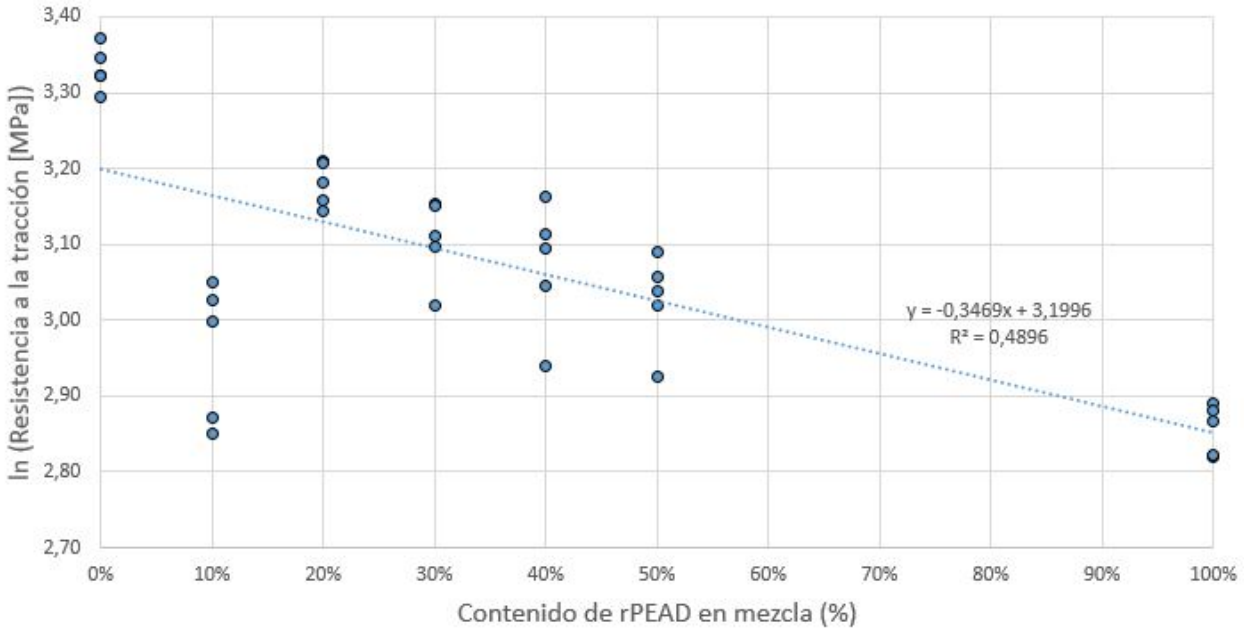


Figura 4.21: Regresión log-lineal de Resistencia máxima a la tracción según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

El valor R^2 de la regresión log-lineal del alargamiento a la rotura, mostrada en la Figura 4.22, es igual a 0,1894, y por lo tanto es bajo en relación a lo esperado. Es decir que los valores de alargamiento son muy poco explicados por esta regresión.

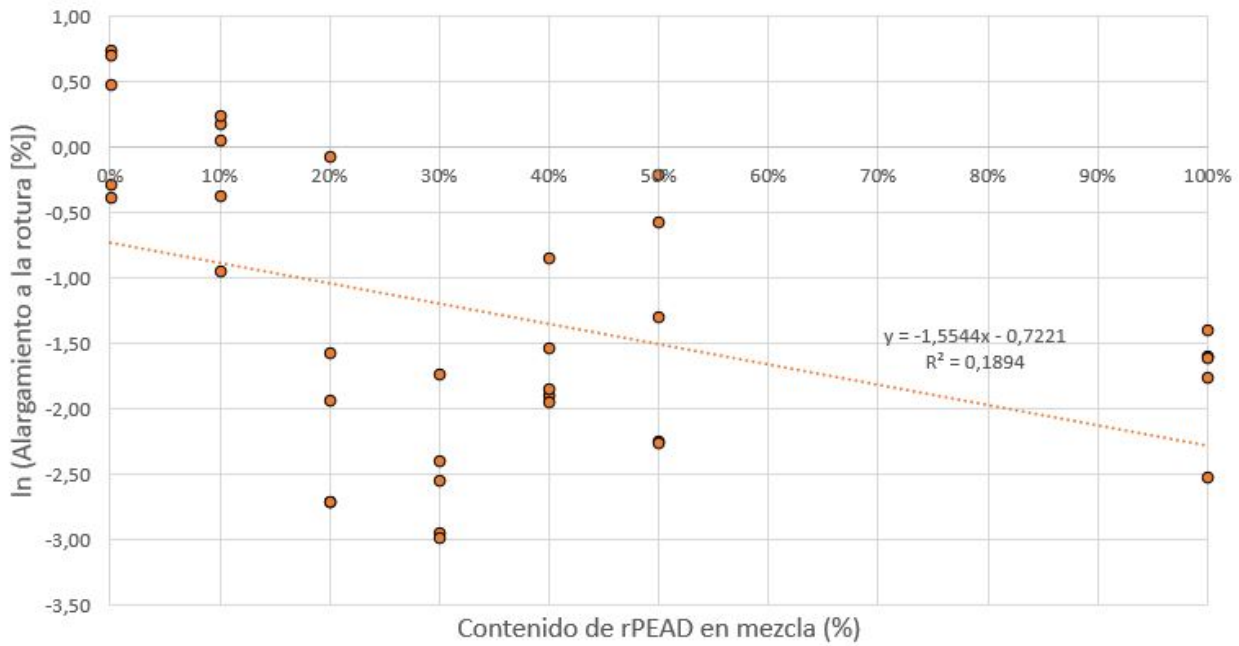


Figura 4.22: Regresión log-lineal de Alargamiento a la rotura según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

En la Figura 4.23 se muestra la regresión log-lineal del Módulo de Young. Como se explica anteriormente, esta regresión no es representativa de los datos ya que no es significativa al 5 %.

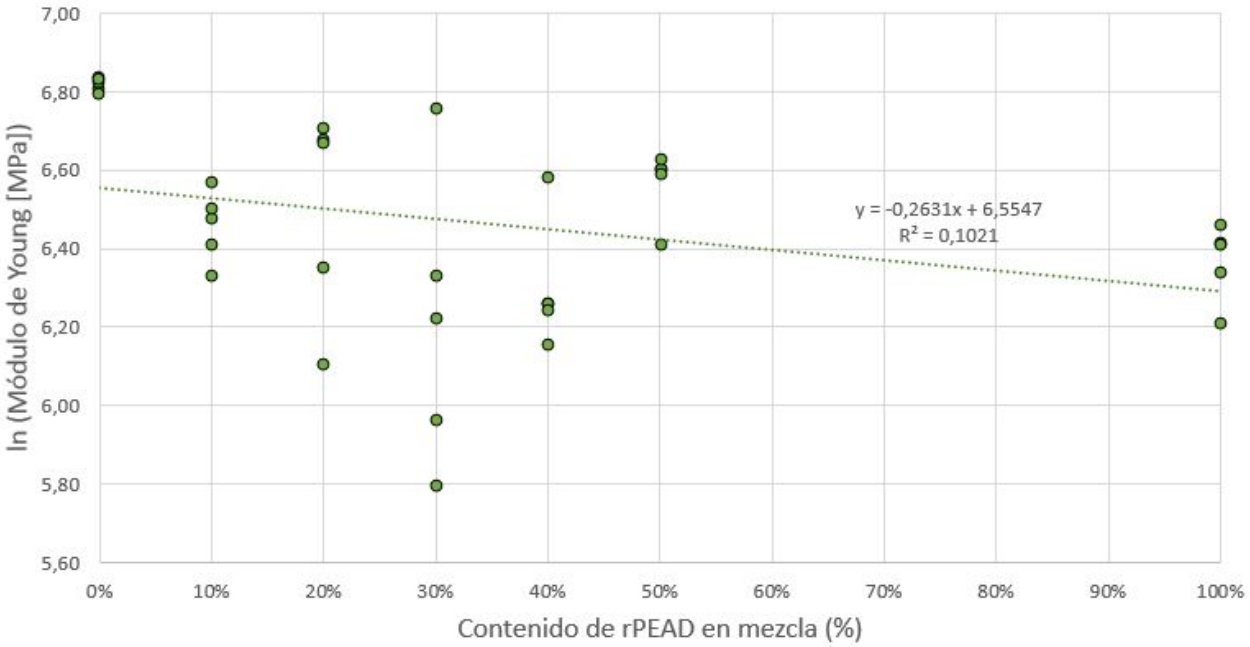


Figura 4.23: Regresión log-lineal de Módulo de Young según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

En la Figura 4.24 se muestra la regresión log-lineal del límite de fluencia. En este caso del coeficiente de determinación es muy bajo, con un valor de 0,277.

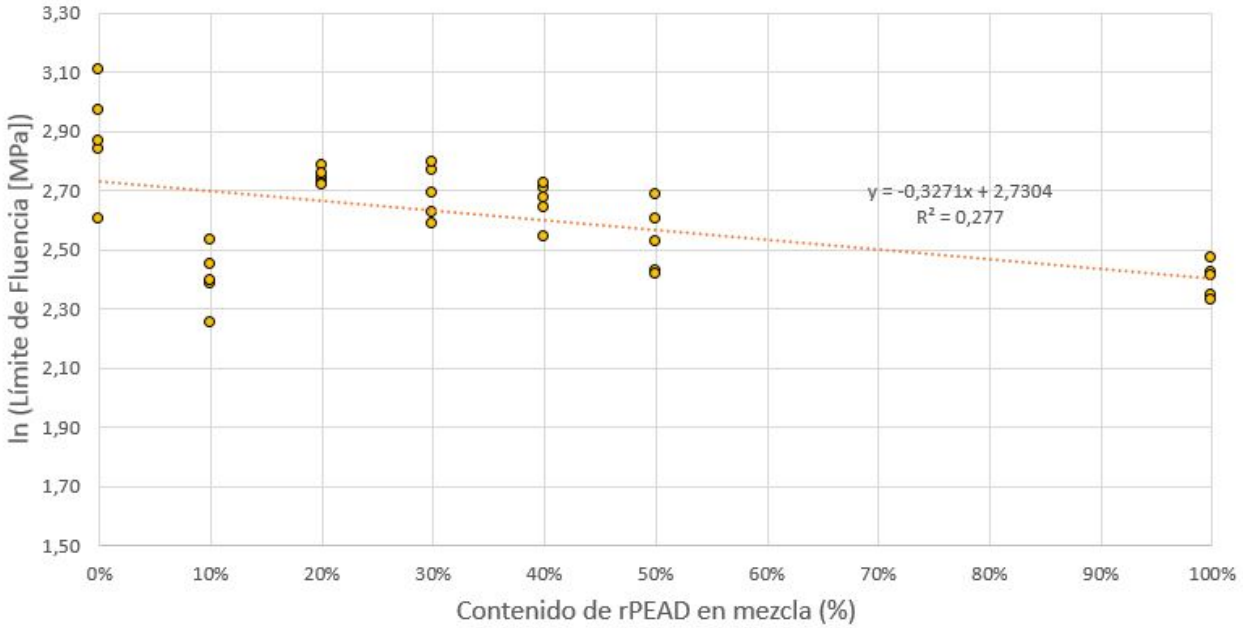


Figura 4.24: Regresión log-lineal de Límite de Fluencia según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

La resistencia al rasgado presenta un valor de R^2 igual a 0,3167, como se muestra en la Figura 4.25. Esto se debe a que los datos tienen una alta varianza, lo que impide correlacionar fácilmente la resistencia al rasgado con el contenido de rPEAD.

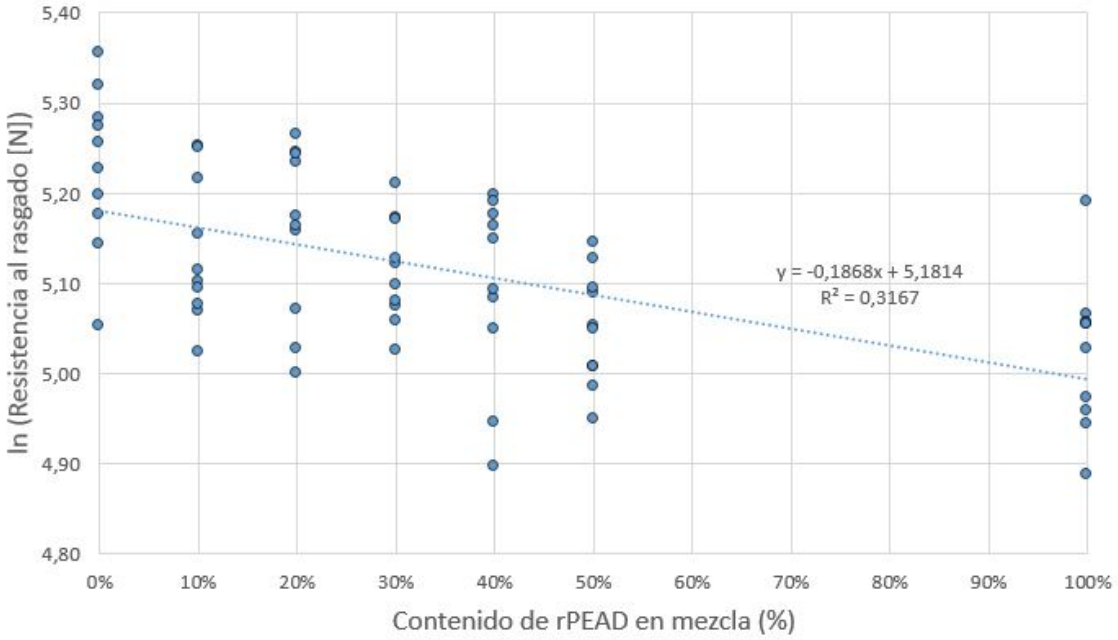


Figura 4.25: Regresión log-lineal de Resistencia al rasgado según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

Finalmente, se realiza la regresión log-lineal del melt flow index en función del contenido de rPEAD en la mezcla. Esta se muestra en la Figura 4.26. Se puede observar que la regresión representa fielmente los datos, con un coeficiente de determinación R^2 igual a 0,9889. De esta forma, se identifica la regresión log-lineal del MFI como un buen ajuste de los valores de melt flow index en función del contenido de rPEAD en una mezcla de PEAD virgen con reciclado.

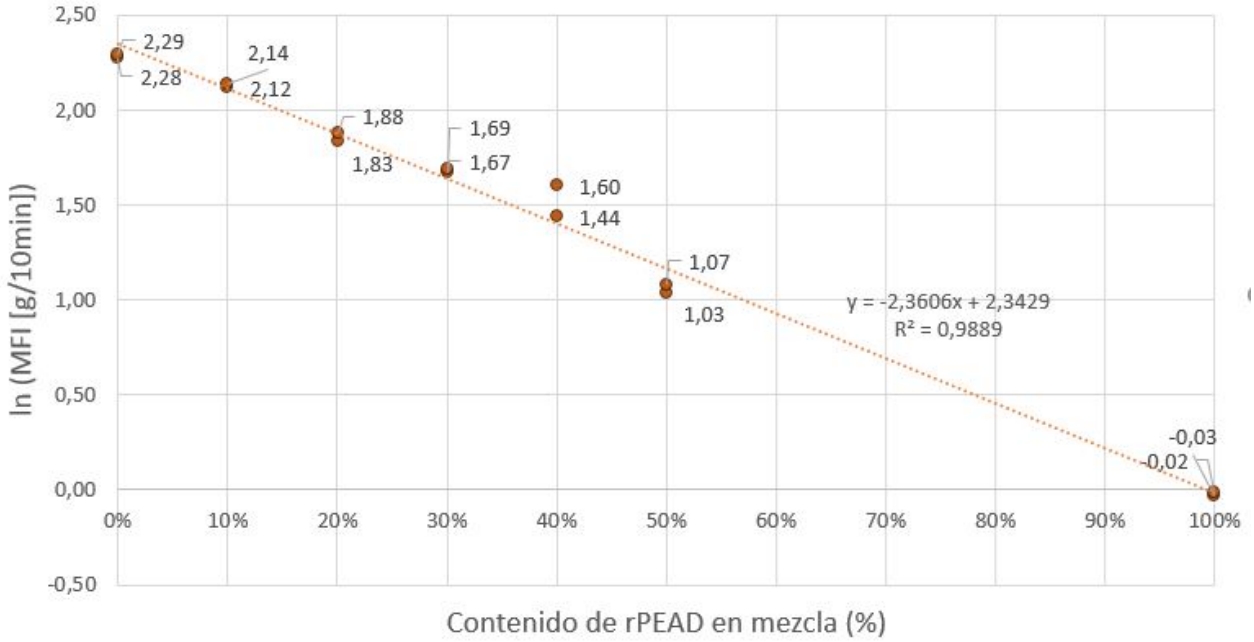


Figura 4.26: Regresión log-lineal de Melt Flow Index según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

4.4. Propiedad representativa

A partir de las regresiones lineales y log-lineales presentadas en las secciones anteriores, se identifica la propiedad que representa de mejor forma la variación del contenido de rPEAD en la mezcla de vPEAD y rPEAD.

Como se menciona en la Sección 4.2, se procura encontrar una regresión con un coeficiente de determinación R^2 cercano a 1, es decir, que la variación de la variable dependiente con respecto a la regresión sea baja (dada la necesidad de precisión al relacionar los datos. Se utiliza como criterio, un coeficiente de determinación mayor a 0,70).

En la Tabla 4.3 se muestra el resumen de ecuaciones y el coeficiente de determinación de las regresiones lineales y log-lineales de las propiedades medidas.

Se observa que en todas las ecuaciones la pendiente es negativa, es decir, que las propiedades disminuyen a medida que aumenta el contenido de rPEAD en la mezcla.

El coeficiente de determinación de las regresiones lineales de las propiedades (exceptuando el melt index) es bajo, menor a 0,70. Por lo tanto, se considera que estas propiedades no se pueden correlacionar de forma lineal con el contenido de rPEAD en la mezcla, ya que la regresión lineal es poco representativa de los datos de cada una.

En el caso del melt flow index, el coeficiente de determinación es alto, igual a 0,8928. Por lo tanto según el criterio de obtener un valor R^2 mayor a 0,70, esta propiedad se puede representar a través de una regresión lineal. Sin embargo, según su ecuación, con un contenido de 100 % rPEAD, el MFI sería negativo.

Tabla 4.3: Ecuación y coeficiente de determinación de regresiones lineales y log-lineales de propiedades medidas.

Tipo de regresión	**Propiedad**	**Ecuación de regresión**	**Coeficiente de determinación R^2**
Lineal	Resistencia a la tracción	y = -7,5532x + 24,614	0,4760
Lineal	Alargamiento a la rotura	y = -0,9455x + 0,8384	0,2732
Lineal	Módulo de Young	y = -195,95x + 729,38	0,1432
Lineal	Límite de fluencia	y = -4,7037x + 15,581	0,2777
Lineal	Resistencia al rasgado	y = -31,141x + 178,43	0,3129
Lineal	Melt Flow Index	y = -8,7428x + 8,6114	0,8928
Log-lineal	Resistencia a la tracción	y = -0,3469x + 3,1996	0,4896
Log-lineal	Alargamiento a la rotura	y = -1,5544x - 0,7221	0,1894
Log-lineal	Módulo de Young	y = -0,2631x + 6,5547	0,1021
Log-lineal	Límite de fluencia	y = -0,3271x + 2,7304	0,2770
Log-lineal	Resistencia al rasgado	y = -0,1868x + 5,1814	0,3167
Log-lineal	Melt Flow Index	y = -2,3606x + 2,3429	0,9889

[Fuente: Elaboración propia.]

Al hacer las regresiones log-lineales de todas las propiedades, se obtiene que el coeficiente de determinación de estas (exceptuando el melt index) es bajo, y menores al criterio establecido de 0,70. Por lo tanto, se considera que estas propiedades no se pueden correlacionar de forma exponencial con el contenido de rPEAD en la mezcla, ya que la regresión log-lineal es poco representativa de los datos de cada una.

El coeficiente de determinación de la regresión log-lineal del melt index, es alto, igual a 0,9889. Esto significa que esta regresión representa fielmente los datos de melt index, ya que la variabilidad de estos con respecto a la regresión es baja. Por lo tanto, el melt flow index es la propiedad más representativa del contenido de rPEAD en una mezcla de vPEAD y rPEAD, pudiendo correlacionarse bien con el contenido de rPEAD a través de una regresión lineal, y mejor aún a través de una regresión log-lineal.

El melt flow index en función del contenido de rPEAD se puede representar según la Ecuación 4.1.

$$ln(MFI) = -2,3606 * \%rPEAD + 2,3429 \tag{4.1}$$

Al aplicar la exponencial a esta ecuación, se obtiene la Ecuación 4.2, la cual representa el MFI en función del contenido de rPEAD.

$$MFI = 10,41 * exp(-2,3606 * \%rPEAD) \tag{4.2}$$

Al graficar esta ecuación, se obtiene la curva mostrada en la Figura 4.27. Se observa que esta representa fielmente los datos obtenidos. Además, es posible obtener el contenido de rPEAD en la

mezcla a partir del valor MFI, dado que la función presentada en la Ecuación 4.2 es inyectiva.

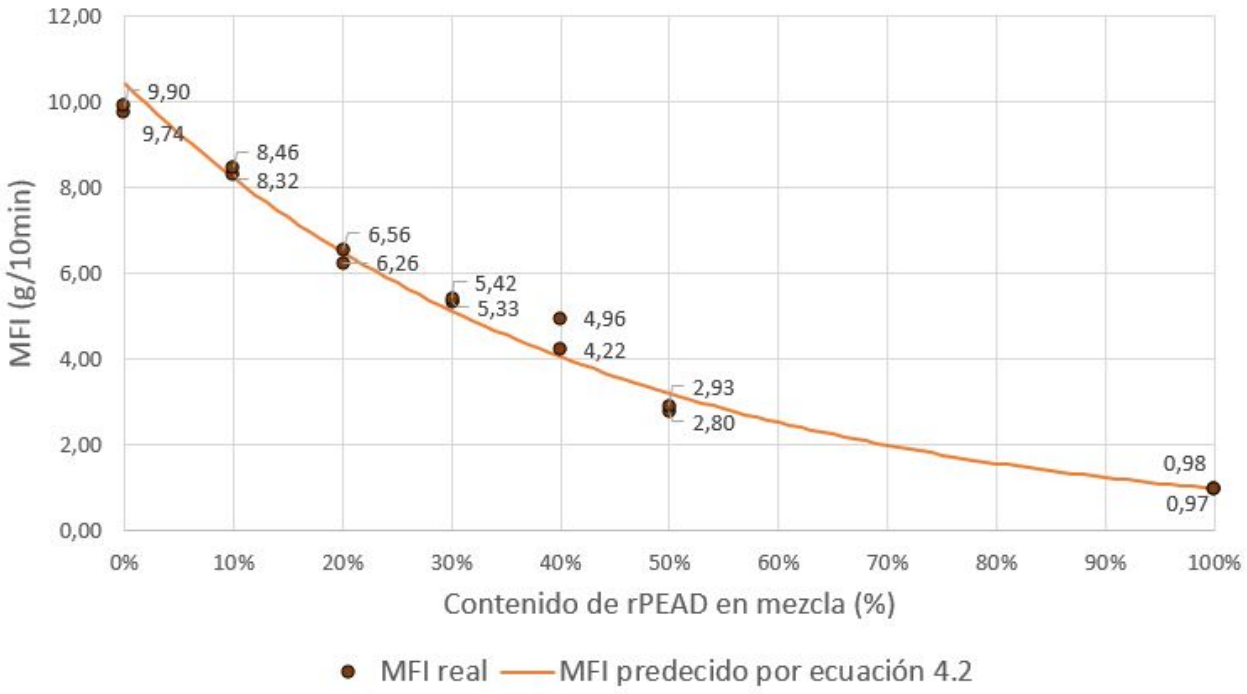


Figura 4.27: Melt Flow Index según contenido de rPEAD. [Elaboración propia]

4.5. Dispersión de resultados

Al comparar las distintas propiedades medidas, se observa que algunas presentan una gran dispersión en sus datos, y otras una dispersión baja. Esto afecta el valor del coeficiente de determinación, el cual disminuye cuando la desviación estándar de los datos aumenta. En la Tabla 4.4 se muestran los coeficientes de variación (desviación estándar dividida por la media) de las distintas propiedades medidas. Se observa que la propiedad con mayor coeficiente de variación es el alargamiento a la rotura. Esto puede tener relación con que el material es heterogéneo, ya que el polietileno es semicristalino, es decir, tiene zonas amorfas y zonas cristalinas. Además de esto, las mezclas contienen material reciclado, el cual tiene una cristalinidad diferente con respecto al virgen, lo que aumenta la heterogeneidad de la mezcla.

Tabla 4.4: Coeficiente de variación de propiedades medidas.

Propiedad medida	**Coeficiente de variación**
Resistencia a la tracción	5 %
Alargamiento a la rotura	64 %
Módulo de Young	16 %
Límite de fluencia	9 %
Resistencia al rasgado	8 %
Melt Flow Index	3 %

[Fuente: Elaboración propia.]

Como se menciona en la Sección 3.4, la rotura no se produce donde se forma el cuello, sino que este se propaga a través de la probeta ya que sus cadenas alineadas aumentan la resistencia, y en alguna

zona de menor resistencia, se cortan las cadenas provocando la fractura de la probeta.

Por otro lado, la propiedad con un menor coeficiente de variación, es el Melt Flow Index. Esto se relaciona con que la extrusión del polímero en este ensayo es un fenómeno reológico, y por lo tanto se estudian las propiedades del polímero cuando este se encuentra en un estado viscoso. De esta forma, el polímero no presenta zonas cristalinas, y por lo tanto es más homogéneo que en estado sólido.

4.6. Termogramas

A partir de la calorimetría diferencial de barrido, se obtienen los termogramas adjuntos en el Apéndice E. La calorimetría diferencial se realiza desde una temperatura inicial de 30^oC, con una tasa de aumento de temperatura de 10 $\frac{^oC}{min}$, llegando a una temperatura final de 200^oC. Como ejemplo, se muestra el termograma de la mezcla 100 % vPEAD en la Figura 5.15, donde hay un "peak" en el minuto 10,73. Este se debe a que a esa temperatura hay una mayor absorción de energía (temperatura de fusión). Considerando la temperatura inicial y la tasa de aumento de temperatura, se obtiene que la temperatura de fusión de la mezcla con 0 % rPEAD es de $137,35^oC$.

El PEAD tiene una temperatura de fusión de aproximadamente 137^oC, y el PEBD la temperatura de fusión es 115^oC, por lo que si hubiera PEBD presente en la mezcla, aparecería un peak en los 137^oC y otro a 115^oC. Como este peak no aparece en el termograma, se deduce que no existe PEBD en la mezcla.

El PVC tiene una temperatura de transición vítrea igual a 80^oC, y si estuviera presente en la mezcla, aparecería un escalón en el termograma a esta temperatura. Lo mismo sucedería con el poliestireno a los 95^oC. Como en el termograma no hay ningún escalón, ni otro peak además del correspondiente al PEAD, se deduce que en la mezcla no hay otro polímero que no sea PEAD.

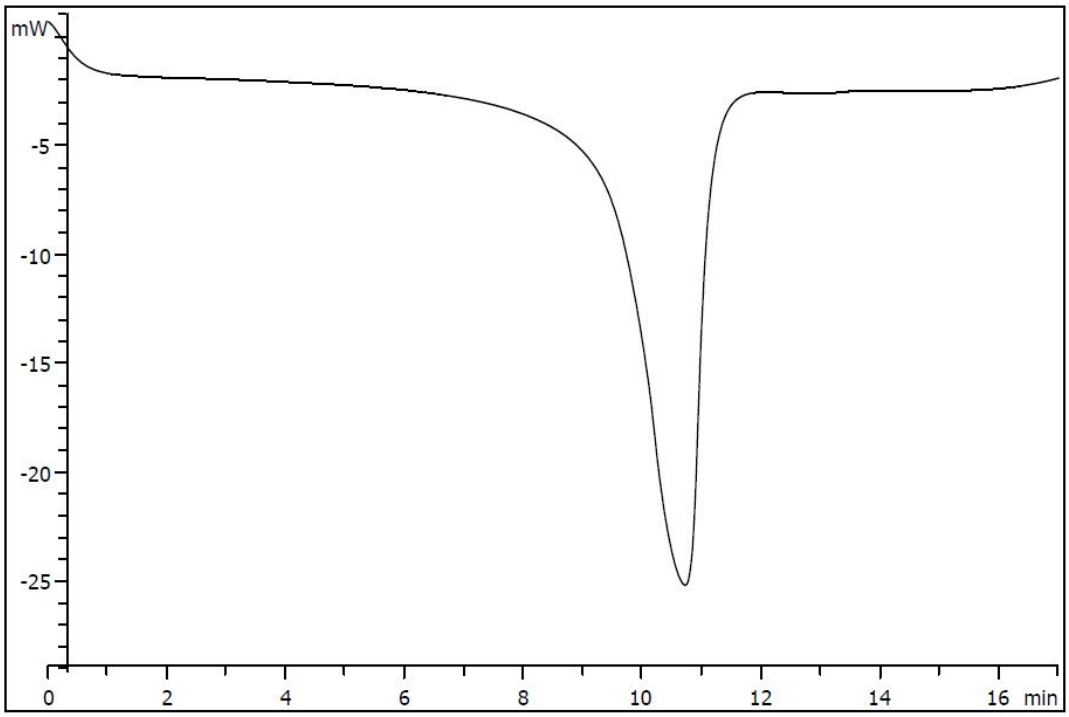


Figura 4.28: Termograma de mezcla de 100 % vPEAD. [Elaboración propia]

En la Tabla 4.29 se muestran las temperaturas de fusión de las mezclas en función del contenido de rPEAD. Se observa que esta disminuye a medida que aumenta el contenido de rPEAD. Esto se debe a que el polietileno experimenta corte de cadenas durante su uso y durante el proceso de reciclaje, lo que implica que el rPEAD posee un menor peso molecular, y se facilita así la fusión del polímero.

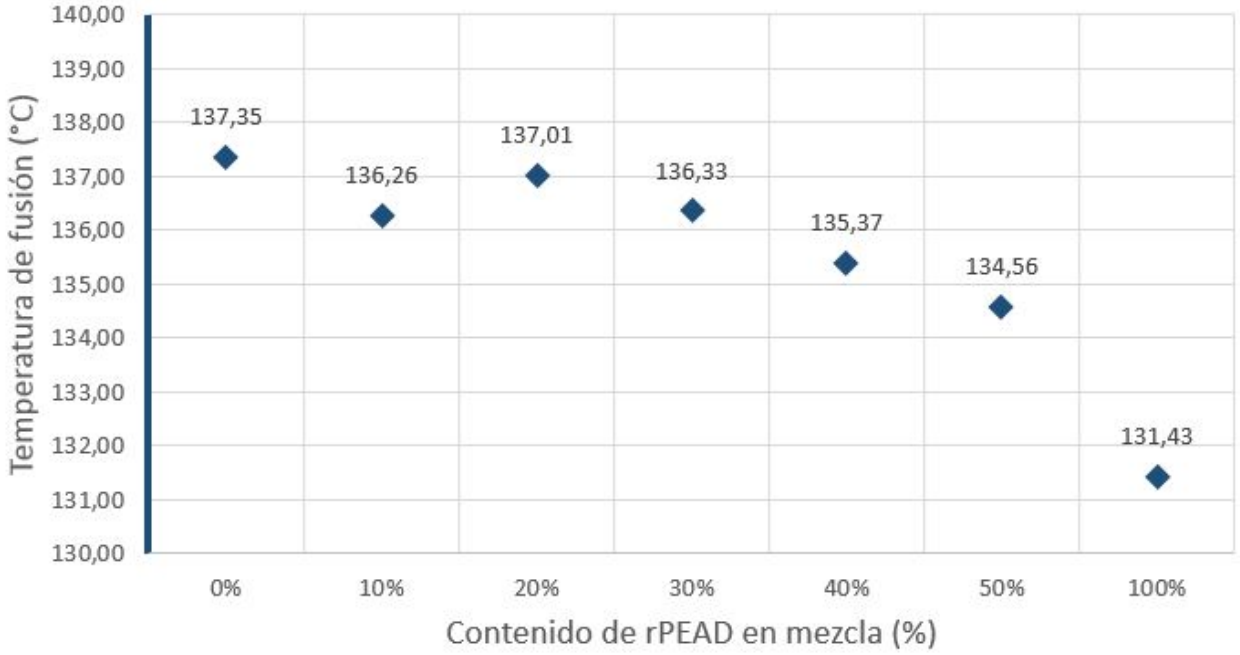


Figura 4.29: Temperatura de fusión según contenido de rPEAD obtenida a partir de termogramas. [Elaboración propia]

Capítulo 5

Conclusiones

La correcta aplicación del procedimiento de fabricación de probetas, asegura que éstas no presenten irregularidades o burbujas. Esto es concordante con el hecho de que no es necesario repetir ningún ensayo al no presentarse problemas en la tracción de las probetas asociadas a defectos en ellas, como por ejemplo roturas en zonas cercanas a las mordazas. De esta forma, se cumple el primer objetivo específico el cual es fabricar las mezclas de PE virgen y reciclado.

Las propiedades de tracción, y la resistencia al rasgado, disminuyen a medida que aumenta el contenido de material reciclado en la mezcla. Esto se debe a que el polietileno se degrada principalmente por corte de cadenas y ramificación. Estos mecanismo de degradación provocan, por ejemplo, que al traccionar las probetas, las moléculas no puedan deslizar unas sobre otras de la misma forma que en el PEAD virgen, disminuyendo el alargamiento a la rotura.

La disminución del módulo de Young con el aumento del contenido de rPEAD, implica una disminución en la rigidez del polímero. De esto se deduce que el PE se degrada principalmente por corte de cadenas y ramificación, y se produce entrecruzamiento en menor proporción, ya que si hubiera más entrecruzamiento, la rigidez del polímero aumentaría.

Si bien Abo El-Khair et al. concluye que las propiedades de tracción no deben sufrir un deterioro importante a medida que aumenta el contenido de material reciclado, en el ensayo de tracción realizado se obtiene que todas las propiedades medidas, presentan deterioro. Esto se debe a que a diferencia del trabajo de Abo El-Khair et al., en que se simula el reciclaje de polietileno a través de extrusiones sucesivas del material, el rPEAD usado en este trabajo proviene de un producto que ya ha tenido una vida útil (por ejemplo una bolsa de supermercado) y se expone a radiación UV, la cual puede causar fotodegradación polimérica. De esto se concluye que el deterioro de las propiedades tiene relación con la fotodegradación polimérica, además de la degradación termo-mecánica que experimenta durante el proceso de reciclaje.

Al aplicar el ensayo de rasgado se observa que todas las probetas se rasgan como es esperado, es decir, por la formación de una grieta en el vértice del ángulo recto de la probeta (debido a la concentración de esfuerzos en este lugar), y la posterior propagación de esta.

En el ensayo de Melt Flow Index, se observa que la tasa de extrusión es alta en la mezcla con 0 % de rPEAD, y disminuye a medida que aumenta el contenido de rPEAD, lo que es concordante con los antecedentes. Esto se relaciona con que el rPEAD tiene sus cadenas más ramificadas que el vPEAD, y por lo tanto posee una menor capacidad de fluir bajo presión.

Se realiza la calorimetría diferencial de barrido de las 7 mezclas, obteniendo los termogramas de

cada una. En ellos se identifica la temperatura de fusión de cada mezcla, y se observa que esta disminuye a medida que aumenta la concentración de rPEAD en la mezcla. Esto se debe a que el polietileno experimenta corte de cadenas durante su uso y durante el proceso de reciclaje, disminuyendo el peso molecular de las cadenas del polímero, lo que facilita la fusión de este.

Además, se observa que no hay otro polímero presente en la mezcla además del PEAD, ya que los termogramas tienen un solo "peak", el cual representa la absorción de energía por parte del PEAD durante su fusión. Si hubiera otro polímero en la mezcla, habrían otros peaks o escalones en el termograma representando la temperatura de fusión o de transición vítrea de este.

De esta forma, se cumple el segundo objetivo específico, el cual es medir, evaluar y estudiar propiedades de interés en las mezclas.

Se realiza la regresión lineal y log-lineal de todos los resultados, con el objetivo de establecer una relación entre cada propiedad y el contenido de rPEAD en las mezclas. Se comparan los coeficientes de determinación R^2, donde el mayor corresponde al de la regresión log-lineal del melt flow index, con un valor de 0,9889. Esto significa que la regresión representa fielmente los datos de MFI.

Se concluye que el MFI es la propiedad más representativa del contenido de rPEAD en una mezcla de vPEAD con rPEAD, relacionándose a través de una ecuación exponencial. Además, a través de esta ecuación es posible calcular el contenido de rPEAD en la mezcla a partir del valor de MFI, dado que es inyectiva.

Identificando el MFI como propiedad más representativa del contenido de rPEAD, se cumple el tercer objetivo específico, el cual es establecer relaciones entre las propiedades de las mezclas y el contenido de reciclado en ellas, para identificar la propiedad más representativa de este.

A partir del cumplimiento de los tres objetivos específicos del presente trabajo, se cumple también el objetivo general, el cual es establecer una relación entre el contenido de reciclado en una mezcla de polietileno de alta densidad virgen y reciclado y una propiedad medible de esta mezcla.

Bibliografía

[1] British Standars Insitution. (2008). Plastics - Recycled Plastics - Plastics recycling traceability and asessment of conformity and recycled content. BS EN 15343:2007. Londres : BSI.

[2] Plastics Europe. (2015). An analysis of European plastics production, demand and waste data. Recuperado de http://www.plasticseurope.org/Document/plastics—the-facts-2015.aspx?Page=DOCUMENTFolID=2

[3] Hopewell, J., Dvorak, R. y Kosior, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. Phil. Trans. R. Soc. B, 364, 2115–2126. doi:10.1098/rstb.2008.0311

[4] Madi, N. (2012). Thermal and mechanical properties of injection molded recycled high density polyethylene blends with virgin isotactic polypropylene. Materials and Design, 46, 435-441.

[5] Khan, J. y Ahmed, N. (2003). Photo-oxidative degradation of recycled, reprocessed HDPE: changes in chemical, thermal and mechanical properties. Bul. J. Phys., 30, 158–169.

[6] Goodship, V. (2007). Introduction to Plastics Recycling. 2a ed. Shrewsbury: Smithers Rapra Technology Limited. ISBN: 978-1-84735-078-7

[7] The Plastics Industry Trade Association. (2015). SPI Resin Identification Code - Guide to Correct Use. Recuperado de https://www.plasticsindustry.org/AboutPlastics/content.cfm?ItemNumber=823

[8] Congreso Nacional de Chile. (1 de junio de 2016). Establece marco para la gestión de residuos, la responsabilidad extendida del productor y fomento al reciclaje. [Ley número 20.920]. DO: 41.472.

[9] Ministerio del Medio Ambiente de Chile. (2015). Consumo responsable de bolsas plásticas en chile. Recuperado de http://www.inn.cl/sites/default/files/Noticia/presentacion_bolsa_julio_2015.pdf

[10] Wade. L. (2004). Química Orgánica. 5a ed. Madrid: Pearson Educación. 1296 p. ISBN: 84-205-4102-8.

[11] Ashby, M., Jones, D. (2013). Engineering Materials 2. An Introduction to Microstructures and Processing. 4a ed. Oxford: Elsevier. 540 p. ISBN: 978-0-08-096668-7.

[12] Kalpakjian, S., Schmid, S. (2008). Manufacturing Engineering and Technology. 5a ed. Boston: Pearson Education. ISBN: 9780132272711.

[13] Callister, W. (2001). Fundamentals of Materials Science and Engineering. 5a ed. New York: John Willey Sons, Inc. ISBN: 0-471-39551-X.

[14] Pinheiro, L., Chinelatto, M., Canevarolo, S. (2004). The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. Polymer Degradation and Stability, 86, 445-453. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.016

[15] Ashby, M., Jones, D. (1996). Engineering Materials 1. An Introduction to their Properties and Applications. 2a ed. Oxford: Butterworth-Heinemann. 306 p. ISBN: 0-7506-3081-7.

[16] Ward, I., Sweeney, J. (2013) Mechanical Properties of Solid Polymers. 3a ed. Nueva York: Wiley. 476 p. ISBN: 978-1-4443-1950-7.

[17] Humboldt Universität Zu Berlin. (2015). Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry. Recuperado de http://polymerscience.physik.hu-berlin.de/docs/manuals/DSC.pdf

[18] American Society for Testing Materials. (2014). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. D638 - 14. Pensilvania, Estados Unidos: ASTM International.

[19] American Society for Testing Materials. (2013). Standard Test Method for Tear Resistance (Graves Tear) of Plastic Film and Sheeting. D1004 - 13. Pensilvania, Estados Unidos: ASTM International.

[20] American Society for Testing Materials. (2015). Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. D1238 - 13. Pensilvania, Estados Unidos: ASTM International.

[21] González, F. (2008). Apuntes Métodos de Análisis Térmico. Obtenido el 19/08/2016, desde el sitio Web de OCW - UC3M: http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf.

[22] Abo El-Khair, M.S. y Ali, A.A. (2013). The Mechanical Behaviour of Recycled High Density Polyethylene. International Journal of Modern Engineering Research, 3(2), 798-808.

[23] Sihama, S., Abdullkhaliq, H. y Alyaa, A. (2013). Comparison of the Characteristics of LDPE : PP and HDPE : PP Polymer Blends. Modern Applied Science, 7(3), 33-42. http://dx.doi.org/10.5539/mas.v7n3p33.

[24] La Mantia, F.P. (1996). Recycling of PVC and mixed plastic waste, Palermo, Italia: ChemTec Publishing.

[25] Jin, H., Gonzalez, J., Oblak, P., Zupancic, B. y Emri, I. (2012). The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene. Polymer Degradation and Stability, 97, 2262-2272. http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.039.

[26] Oblak, P., Gonzalez, J., Zupancic, B. y Emri, I. (2016). Mechanical properties of extensively recycled high density polyethylene (HDPE). Materials Today: Proceedings, 3, 1097-1102. doi:10.1016/j.matpr.2016.03.055.

Apéndices

Apéndice A: Espesor y ancho de probetas medidos para ensayo de tracción

Tabla 5.1: Espesor y ancho de probetas para ensayo de tracción.

N^o	**Código**	**e1 (mm)**	**e2 (mm)**	**e3 (mm)**	**e promedio (mm)**	**Ancho (mm)**
1	0.1	0,890	0,888	0,909	0,896	5,360
2	0.2	0,833	0,840	0,836	0,836	5,334
3	0.3	0,847	0,891	0,852	0,863	5,342
4	0.4	0,951	0,968	0,948	0,956	5,336
5	0.5	0,949	0,964	0,928	0,947	5,313
6	1.1	1,083	1,097	1,075	1,085	5,267
7	1.2	1,124	1,105	1,168	1,132	5,260
8	1.3	1,186	1,178	1,177	1,180	5,256
9	1.4	0,950	0,951	1,010	0,970	5,344
10	1.5	1,049	1,135	1,061	1,082	5,331
11	2.1	1,053	1,062	1,056	1,057	5,257
12	2.2	1,076	1,126	1,078	1,093	5,269
13	2.3	1,151	1,143	1,163	1,152	5,286
14	2.4	1,059	1,136	1,059	1,085	5,284
15	2.5	0,993	0,940	1,007	0,980	5,325
16	3.1	1,075	1,092	1,057	1,075	5,327
17	3.2	1,119	1,143	1,119	1,127	5,252
18	3.3	0,986	1,001	1,011	0,999	5,369
19	3.4	0,954	0,979	0,993	0,975	5,283
20	3.5	0,999	0,981	1,004	0,995	5,328
21	4.1	1,062	1,128	1,092	1,094	5,238
22	4.2	0,993	0,986	1,003	0,994	5,205
23	4.3	0,940	0,957	0,974	0,957	5,301
24	4.4	1,146	1,173	1,168	1,162	5,223
25	4.5	1,006	1,000	1,030	1,012	5,307
26	5.1	1,115	1,069	1,110	1,098	5,313
27	5.2	1,107	1,146	1,123	1,125	5,342
28	5.3	1,055	1,047	1,043	1,048	5,283
29	5.4	1,136	1,171	1,154	1,154	5,253
30	5.5	1,058	1,055	1,082	1,065	5,382
31	10.1	1,150	1,129	1,197	1,159	5,331
32	10.2	1,199	1,206	1,253	1,219	5,337
33	10.3	1,279	1,283	1,275	1,279	5,284
34	10.4	1,148	1,208	1,123	1,160	5,325
35	10.5	1,117	1,103	1,169	1,130	5,265

[Fuente: Elaboración propia.]

Apéndice B: Diagramas esfuerzo-deformación obtenidos a partir de ensayo de tracción

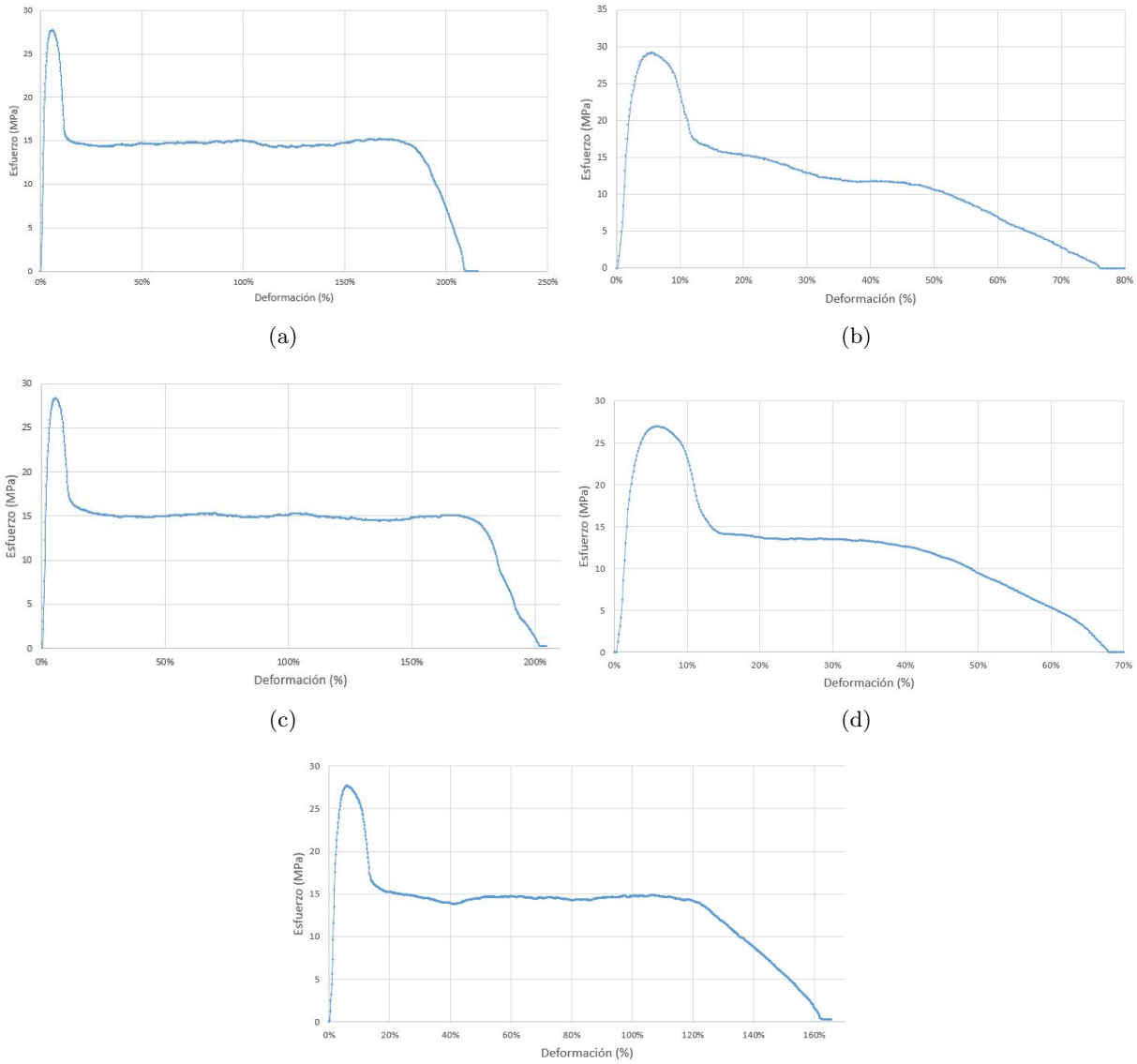


Figura 5.1: Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas de 100 % vPEAD. [Elaboración propia]

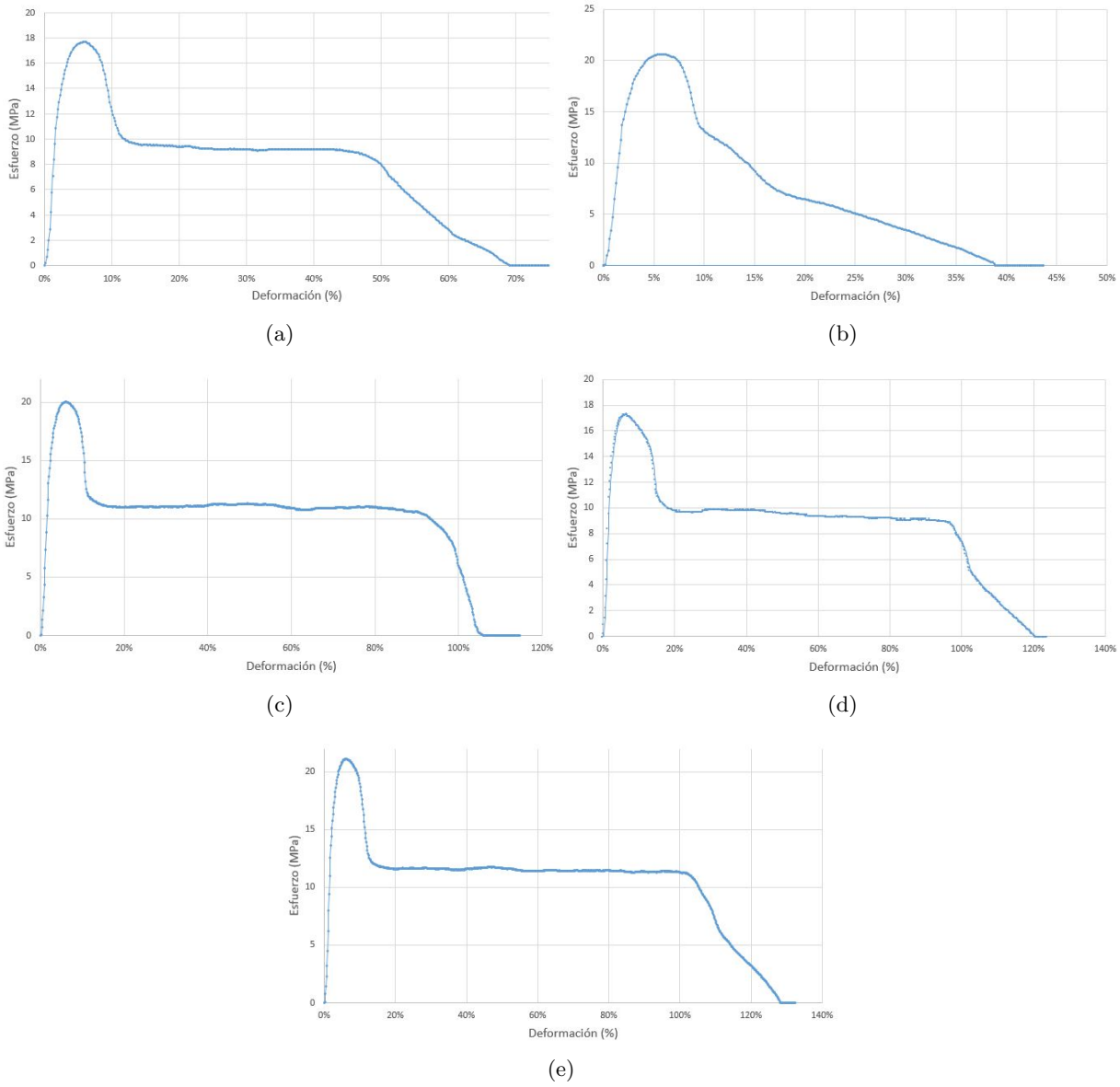


Figura 5.2: Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 10 % rPEAD. [Elaboración propia]

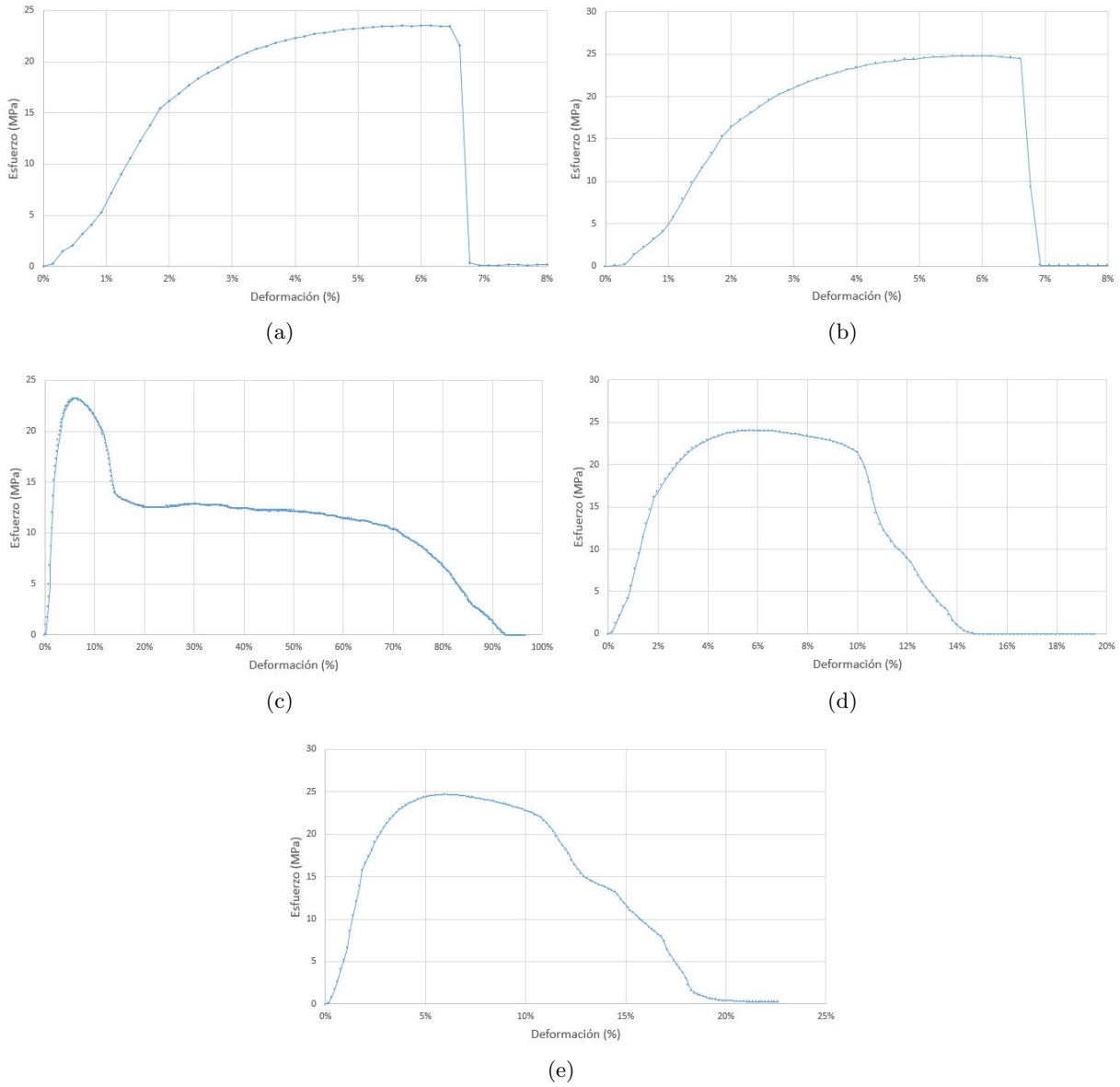


Figura 5.3: Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 20 % rPEAD. [Elaboración propia]

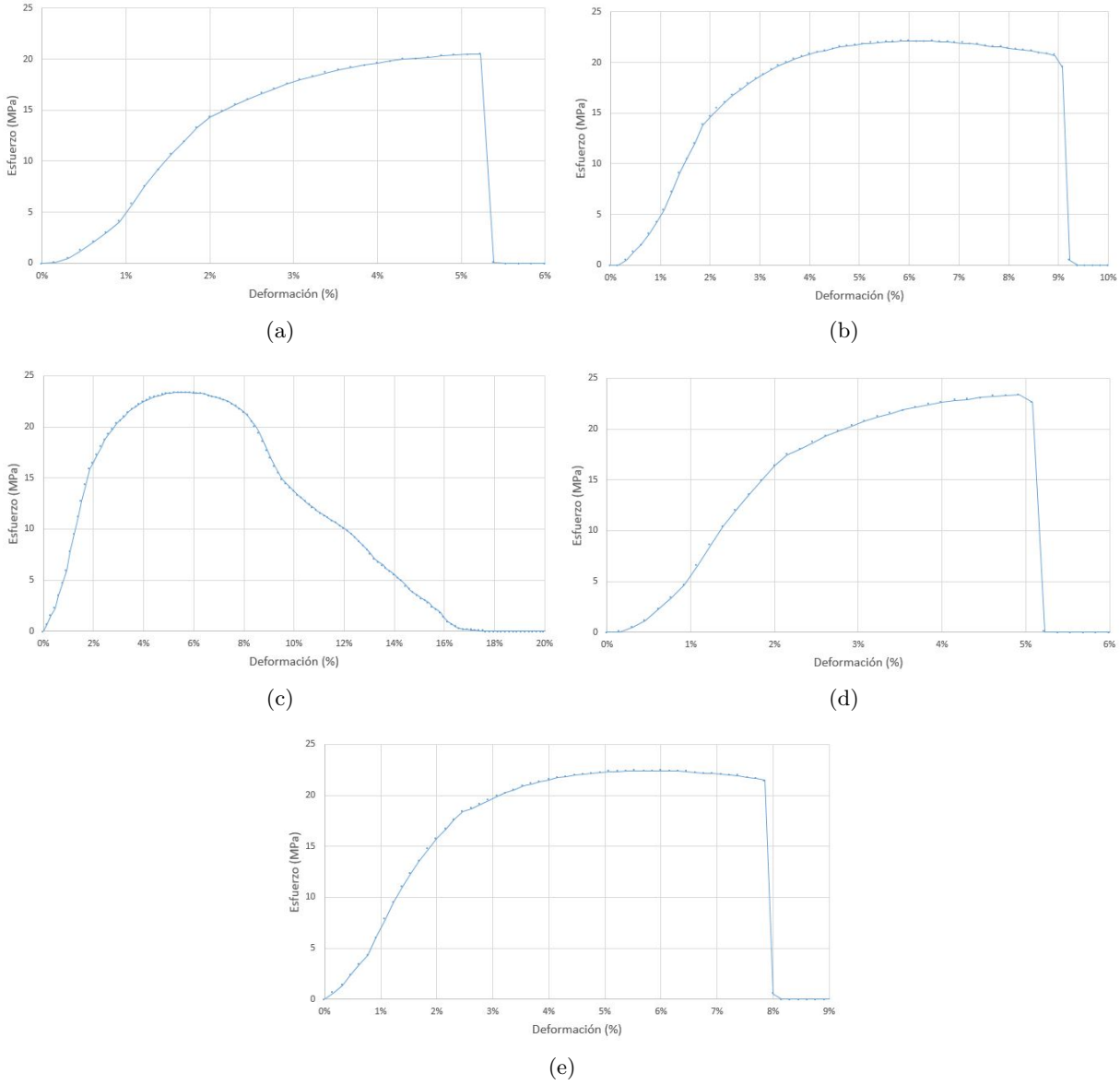
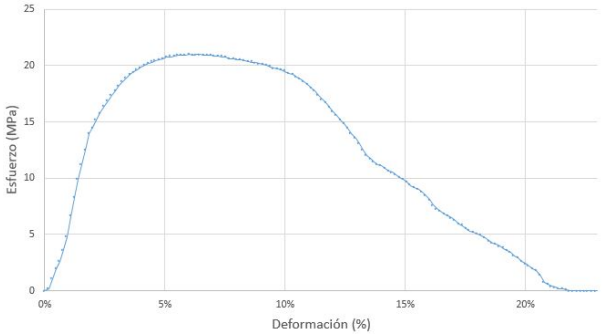
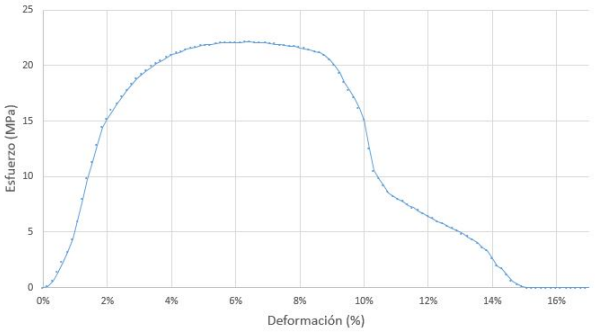


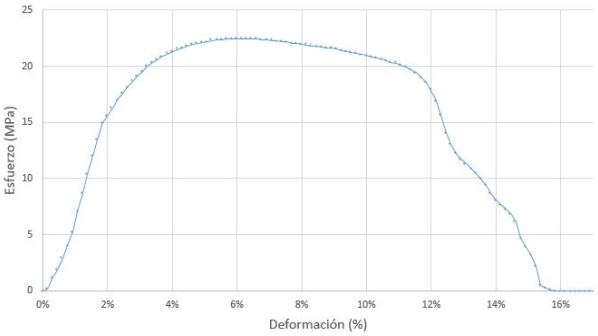
Figura 5.4: Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 30 % rPEAD. [Elaboración propia]



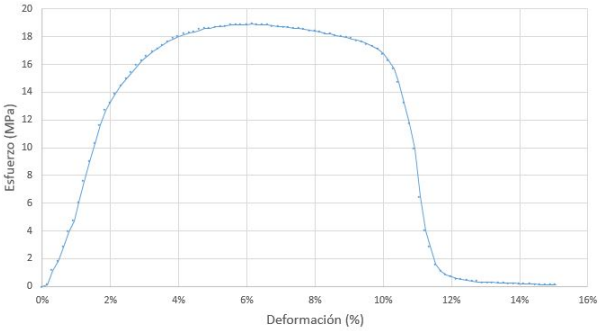
(a)



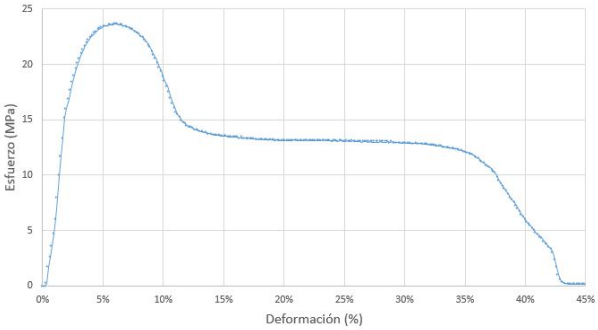
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.5: Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 40 % rPEAD. [Elaboración propia]

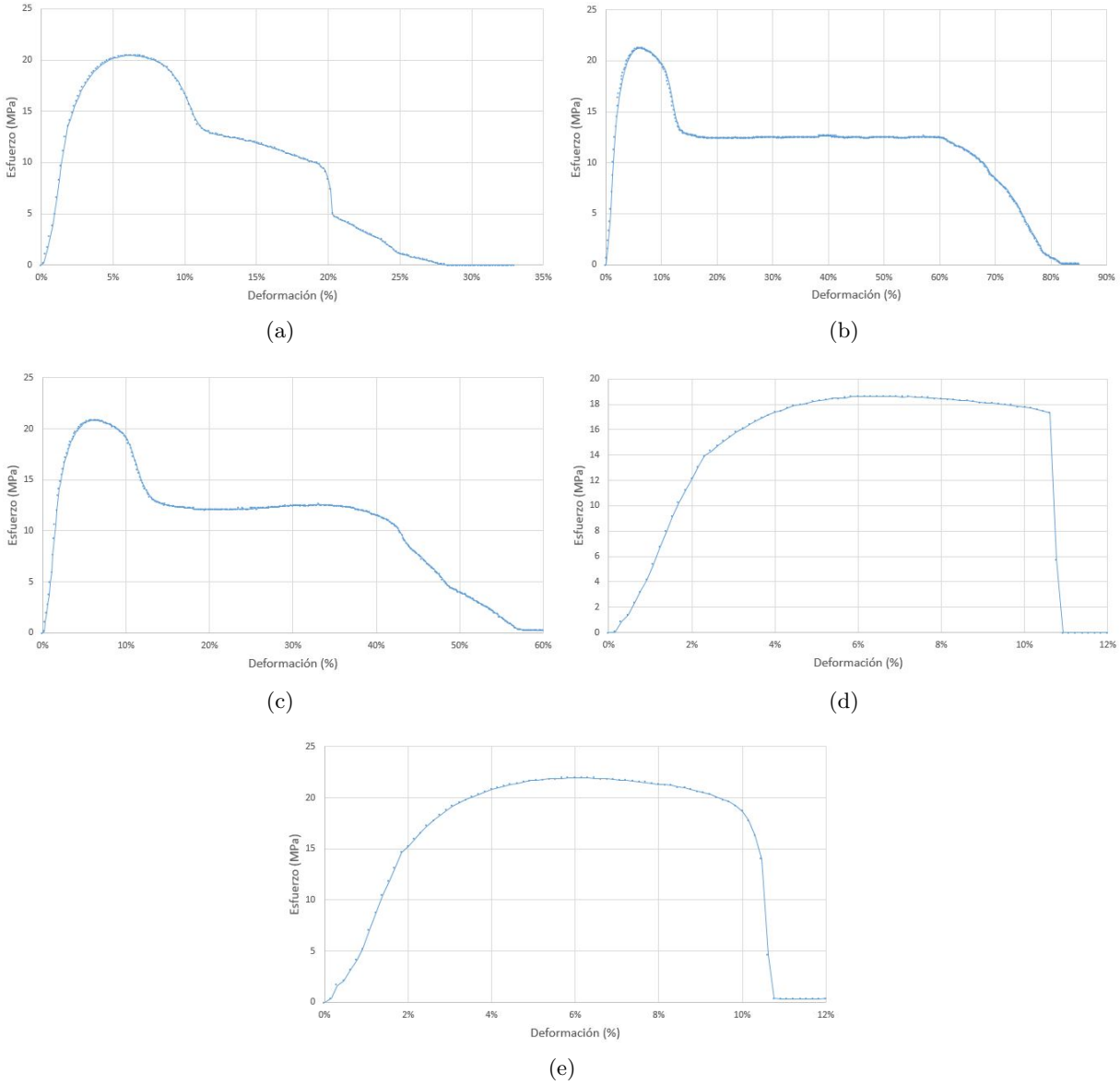


Figura 5.6: Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 50 % rPEAD. [Elaboración propia]

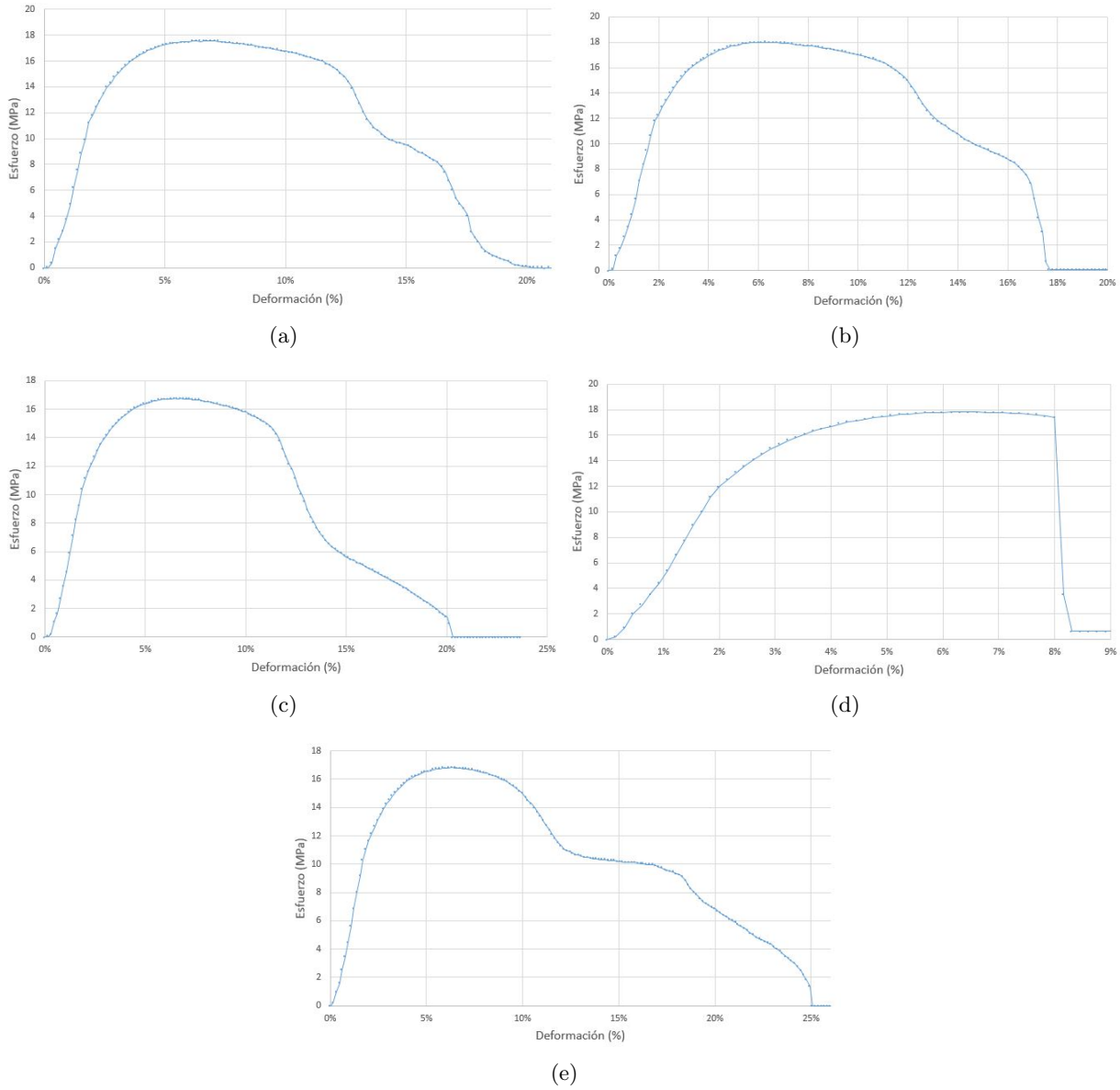


Figura 5.7: Diagramas esfuerzo-deformación de ensayos de tracción de probetas con 100 % rPEAD. [Elaboración propia]

Apéndice C: Espesor y ancho de probetas medidos para ensayo de rasgado

Tabla 5.2: Espesor y ancho de probetas para ensayo de rasgado.

N^o	**Código**	**e1 (mm)**	**e2 (mm)**	**e3 (mm)**	**e promedio (mm)**	**Ancho (mm)**
1	0.1	0,930	0,992	0,945	0,956	14,00
2	0.2	0,849	0,910	0,869	0,876	14,00
3	0.3	0,856	0,885	0,837	0,859	14,00
4	0.4	0,955	0,945	0,902	0,934	13,80
5	0.5	0,928	0,871	0,923	0,907	14,00
6	0.6	0,927	0,902	0,943	0,924	14,00
7	0.7	0,968	0,930	0,970	0,956	13,74
8	0.8	1,012	0,990	0,995	0,999	13,68
9	0.9	0,920	0,871	0,885	0,892	13,70
10	0.10	0,851	0,824	0,826	0,834	14,00
11	1.1	0,934	0,944	0,930	0,936	13,80
12	1.2	0,929	0,911	0,864	0,901	14,00
13	1.3	0,910	0,899	0,862	0,890	13,78
14	1.4	0,964	0,980	0,988	0,977	13,84
15	1.5	0,933	0,927	0,933	0,931	13,80
16	1.6	0,896	0,895	0,876	0,889	13,90
17	1.7	0,906	0,896	0,865	0,889	13,84
18	1.8	1,003	0,994	0,950	0,982	13,70
19	1.9	0,933	0,982	0,940	0,952	13,68
20	1.10	0,970	0,952	0,889	0,937	13,80
21	2.1	0,964	0,946	0,947	0,952	13,80
22	2.2	0,982	0,946	0,921	0,950	14,00
23	2.3	1,062	1,039	0,994	1,032	13,70
24	2.4	1,074	0,995	0,970	1,013	13,70
25	2.5	1,062	1,083	1,093	1,079	13,66
26	2.6	1,036	0,980	1,001	1,006	13,68
27	2.7	0,961	0,929	1,011	0,967	13,80
28	2.8	0,916	0,909	0,922	0,916	13,90
29	2.9	0,883	0,902	0,891	0,892	13,76
30	2.10	0,903	0,865	0,907	0,892	13,80
31	3.1	1,027	1,011	1,074	1,037	13,60
32	3.2	0,982	0,947	1,017	0,982	13,70
33	3.3	0,979	0,895	0,986	0,953	13,74
34	3.4	1,008	0,883	1,003	0,965	13,62
35	3.5	0,959	0,903	0,927	0,930	13,70
36	3.6	0,951	0,927	0,950	0,943	13,72
37	3.7	1,034	0,951	0,995	0,993	13,90
38	3.8	1,079	1,028	1,043	1,050	13,88
39	3.9	0,924	0,980	0,947	0,950	13,78
40	3.10	0,900	0,932	0,900	0,911	13,70

[Fuente: Elaboración propia.]

Tabla 5.3: Espesor y ancho de probetas para ensayo de rasgado.

N^o	**Código**	**e1 (mm)**	**e2 (mm)**	**e3 (mm)**	**e promedio (mm)**	**Ancho (mm)**
41	4.1	0,914	0,878	0,911	0,901	13,78
42	4.2	0,905	0,952	0,931	0,929	13,78
43	4.3	1,008	0,995	0,945	0,983	13,78
44	4.4	1,060	1,062	1,049	1,057	13,70
45	4.5	0,951	0,925	0,899	0,925	13,78
46	4.6	1,026	0,977	0,976	0,993	13,80
47	4.7	1,082	1,018	1,042	1,047	13,70
48	4.8	1,118	1,113	1,078	1,103	13,64
49	4.9	0,970	0,989	0,996	0,985	13,78
50	4.10	0,973	0,956	0,963	0,964	13,84
51	5.1	0,97	0,982	1,032	0,995	13,64
52	5.2	0,948	0,896	0,997	0,947	13,84
53	5.3	0,976	0,947	1,002	0,975	13,64
54	5.4	1,007	0,943	1,007	0,986	13,74
55	5.5	0,980	1,009	0,949	0,979	13,80
56	5.6	0,906	0,979	0,909	0,931	13,84
57	5.7	0,960	0,959	0,894	0,938	13,78
58	5.8	0,986	0,971	0,931	0,963	13,70
59	5.9	1,004	0,944	0,971	0,973	13,66
60	5.10	0,975	0,935	0,957	0,956	13,76
61	10.1	1,162	1,041	1,155	1,119	13,80
62	10.2	1,101	1,020	1,138	1,086	13,90
63	10.3	1,082	1,003	1,124	1,070	13,70
64	10.4	1,038	0,974	1,145	1,052	14,00
65	10.5	0,962	0,922	0,948	0,944	13,80
66	10.6	1,020	0,988	1,004	1,004	13,80
67	10.7	1,074	1,037	1,049	1,053	13,80
68	10.8	1,176	1,127	1,126	1,143	13,90
69	10.9	0,969	0,940	0,992	0,967	13,70
70	10.10	1,022	0,957	1,005	0,995	13,80

[Fuente: Elaboración propia.]

Apéndice D: Diagramas carga-deformación obtenidos a partir de ensayo de rasgado

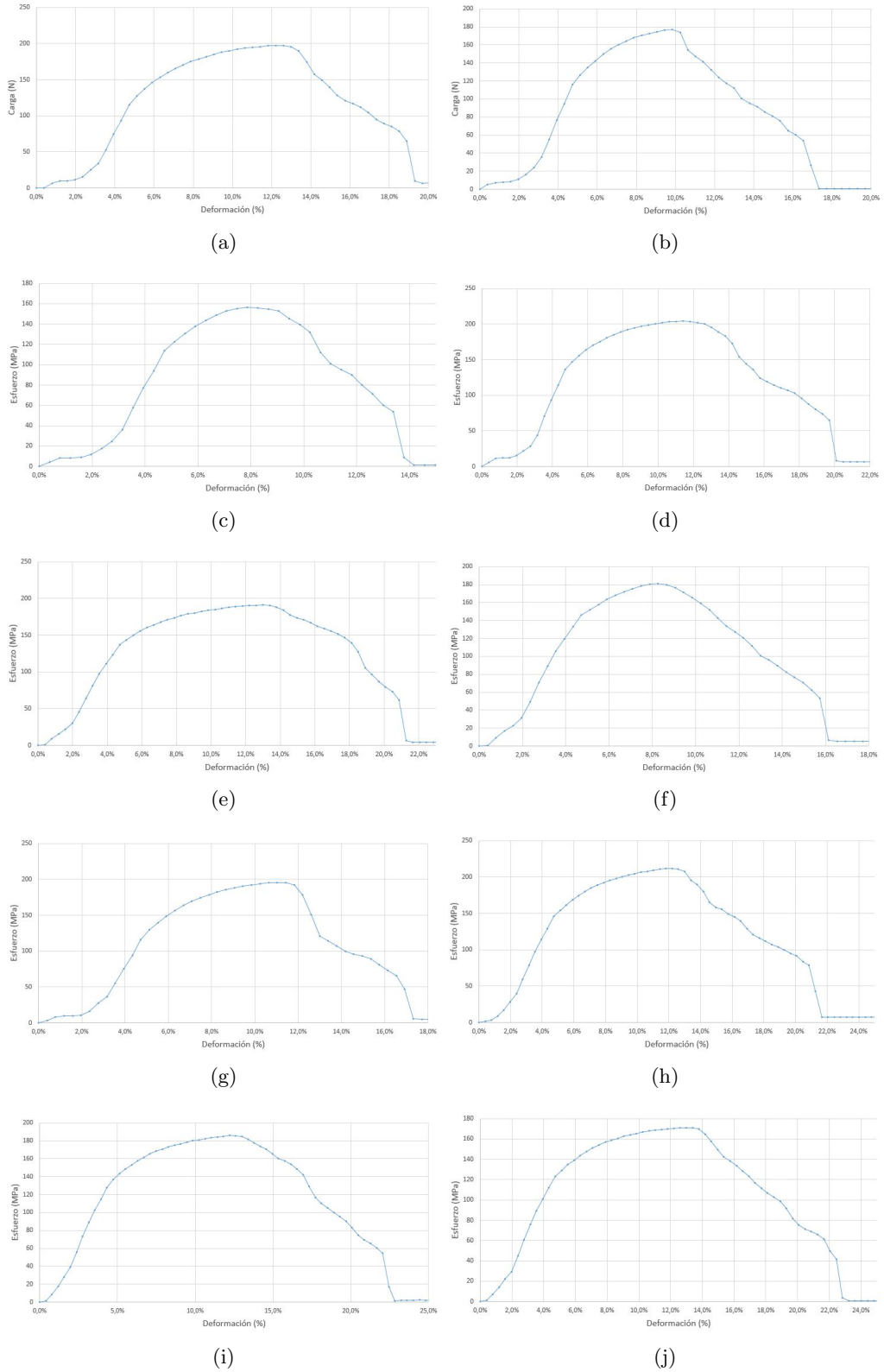


Figura 5.8: Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas de 100 % vPEAD. [Elaboración propia]

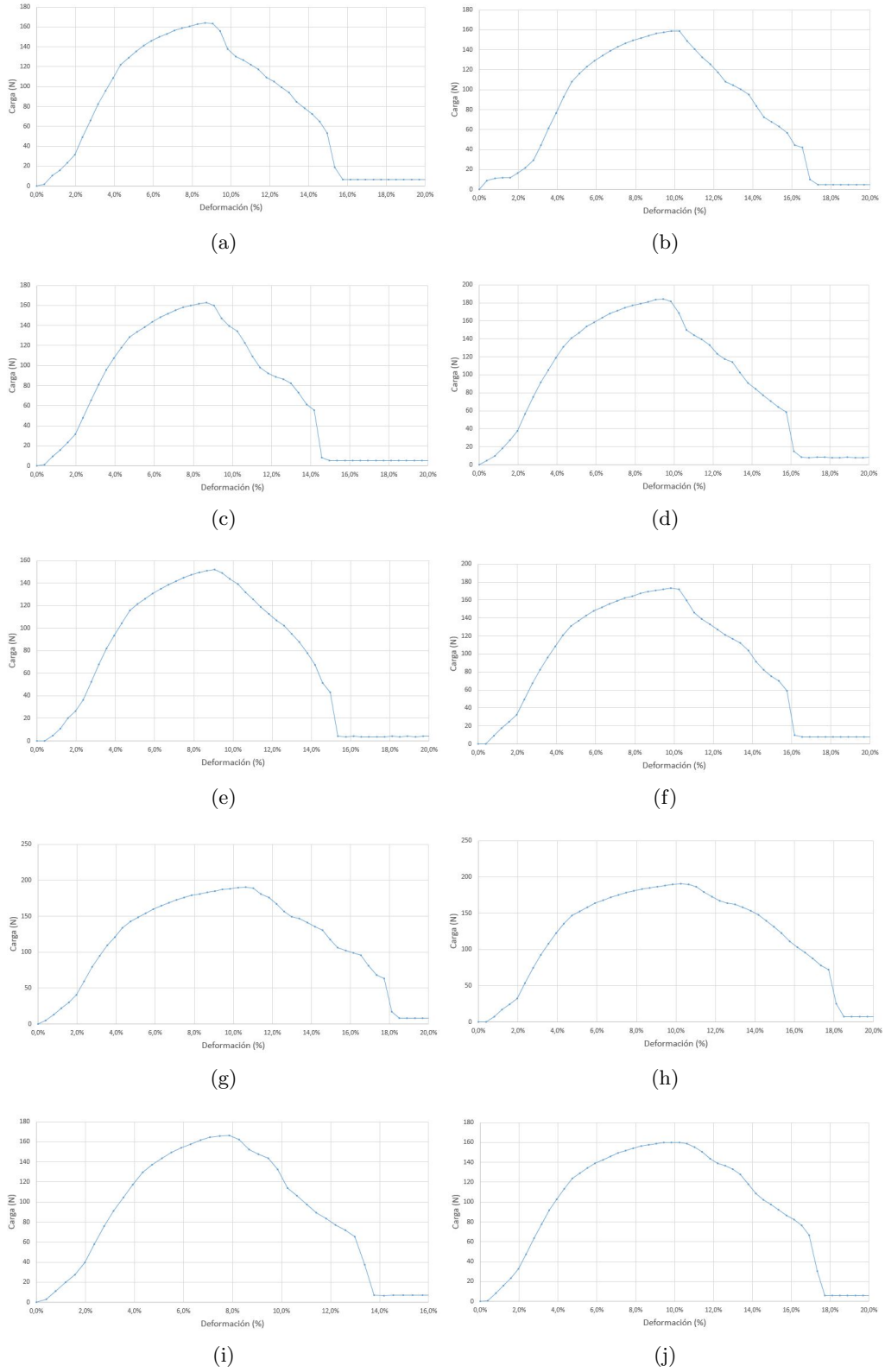


Figura 5.9: Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 10 % rPEAD. [Elaboración propia]

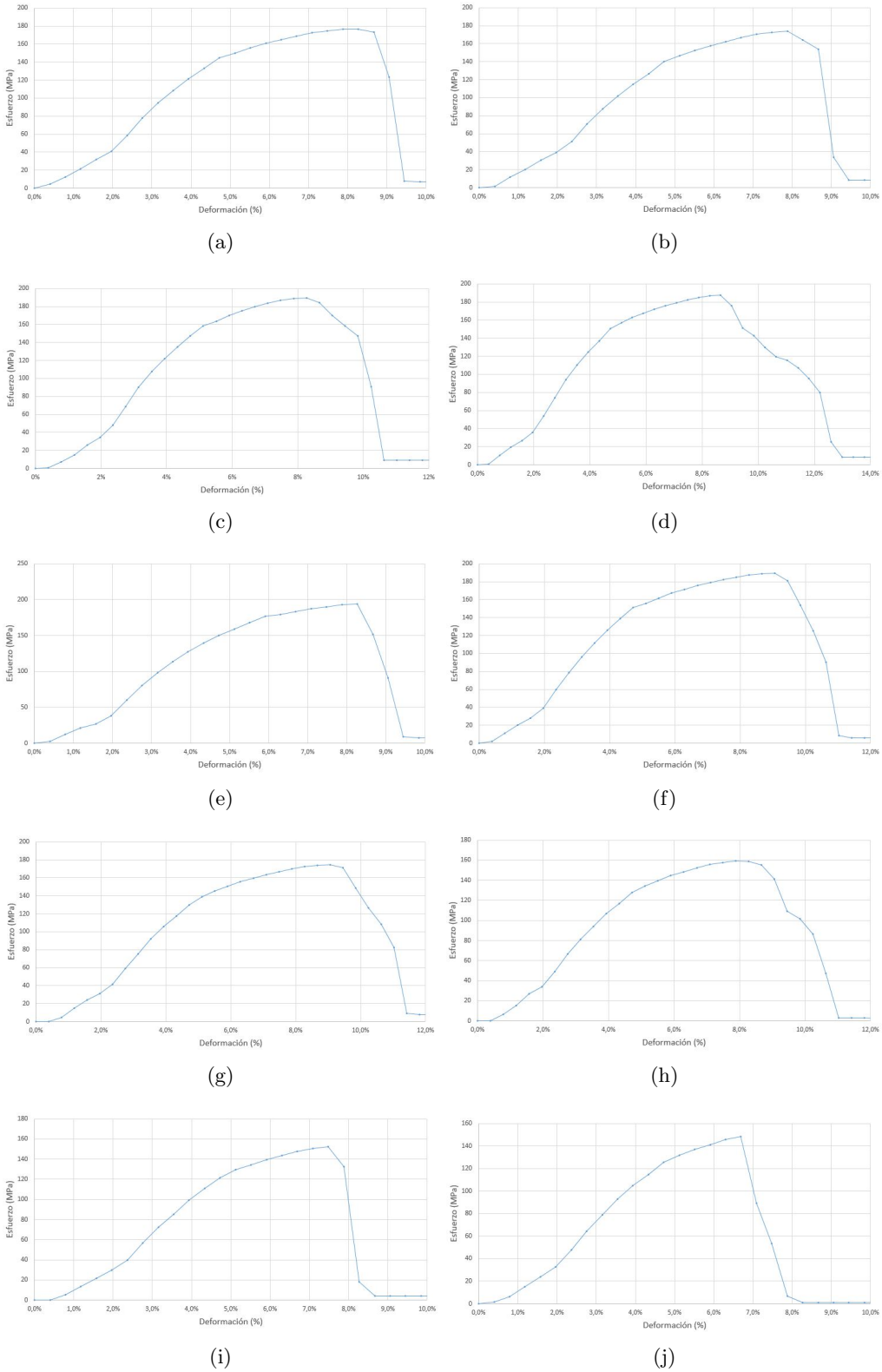


Figura 5.10: Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 20 % rPEAD. [Elaboración propia]

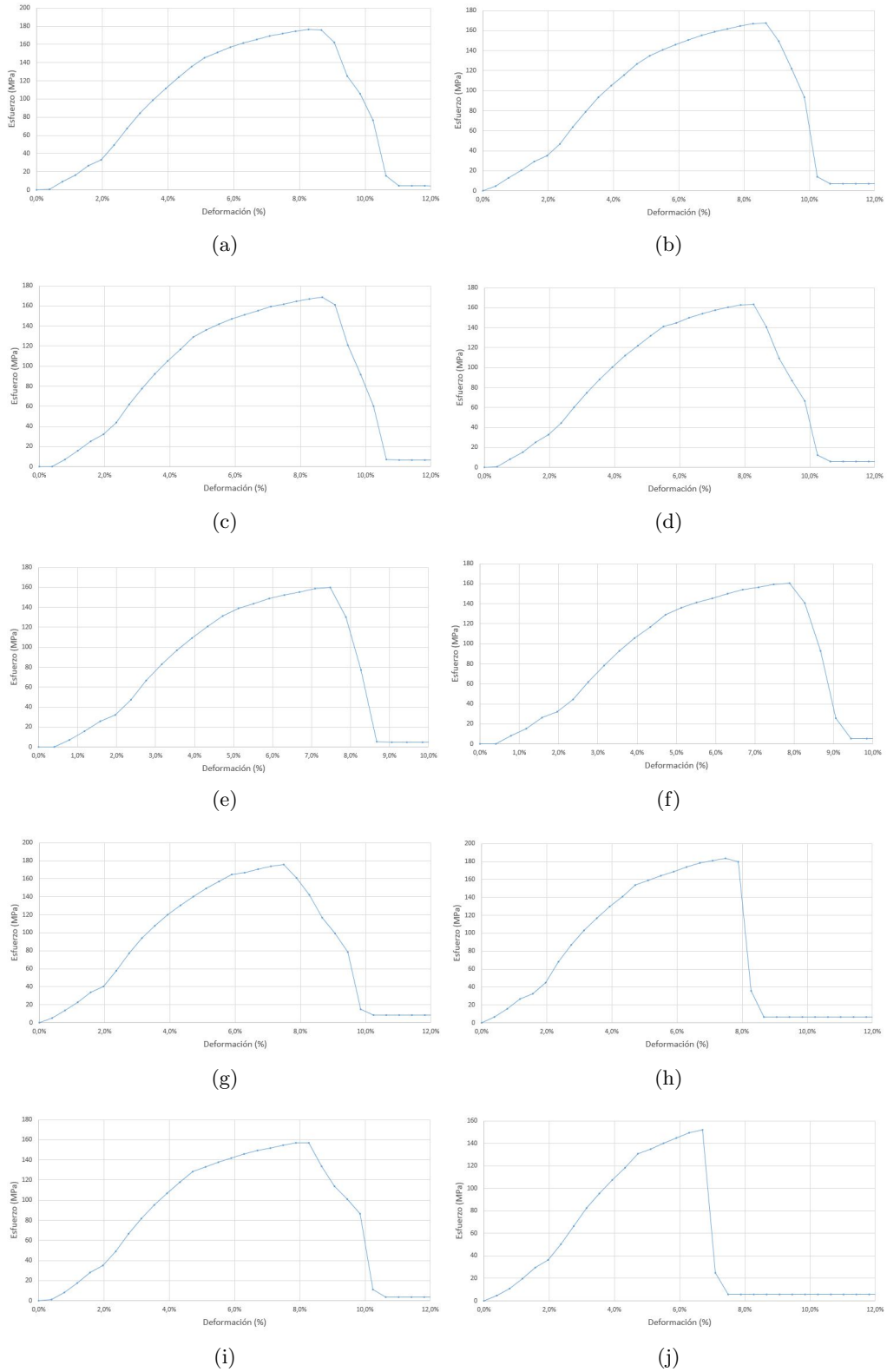


Figura 5.11: Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 30 % rPEAD. [Elaboración propia]

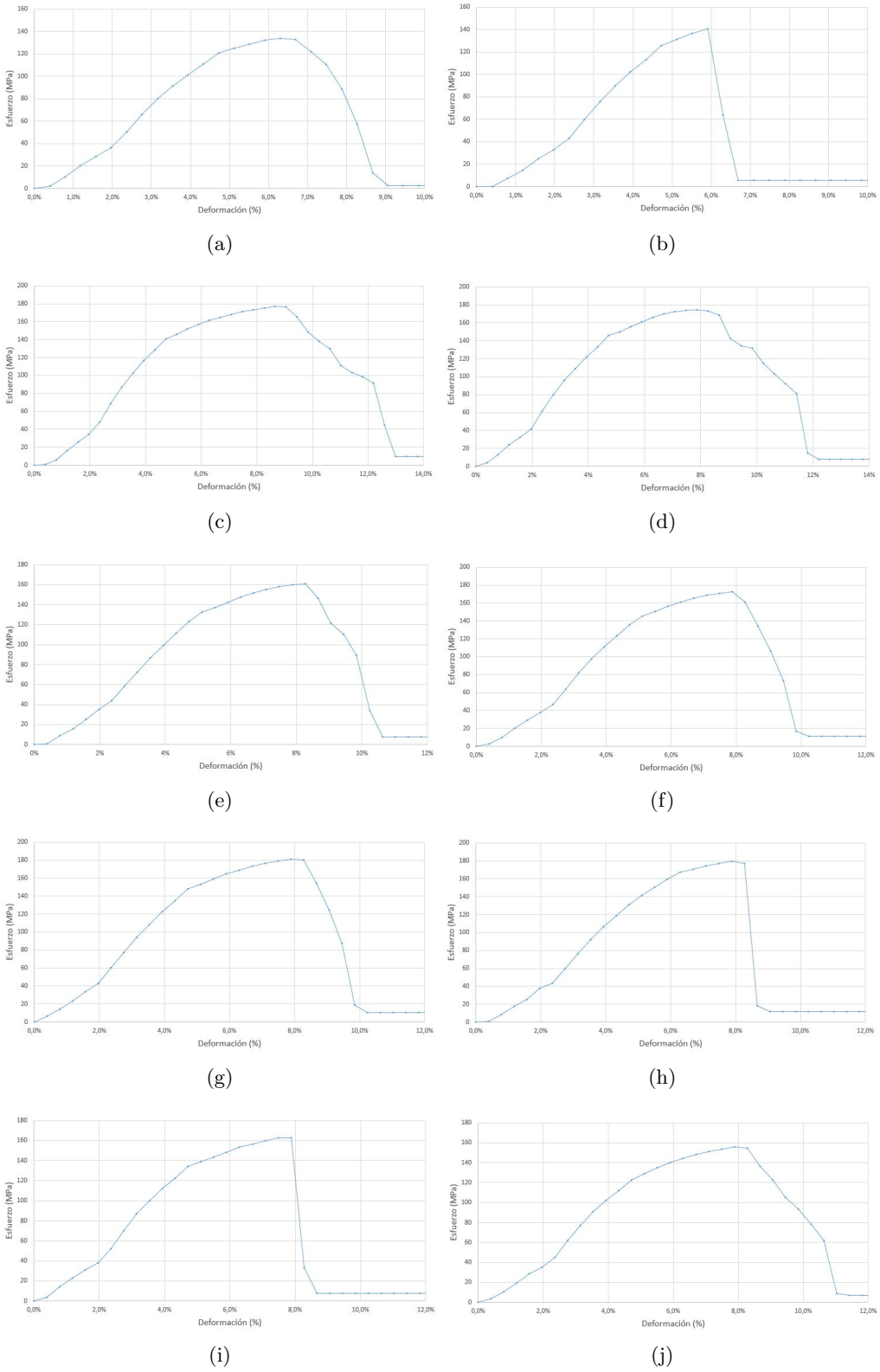


Figura 5.12: Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 40 % rPEAD. [Elaboración propia]

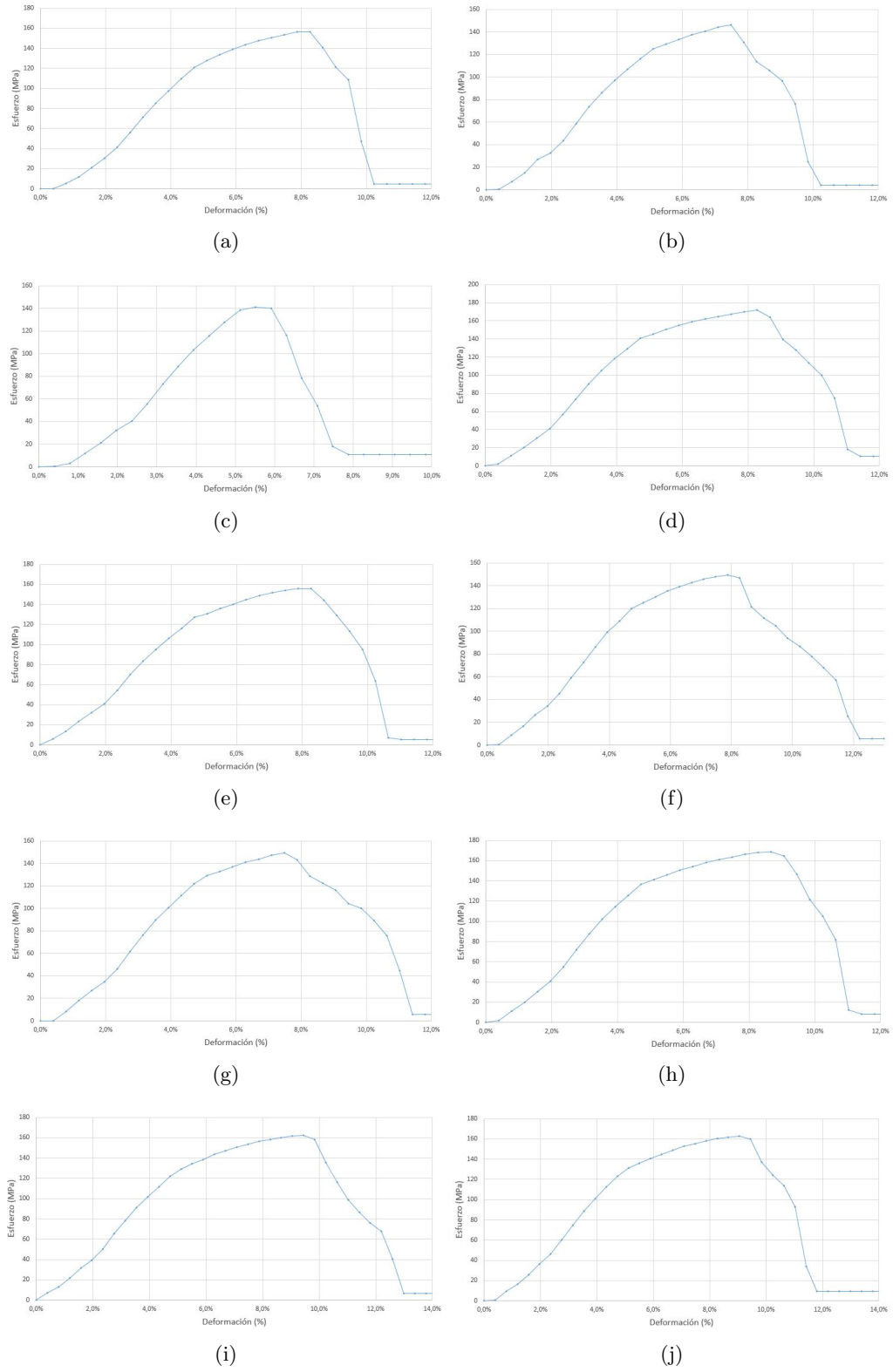


Figura 5.13: Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 50 % rPEAD. [Elaboración propia]

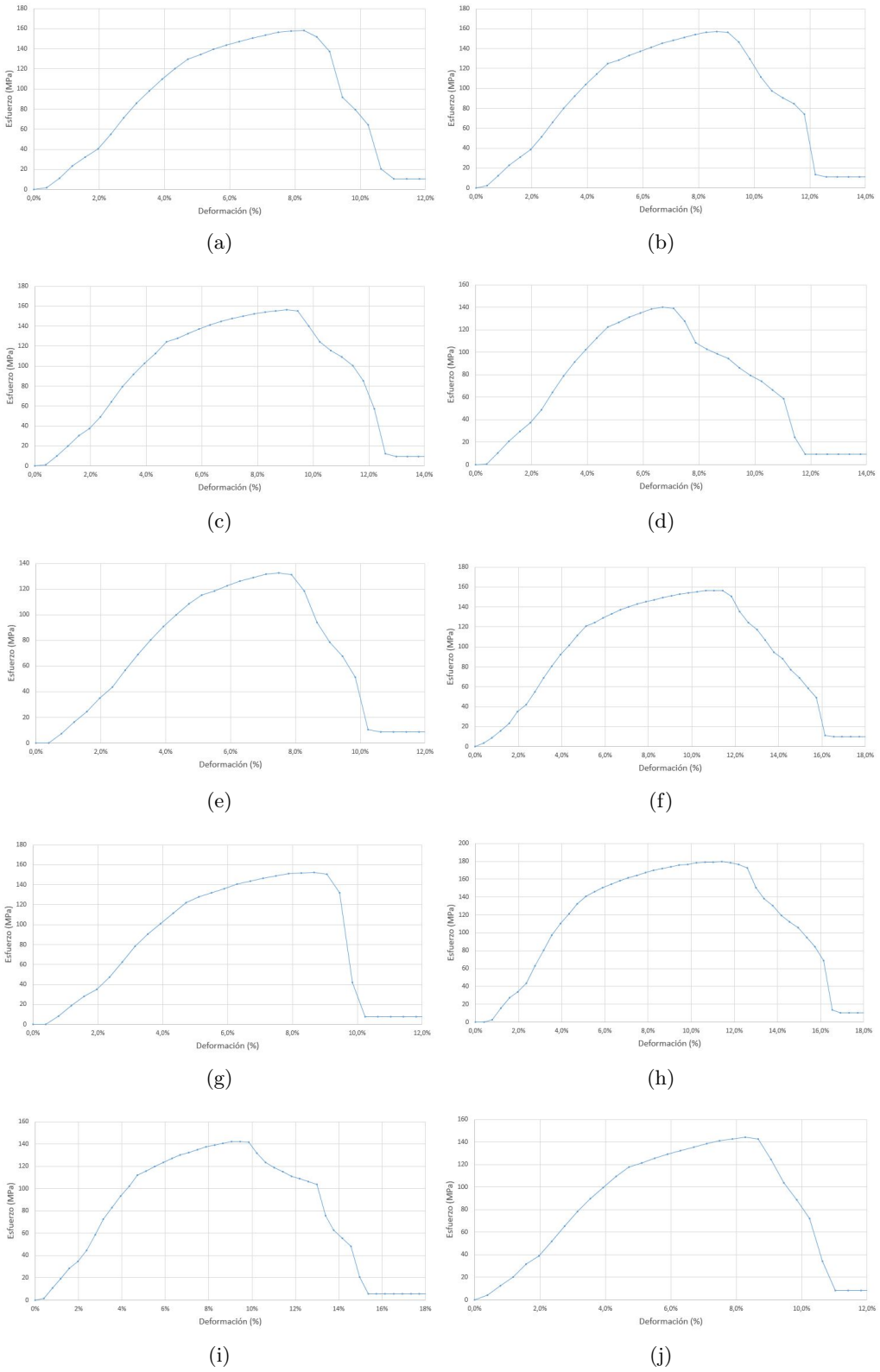


Figura 5.14: Diagramas carga-deformación de ensayos de rasgado de probetas con 100 % rPEAD. [Elaboración propia]

Apéndice E: Termogramas

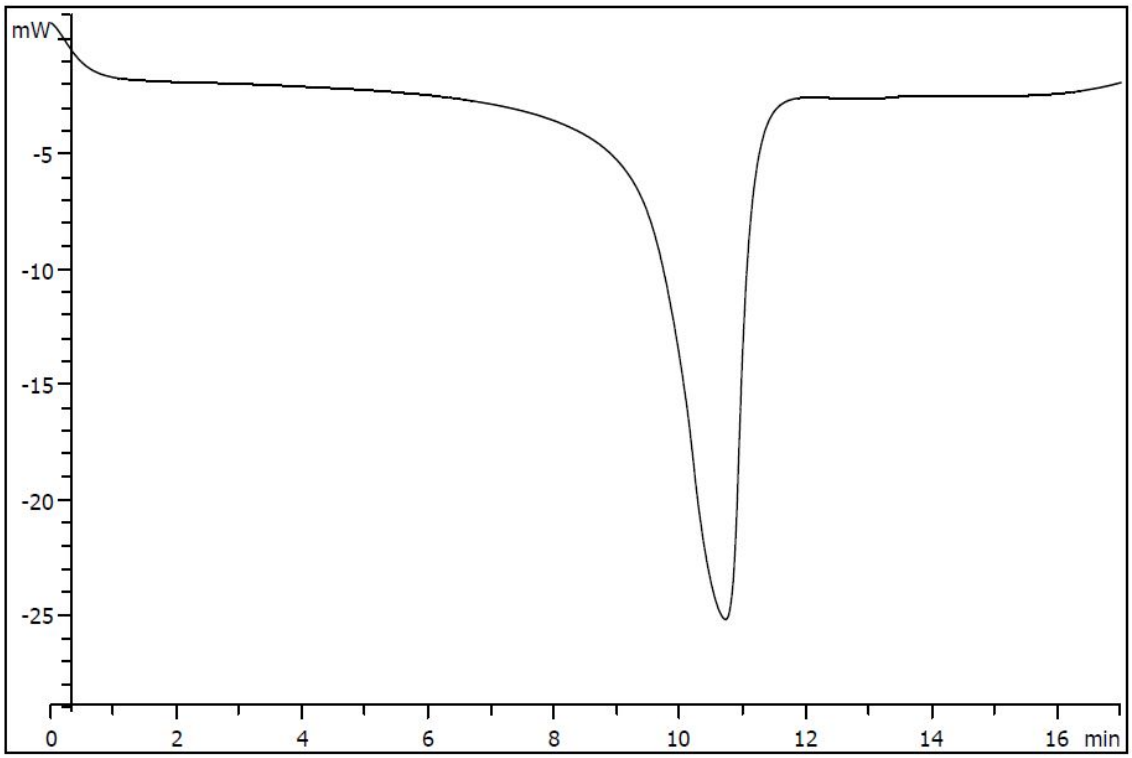


Figura 5.15: Termograma de mezcla con 0 % rPEAD. [Elaboración propia]

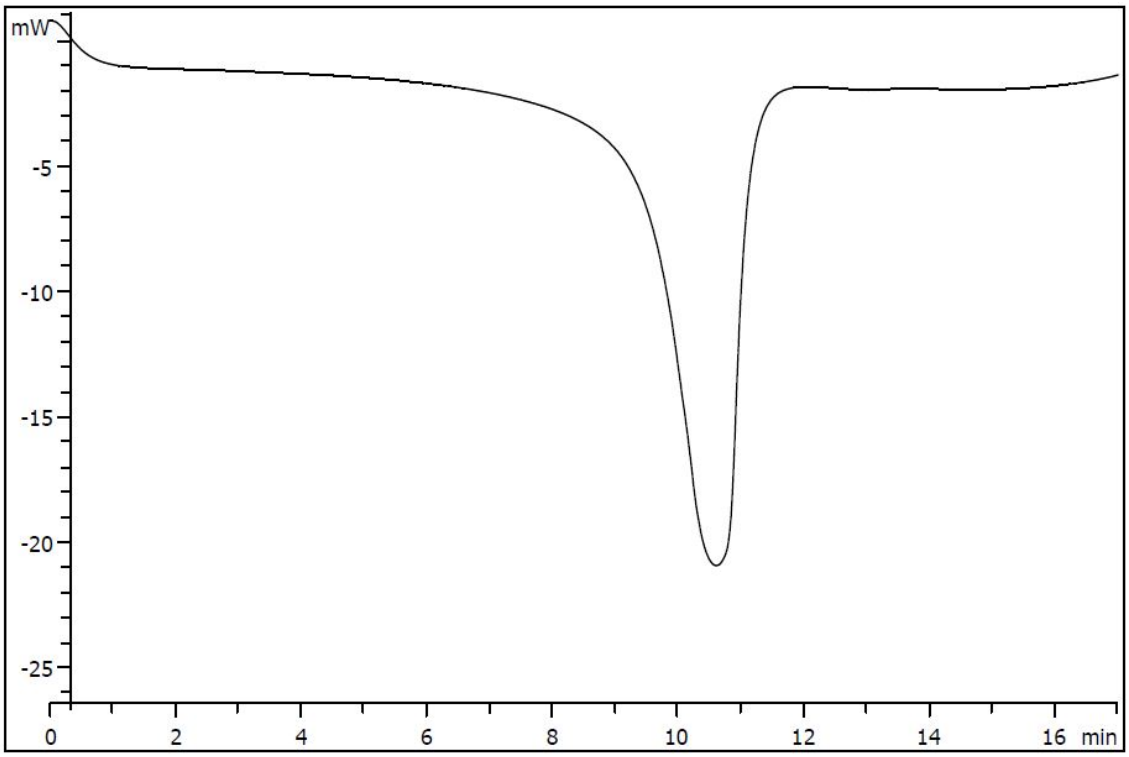


Figura 5.16: Termograma de mezcla con 10 % rPEAD. [Elaboración propia]

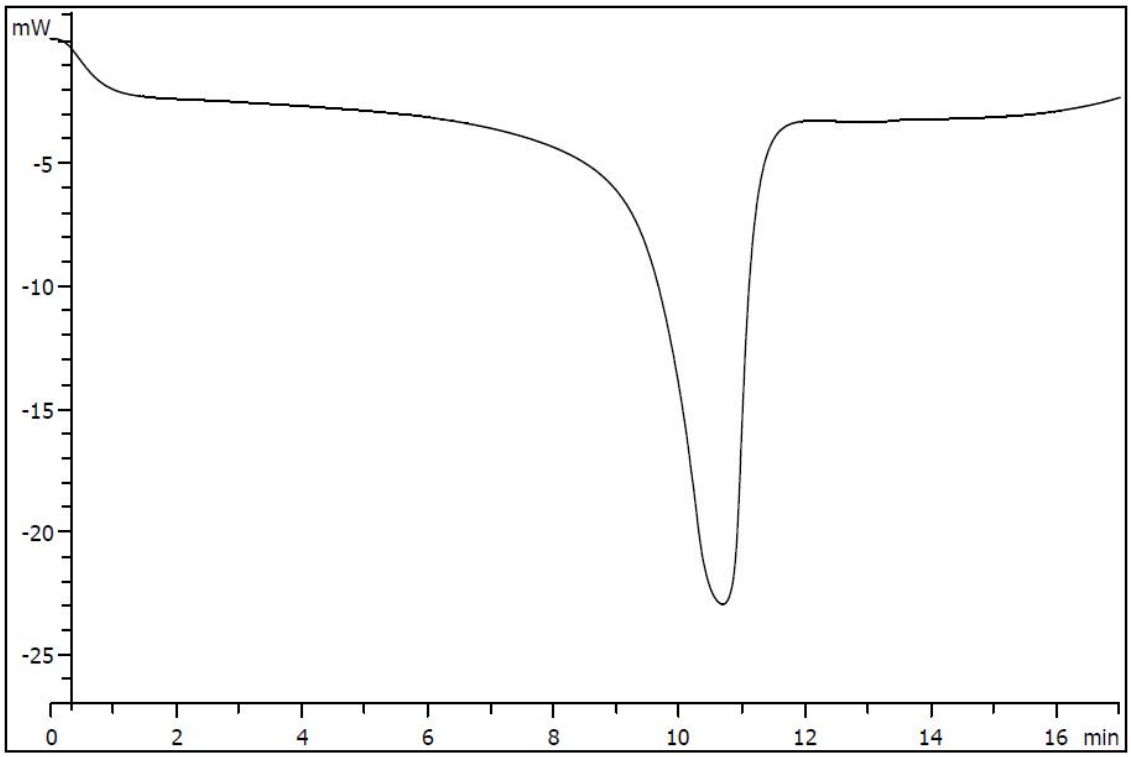


Figura 5.17: Termograma de mezcla con 20 % rPEAD. [Elaboración propia]

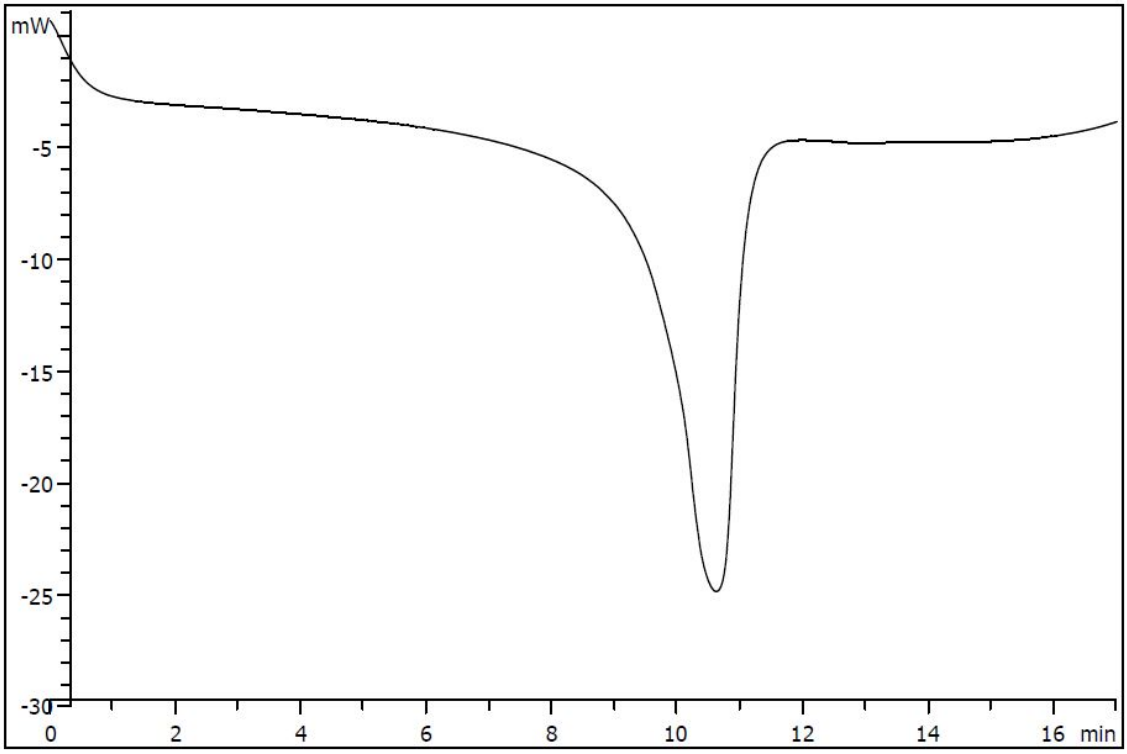


Figura 5.18: Termograma de mezcla con 30 % rPEAD. [Elaboración propia]

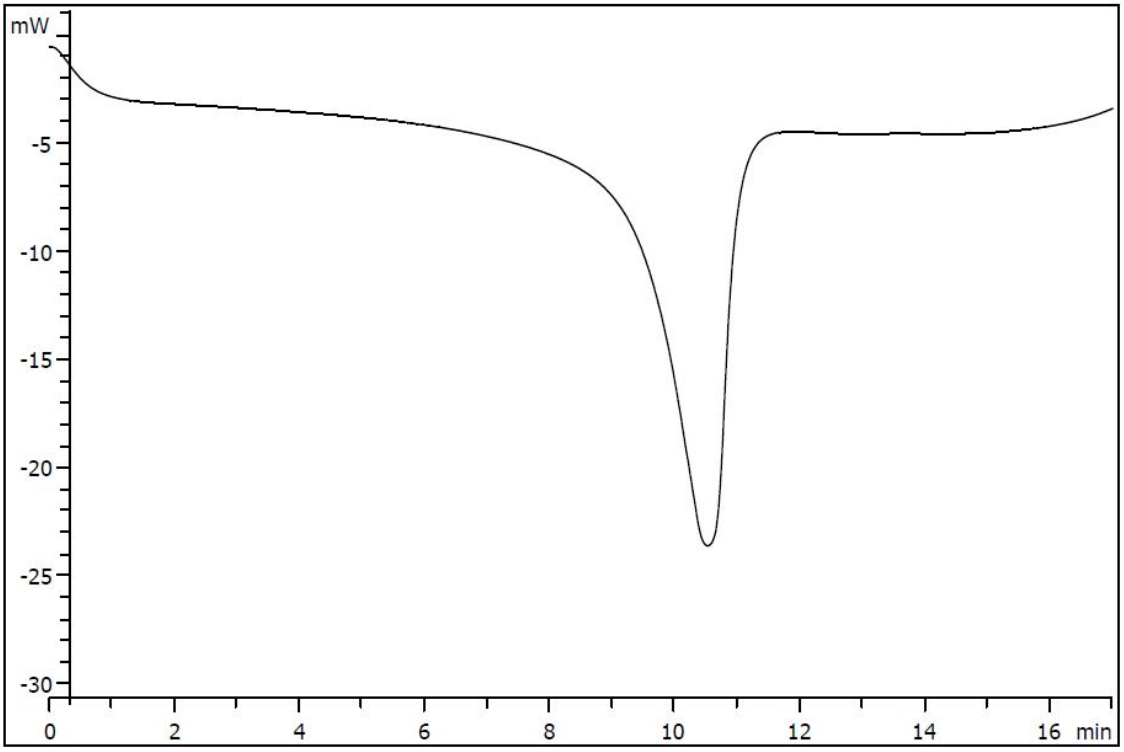


Figura 5.19: Termograma de mezcla con 40 % rPEAD. [Elaboración propia]

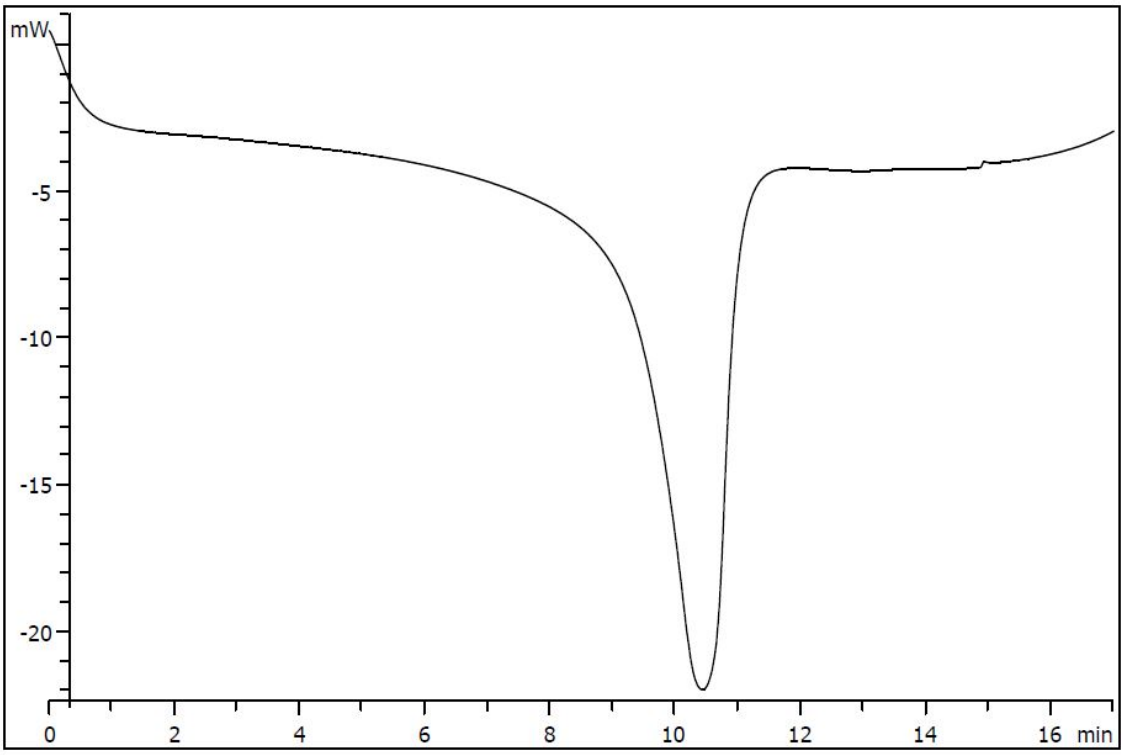


Figura 5.20: Termograma de mezcla con 50 % rPEAD. [Elaboración propia]

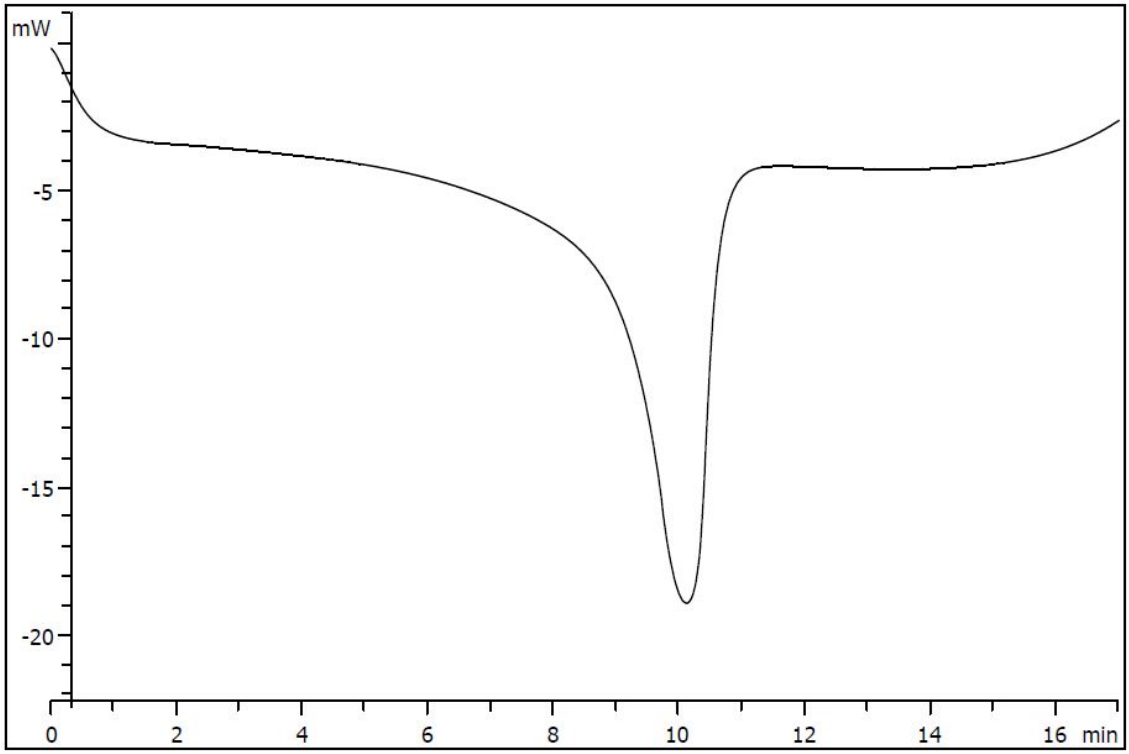


Figura 5.21: Termograma de mezcla con 100 % rPEAD. [Elaboración propia]