

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTADO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**EVALUACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE PLÁSTICOS
ADITIVADOS CON PRODEGRADANTES EN EL RECICLAJE DE
POLIETILENO**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

ANDREA GISSELLA PALADINES ROMERO
andrea-paladines.r@hotmail.com

DIRECTOR: ING. FRANCISCO JAVIER QUIROZ CHÁVEZ
francisco.quiroz@epn.edu.ec

Quito, mayo 2016

© Escuela Politécnica Nacional 2016
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo Andrea Gissella Paladines Romero, declaro que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente

Andrea Gissella Paladines Romero

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Andrea Gissella Paladines Romero bajo mi supervisión.

Ing. Francisco Quiroz MSc.

DIRECTOR DEL PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto PIS-13-25 “Efecto de la incorporación de plásticos aditivados con prodegradantes en el reciclaje de polietilenos”, que se ejecuta en el Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología.

AGRADECIMIENTOS

Este largo camino lleno de obstáculos y mucho esfuerzo no habría sido posible sin el apoyo de los seres más importantes en mi vida como lo son mis padres: Hugo Paladines y María del Carmen Romero, a quienes agradezco por todo su apoyo, fortaleza y amor con el que me han incentivado a continuar. Además me han enseñado el gran valor de la vida y de las cosas cuando se trabaja fuerte uno mismo por ellas.

A mi hermana Cinthya quien me apoyó a dar mis primeros pasos en la carrera y me brindó su ayuda y cariño. Me enseñó tanto como mis educadores; por su conocimiento y amor y porque sin ella la poli no hubiera sido posible.

Al Ing. Francisco Quiroz por la confianza y ayuda prestada y por brindarme la oportunidad de colaborar en su proyecto de investigación.

Al Ing. Miguel Aldás por brindarme su constante ayuda durante esta última etapa además de guiarme en muchos aspectos de la investigación.

Al Ing. Andrés Chico por el tiempo prestado a corregir mi trabajo de investigación y su colaboración en el tribunal.

A Iván, Liz y el Ing. Vladimir Valle por su ayuda y consejos iniciales y por ser parte del grupo de trabajo tan excelente y memorable del CIAP, agradezco haber conocido y recibido su apoyo, además de colaboradores grandes amigos de quienes me llevo gratos recuerdos.

A mi amigo y compañero eterno de sufrimiento en la poli Jorge Luis por estar siempre ahí en todos los trabajos y pruebas que nos quitaron el sueño y por permitirme ser siempre parte de su grupo de trabajo.

A mis amigos Ismael, Mishu, Gaby, Flor, Cristian y Omar por ser ese grupo tan chévere e inseparable con el que se atravesó esta etapa universitaria, por el apoyo académico, social, por todo lo vivido y por todo el cariño compartido.

A Pao a quien conozco desde prepo hasta el final de este camino, gracias por tu amistad y apoyo.

A mis amigos Carlos, Jenny, Andrés y Jose con quienes compartí esta última etapa y de quienes me llevo memorables recuerdos de apoyo festejos y experiencias compartidas, esta tesis sin la alegría que me brindaron no hubiera sido posible “Chis pum CIAP!”.

Y finalmente a todos mis amigos y compañeros con los que compartí y disfrute muchos momentos, son pocos pero valiosos a quienes alguna vez me vieron reír y decir “salud” todos forman parte fundamental de mi vida universitaria y recuerdos.

DEDICATORIA

A mis padres Hugo Paladines Quezada y María del Carmen Romero Racines quienes son mi soporte y pilar fundamental de vida. A mi hermana y sus angelitos por quienes velaré siempre Gabo e Izzy.

INDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	xii
INTRODUCCIÓN	xiv
1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Plásticos degradables	1
1.1.1 Tipos de degradación de polímeros	5
1.1.1.1 Degradación Térmica	6
1.1.1.2 Degradación por radiación	10
1.1.1.3 Degradación por factores mecánicos	17
1.1.1.4 Degradación Química	20
1.1.1.5 Biodegradación	25
1.1.2 Tipos de plásticos degradables	26
1.1.2.1 Plásticos biodegradables	26
1.1.2.2 Plásticos de degradación hidrolítica	27
1.1.2.3 Plásticos fotodegradables	27
1.1.2.4 Plásticos oxo-degradables	28
1.2 Reciclaje mecánico de polietileno	32
2 PARTE EXPERIMENTAL	41
2.1 Análisis del efecto de la radiación UV en la degradación de placas de polietileno de baja densidad aditivadas con prodegradante	42
2.1.1 Determinación de las condiciones de procesamiento en la cámara de mezcla	42
2.1.2 Formulación PEBD/prodegradante	46
2.1.3 Elaboración de placas de PEBD/prodegradante	47
2.1.4 Degradación acelerada de la mezcla PEBD/prodegradante	49
2.2 Evaluación de la influencia de la incorporación de polietileno aditivado degradado sobre polietileno virgen	52
2.2.1 Estudio de propiedades mecánicas de la mezcla PEBD/material degradado	52
2.2.2 Análisis térmico de las formulaciones de PEBD/material degradado	53
2.2.3 Factibilidad de procesabilidad del PEBD/material degradado	54
2.3 Determinación de la viabilidad técnico-económica de incorporar plásticos aditivados degradados en el proceso de reciclaje mecánico de Polietilenos	55
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
3.1 Análisis del efecto de la radiación UV en la degradación de placas de PEBD aditivadas con prodegradante	57

3.1.1	Condiciones de procesamiento en la cámara de mezcla	57
3.1.1.1	Resultados obtenidos a partir de la variable de salida torque con respecto a la temperatura y tiempo para el diseño factorial 2×5	60
3.1.1.2	Análisis visual del PEBD procesado en la cámara de mezcla HAAKE	64
3.1.2	Formulación PEBD/prodegradante	67
3.1.2.1	Mezcla de PEBD/prodegradante en cámara HAAKE	67
3.1.2.2	Placas de la formulación PEBD/prodegradante	68
3.1.3	Estudio de la degradación acelerada de la formulación PEBD/prodegradante	70
3.1.3.1	Estudio del índice de carbonilo por HATR: Método cualitativo	71
3.1.3.2	Estudio del índice de carbonilo por transmitancia: Método cuantitativo	84
3.2	Incorporación del PEBD/prodegradante en pebd virgen	88
3.2.1	Resistencia a la tracción de la formulación de PEBD virgen con material degradado	88
3.2.2	Análisis térmico - Punto de fusión de las formulaciones de pebd virgen con material degradado	94
3.2.2.1	Estudio del punto de fusión en las formulaciones de PEBD/material degradado	94
3.2.2.2	Análisis de la variación del punto de fusión de los procesos de las formulaciones de PEBD con material degradado	97
3.2.3	Reprocesabilidad de las formulaciones PEBD con material degradado	100
3.3	Viabilidad técnico-económica de la incorporación de plásticos aditivados degradados en el proceso de reciclaje mecánico de polietilenos	106
3.3.1	Análisis Técnico	106
3.3.1.1	Proceso de reciclaje: Propuesta	108
3.3.1.2	Proceso de reciclaje mecánico de poliolefinas	109
3.3.2	Análisis económico	110
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	115
4.1	Conclusiones	115
4.2	Recomendaciones	119
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
	ANEXOS	130

INDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 2.1	Propiedades del PEBD grado resina para película	41
Tabla 2.2	Elementos de ANOVA para diseño factorial a×b	45
Tabla 2.3	Datos del experimento con 2 repeticiones a las condiciones de 2 y 4 minutos en tiempo y 120, 130, 140, 150, 160 °C de temperatura	45
Tabla 2.4	Condiciones ingresadas en el INSTRON bajo la norma ASTM 882-12 para la evaluación de la resistencia a la tracción del material estudiado	53
Tabla 3.1	Resultados obtenidos en estadísticas ANOVA para diseño multifactorial 2×5 en MINITAB	60
Tabla 3.2	Resultados del ensayo de tracción realizado a las 5 formulaciones de PEBD virgen con PEBD aditivado y degradado y a PEBD sin degradar	88
Tabla 3.3	Puntos de fusión y endset para las 5 formulaciones de PEBD con material degradado y para PEBD puro	96
Tabla 3.4	Valores de índice de fluidez (MFI) registrados en los reprocesamientos de PEBD puro, PEBD/prodegradante (oxo) y PEBD con material degradado al 1, 5, 10, 20 y 50%	104
Tabla 3.5	Resultados de propiedades mecánicas realizadas en un estudio de reciclaje de PEBD proveniente de bolsas plásticas reforzado	107
Tabla 3.6	Equipos empleados en la línea de reciclaje principal	110
Tabla 3.7	Equipos empleados en la línea de mezcla de pebd oxo-degradable post-consumo y PEBD virgen	110
Tabla 3.8	Materia prima a emplearse sin la sustitución del PEBD virgen	111
Tabla 3.9	Materia prima a emplearse con la sustitución del 5% del PEBD virgen	111
Tabla 3.10	Costo de energía necesaria por día para cada equipo en el proceso de reciclaje	111

Tabla 3.11	Costo de energía necesaria por día para cada equipo en el proceso de mezcla de PEBD oxo-degradable y PEBD virgen	112
Tabla 3.12	Gasto por servicios básicos para la línea de reciclaje	112
Tabla 3.13	Gastos por servicios básicos al mes para la línea de mezcla de PEBD oxo-degradable post-consumo con PEBD virgen	112
Tabla 3.14	Gasto por mano de obra necesaria para el proceso de mezcla de PEBD oxo-degradable post-consumo con PEBD virgen	113
Tabla AIV.1	Resultados de índice de carbonilo según el método de área empleado	136
Tabla AV.1	Resultados espesores de 5 placas cuadradas de PEBD/prodegradante con el promedio de 4 mediciones por lado	137
Tabla AVI.1	Resultados de las probetas ensayadas en la prueba de tracción y una réplica de la prueba	138

INDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1	Tipos de polímeros según su naturaleza degradable	3
Figura 1.2	Cambio de la densidad del polietileno con respecto al aumento de temperatura	7
Figura 1.3	Influencia del calentamiento en la disposición de las cadenas poliméricas en la estructura del polímero	8
Figura 1.4	Mecanismos de degradación térmica	9
Figura 1.5	Curva termogravimétrica típica del polietileno en atmosfera de Nitrógeno para una velocidad de calentamiento de 30 °C/min	10
Figura 1.6	Espectro electromagnético con las subdivisiones de la UV	12
Figura 1.7	Formación de un grupo carbonilo a partir de un hidroperóxido	17
Figura 1.8	Extrusora monousillo con alimentación principal	19
Figura 1.9	Hidrólisis de un poliéster	25
Figura 1.10	Esquema de oxidación radicalaria del polietileno	30
Figura 1.11	Espectro FTIR del PEBD con sus bandas características	32
Figura 1.12	Opciones para la gestión de residuos plásticos	33
Figura 1.13	Diferentes tipos de polietileno: (a) Polietileno de alta densidad (b) Polietileno de baja densidad (c) Polietileno lineal de baja densidad (d) Polietileno de muy baja densidad (e) Vinil Acetato de Etileno copolímero (f) Polietileno reticulado (g) Ionomero	34
Figura 1.14	Detalle del tornillo sin fin	38
Figura 1.15	Zonas de extrusión en un tornillo sin fin: feed (alimentación), compression (compresión) y metering (dosificación)	40
Figura 2.1	Etapas de desarrollo experimental de la evaluación de la incorporación de plásticos aditivados con prodegradantes en el reciclaje de polietileno	42
Figura 2.2	Sistema de tornillos contrarotantes de la cámara Haake	43

Figura 2.3	Mezcla PEBD/prodegradante molida y colocada en el molde de prensado	48
Figura 2.4	Sistema de análisis FTIR por HATR para placas de PEBD/prodegradante expuestas durante un ciclo	49
Figura 2.5	Sistema de análisis FTIR por transmitancia para placas de PEBD/prodegradante expuestas durante un ciclo	50
Figura 2.6	Disposición de las placas de PEBD/prodegradante dentro de la cámara de arco Xenón	50
Figura 2.7	Diagrama de bloques de las operaciones unitarias básicas de un proceso de reciclaje mecánico de poliolefinas	55
Figura 3.1	Reograma del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 150 °C y 4 minutos	57
Figura 3.2	Reograma del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 120 °C y 4 minutos	59
Figura 3.3	Reograma del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 160 °C y 4 minutos	59
Figura 3.4	Interacciones Tiempo-Temperatura en la media de la variable de respuesta torque obtenidas en estadísticas ANOVA para dos factores en MINITAB	61
Figura 3.5	Efectos principales de los factores (Tiempo C1 y Temperatura C2) sobre la variable respuesta Torque obtenido en estadísticas ANOVA para dos factores en MINITAB	62
Figura 3.6	Valores individuales de Torque vs Tiempo y Temperatura para los dos grupos de prueba (análisis de dispersión) obtenido en estadísticas ANOVA para dos factores en MINITAB	63
Figura 3.7	PEBD adherido en tornillos de cámara de mezcla una vez finalizado el proceso a 120, 130, 140, 150 y 160 °C	65
Figura 3.8	PEBD procesado en cámara de mezcla HAAKE a 150 y 160 °C	66
Figura 3.9	Mezcla sólida de PEBD/prodegradante al 5% en peso de aditivo a 4 minutos y 150 °C realizada en la cámara de mezcla HAAKE	67

Figura 3.10	Placa de la formulación PEBD/prodegradante obtenida en el proceso de prensado a 140 C°	69
Figura 3.11	Placas con aluminio de la formulación PEBD/prodegradante sumergidas en una solución de NaOH al 5%	70
Figura 3.12	Placas de la formulación PEBD/prodegradante luego de retirar el aluminio con NaOH al 5%	70
Figura 3.13	Superposición de espectros de la placa PEBD/prodegradante obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para 95 y 158 horas para la exposición 1	71
Figura 3.14	Superposición de espectros suavizados de la placa PEBD/prodegradante expuesto a 95 horas y PEBD puro obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR	72
Figura 3.15	Superposición de todos los espectros de la placa PEBD/prodegradante expuesta hasta 330 horas obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la primera exposición	73
Figura 3.16	Ampliación del crecimiento de las bandas de carbonilo (1 713 cm-1) e hidroperóxido (3 300 cm-1) en la primera exposición de las placas de PEBD/prodegradante hasta 330 horas	73
Figura 3.17	Espectros de placas adicionales de PEBD/prodegradante a 330 h de exposición	74
Figura 3.18	Superposición de espectros de la placa PEBD/prodegradante obtenido a partir del análisis FTIR por HATR a 253 h y 300 h de exposición para la repetición 2	75
Figura 3.19	Superposición de espectros de la placa PEBD/prodegradante obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR a 264 h y 300 h de exposición para la repetición 5	76
Figura 3.20	Espectros de placas A y B de PEBD/prodegradante no expuestas a luz UV en cámara de arco Xenón	77
Figura 3.21	Espectro de una placa de PEDB virgen sin degradar con bandas iniciales características	78
Figura 3.22	Superposición de espectros de las placas PEBD/prodegradante y PEBD puro obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR a 300 h de exposición	79

Figura 3.23	Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 horas obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR	80
Figura 3.24	Placas de PEBD/prodegradante a 0 y 300 horas de exposición en la cámara UV	81
Figura 3.25	Espectros correspondientes a 100 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante	82
Figura 3.26	Espectros correspondientes a 150 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante	82
Figura 3.27	Espectros correspondientes a 200 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante	83
Figura 3.28	Espectros correspondientes a 250 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante	83
Figura 3.29	Espectros correspondientes a 300 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante	83
Figura 3.30	Crecimiento del índice de carbonilo con base al área total con respecto al tiempo de exposición de la placa PEBD/prodegradante a luz UV	85
Figura 3.31	Crecimiento del índice de carbonilo con base al área corregida con respecto al tiempo de exposición de la placa PEBD/prodegradante a luz UV	85
Figura 3.32	Crecimiento del índice de carbonilo con base a área total con respecto al tiempo de exposición de la placa PEBD/prodegradante a luz UV para el repetición 5	87
Figura 3.33	Crecimiento del índice de carbonilo con base a área corregida con respecto al tiempo de exposición de la placa PEBD/prodegradante a luz UV para la repetición 5	87
Figura 3.34	Porcentaje de estiramiento a la rotura con respecto al porcentaje de PEBD aditivado y degradado en PEBD y a PEBD como patrón de comparación	89
Figura 3.35	Probetas de PEBD-oxo sin degradar, y las formulaciones de PEBD aditivado y degradado incorporado en PEBD virgen a 1, 5, 10, 20 y 50% ensayadas en máquina INSTRON	91

Figura 3.36	Esfuerzo a la rotura con respecto al porcentaje de PEBD aditivado y degradado en PEBD virgen y a PEBD sin degradar como patrón de comparación	92
Figura 3.37	Módulo de Young con respecto al porcentaje de PEBD aditivado y degradado en PEBD virgen y a PEBD sin degradar como patrón de comparación	93
Figura 3.38	Termograma de la mezcla PEBD con 1 % de material degradado, punto de fusión endset y onset	95
Figura 3.39	Termograma de la mezcla PEBD con 50 % de material degradado, punto de fusión endset y onset	96
Figura 3.40	Termogramas de PEBD puro y PEBD/prodegradante sin degradar	97
Figura 3.41	Termogramas del tercer reproceso de PEBD con material degradado al 1, 5, 10 y 20%	99
Figura 3.42	Termogramas del tercer reproceso de PEBD y PEBD/prodegradante	100
Figura 3.43	Variación del índice de fluidez con respecto al número de reprocesos en la cámara Haake para las formulaciones de PEBD con material degradado y los patrones de comparación	101
Figura 3.44	Variación del índice de fluidez con el número de procesamientos bajo condiciones similares a las que soportan al ser reciclados	102
Figura 3.45	Producto obtenido en los 6 reprocesos realizados al PEBD en la cámara de mezcla Haake	103
Figura 3.46	Diagrama de bloques de un proceso general de reciclaje mecánico de poliolefinas con la incorporación de la mezcla PEBD oxo-degradable con PEBD virgen al 5%	109
Figura AII.1	Reogramas del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 120, 130, 140, y 150°C y 2 minutos	132
Figura AII.2	Reogramas del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 120, 130, y 140 °C y 4 minutos	133
Figura AIII.1	Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 h obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la repetición 2	134

Figura AIII.2	Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 h obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la repetición 3	135
Figura AIII.3	Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 h obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la repetición 4	135
Figura AIII.4	Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 h obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la repetición 5	135
Figura AVII.1	Diagrama de bloques del proceso de reciclaje mecánico de poliolefinas	140

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Ficha técnica del PEBD empleado en la investigación	131
ANEXO II	
Reogramas obtenidos en el procesamiento del PEBD virgen para la determinación de condiciones de mezcla	132
ANEXO III	
Espectros de la mezcla PEBD con aditivo oxo-degradable obtenidos por FTIR (HATR) para los ciclos 2, 3, 4, y 5 de exposición hasta 300 h	134
ANEXO IV	
Resultados cuantitativos del índice de carbonilo para la mezcla PEBD con aditivo oxodegradable obtenidos por análisis FTIR (transmitancia)	136
ANEXO V	
Medición de espesores de 5 placas obtenidas de la mezcla PEBD/prodegradante	137
ANEXO VI	
Resultados de ensayo de tracción realizado a las formulaciones de PEBD con material degradado	138
ANEXO VII	
Diagrama de un proceso general de reciclaje mecánico de una mezcla poliolefinas	140
ANEXO VIII	
Cálculo de la cantidad de desecho, PEBD virgen y PEBD oxo-degradable envejecido en el proceso de reciclaje	141
ANEXO IX	
Cálculo del costo ahorrado en la sustitución del 5% de PEBD virgen por PEBD oxo-degradable recuperado	142
ANEXO X	
Cálculo costo de energía eléctrica para cada proceso según la potencia especificada en el equipo y consumo de agua potable	143
ANEXO XI	
Cálculo del análisis económico	146
ANEXO XII	
Catálogos referenciales de equipos empleados en el proceso de reciclaje y mezcla	151

RESUMEN

El presente proyecto tuvo como objetivo realizar un estudio acerca de la influencia de la incorporación de poliolefinas prodegradantes previamente envejecidas como el PEBD virgen sobre las propiedades físicas, mecánicas y el procesamiento del PE en una línea de reciclaje mecánico. Para el análisis de la viabilidad técnico-económica de la propuesta se estudió un proceso general de reciclaje mecánico de poliolefinas.

Como primera etapa del proyecto se determinó las condiciones adecuadas de procesamiento mediante el empleo de PEBD puro. Estas pruebas preliminares permitieron establecer las condiciones para el proceso de PEBD con aditivo prodegradante. A partir de un estudio estadístico y visual se determinó que las mejores condiciones de trabajo del material en una cámara de mezclado fueron la combinación de 150 °C y 4 minutos. Esto permitió la obtención de probetas que fueron expuestas en una cámara de Arco Xenón con luz UV para simular la degradación del entorno sobre dicho material.

El nivel de degradación de las placas fue monitoreado mediante espectrofotometría infrarroja (FTIR). A partir de los espectros obtenidos en el análisis FTIR se determinó el límite de los factores responsables de la oxidación como los grupos carbonilo y el apareamiento de la banda de hidroperóxidos, esto antes de que el material se fragmente y deteriore drásticamente. Bajo este criterio se calculó un promedio de 6.5 de índice de carbonilo en el material a ser reprocesado. El tiempo de exposición establecido como límite del nivel de degradación del PEBD con aditivo prodegradante fue de 300 horas.

El material reducido fue incorporado en 1, 5, 10, 20 y 50 % en peso en PEBD virgen y una vez obtenidas dichas formulaciones se evaluó la resistencia a la tracción de las mismas.

Se determinó que a medida que aumentaba la cantidad de PEBD con aditivo prodegradante envejecido en PEBD virgen, la resistencia y elongación a la rotura

del PEBD disminuye debido a la escisión de cadenas poliméricas producto de la oxidación causada por el aditivo y un posible fenómeno de reticulación.

Finalmente se evaluó el reprocesamiento del material. Para esto las formulaciones fueron sometidas a 3 reprocesos consecutivos que incluyeron esfuerzos de cizallamiento y altas temperaturas en un reómetro. Se concluyó que el índice de fluidez aumentó a medida que el PEBD contenía mayor cantidad de PEBD con aditivo prodegradante. De esta manera se estableció que las propiedades mecánicas y de fluidez fueron afectadas en menor nivel en las formulaciones de 1 y 5 %.

Como parte final del proyecto se evaluó la viabilidad técnico-económica de sustituir el 5 % de la totalidad de PEBD virgen empleado por PEBD con aditivo prodegradante envejecido en una línea de reciclaje mecánico de PE en el que se propone usar el 60 % de material virgen (PEBD). En esta etapa se concluyó la rentabilidad de la sustitución mencionada, puesto que se calculó un ahorro de 0.75 \$ por saco de 25 kg de material producido incluyendo gastos de materia prima y operación, a partir de la propuesta de procesamiento mensual dicho rubro representó el ahorro de \$ 7 948.74 por la producción de 10 598 sacos de producto.

INTRODUCCIÓN

La industria de los plásticos ha sustituido a muchos otros materiales de ingeniería en varias aplicaciones. Los plásticos son empleados en la mayoría de campos industriales y de servicio. Entre ellos se puede nombrar a las telecomunicaciones, agricultura, alimentos, farmacéutica, automovilística, entre otros. El descubrimiento de las bondades y funcionalidad de los plásticos ha provocado una creciente demanda en su producción, conforme se desarrolla el mercado han aumentado las investigaciones destinadas a mejorar constantemente las propiedades y vida útil de los plásticos (Martín, 2010, pp. 5-6 y 15).

Los plásticos se han consolidado dentro del mercado mundial con una clara tendencia desechable y no degradable debido a lo cual se ha creado una seria problemática de contaminación ambiental. Bajo este análisis es que se hace necesario incursionar cada vez más en la fabricación de productos degradables (Ammala, Bateman, Dean, y Petinakis, 2011, p. 1016).

Los plásticos degradables se caracterizan por manifestar dentro de su estructura algún cambio que permite reducir el tiempo de vida útil del material, disminuir su volumen o en efecto ser asimilado por el medio en la disposición final. Dentro del campo que abarca a este tipo de plásticos se distinguen algunos tipos de polímeros no obstante los biodegradables y los oxo-degradables ocupan la mayor cantidad de demanda en el mercado. Los oxo-degradables son polímeros aditivados en rangos del 1 al 5% con sales metálicas a base de hierro, magnesio, níquel y cobalto denominadas prodegradantes. Dichos aditivos aceleran el proceso de oxidación dando lugar a un rompimiento de cadenas que resulta en el fraccionamiento del material. La oxidación del plástico necesita de un factor que inicie el proceso y este puede ser la luz, el calor, la temperatura, los esfuerzos mecánicos y las condiciones del medio en el que se usa el producto (Castellon, 2009, pp. 4-8).

Las poliolefinas oxo-degradables cuyos aditivos prodegradantes son agentes que aceleran el tiempo de degradación se han convertido en una alternativa que las

empresas y entidades públicas han propuesto como una solución para la reducción de volumen de los desechos plásticos en la basura principalmente para bolsas y empaques. No obstante, dicha solución puede resolver la contaminación visual y espacio destinado en los vertederos mas no la asimilación total del desecho, se ha puesto en tela de discusión la etapa de biodegradabilidad de los plásticos con prodegradantes del tipo oxo-degradables (European Bioplastics, 2009, p. 4).

La cantidad de basura producida en el Distrito Metropolitano de Quito al día según datos de EMASEO es de 2 000 toneladas aproximadamente de las cuales el 10% son residuos plásticos que incluyen films, botellas y empaques en general y un 6% de la totalidad de estos desechos lo constituyen las bolsas plásticas (Castillo, 2012, p. 21).

Se ha realizado estudios concernientes al ciclo de vida de los polímeros oxo-degradables en los vertederos y se ha comprobado que se mantienen como pequeños fragmentos de desecho que continúan siendo un problema de contaminación ambiental y es por dicho motivo que se hace necesario incursionar en un estudio de reciclaje de este tipo de materiales (Society of the Plastics Industry Bioplastics Council, 2010, p. 3).

La incidencia de los aditivos prodegradantes en los plásticos promueve una inminente perdida de propiedades mecánicas y físicas, debido a lo cual las empresas no incursionan en procesos de reciclaje y recuperación de dichos materiales plásticos; la falta de investigación con respecto a este tipo de materiales ha transformado a una posible alternativa a la contaminación en un problema más de la misma (DEFRA, 2010, p. 3).

El presente proyecto pretende establecer una salida a la problemática ambiental y económica que ocasiona el uso y desecho de los plásticos oxo-degradables mediante la investigación del reproceso de este tipo de poliolefinas aditivadas como materia prima de nuevos productos.

A partir del desarrollo de la formulación de polietileno virgen con polietileno aditivado previamente degradado se pretende establecer cuál es la cantidad idónea del material reciclado en polietileno virgen sin que esté afecte de manera considerable a las propiedades mecánicas del producto, de ésta manera se posibilita el trabajar en el reciclaje mecánico de plásticos aditivados con prodegradantes sin llegar a la obtención de un material cuya aplicación sea limitada en cuanto a resistencia y tiempo de vida. El proyecto propone el uso de un material de desecho poco aprovechado y descartado mediante el estudio de la viabilidad técnico-económica que la incorporación de plásticos aditivados con prodegradantes puede representar en la industria del reciclaje.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 PLÁSTICOS DEGRADABLES

El desarrollo de materiales plásticos sustentables con el medio ambiente cuyo ciclo de vida sea menor al de los convencionales se ha centrado en la investigación de los polímeros degradables. El trabajo tecnológico e industrial se ha concentrado en cuatro variedades de este tipo de materiales, según el mecanismo de degradación que presentan se conocen a los plásticos: biodegradables, de degradación hidrolítica, fotodegradables y oxo-degradables. Los plásticos degradables son proclives a sufrir cambios en su estructura debido a los componentes agregados o a su naturaleza; los cambios dependen de las condiciones ambientales en las que son sometidos en su uso o disposición final (Swift, 1995, p. 51).

La definición de plásticos degradables según la ASTM internacional es: “plástico diseñado para sufrir un cambio significativo en su estructura química bajo condiciones ambientales específicas que resultan en la pérdida de algunas propiedades que pueden variar medidas por métodos de ensayo estándar apropiadas para el plástico y la aplicación en un periodo de tiempo que determina su clasificación” (ASTM D883-12, 2012, p. 4).

Los polímeros degradables se presentan como una alternativa para la acumulación y contaminación visual de residuos plásticos comunes y debido a la baja densidad que éstos últimos poseen con respecto a su volumen. En el caso de los polímeros de origen sintético que son degradables, se presentan problemas referentes al ciclo de vida por la disminución de la durabilidad y por consiguiente en muchos de los casos no se consideran como materiales competitivos en el mercado con respecto a otros como los metales o el vidrio que en algún tiempo fueron altamente reemplazados por los novedosos polímeros.

Los procesos degradativos suscitados en los polímeros degradables están sujetos a su morfología y estructura según el fin con el que fueron creados. Las propiedades de este tipo de materiales están altamente relacionadas al método de transformación con el que se obtienen los productos finales tales como la extrusión, inyección, conformado que son aplicados a los polímeros termoplásticos. Es fundamental que los productos de plásticos degradables cumplan con el ciclo de vida necesario para sus diferentes aplicaciones por lo que la degradación debe estar condicionada a factores externos que den inicio al envejecimiento del material (Cabildo, Cornago, Escolástico, Esteban, y L.opez, 2013, p. 490).

Dentro de las características y funcionalidad de los plásticos degradables es fundamental diferenciar los mecanismos de degradación, la fotodegradación no es una consecuencia de la biodegradación, ni constituyen un mecanismo similar de envejecimiento. La afectación del medio sobre la degradación de los polímeros degradables depende de su naturaleza ya sean naturales o sintéticos modificados (Klemchuk, 1990, p. 184).

La aplicación constituye otro de los factores que permite la identificación de los diferentes tipos de plásticos degradables que se conoce, esto es, debido a que si bien el fin de este tipo de materiales puede ser el no permanecer como un problema de desecho en su disposición final con respecto al volumen que ocupan en los rellenos, también pueden ser mezclados con otro tipo de material biodegradable para poder transformarse en un producto asimilable por el suelo y aportar a la mejora de los mismos en el caso de la agricultura (Klemchuk, 1990, p. 185).

Es importante aclarar que los plásticos en general se degradan sin importar el tipo de fuente del que provengan, ya sea fósil o renovable, no obstante el tiempo en el que ocurre el fenómeno degradativo es el que difiere en muchos de los casos y el que les confiere el nombre de degradables por el proceso acelerado de envejecimiento que ocurre en dichos materiales.

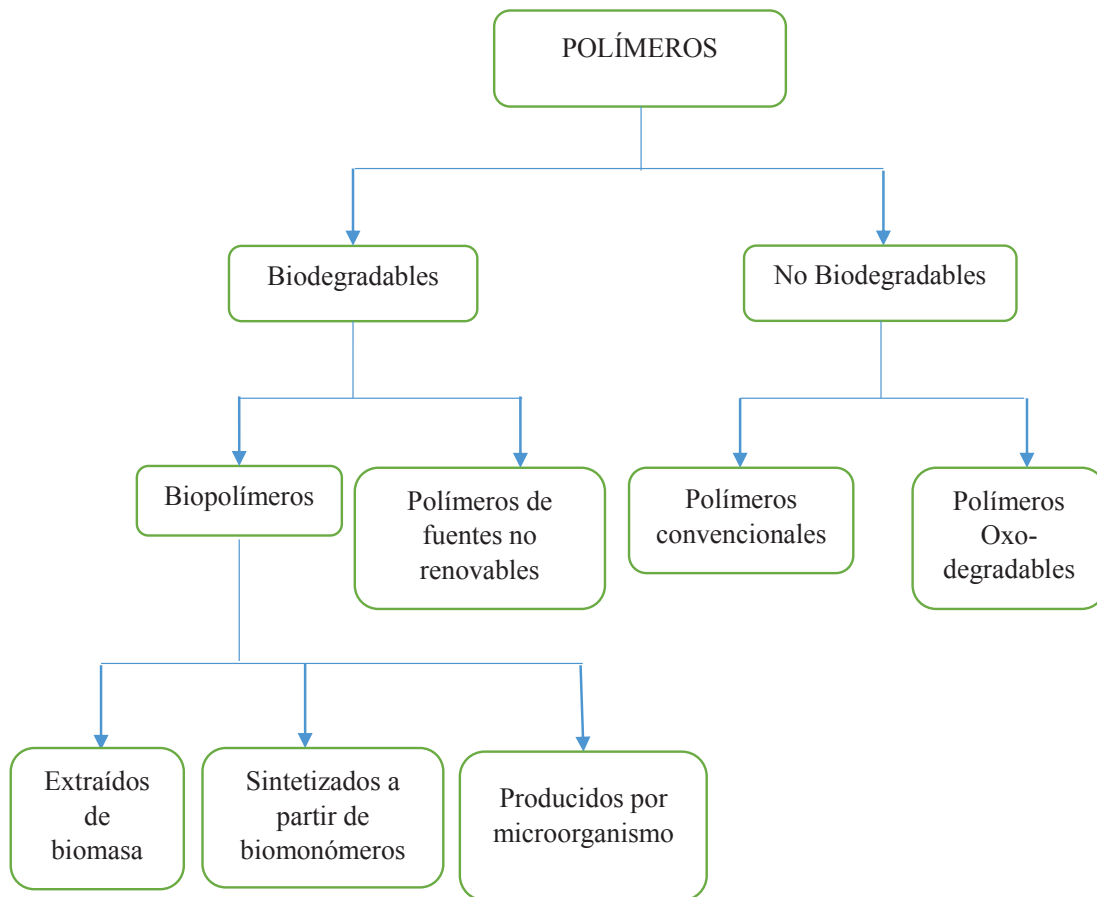


Figura 1.1 Tipos de polímeros según su naturaleza degradable
(Enlaces, 2010, p. 1)

Es importante aclarar que los plásticos en general se degradan sin importar el tipo de fuente del que provengan, ya sea fósil o renovable, no obstante el tiempo en el que ocurre el fenómeno degradativo es el que difiere en muchos de los casos y el que les confiere el nombre de degradables por el proceso acelerado de envejecimiento que ocurre en dichos materiales.

Dentro del campo de investigación de los plásticos degradables existe una amplia discusión acerca de los que son asimilables en el medio en que se los ha dispuesto finalmente y los que en el proceso de degradación sufren un fraccionamiento que solamente permite la disminución del espacio que ocupan como desechos (Plastics, 2012, p. 1).

El proceso de degradación según el tipo de material y sus respectivos componentes puede suceder en un medio abiótico tanto como en uno biótico. En los polímeros degradables se han desarrollado productos cuya degradación es controlada en presencia de los dos medios mencionados. El objetivo apunta a iniciar el envejecimiento por la acción de varios factores como: la luz, los esfuerzos mecánicos, la temperatura entre otros y en la disposición final se complete el proceso de degradación mediante la acción del oxígeno y microorganismos. Éste es el caso de los biodegradables u otro tipo de plástico degradable cuya naturaleza o composición permite la biodegradabilidad, un ejemplo claro de este tipo de materiales son los oxo-biodegradables cuya composición los vuelve susceptibles al rompimiento de cadenas por oxidación, los fragmentos resultantes del proceso pueden ser asimilados por el medio ambiente.

Los plásticos degradables para ser considerados “ambientalmente degradables” deben transformarse en productos asimilables y compatibles con el medio ambiente como los son el CO₂ y la biomasa, este proceso debe ocurrir en un tiempo estandarizado dentro de la denominación de los plásticos biodegradables. Debido a ésta naturaleza desechable y no acumulable en el medio el desarrollo de los EPDs ha crecido en algunas áreas, como por ejemplo en la agricultura y medicina (Krzan, Hemjimda, Miertus, Corti y Chiellini, 2006, pp. 2819-2820).

El proceso de degradación en una molécula polimérica es inducido por varios factores entre ellos la luz solar, esfuerzos mecánicos, altas temperaturas, oxígeno, agua, etc. y dependiendo del tipo de plástico degradable que sea va a sufrir modificaciones en su estructura, dichos cambios son de dos tipos, el físico que está estrechamente relacionado con el aspecto del polímero tales como la coloración, el brillo, el apareamiento de fisuras entre otros cambios en la superficie además de la significativa afectación a las propiedades mecánicas. El cambio químico tiene que ver específicamente con la parte estructural del polímero como son las cadenas y grupos funcionales. La degradación comúnmente conlleva a la rotura de cadenas del plástico provocando la reticulación por entrecruzamiento de ramificaciones (Varela, 1997, pp. 74-75).

1.1.1 TIPOS DE DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

Uno de los principales factores a ser estudiados previo al desarrollo y manufactura de un producto plástico es el medio en donde va a desempeñar su función, esto se debe a que la degradación de un polímero no solamente depende del origen de síntesis y obtención de material, en la mayoría de los casos las condiciones del medio definen completamente el ciclo de vida del producto plástico. Es preciso saber la finalidad para la cual se diseña el material, en el caso de ser empleado en la intemperie, factores como la humedad, luz, calor pueden constituirse como un efecto sinérgico que disminuye el ciclo de vida del plástico por la provocación de severos daños estructurales a las moléculas poliméricas. No obstante la intemperie no es el único medio que ataca al polímeros, durante el desarrollo de su función como material sufre una serie de esfuerzos mecánicos que provocan daños en las cadenas y en la superficie, esto en conjunto con el efecto del medio puede causar un acelerado envejecimiento del plástico afectando considerablemente a sus propiedades mecánicas y químicas.

La degradación es la transformación o cambio que sufre el plástico ya sea durante su ciclo de vida o post-consumo, es un proceso producto de la interacción del material con el entorno. Éste fenómeno afecta a nivel de microestructura al plástico debido al daño de las cadenas poliméricas a nivel de enlaces. A pesar de las múltiples ventajas de los polímeros sobre otros materiales relacionadas con la densidad, resistencia mecánica, no corrosivos, etc., los procesos de degradación ya sea fotoquímico, biológico, térmico, químico o mecánico generan fundamentales limitaciones a la hora de utilizar productos plásticos.

Los tipos de degradación se diferencian según el factor que interviene en la reducción de propiedades y cambios en la estructura del polímero (Posada, 1994, pp. 71-72).

Dentro de los factores responsables de la degradación se tiene como resultado efectos comunes sobre el polímero una vez iniciado el proceso degradativo sin importar la vía que haya tomado el ataque en el material, uno de los principales

indicativos de una degradación avanzada en el polímero es la disminución de peso molecular que está asociado a varias características del material como lo son: el punto de fusión, fluidez, volumen específico y obviamente las propiedades ópticas y mecánicas. De igual manera en todas las vías de degradación se puede evidenciar la pérdida de propiedades mecánicas, la ruptura de cadenas y la degradación del polímero en sus componentes más simples que son los monómeros (Gopferich, 1996, pp. 104-105).

1.1.1.1 Degradación Térmica

Los procesos de transformación llevados a cabo en los termoplásticos implican en su desarrollo altas temperaturas, por lo que una de las principales investigaciones realizadas en la industria del plástico es general materiales más estables a procesos de degradación térmica.

La degradación térmica es un proceso de envejecimiento en los polímeros que afecta considerablemente a las macromoléculas que los constituyen. Uno de los principales enlaces de las cadenas poliméricas susceptibles al ataque térmico son los del tipo carbono-carbono.

Dentro de los efectos del cambio que sufren las macromoléculas de los polímeros debido a la degradación térmica es la escisión de cadenas, por lo general resultan en productos con radicales libres y además promueve la formación de estructuras proclives al avance del envejecimiento una vez que se ha dado inicio al proceso degradativo. Una vez que las altas temperaturas actúan sobre el polímero se consigue con el tiempo estructuras mucho más frágiles.

El mecanismo de degradación térmica puede suscitarse de manera reversible o irreversible, el tipo de ataque depende de las condiciones y el medio el que se produzca o cumpla su tiempo de vida el plástico. En el caso de un cambio reversible por la acción de altas temperaturas se tiene como resultado el ablandamiento del material mientras que la transformación irreversible está

asociada a cambios estructurales como el peso molecular y el tamaño de las cadenas y este tipo de ataque se da por la acción de varios factores más como la humedad, la luz, los esfuerzos mecánicos junto a la temperatura. Al someter al polímero a calentamiento se pueden producir transiciones térmicas de primer y segundo orden. El primer orden de transición térmica generalmente corresponde al cambio en la temperatura de fusión del material debido al cambio de cristalinidad de la estructura del polímero. La segunda transición térmica afecta considerablemente a la parte amorfa del polímero, además ambas transiciones desembocan en una considerable debilitación de los enlaces y por consiguiente disminuyen drásticamente las propiedades mecánicas del polímero así como también afectan a sus propiedades físicas ópticas y eléctricas. En la Figura 1.2 se puede observar la variación de la densidad del polietileno cuando se aumenta la temperatura de procesamiento. La disminución en la densidad de un termoplástico como el polietileno provoca un drástico decaimiento de propiedades como la rigidez, la resistencia a la tracción y la resistencia a sufrir ataques químicos, todas las propiedades mencionadas están directamente relacionadas con el ciclo de vida del producto polimérico, por consiguiente se debe evitar un mecanismo de degradación por temperatura desde la etapa de manufactura.

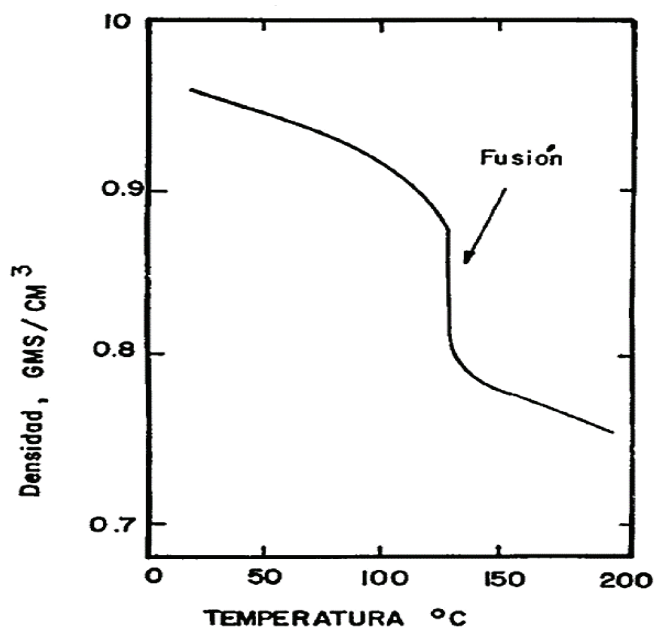


Figura 1.2 Cambio de la densidad del polietileno con respecto al aumento de temperatura (Posada, 1994, p. 74)

Las cadenas poliméricas son muy susceptibles a roturas y debilitaciones de enlaces debido a que los valores altos de temperatura pueden aumentar los espacios moleculares existentes en las cadenas como se observa en la Figura 1.3. Una de las principales funciones afectadas con este cambio en la estructura es la resistencia a la tracción del plástico. (Posada, 1994, pp. 72-73).

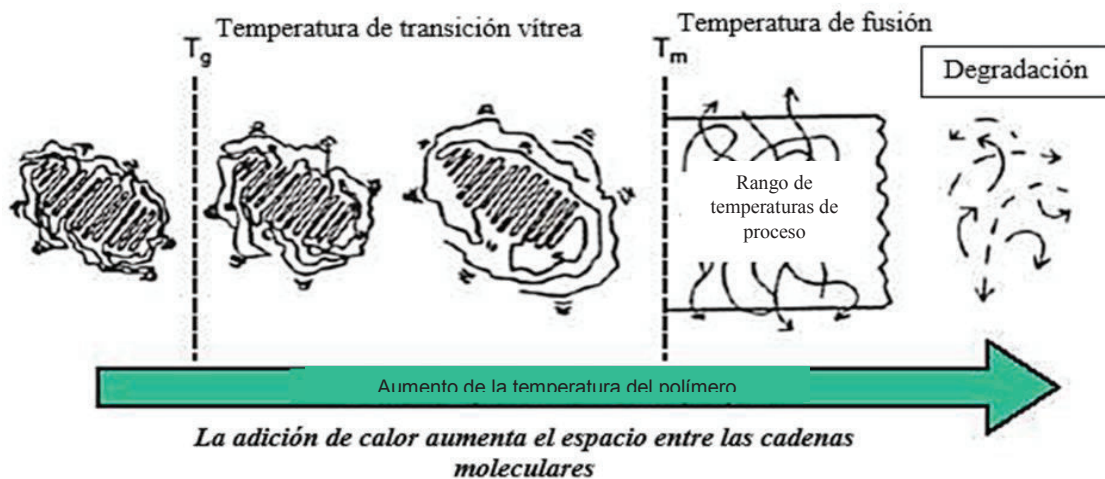


Figura 1.3 Influencia del calentamiento en la disposición de las cadenas poliméricas en la estructura del polímero
(UOVI, 2008, p. 4)

La degradación térmica en la formación de radicales libres se desarrolla por medio de reacciones de despolimerización las cuales están sujetas a ciertas condiciones, esta reacción en cadena depende del tipo de enlaces y estructuras presentes en el polímero además de la temperatura a la que el material es sometido. Cuando las cadenas del polímero se acortan se origina la disminución del peso molecular del polímero, además de la reticulación por entrecruzamiento si es que originalmente se tienen cadenas con dobles enlaces. La degradación térmica puede ser mayormente agresiva en moléculas con enlaces débiles, de esta manera se pueden diferenciar dos mecanismos de degradación ilustrados en el esquema de la Figura 1.4 que se muestra a continuación (David, 1975, pp. 1-2):

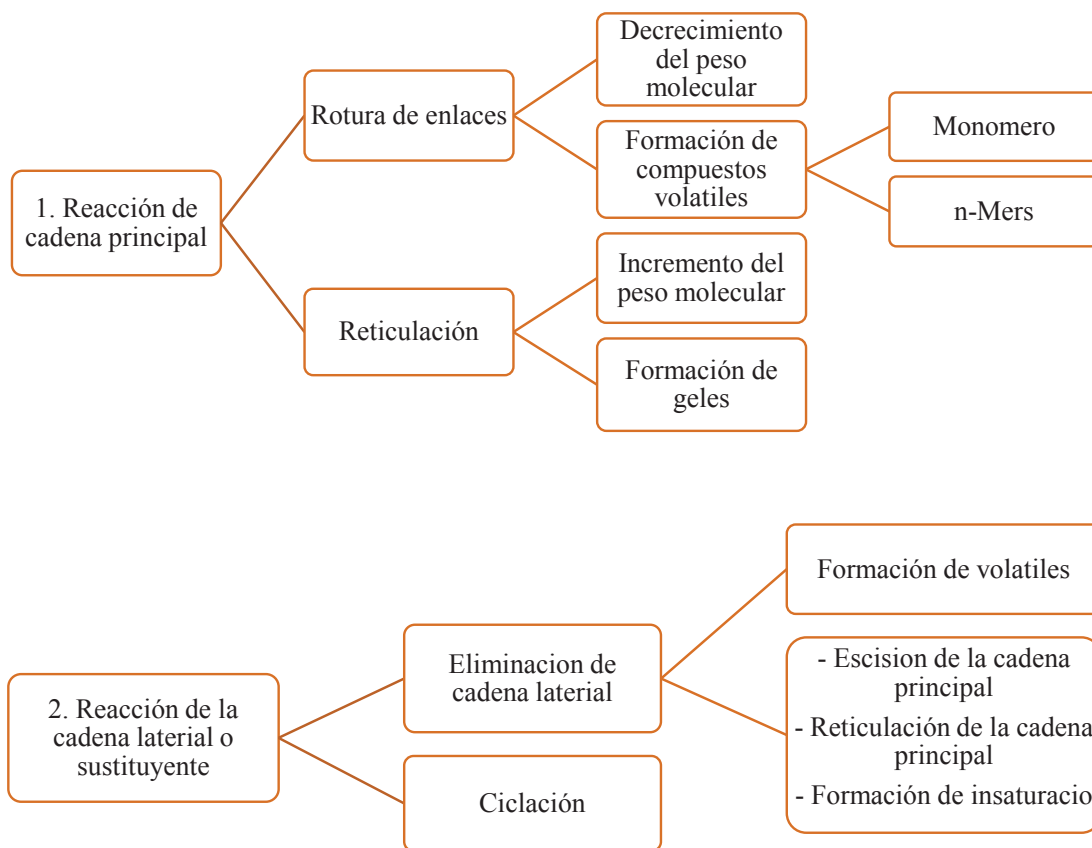


Figura 1.4 Mecanismos de degradación térmica
(David, 1975, p. 2)

Dentro de los análisis empleados para dilucidar el avance de la degradación térmica en el polímero se tiene al estudio termogravimétrico el cual permite observar la variación de la muestra polimérica en base al cambio de temperatura en atmósferas controladas, usualmente se trabaja en atmósfera de nitrógeno, un ejemplo de los resultados arrojados por el análisis termogravimétrico se ilustra en la Figura 1.5 (Woo Park, Cheon Oh, Pyeong Lee, Kim Taik y K., 2000, p. 535).

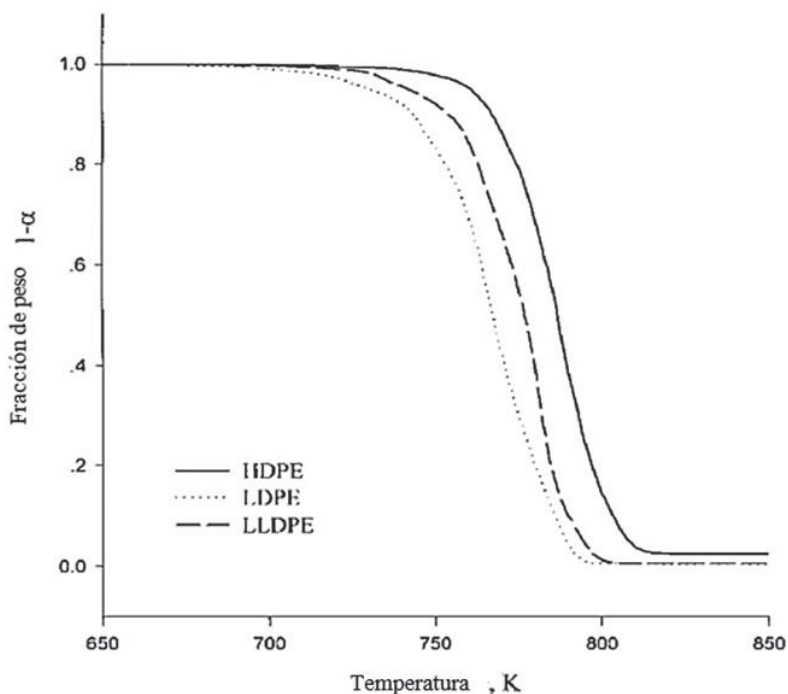


Figura 1.5 Curva termogravimétrica típica del polietileno en atmósfera de Nitrógeno para una velocidad de calentamiento de 30 °C/min
(Woo Park, 2000, p. 537)

1.1.1.2 Degradación por radiación

Existen varios tipos de radiaciones cuyo haz de electrones pueden incidir en la superficie de los plásticos afectando de manera considerable su estructura. La radiación ya sea del tipo energía elevada (rayos X, rayos β , rayos γ), luz visible, y radiación ultravioleta (UV), puede penetrar en las largas cadenas poliméricas y producir una escisión de cadenas por medio de la rotura de enlaces. De igual forma que en el caso del ataque de la temperatura en las cadenas poliméricas las radiaciones producen diversos problemas al polímero como la ramificación de las cadenas dicho fenómeno provoca el entrecruzamiento entre las ramificaciones transformando al material en un producto frágil. Hechos como la reticulación o entrecruzamiento de ciertas estructuras poliméricas, no en todos los casos afectan a las propiedades del material, en algunas ocasiones el irradiar a un polímero tiene un fin claro y específico como el volverlo resistente a la degradación, obtener un material duro, mayor impermeabilidad, entre otras

mejoras. EL producto final depende del tipo de radiación aplicada y el control de la irradianza (Callister, 2007, p. 600).

Dentro del estudio de la incidencia de los diferentes tipos de radiaciones en las estructuras de los materiales plásticos cabe mencionar que las más peligrosas e investigadas son la luz visible y la luz UV puesto que los polímeros desempeñan sus funciones bajo condiciones con este tipo de radiaciones. En cuanto a las radiaciones de alta energía cabe mencionar que causan en un daño irreversible en las cadenas del polímero, esto debido a la afectación a nivel químico por la formación de enlaces entre moléculas y principalmente por la interacción nuclear de los átomos. Las radiaciones producidas por energías elevadas no se presentan de forma común en el ambiente ni en el entorno en que se emplean los materiales poliméricos me mayor uso como lo son las poliolefinas, sin embargo su investigación se orienta a producir fenómenos de auto-oxidación del material para estudiar el nivel de fragmentación y degradación al que se puede llegar antes de la disposición final del desecho plástico, las radiaciones de este tipo pueden constituirse en una alternativa al problema de reciclaje y manejo de residuos (Posada, 1994, pp. 75-76).

Dentro de la amplia gama de radiaciones que pueden afectar las propiedades mecánicas, químicas y físicas de los polímeros se debe destacar a la ultravioleta puesto que se absorbe con transiciones externas a nivel de átomo y este mecanismo se constituye en su forma de emisión. Una de las características fundamentales de la luz UV es su facilidad para producir saltos de nivel en átomos que terminan provocando reacciones químicas en la molécula afectada. El rango del espectro electromagnético al que pertenece la luz UV se encuentra entre los 400 y 100 nm de longitud de onda extendiéndose desde la zona violeta hasta la de rayos X. Según la zona del espectro en la que se encuentre la luz UV se subdivide en 3 tipos: UVA que va desde los 320 a 400 nm, UVB comprendida entre los 290 y 320 nm y finalmente UVC que se extiende desde los 200 a 290 nm (Figura 1.6). Solamente la UVA y UVB intervienen en las actividades de la tierra ya que la UVC no penetra la atmosfera terrestre debido a la dispersión que se da

al momento de atravesarla. Generalmente es empleada para investigaciones bactericidas y se obtiene de forma artificial (Portero, 2008, p. 2).

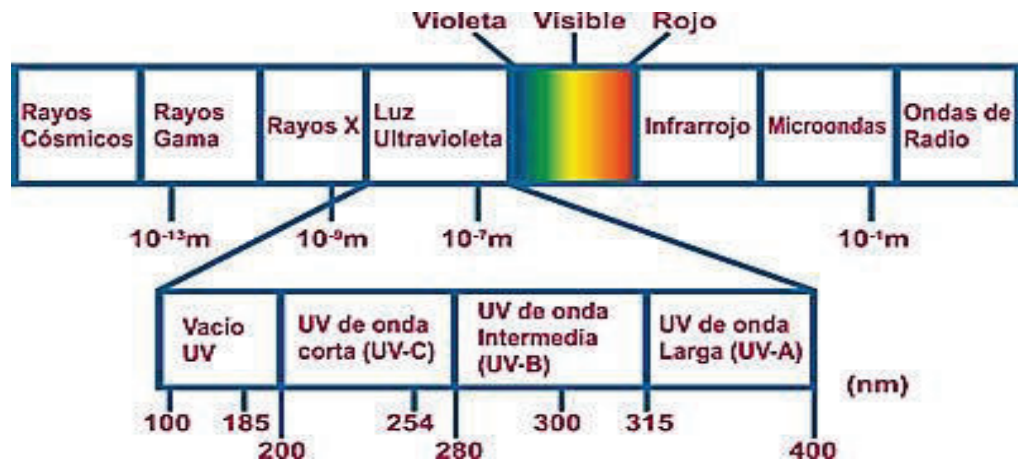


Figura 1.6 Espectro electromagn3tico con las subdivisiones de la UV
(Bonilla, 2009, p. 2)

Foto-degradaci3n

Los materiales polim3ricos cuyos productos est3n expuestos a la intemperie son los que mayoritariamente sufren una inminente degradaci3n por medio de un ataque sin3rgico de varios factores y uno de los m3s da1inos es la luz UV proveniente del sol. Aunque aproximadamente solo un 6% de la radiaci3n proveniente del sol corresponde a la ultravioleta es un factor altamente perjudicial para el tiempo de vida de los pl3sticos en su mayor3a. El ataque propiciado por este tipo de radiaci3n provoca un fen3meno degradativo llamado foto-degradaci3n que al reducir las propiedades del pol3mero inicia una consecuente oxidaci3n que afecta la qu3mica de la estructura del material (Callister, 2007, p. 603; Geuskens, 1975, p. 333).

El ataque acumulativo del entorno sobre los pl3sticos debe ser pronosticado con estudios previos con el fin de asegurar el tiempo de vida 3til del material seg3n la funci3n con la que haya sido fabricado, para dicho an3lisis es necesario evaluar todos los cambios posibles que se pueden suscitar en el pol3mero y es importante mencionar que en un mecanismo de envejecimiento como lo es la foto-

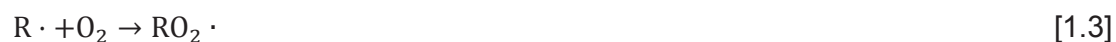
degradación puede ir acompañada de una inminente oxidación del polímero, por dicho motivo es que la foto-degradación en este caso se trata e investiga como un fenómeno de foto-oxidación al igual que la termo degradación o termo-oxidación (Karlsson y Albertsson, 2002, pp. 53-54).

El mecanismo de foto-oxidación se desarrolla en etapas de iniciación oxidativa, propagación de la oxidación y terminación de las reacciones que comandan el proceso. A continuación se muestran las ecuaciones correspondientes a cada una de las etapas:

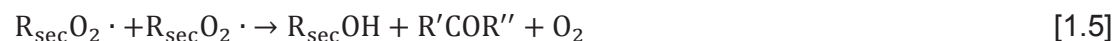
Iniciación:



Propagación:



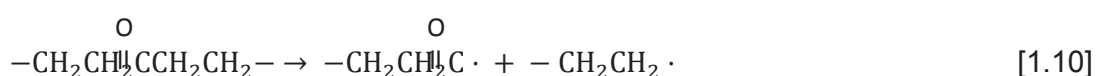
Terminación:



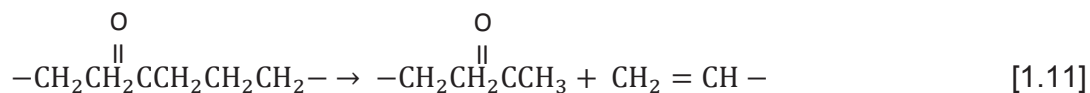
Dentro de la foto-degradación también se conoce un mecanismo asociado a un proceso de formación de cetonas e inserción de las mismas en las cadenas poliméricas, el proceso en cuestión se denomina “fotólisis cetona” y la química de la degradación se describe con las reacciones de Norrish 1 y 2 (ecuaciones 1.10 y 1.11 respectivamente). El envejecimiento propiciado por este tipo de degradación de igual manera que en el primer caso es originado por un fenómeno oxidativo del material. Bajo efectos de la luz los grupos cetónicos son los responsables del

rompimiento de cadenas debido a la absorción de fotones de energía. Este mecanismo degradativo pertenece a un proceso de oxidación debido a que los radicales formados en las reacciones químicas que comandan el proceso pueden reaccionar fácilmente con el oxígeno molecular del entorno, una vez iniciado la oxidación se propaga rápidamente el envejecimiento y pérdida de propiedades. La oxidación por fotólisis cetónica contribuye a la formación de compuestos cromóforos como lo son los grupos carbonilo.

Norrish tipo 1:



Norrish tipo 2:



Se observa en la ecuación correspondiente al método Norrish tipo 1 que un enlace carbono-carbono de la cadena se rompe provocando la formación de dos radicales. El radical que cuenta con un átomo de oxígeno unido mediante doble enlace a uno de carbono es un radical carbonilo responsable del amarillamiento de los plásticos en el mayor de los casos el polietileno. Una vez formados los grupos radicales en los extremos de la cadena polimérica dichas estructuras se vuelven altamente reactivas con el oxígeno lo que provoca la propagación del proceso degradativo por ruptura de cadenas (Klemchuk, 1990, pp. 188-189).

En el mecanismo de foto-oxidación descrito por las reacciones de Norrish tanto en el tipo 1 como en el 2 existen compuestos que no resultan ser sensibles a la acción de la luz UV por lo que tienden a acumularse en la molécula como principal producto de la oxidación del material. Para el mecanismo Norrish tipo 1 los ácidos carboxílicos se acumulan en el polímero, es así que la proliferación de los grupos carbonilos resultan ser el principal indicador del avance del nivel de degradación del plástico. Para la reacción Norrish tipo 2 el compuesto formado no fotosensible son los grupos vinilos por lo que crecen e número y forman parte de la molécula.

Para ambos casos descritos con las reacciones de Norrish se forman compuestos que poseen grupos carbonilos, la diferencia entre los mecanismos es que el tipo 1 es una reacción cuyos productos son radicales ubicados en el final de las cadenas mientras que en el tipo 2 se forma una cadena de polímero insaturado y una cadena con un grupo carbonilo final. Este último mecanismo no se caracteriza por producir radicales.

Para el caso particular del polietileno en cualquiera de sus denominaciones no está compuesto por cadenas que preferentemente absorban la luz, este fenómeno es consecuencia de la formación de compuestos cromóforos cuando se da la ruptura de las cadenas, por lo que la inminente oxidación y rápido envejecimiento del material son producto de altos niveles de carbonilos presentes en el polietileno (Gugumus, 1990, pp. 171, 172-173).

En el estudio de la formación de grupos cromóforos en la degradación del polietileno también se debe tomar en cuenta a los hidroperóxidos, que se caracterizan por desempeñar un trabajo fundamental en la etapa de iniciación del proceso de degradación, no obstante el desarrollo y crecimiento en número de estos grupos no se evidencia hasta un nivel crítico de oxidación del polímero. Este grupo funcional se constituye en un indicativo clave para conocer el nivel de ataque de la luz UV sobre la estructura del polímero, esto se debe a la inestabilidad que presenta el hidroperóxido a la luz, este comportamiento promueve a que en las cadenas del plástico continúen la oxidación sin estar bajo condiciones que aceleren el proceso degradativo, dicho fenómeno se denomina “auto-oxidación” y cabe mencionar que los hidroperóxidos son los responsables directos del envejecimiento crítico del material (Rabek, 2012, p. 34).

- Foto-oxidación del polietileno

El polietileno es uno de los termoplásticos más empleados industrialmente para la elaboración de empaques, bolsas plásticas, materiales compuestos para construcción y entre otras aplicaciones (Peacock, 2000, p. 22).

El polietileno al pertenecer al grupo de los materiales plásticos “comodities” se procesa en cantidades industriales y en muchas ocasiones los procesos de transformación aplicados al material le ocasionan en su estructura algunos compuestos o grupos cromóforos responsables de la foto-oxidación, por otro lado también existe la presencia de impurezas en la etapa de manufactura de productos. La influencia de las condiciones de procesamiento del polietileno en la susceptibilidad del mismo a ser fotodegradado es una de las mayores causas del ataque de la luz UV sobre el polímero, puesto que inicialmente la estructura del polietileno no contiene dobles enlaces debido a lo cual se constituye en un material estable a la incidencia de la luz UV.

Uno de los polietilenos con mayor riesgo de degradarse a causa de la incidencia de la luz UV es el de baja densidad (PEBD), este material se torna menos resistente al envejecimiento debido a la debilidad de los enlaces del entrecruzamiento de sus moléculas. La foto-oxidación del PEBD se da en dos etapas:

1. Foto-oxidación radicalaria en la superficie del polímero.
2. Foto-oxidación de la totalidad de la masa del PEBD mediante las reacciones de radicales peróxido (Rabek, 2012, pp. 73-74).

En ambas etapas de foto-oxidación se producen algunos grupos responsables de muchos cambios en el PEBD como lo son el hidroxilo, carbonilo y vinilos, los compuestos formados actúan directamente en la ruptura de la cadena polimérica, y en las propiedades físicas como la coloración del material. Dentro del conjunto de grupos formados durante la foto-oxidación uno de los mayores indicativos del nivel de envejecimiento del PEBD el hidroperóxido, que es un compuesto inestable cuya proliferación da lugar a la formación de los grupos carbonilo, a medida que avanza el proceso degradativo la molécula polimérica llega a un límite de formación de carbonilos y los hidroperóxidos generados tienden a acumularse en la molécula sin reaccionar dando lugar a la ruptura de cadenas que provoca la fragmentación del material. La foto-oxidación del polietileno bajo la acción de la luz UV tiene como resultado la formación de grupos carbonilos cuando el oxígeno

molecular reacciona con un carbono terciario de la especie, dicha reacción se observa en la Figura 1.7. La formación de carbonilos ocurre en una etapa de terminación de la reacción en cadena. (San Andrés, Chércoles, De la Roja y Gomez, 2010, p. 292).



Figura 1.7 Formación de un grupo carbonilo a partir de un hidropéroxido
(San Andrés, Chércoles, De la Roja, & Gomez, 2010, p. 292)

1.1.1.3 Degradación por factores mecánicos

La degradación por factores mecánicos es otro de los tipos de envejecimiento de los que el plástico puede ser víctima durante su ciclo de vida incluyendo los procesos de transformación a los que el polímero es sometido en su etapa de materia prima para la elaboración de producto. Previo al desarrollo de las funciones del producto plástico la mayoría de procesos de transformación a los que es sometido el polímero incluyen esfuerzos mecánicos tales como la compresión, cizallamiento, corte, extrusión, tensión entre otras. Varios de estos procesos afectan seriamente la estructura del polímero debido a la escisión de cadenas. La ruptura de las largas moléculas del polímero provoca la severa pérdida de propiedades mecánicas y disminución del peso molecular al igual que en el caso de la foto-degradación y termo-degradación. La disminución de peso molecular implica una variación en la viscosidad del polímero y dicha propiedad es determinante en los procesos de transformación de los plásticos puesto que está directamente relacionada con su fluidez. Generalmente los esfuerzos mecánicos sumados a otros factores afectan de manera directa al peso molecular.

La ruptura de la cadena polimérica ocurre cuando se aplican grandes esfuerzos de agitación en las soluciones poliméricas, esto en la etapa de manufactura; si el peso molecular disminuye y la viscosidad aumenta se necesita altas temperaturas para el transporte del material en los procesos de transformación como la extrusión y las altas temperaturas propician la degradación del material (Niaounakis, 2013, p. 87).

Es importante mencionar que el ataque producido al polímero debido a esfuerzos mecánicos depende del estado y tipo de polímero. La ruptura de enlaces y separación de cadenas están condicionadas fuertemente de la cristalinidad o estado amorfo del plástico.

Fuera de la etapa de manufactura del producto plástico, los esfuerzos mecánicos generalmente conforman un conjunto de factores que atacan al polímero junto al calor, la humedad, la luz UV, etc., de forma sinérgica provocando una drástica disminución de sus propiedades que producen su inminente envejecimiento esto se debe a que la energía de activación de la ruptura de la cadena es sobrepasada por el esfuerzo mecánico al que es sometido durante su ciclo de vida (Shanshool, Jabbar y Saliman, 2011, p. 218).

La degradación por factores mecánicos generalmente está asociada a un desorden en la disposición y distribución de las tensiones internas debido a la aplicación de una energía muy alta concentrada en un punto o sección del material, esto afecta directamente a la orientación y unión de las cadenas poliméricas (Posada, 1994, p. 78).

Efecto de la extrusión como factor mecánico en la degradación

Dentro de los procesos de transformación y reciclaje mecánico de los polímeros uno de los más aplicados industrialmente es la extrusión para la obtención de pellets ya sea como materia virgen o como producto de un tratamiento post-consumo. La extrusión como proceso incluye la aplicación de altas temperaturas sobre los valores de temperaturas de transición vítrea y fusión del polímero, por otra parte el mecanismo de moldeo del material consta de grandes esfuerzos de

cizallamiento y altas presiones para lograr el paso del flujo polimérico por pequeños orificios o boquillas del equipo empleado. La Figura 1.8 representa una extrusora con las principales zonas del proceso.

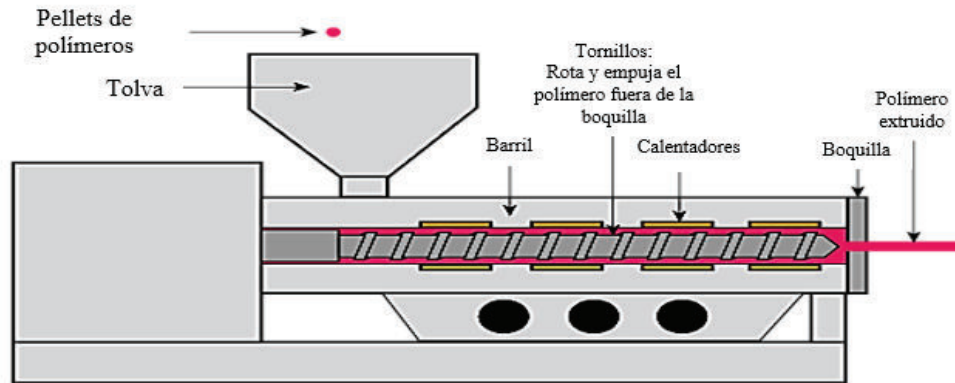


Figura 1.8 Extrusora monousillo con alimentación principal
(Van Natta, 2003, p. 9)

En los procesos de extrusión y mezcla mecánica de polímeros en cámaras de torque generalmente se aplican altas tensiones que se requieren para acelerar lo máximo posible las velocidades de deformación del polímero y con esto lograr una excelente calidad en el producto principalmente si los procesos requieren la incorporación de aditivos. El ataque generado en la transformación de la materia prima es de tipo mecánico y térmico, evidentemente afecta en el peso molecular del polímero. El cambio significativo de dicha propiedad desemboca en una mala calidad del producto principalmente en su resistencia a esfuerzos mecánicos y coloración. Si el polímero se ha iniciado en su etapa de procesamiento consecuentemente el tratamiento post-consumo que se le quiera aplicar resulta improbable, incluso las funciones del producto durante su ciclo de vida se ven afectadas.

La combinación de ataque termo-mecánico convierte a los enlaces de las largas cadenas del polímero en uniones susceptibles a la captación de humedad y tienden a reaccionar más fácilmente con el oxígeno para dar lugar a la oxidación de las moléculas poliméricas y con esto provocar la fragmentación del material por la inminente escisión de cadenas, debido a esta problemática en la etapa de transformación de la materia prima plástica en producto es que se debe

monitorear constantemente el estado del materia mediante técnicas de caracterización del polímero y pruebas que permitan determinar una temperatura o perfil adecuado de temperatura para que la degradación termo-mecánica no ocurra en esta etapa (Capone, Di Landro, Inzoli, Penco y Sartore, 2007, pp. 1813-1814).

1.1.1.4 Degradación Química

La degradación de un polímero por ataque químico es un proceso que afecta determinadamente a la estabilidad del material frente a condiciones del entorno, al igual que en los otros casos de degradación influye directamente en las propiedades del material. El mecanismo de degradación producido por ciertos agentes químicos es de suma importancia al momento de establecer la aplicación y función que cumplirá el producto plástico, este tipo de análisis de estabilidad y resistencia química de los polímeros se realiza principalmente cuando el material se emplea como envase (Zaikov y Livshits, 1984, p. 41-42).

El mecanismo de degradación química se establece como tal al existir la acción directa de reactivos que inducen una variación en la estructura y propiedades del material. Los compuestos que pueden influenciar en los cambios drásticos del polímero pueden ser líquidos como solventes, ácidos, bases, también pueden intervenir gases tales como el oxígeno cuyo proceso degradativo se basa en la oxidación que de igual manera puede ser una consecuencia de otros mecanismos de envejecimiento como la foto-degradación.

Frente a la cantidad de agentes químicos capaces de atacar la estructura y funcionalidad del material polimérico es fundamental determinar la susceptibilidad de los plásticos al tipo de compuesto al que puede ser expuesto o sometido, debido a que la reactividad de los compuestos que atacan al polímero actúan principalmente en las cadenas poliméricas tanto en los enlaces que las constituyen como en su disposición (lineal, entrecruzada). Un claro ejemplo de la influencia del tipo de estructura en la resistencia del ataque de un solvente

orgánico son los polímeros vítreos con cadenas lineales cuya susceptibilidad se torna altamente perjudicial con respecto a los polímeros con moléculas entrecruzadas.

El concepto de degradación implica cambios que transforman al material en cuestión en compuestos muchos más sencillos, en el caso de los polímeros provoca la obtención de sus monómeros iniciales, de igual manera la degradación química en los polímeros produce la disolución parcial o completa de los mismos dependiendo de la sustancia y su nivel de ataque. Ya sea por las reacciones que promuevan la despolimerización del material o lo disuelva el polímero al sufrir este tipo de cambios pierde muchas de sus cualidades y características. (Posada, 1994, pp. 78-79).

La degradación química puede ocurrir por dos vías, la primera trata de la interacción entre el polímero y diferentes sustancias, los productos plásticos están en inminente contacto con diferentes tipos de líquidos, estas substancias en muchas ocasiones causan la disolución del polímero, hinchazón, ablandamiento y entre otros cambios físicos. Como una segunda forma de degradación química se tiene al mecanismo en el que se suscitan cambios a nivel molecular por medio de la generación de reacciones químicas cuyos productos formados pueden ser radicalarios o compuestos que afecten la estabilidad de las cadenas poliméricas. Dentro de los dos tipos de degradación química que puede darse en un plástico cabe mencionar que aquella que no implica reacciones químicas es igual de nociva para las propiedades del material como la que provoca cambios estructurales. Las interacciones de los polímeros con solventes están fuertemente ligadas a la disposición de sus cadenas, en el caso del hinchamiento del polímero que finalmente produce una reducción peligrosa de resistencia mecánica del material depende fuertemente del grado de entrecruzamiento del polímero, es así que en el caso de los elastómeros cuya reticulación es mínima sufren severos hinchamientos al contacto con algunos solventes (González, 1997, pp. 66-67 y 80).

En degradación química de los polímeros se toma en cuenta a la oxidación y la hidrólisis. Cabe mencionar que los plásticos son muy estables a temperatura ambiente frente a estos dos tipos de degradación, no obstante ciertos materiales son más susceptibles a sufrir cambios a nivel molecular frente al agua y el oxígeno debido a la incorporación de aditivos, factores como la luz ultravioleta que aceleran la degradación. En el caso de la degradación química se toma en cuenta como tal en el instante en el que ya se ha activado del proceso degradativo debido a que en dicha etapa la acción del oxígeno o del agua es igual al ataque directo de cualquier sustancia sobre el plástico, cuando eso ocurre se concluye que existe más de un mecanismo de degradación sobre el polímero.

Oxidación

Los materiales poliméricos están constantemente expuestos a un proceso de degradación por oxidación en todos los ambientes que contengan oxígeno, ya sea de forma agresiva o parcial el polímero sufre ciertos cambios en su estructura interna debido a la serie de reacciones que pueden darse por la acción del oxígeno molecular en las cadenas. Generalmente la oxidación se presenta en combinación con otro mecanismo de degradación como por ejemplo la fotodegradación que en un tratamiento a parte puede llegar a ser una foto-oxidación. La temperatura también puede constituirse en un factor que acelere el proceso oxidativo en el polímero, debido a esto varios estudios realizados a plásticos como el polietileno bajo acción del oxígeno son realizados a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Una acción combinada de oxígeno y temperatura provoca un mecanismo termo-oxidativo de degradación. Generalmente el polímero es resistente a la degradación oxidativa exceptuando a los materiales oxo-degradables, los cuales dentro de su estructura contienen una sustancia que los vuelve susceptibles al ataque del oxígeno. La mayoría de mecanismos de degradación debilitan la resistencia del polímero a la acción del oxígeno, por consiguiente una degradación oxidativa puede resultar como la última etapa de envejecimiento del material.

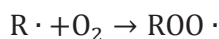
El ataque del oxígeno a la estructura de un material polimérico se caracteriza por inicialmente ser un proceso lento y poco evidente, no obstante la formación de grupos hidroperóxidos en dicha etapa desencadena un fenómeno de auto-oxidación. Cuando en su estructura el polímero posee prodegradantes con agentes oxidantes, no existe una lenta etapa previa, la oxidación ocurre como un ataque severo e inmediato (Rabek, 1975, pp. 425-426).

La oxidación en los polímeros es un mecanismo con una serie de reacciones autocatalíticas que producen radicales libres. El polímero bajo efectos de la oxidación presenta cambio de coloración, se torna amarilla si hay la presencia de grupos cromóforos como los carbonilos, otra característica de la oxidación es la pérdida de brillo además de la inminente reducción de propiedades mecánicas. Las reacciones que describen la oxidación constan de la iniciación que puede ser el daño causado al polímero por otro tipo de degradación, propagación, autocatálisis y terminación. Las ecuaciones 1.12, 1.13, 1.14 y 1.15 describen de forma general el proceso de oxidación (Eyenga, Focke, Prinsloo y Tolmay, 2002, pp. 140-141).

Iniciación:



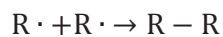
Propagación:



Autocatálisis:



Terminación:



La degradación por oxidación de una poliolefina puede ser evaluado de forma cualitativa y cuantitativa mediante la presencia de grupos carbonilos determinados

a partir de una análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR), dicha técnica entrega como resultado una gráfica denominada espectro, la cual contiene la información de los grupos químicos dentro de la poliolefina y su concentración dentro de las moléculas poliméricas (Karlsson y Albertsson, 2002, p. 55).

Hidrólisis

La hidrólisis en los polímeros provoca que los enlaces más débiles en las cadenas poliméricas se separan por acción de una molécula de agua. La separación de los enlaces en las moléculas determina la ruptura de cadenas afectando directamente a las propiedades físicas, mecánicas y químicas del material. La cinética de reacción de un mecanismo de hidrólisis en el polímero es de segundo orden y es fundamentalmente proporcional a la concentración de agua que actúa en las cadenas y a la cantidad de enlaces hidrolíticos del polímero. Una de las principales consecuencias de la degradación hidrolítica es el hinchamiento del polímero. La hidrólisis de los enlaces susceptibles puede ocurrir en la cadena polimérica o en sus constituyentes laterales (Lyu y Unterker, 2009, p. 4035).

Existen varios factores de los que depende el nivel de degradación de tipo hidrolítica que puede presentarse en el polímero y se nombran a continuación:

- Estabilidad del enlace
- Hidrofobicidad
- Masa molecular y arquitectura: Se refiere a la tacticidad.
- Morfología: Se refiere a la cristalinidad y porosidad de la estructura polimérica.

A mayor cristalinidad menor ataque hidrolítico y a mayor porosidad el polímero es más susceptible a ser degradado por acción del agua.

Los polímeros no polares como el Polietileno y el Polipropileno son altamente impermeables al agua, sin embargo al ser mezclados con fibras vegetales y con el cumplimiento del ciclo de vida, el estrés térmico y mecánico que sufren dichos

materiales provocan que las cadenas vayan desenrollándose y dejando espacios intermoleculares más grandes que pueden generar un comportamiento mayormente reactivo con el agua (Taniguchi, 2006, pp. 6-8).

Las reacciones de hidrólisis comúnmente ocurren en los poliésteres y se puede observar en la Figura 1.9.

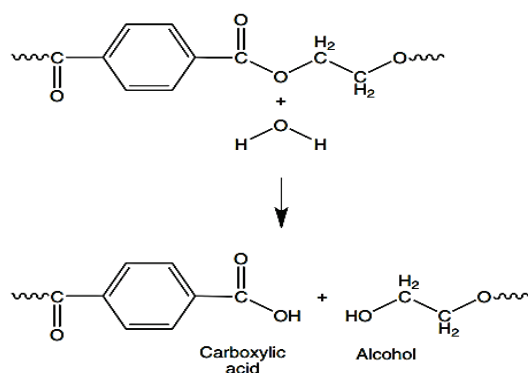


Figura 1.9 Hidrólisis de un poliéster
(Peacock & Calhoun, 2006, p. 358)

1.1.1.5 Biodegradación

El ataque contra el polímero se basa en la descomposición del mismo mediante la acción de microorganismos vivos presentes en el ecosistema. La biodegradación se da mediante dos mecanismos diferenciados. Tanto la hidrólisis como la oxidación de polímeros dan como resultados compuestos altamente asimilables por el medio natural, de esta manera la biodegradación se constituye en una etapa complementaria a otros tipos de degradación. En el caso de polímeros cuyas cadenas poliméricas sean de carbono los principales productos de la bioasimilación son los ácidos carboxílicos y el alcohol (Agamunthu y Nadzrul, 2005, p. 2).

En términos generales la biodegradación provoca la obtención de estructuras más simples gracias a la acción de hongos, bacterias y entre otros microorganismos. Dependiendo del entorno si el medio natural es aerobio o anaerobio se tiene como resultados de las reacciones de descomposición CO₂, H₂O, sales minerales

y biomasa en la presencia de oxígeno y CO₂, CH₄, sales minerales y biomasa sin oxígeno en el medio. Se tienen los polímeros biodegradables y los sintéticos modificados con agentes oxidantes como los oxo-biodegradables (AIMPLAS, 2011, pp. 5-6).

Es importante mencionar que la degradación ambiental no puede ser confundida con la biodegradación puesto que esta última es un hecho producido por la acción de microorganismos en el caso de polímeros sintéticos y enzimas para polímeros de origen natural (Posada, 1994, p. 84).

Existen varios factores que aceleran el proceso de biodegradación en los materiales plásticos y promueven una inminente ruptura de enlaces en la cadena polimérica, estos son: el pH, la relación C/N, temperatura, humedad y la cantidad de oxígeno presente en el medio (Krzan, Hemjimda, Miertus, Corti y Chiellini, 2006, p. 2823).

1.1.2 TIPOS DE PLÁSTICOS DEGRADABLES

Los plásticos degradables se clasifican según el mecanismo de envejecimiento presente en el polímero que es producido por modificaciones estructurales, componentes agregados, naturaleza y síntesis del material. Los aditivos que modifican la estructura y características de los plásticos desempeñan un papel fundamental en esta clasificación.

1.1.2.1 Plásticos biodegradables

Son materiales de origen sintético o natural cuyo principal mecanismo de erosión es la biodegradación basada en la asimilación del desecho plástico en el medio biótico. Dentro de esta clasificación de plásticos degradables existe una subcategoría otorgada por la vía de degradación que sufre el material y debido a esto se identifican dos tipos de polímeros biodegradables que son los

hidrolíticamente degradables y los enzimáticamente degradables (Nair y Laurencin, 2007, p. 764).

Es importante mencionar que un plástico biodegradable es considerado como tal, según el mecanismo y el tiempo de degradación, por consiguiente debe estar acorde a las normas vigentes desde el 2008 para ser denominados como bioasimilables y dichas normas son: ASTM D6400, ASTM D6868, ASTM D7081 para los plásticos compostables y la norma europea EN 13432 para los bioplásticos (Society of the Plastics Industry Bioplastics Council, 2010, p. 1).

1.1.2.2 Plásticos de degradación hidrolítica

Los polímeros de degradación hidrolítica son materiales que se degradan a partir de reacciones de hidrólisis y son sensibles a la acción del agua en su estructura interna (Swift, 1995, p. 51).

Esta clase de polímeros son proclives a erosionarse por la difusión del agua dentro de la cadena polimérica provocando una absorción considerable de agua por parte de los grupos funcionales presentes en el plástico. La incidencia de las moléculas de agua en los grupos funcionales del polímero afectan significativamente a los enlaces provocando la obtención de estructuras más simples como los monómeros del material, en dicho caso la pérdida de grupos funcionales y partes de las cadenas poliméricas origina la disminución de peso molecular y por ende las propiedades mecánicas y físicas del plástico (Gopferich, 1997, p. 455).

1.1.2.3 Plásticos fotodegradables

Los plásticos fotodegradables son materiales aditivados con compuestos de óxidos metálicos, sustancias fotosensibles que promueven la absorción de fotones por parte de las moléculas poliméricas y como resultado en forma general

se produce el mecanismo de oxidación que degrada al plástico. Este tipo de plásticos se degrada solamente por acción de la luz UV, generalmente no se recomienda su uso en un entorno donde la exposición a luz solar sea prolongada. Los polímeros fotodegradables son ampliamente fabricados como una alternativa para la acumulación de desechos en los rellenos sanitarios, cumplen el mismo objetivo que los plásticos oxo-degradables (Remersaro, 2009, p. 6, 7).

Los plásticos fotodegradables deben cumplir las mismas funciones de los plásticos no aditivados por lo que su composición tiene a ser compleja con el fin de que la degradación se presente sin afectar su ciclo de vida (Ramos, Cantú y Avalos, 1997, p. 2).

El mecanismo de foto-degradación es el principal proceso de descomposición que se da lugar en los plásticos fotodegradables, la acción de la luz UV sobre el material provoca la pérdida de resistencia del plástico y comúnmente como producto final del proceso se obtiene la fragmentación del material. La mayoría de productos plásticos de ciertas poliolefinas como el polietileno destinados al embalaje y envase de un sin número de objetos y alimentos son manufacturados en base a patentes de la elaboración de materiales fotodegradables (Abarca, 2008, p. 1).

1.1.2.4 Plásticos oxo-degradables

Existe una gran controversia frente al concepto y funcionalidad de este tipo de plásticos, debido a que comúnmente se los denomina como polímeros oxo-biodegradables, sin embargo en muchas ocasiones la oxo-degradación promueve la fragmentación del plástico sin que dichas partes del material sean bioasimiladas. Los plásticos oxo-degradables al igual que los fotodegradables son polímeros en cuya composición se ha añadido un aditivo que actúa como catalizador o promotor de un efecto degradante. El mecanismo que comanda la degradación del polímero es la oxidación. El aditivo formulado en el polímero rompe los enlaces de carbono en el momento en el que su acción oxidativa es

activada mediante la acción de la luz UV, el calor y el oxígeno, en muchos de los casos todos los factores mencionados provocan un ataque sinérgico al material que acelera de manera considerable la acción del aditivo (Remersaro, 2009, pp. 9-10).

El polímero oxo-biodegradable tiene dos mecanismos de degradación, el primero iniciado por la etapa oxidativa que es catalizada por el aditivo presente en el polímero y la segunda etapa ocurre cuando el polímero ha perdido el suficiente peso molecular y resistencia mecánica para ser asimilado por microorganismos del medio de la disposición final. Para que un polímero oxo-degradable sea considerado biodegradable de cumplir con las normas señaladas con anterioridad para plásticos biodegradables.

Los aditivos oxo-degradables (prodegradantes) son empleados mayoritariamente en polímeros como el polietileno, la reacción de los radicales libres con el oxígeno a partir de la acción del aditivo promueve la formación de compuestos cromóforos que modifican considerablemente la apariencia del polietileno. Grupos cromóforos como el carbonilo son responsables del amarillamiento del polietileno y los hidroperóxidos son promotores de la auto-oxidación que provoca la degradación incluso fuera de la exposición del material a la luz UV o al calor (Gomes, Klein, Brandalise y Zeni, 2012, pp. 10386-10387).

Los productores de plásticos oxo-degradables que pretenden probar la naturaleza biodegradativa del material y denominarlos como oxo-biodegradables deben realizar ensayos y probar al producto con la norma ASTM D6954-04 *“Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation”*. La norma puntualizada se refiere a una guía completa de pruebas de laboratorio para plásticos oxo-biodegradables. Además de la norma ASTM mencionada existen varias guías estandarizadas referentes a plásticos compostables y biodegradables que deben ser aplicadas a los oxo-biodegradables debido a publicaciones que prueban que los aditivos oxo-degradables no contribuyen a la bioasimilación de los materiales en la disposición final (Scott, Lemaire, Jakubowicz, Ojeda y Hebbbar, 2009, pp. 1-2; SPI, 2010, p. 4).

grupos funcionales presentes en las cadenas poliméricas. Una de las técnicas mayormente empleada por su menor coste y rapidez es el análisis por espectrofotometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). El análisis FTIR por transmitancia y reflectancia total atenuada (ATR) se constituyen en una técnica sencilla que permite el seguimiento de la degradación de los materiales plásticos en estado sólido o líquido. En el caso del polietileno el análisis FTIR mediante la herramienta gráfica denominada “espectro” se obtiene la información cualitativa y cuantitativa de los grupos carbonilos e hidroperóxidos presentes en la cadena polimérica (Rajandas, Parimannam, Sathasivam, Ravichandram y Su Yin, 2012, pp. 1094-1095).

- Grupos Carbonilo (-C=O)

Un grupo carbonilo se distingue por tener a un átomo de carbono unido mediante doble enlace a un oxígeno y corresponde a cetonas y aldehídos. Los carbonilos son sustancias capaces excitarse al absorber la luz por lo que terminan siendo responsables directos de la coloración del plástico, por dicho motivo se denominan sustancias cromóforas. Las bandas de absorción de luz infrarroja correspondientes a los grupos carbonilos son los principales indicadores de la degradación foto-oxidativa del polietileno. El tipo de vibración que presenta este grupo funcional es de estiramiento y se encuentra en la región que va de 1 750 a 1 550 cm^{-1} , para el caso del polietileno oxo-degradable al ser un material con tendencia foto-oxidativa presenta una mayor absorción en la región correspondiente a 1 725 – 1 705 cm^{-1} (Rabek, 2012, pp. 503, 504-505).

- Grupos hidroperóxidos (-OOH)

Los hidroperóxidos son grupos peróxidos orgánicos que tienen un átomo de hidrógeno en su estructura. Estos grupos funcionales son las sustancias fundamentales para que el proceso foto-oxidativo inicie y se vuelva auto-oxidativo debido a la ruptura de cadenas y formación de ramificaciones. Son inestables a la luz y al entrar en la etapa de propagación del proceso oxidativo dan paso a la formación de compuestos estables como los carbonilos. La descomposición de

los hidroperóxidos que da lugar a la formación de carbonilos es acelerada por la acción de metales de transición como el Mg, Fe, Ni y Co que están presentes en los aditivos oxo-degradables. Este tipo de compuestos presentan una vibración de tensión y la absorción de energía ocurre en la zona comprendida entre 3 600 y 3 500 cm^{-1} del espectro (Rabek, 2012, pp. 515-516).

En la Figura 1.11 se muestra el espectro correspondiente al polietileno de baja densidad obtenido en un análisis FTIR que indica sus bandas características.

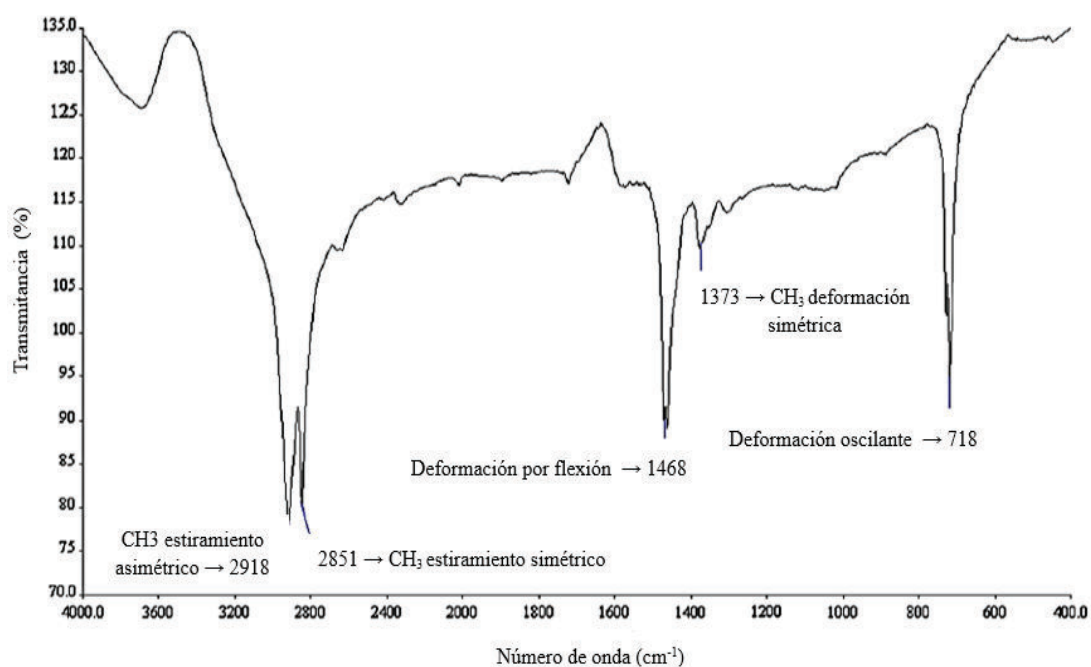


Figura 1.11 Espectro FTIR del PEBD con sus bandas características (Rajandas, et al, 2012, p. 1096)

1.2 RECICLAJE MECÁNICO DE POLIETILENO

En la actualidad existen un sin número de técnicas de reciclaje que pueden ser aplicadas a las poliolefinas *comodities* como lo es el polietileno. Procesos que implican la recuperación de energía como la incineración, métodos de obtención de materiales más simples como el reciclaje químico para la despolimerización,

procesos de bajo costo como el reciclaje mecánico simple para productos de uso secundario o métodos más complejos para productos de uso primario y las alternativas biológicas como el compostaje son varias de las opciones para atenuar la problemática de contaminación ambiental provocada por la creciente cantidad de desechos plásticos y su generación desmedida. En el esquema de la Figura 1.12 se muestra algunos casos de procesos para la recuperación de energía y reducción de desechos plásticos, cada mecanismo depende del tipo de desecho y la forma en que ha sido recuperado.

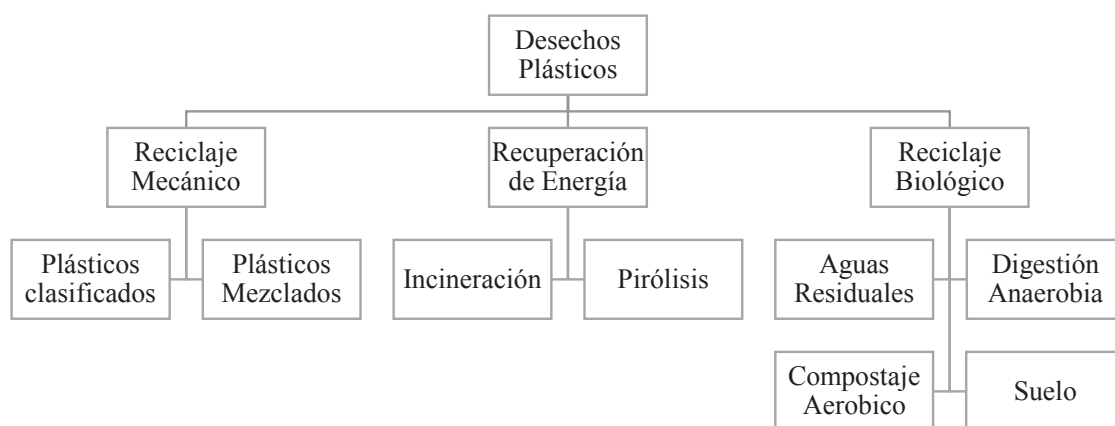


Figura 1.12 Opciones para la gestión de residuos plásticos.
(Chiellini, 2000, p. 2)

Existen 4 tratamientos en el reciclaje de residuos plásticos, particularmente en el caso del polietileno los procesos aplicados dependen del producto del que proviene el desecho y de las diferentes variantes del mismo ya sea de alta o baja densidad, lineal, etc., en la Figura 1.13 se observa la estructura molecular de cada tipo de polietileno. El reciclaje mecánico de polietileno entra en la línea del tratamiento primario y secundario puesto que en este tipo de procesos se aplica operaciones mecánicas tales como la reducción de tamaño y procesos de transformación del material como la extrusión o inyección para la obtención de una nueva forma y función en el producto. La tercera y cuarta etapa implican transformaciones químicas y recuperación de energía, dichos procesos no están dentro de una línea de reciclaje mecánico (Arandes, Bilbao, & López, 2004, p. 31).

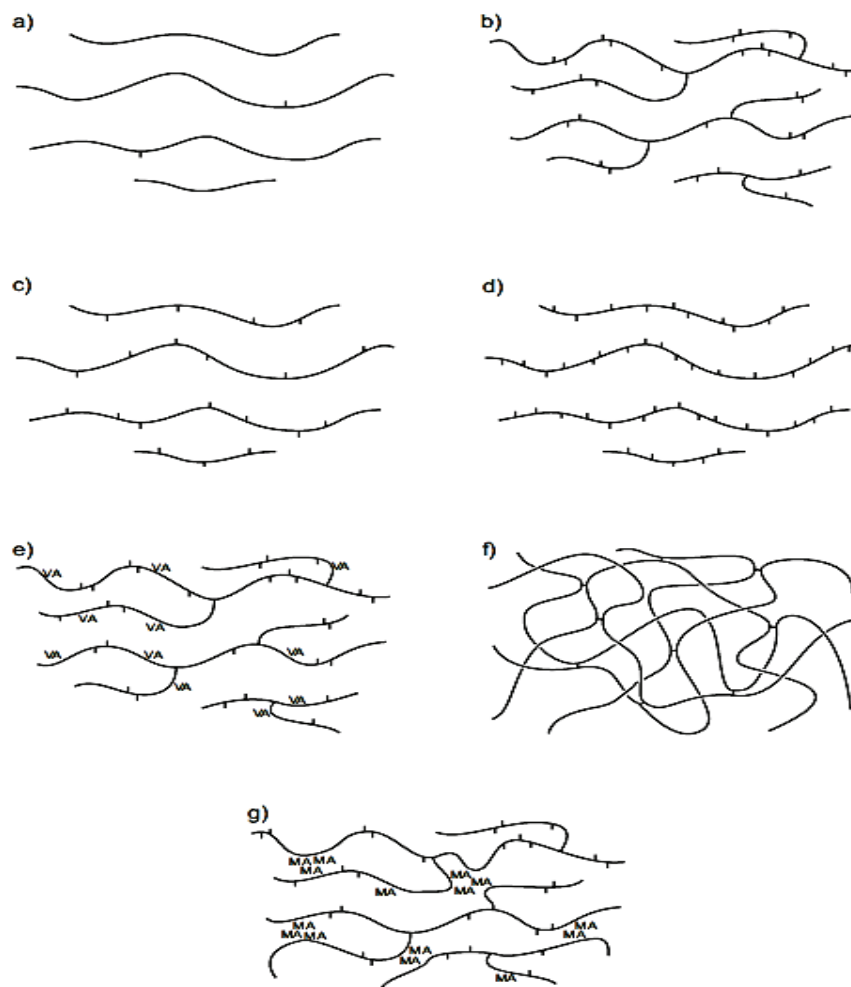


Figura 1.13 Diferentes tipos de polietileno: (a) Polietileno de alta densidad (b) Polietileno de baja densidad (c) Polietileno lineal de baja densidad (d) Polietileno de muy baja densidad (e) vinil acetato de etileno copolimero (f) Polietileno reticulado (g) Ionomero (Peacock & Calhoun, 2006, pág. 268)

El reciclado de polímeros termoplásticos y altamente utilizados como el polietileno se ha elevado considerablemente en los últimos años. En países europeos pertenecientes a la Unión Europea donde existe un mayoritario consumo de plásticos como producto y empaque el reciclado mecánico de plásticos ha crecido lentamente desde el año 2006 con 5 millones de toneladas al 2012 con aproximadamente 7 millones de toneladas. Este aumento en el método mecánico se debe al relativo bajo costo del proceso y la tecnología simple empleada en comparación con otros métodos.

Etapas del reciclaje mecánico de polietileno

El reciclaje mecánico tiene etapas generales y básicas indistintamente de la maquinaria y el proceso sofisticado o simple que pueda aplicarse, las etapas se detallan a continuación:

1. *Clasificación*: El primer paso fundamental del reciclaje mecánico es la selección y separación del material. Dependiendo del método que se use para la recolección, los desechos plásticos deben ser separados de otro tipo de residuos puesto que la línea de reciclaje incluye perfiles de temperaturas específicos para el desecho recolectado y algún remanente de etiquetas como metal o papel pueden afectar considerablemente el reprocesamiento del plástico, en estos casos comúnmente se emplea cintas transportadoras con sensores de inducción que detectan metales. Para las bolsas de polietileno de baja densidad empleadas en supermercados más que una selección y separación se requiere limpiarlas de residuos alimenticios que puedan contaminar la línea de reciclaje. Dentro de la clasificación también se resuelve la separación de plásticos según el tipo, en el caso de que se quiera recuperar un material de mejores condiciones. Esta etapa es común en reciclaje postconsumo y la dificultad del proceso de separación empleado depende de la composición del desecho. Algunas técnicas empleadas son la flotación, separación con tambor rotatorio, etc.

2. *Reducción de tamaño*: Uno de los principales objetivos de reducir el tamaño de los residuos clasificados para someterlos a reciclaje es homogenizar el tamaño y mejorar la densidad y volumen del plástico para facilitar procesos de transporte y lavado. El proceso más empleado en esta etapa es la trituración. El material que se obtiene se denomina generalmente como escama.

3. *Lavado*: Es un proceso aplicado principalmente al reciclaje postconsumo. La limpieza del material triturado se realiza con agua y

ciertos aditivos químicos (hidróxido de sodio por ejemplo) o solamente con esfuerzos mecánicos y agua. En esta etapa se procura obtener un material con la mínima cantidad de humedad. La cantidad en peso de agua no debe superar al 0.1%, por consiguiente se es necesario aplicar una etapa de secado.

4. *Reprocesamiento*: Se utilizan algunas técnicas para la transformación del residuo plástico en un nuevo producto, entre algunas de estas se tiene:

Aglomeración: Este método se emplea generalmente para reprocesar películas plásticas mediante calentamiento por fricción con un posterior enfriamiento con agua fría. La aglomeración se constituye como una etapa previa a otro proceso como la extrusión.

Extrusión: Es el método mayormente empleado en el reciclaje postconsumo, las escamas son alimentadas a un barril que contiene un tronillo rotatorio con un perfil de temperatura en aumento para la fusión y mezcla homogénea de los residuos. Esta etapa en su totalidad comprende la obtención del material extruido y pelletizado para la producción de gránulos de polímero reciclado.

La última etapa del reciclaje mecánico para el caso particular de las bolsas de supermercado básicamente comprende las técnicas de aglomerado y extrusión, no obstante dependiendo del tipo de residuo se conocen otros métodos como el moldeo por soplado, inyección, soplado de películas, extrusión de fibras, etc. (Shen y Worren, 2014, pp. 184-185).

Extrusión de plásticos

Dentro de un proceso de reciclaje mecánico la etapa de transformación del material desecho para la obtención de un nuevo producto suele ser una de las

partes más críticas del proceso, entre varios métodos de transformación se destaca la extrusión como una de las técnicas mayormente empleadas.

La extrusión de materiales poliméricos es un proceso continuo en el que se obtiene un producto según el molde especificado, consta de un tornillo que transporta el material plástico cuya entrada es de forma sólida ya sea polvo o gránulos y frío, a medida del paso del material en el equipo se ejerce calor y presión, esta última debido al movimiento del o los tornillos transportadores y la masa fundida, finalmente el material de flujo viscoso se torna en una corriente fundida.

En la extrusión dentro del proceso completo debe constar de una etapa de enfriamiento, ya sea usando agua o un sistema de aire es necesario solidificar completamente al material para que la forma del molde no se vea afectada o en su defecto el material resultante pueda ser granulado mediante el uso de un peletizador.

La capacidad de procesamiento de una extrusora depende del número de tornillos con el que la misma opere, en el caso de extrusoras monohusillo que trabajan con un solo tornillo suelen tener un diámetro interior de barril de hasta 8 pulgadas, la capacidad del equipo a partir del valor de diámetro interno se calcula mediante una relación empírica que utiliza dicho valor. Dentro de la estimación de la capacidad del equipo también existen algunas expresiones que toman en cuenta que para fundir el plástico la mayor parte de energía necesaria esta dada por el trabajo mecánico y por otro lado el aislamiento del material es trabajo de los calentadores del barril contenedor del tornillo.

Tornillo sin fin

El tornillo sin fin es el responsable de transportar al material desde su ingreso sólido hasta su etapa fundida mediante movimientos rotatorios y fricción, es un cilindro de acero que posee en su estructura un canal helicoidal, esta formación se llama *vuelo* (Flight) y su operación depende de la distancia que hay entre los

vuelos a la que se le da el nombre de *plomo* (lead) cuyo valor es estándar si se trata de una extrusora monohusillo.

Una de las principales características tomadas en cuenta para la alimentación de la materia prima a la extrusora es el *campo* (pitch) que se trata del ángulo de la hélice, un valor típico de campo es de 17.5° pero dependiendo del tamaño del equipo puede variar entre 12° y 20° . Por lo general el diámetro externo del tornillo tiene un valor muy cercano al diámetro interno del barril, esto asegura la fricción como esfuerzo mecánico para extruir al polímero y además previene problemas de acumulación de plástico en las paredes del barril que puede afectar considerablemente al calentamiento y aislamiento del material en el proceso. En la Figura 1.14 se identifican las partes mencionadas con anterioridad de un tornillo sin fin de extrusora.

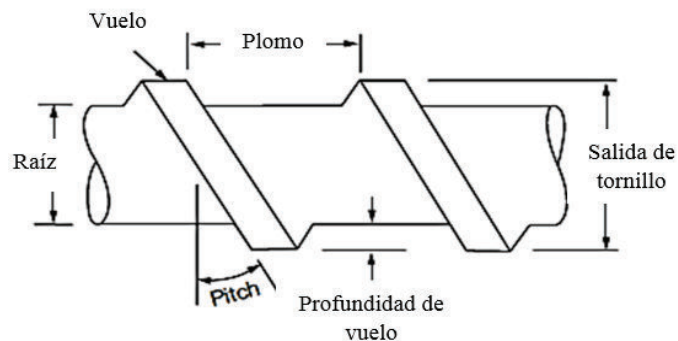


Figura 1.14 Detalle del tornillo sin fin
(Berguer & Hierner, 2006, p. 244)

El paso del material por el tornillo se da a través de tres zonas en el procesamiento, cada zona cumple con un objetivo específico que hace posible la obtención del material y son las siguientes:

- Alimentación
- Compresión
- Dosificación

La sección de alimentación recibe al material en forma de gránulos o polvo y lo transporta prácticamente sin variar el estado sólido al que entra el material. Dicha sección es la más profunda del tornillo debido a que se necesita que almacene y vaya transportando la cantidad suficiente de material para que el proceso sea continuo. El tornillo o tornillos sin fin (si es que se trata de una extrusora doble husillo) no tienen una superficie regular por que a medida que el material pasa se requiere de ciertas funciones en la operación, en el caso de la zona de compresión disminuye la profundidad de vuelo en el tornillo lo que produce la compresión necesaria para la fluidez del material cuando inicia su fundición. El objetivo de la compresión es que el aire atrapado no continúe al camino del material si no que se quede en la zona de alimentación, con esto se garantiza un material libre de burbujas. El tornillo sin fin cumple una acción de cizalla a altas temperaturas que facilita el transporte del material y en la sección de compresión debido a las características del tornillo esto se hace posible. La acción de cizalla sobre el material permite la uniformidad de la mezcla si es que se trabaja con dos o más materiales y distribución igualitaria de la temperatura en el producto. Finalmente una vez fundida la masa del material polimérico y con una fluidez relativamente fácil pasa a la zona de dosificación cuyo objetivo es que el material pase a través de la boquilla de salida con el molde que se haya seleccionado, en esta zona el diámetro del tornillo es de 3 a 5 medidas del diámetro en la alimentación. En la Figura 1.15 se ilustra al tornillo sin fin dividido en secciones y con sus respectivas características de diámetro.

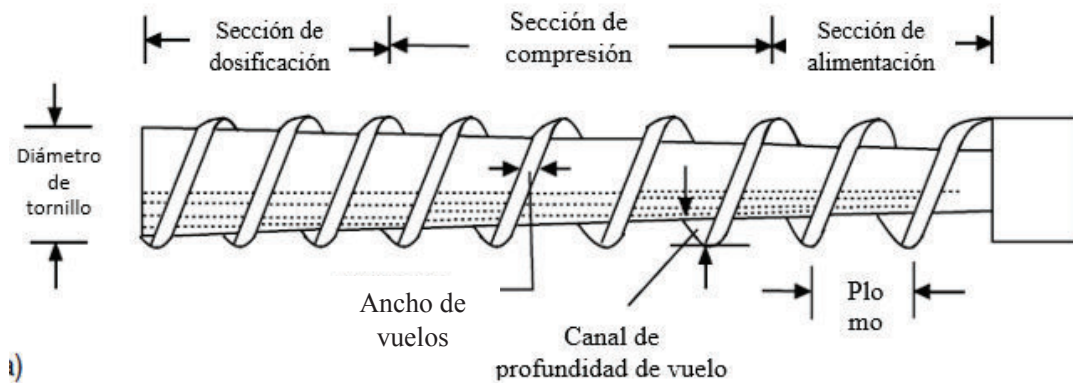


Figura 1.15 Zonas de extrusión en un tornillo sin fin: feed (alimentación), compression (compresión) y metering (dosificación)
(Berguer & Hierner, 2006, p. 247)

Con respecto al calentamiento en la extrusión, la mayor parte del calor en extrusoras modernizadas está dado por el cizallamiento y compresión producido entre el tornillo y el material plástico al ser transportado a lo largo del equipo, mientras que el calentamiento externo como fue mencionado con anterioridad cumple una función de aislamiento del material procesado. Al igual que el tornillo el barril presenta secciones de trabajo que se dividen según la temperatura a la que se establece el perfil en el panel de control, cabe mencionar que el perfil depende del material a extruir. Generalmente se divide en 3 o hasta 4 zonas de calentamiento y aumenta gradualmente desde el extremo de alimentación con el valor mínimo y el máximo en la salida o dosificación.

Extrusión multihusillo

La extrusión multihusillo son equipos que tienen más de un tornillo sin fin para su operación, la más empleada es la extrusora doble husillo, generalmente son utilizadas para la combinación de la materia prima con pigmentos, aditivos, cargas, estabilizadores, etc. El modo de trabajo de una extrusora doblehusillo no se basa en el cizallamiento del tornillo y el material, su operación se fundamenta en un trabajo de engranaje semejante al de una bomba de desplazamiento positivo, dicha acción transporta el material y generar calor. Este tipo de equipos producen una menor fricción por lo que trabajan con calor controlado y son seleccionados para trabajar con polímeros sensibles a altas temperaturas.

Las extrusoras doblehusillo dependiendo del sentido de giro de ambos tornillos pueden ser corrotantes si los tornillos giran en la misma dirección, de esta manera el engrane ocurre cuando el vuelo de un tornillo encaja exactamente en el campo del otro. Por otro lado se identifican las contrarotante en donde cada tornillo gira al sentido opuesto. Este tipo de equipos se definen en tamaño y capacidad según la tasa de salida y no en relación a la longitud y diámetro como es el caso de las monohusillo (Berguer y Hierner, 2006, p. 436).

2 PARTE EXPERIMENTAL

Para la investigación realizada se emplearon las siguientes materias primas:

- Polietileno de baja densidad PEBD grado resina para película en granzas con las siguientes características (la ficha técnica se muestra en el Anexo I):

Tabla 2.1 Propiedades del PEBD grado resina para película

Propiedad	Unidad	Valor
Índice de fluidez (190 °C y 2.16 Kg)	g/10 min	2
Densidad	g/cm ³	0.922
Temperatura de ablandamiento Vicat	°C	93

(DOW, Guía de productos, 2010, p. 20)

- Aditivo oxo-degradable en granzas (prodegradante)

El desarrollo experimental de la investigación constó de 5 etapas que se muestran en el diagrama de bloques de la Figura 2.1 con sus respectivas partes:

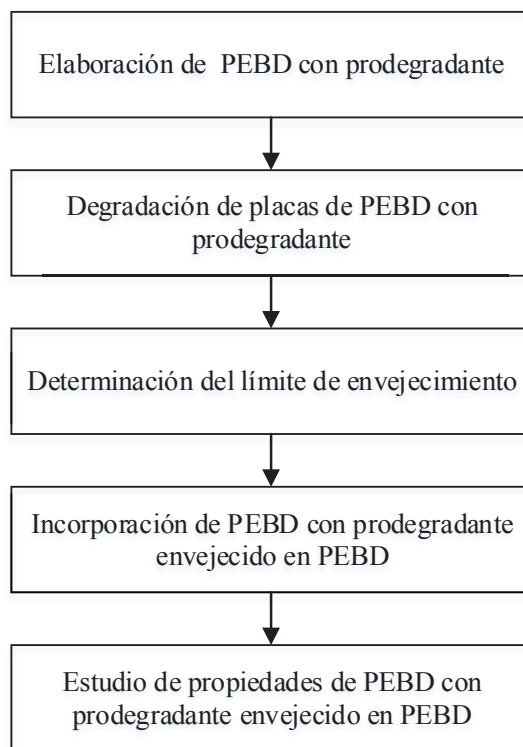


Figura 2.1 Etapas de desarrollo experimental de la evaluación de la incorporación de plásticos aditivados con prodegradantes en el reciclaje de polietileno

2.1 ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA RADIACIÓN UV EN LA DEGRADACIÓN DE PLACAS DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD ADITIVADAS CON PRODEGRADANTE

2.1.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN LA CÁMARA DE MEZCLA

En esta etapa, se empleó una cámara de mezcla marca HAAKE modelo PolyLab System con torque electrónico y una capacidad de 45 g. Este equipo incluye esfuerzos de cizalla y calor mediante la acción de dos tornillos contrarotantes que pueden ser observados en la Figura 2.2.



Figura 2.2 Sistema de tornillos contrarotantes de la cámara Haake.

Para la determinación de condiciones de la mezcla PEBD/prodegradante se realizó pruebas con PEBD que constituyó la matriz de la formulación y se trabajó con un rango de temperatura de 120 a 160 °C debido a que son valores probados experimentalmente en el procesamiento de PEBD en el estudio de Guzman y Murillo. Las pruebas fueron realizadas en pasos de 10 °C. Para la variable tiempo se ensayó al PEBD a 2 y 4 minutos de residencia en la cámara (Guzman y Murillo, 2014, p. 163).

Se tomaron en cuenta como criterios de selección de las condiciones de procesamiento el análisis experimental de los datos obtenidos en la cámara de mezcla y un estudio visual de las características de coloración y textura final del material tratado. Dentro del análisis experimental se realizó un diseño factorial 2×5 debido a los niveles del tiempo y la temperatura respectivamente. Los niveles fueron dados a partir de los rangos establecidos previamente. Los datos numéricos necesarios para el diseño propuesto fueron extraídos de los reogramas obtenidos en cada uno de los ensayos realizados en la cámara de mezcla. La gráfica reométrica fue una herramienta que permitió conocer el comportamiento de 4 variables del proceso de mezcla con respecto al tiempo como fueron: temperatura, flujo másico, torque y presión además de la estimación del tiempo en el que la mezcla inicia su estabilización. El objetivo del análisis fue seleccionar las condiciones que proporcionaron un menor valor de torque en el proceso de mezcla debido a la relación que dicha propiedad tiene con la reología del material.

El diseño factorial empleado se detalla a continuación:

Diseño factorial 2×5

Factores: 2

A → a niveles

B → b niveles

Hipótesis:

- a) $H_0 = \text{efecto del tiempo (A)} = 0$
 $H_A = \text{efecto del tiempo (A)} \neq 0$
- b) $H_0 = \text{efecto de la temperatura (B)} = 0$
 $H_A = \text{efecto de la temperatura (B)} \neq 0$
- c) $H_0 = \text{tiempo} \times \text{temperatura (AB)} = 0$
 $H_A = \text{tiempo} \times \text{temperatura (AB)} \neq 0$

Se aplicó el análisis de varianza utilizando el criterio de la tabla ANOVA:

Variación total:

$$SC_T = SC_A + SC_B + SC_{AB} + SC_\varepsilon \quad [2.1]$$

Grados de libertad de cada varianza:

$$nab - 1 = (a - 1) + (b - 1) + (a - 1)(b - 1) + ab(n - 1) \quad [2.2]$$

A continuación en la Tabla 2.2 se detallan los elementos que intervienen en el diseño factorial.

Tabla 2.2 Elementos de ANOVA para diseño factorial $1 a \times b$

FV	SC	GL	CM	F_o	Valor-p
Efecto A	SC _A	a-1	CM _A	CM _A /CM _E	P(F>F ₀ ^A)
Efecto B	SC _B	b-1	CM _B	CM _B /CM _E	P(F>F ₀ ^B)
Efecto AB	SC _{AB}	(a-1)(b-1)	CM _{AB}	CM _{AB} /CM _E	P(F>F ₀ ^{AB})
Error	SC _E	ab(n-1)	CM _E		
Total	SC _T	abn-1			

(Gutierrez & De La Vara, 2008, p. 136)

SC: Suma de cuadrados

GL: Grados de libertad

CM: Cuadrado Medio

F_o: Estadístico de Prueba

Valor-p: Significancia Observada

Desarrollo del diseño

- Factor 1: Tiempo (A) con 2 niveles,
- Factor 2: Temperatura (B) con 5 niveles
- N° de tratamientos: 10 son 2 repeticiones → 20 pruebas

En la tabla 2.3 se especifican los datos contenidos en la experimentación para la determinación de condiciones de trabajo en la cámara de mezcla.

Tabla 2.3 Datos del experimento con 2 repeticiones a las condiciones de 2 y 4 minutos en tiempo y 120, 130, 140, 150, 160 °C de temperatura

		B: Temperatura				
		120	130	140	150	160
A: Tiempo	2	13	12,5	10,5	10	8
		12,7	12,5	11	10	9
	4	12,5	10,5	10	9	8,5
		12,4	10,5	10	8,5	7,5

Con base al análisis reológico utilizando una herramienta de diseño se eligió las mejores condiciones del proceso de mezcla, la selección fue complementada con un estudio visual del producto obtenido que constó en observar la coloración del PEBD procesado. El amarillamiento de la superficie fue un factor indicativo de degradación del PEBD y finalmente se buscó que el producto sea de fácil extracción de los tornillos en la cámara para que el mayor tiempo de residencia del polímero en el calor no afecte sus propiedades.

2.1.2 FORMULACIÓN PEBD/PRODEGRADANTE

Al cabo de la determinación de las mejores condiciones de trabajo en la cámara de mezcla para el PEBD se procedió a realizar la formulación PEBD/prodegradante en una proporción del 5% en peso de aditivo, dicha cantidad fue añadida debido a que se buscó estudiar la degradación del material a condiciones críticas, bibliográficamente una poliolefina oxo-degradable es aditivada en cantidades que van desde el 1 al 5% según sea la aplicación, siendo el 5% la máxima cantidad que se formula comercialmente como se indicó en la teoría de plásticos oxo-degradables según el estudio de Telmo (Telmo, 2013, p. 3).

Se mezclaron en un recipiente 2,25 g de aditivo prodegradante en granzas y 42,75 g de PEBD de igual presentación. Se encendió el equipo y se colocaron las condiciones de tiempo y temperatura previamente determinadas a partir del procesamiento del PEBD. Una vez alcanzadas las condiciones deseadas en la cámara de mezcla se colocó el PEBD con el aditivo previamente pesados y se inició el proceso de mezcla.

Finalmente se obtuvo el PEBD con prodegradante objeto de los posteriores estudios.

2.1.3 ELABORACIÓN DE PLACAS DE PEBD/PRODEGRADANTE

A partir de la formulación obtenida de PEBD/prodegradante al 5% se procedió a la elaboración de placas por medio de la de reducción de tamaño y moldeo del material.

Para la reducción de tamaño se empleó un molino de cuchillas marca Thomas Wiley modelo 3375-E10 serie 780409 con tamiz en la boca de salida del material.

La reducción de tamaño del producto se realizó con el fin de lograr colocar la mezcla de manera uniforme en el molde para prensado. Se obtuvo un material de 2 mm de diámetro aproximadamente debido al tamaño de malla del tamiz usado en el molino.

Para el moldeo de placas se empleó una prensa hidráulica calefactada marca Carver modelo 11 con sistema de enfriamiento por agua. Se realizó el proceso a 4 temperaturas como lo fueron 120, 130, 140 y 150 °C. Se aplicó un valor de presión bajo para moldeo y alto para compresión. El proceso estuvo constituido de 4 etapas y se detalla a continuación (Gay, 2009, p. 48):

1. Precalentamiento: Se añadió 12 g de la formulación PEBD/prodegradante molido en la prensa, se emplearon dos platos rectangulares y un molde rectangular de acero de 0.035 cm que separó los platos y proporcionó las medidas de la placa (se usó papel aluminio en la superficie de cada plato para evitar que el material se adhiriera a los mismos). Se colocó la mezcla de manera uniforme en el molde para conseguir una superficie regular como se indica en la Figura 2.3. Se estableció la temperatura de prensado y se dejó el tiempo necesario para que el material se caliente y empiece a fundir. En esta etapa no se aplicó presión, el precalentamiento del material se consiguió acercando los platos hasta dejar una separación de 0.5 cm entre ellos. Se precalentó a tres tiempos con el fin de seleccionar el mejor según características del material, el rango en el que se trabajó fue de 1 a 3 minutos a intervalos de 1 minuto, este último rango fue propuesto con base en el estudio de Gay.



Figura 2.3 Mezcla PEBD/prodegradante molida y colocada en el molde de prensado

2. Moldeo: Una vez que el material precalentó iniciando su fundición se aplicó una presión de 0,907 kgf (2 lbf en el equipo) para que el material tome la forma del molde empleado. La temperatura que se utilizó fue la misma en todas las etapas que incluyen altas temperaturas, de esta manera se evitó la degradación térmica del material. El tiempo de moldeo fue de 1 minuto puesto que el material ya se encontraba fundido.
3. Compresión: En esta etapa se aplicó un valor de presión de 1,814 kgf (4 lbf en el equipo) para formar la placa con el espesor del molde empleado. El tiempo en que se sometió al material a la fuerza de compresión fue de 1 minuto. Al finalizar la etapa de moldeo previo a iniciar la compresión se debió separar los platos 0,5 cm aproximadamente para que el aire encerrado sea liberado y no se formen burbujas en la superficie de la placa.
4. Enfriamiento: Como etapa final de la formación de placas se trasladó el molde caliente con el material comprimido a la zona de enfriamiento por agua de la prensa. Este proceso se realizó con la finalidad de obtener una placa sin deformaciones en su superficie debido a su extracción desde el molde caliente. El tiempo de enfriamiento fue de 30 segundos.

Finalmente se hizo necesario sumergir a las placas resultantes en una solución de NaOH al 5% para la extracción de todo rastro de papel aluminio en el material prensado.

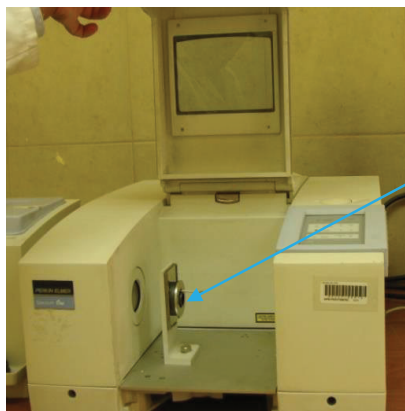
2.1.4 DEGRADACIÓN ACELERADA DE LA MEZCLA PEBD/ PRODEGRADANTE

En esta etapa del proceso se usó una cámara de arco xenón marca Q-Lab, modelo Xe-1. La exposición de placas se realizó bajo la norma ASTM D5071-06 “*Standard Practice for Exposure of Photodegradable Plastics in a Xenon Arc Apparatus*” (ASTM D5071-06, 2013). Se procedió a trabajar dentro de la norma establecida con el *ciclo 1* de luz continua, a una temperatura de 63 °C con una irradiancia de 0,35 W/(m².nm) a 340 nm. No se incluyó dentro de este estudio etapas de oscuridad y rocío puesto que se hace referencia solamente al efecto de la luz UV sobre materiales oxo-degradables.

Para la determinación del tiempo de exposición de las placas a luz UV se empleó un espectrofotómetro infrarrojo marca Perkin Elmer modelo Spectrum One para la realización de análisis FTIR por transformadas de Fourier. Se extrajo una muestra de la cámara cada 50 horas aproximadamente y se aplicaron los métodos de reflectancia total atenuada horizontal (HATR) y transmitancia. El primer método (HATR) consistió en tomar una muestra de las placas y colocarla en el cristal de seleniuro de zinc para sólidos del equipo como se observa en la Figura 2.4, el análisis se centró en la superficie de la placa, el segundo método evaluó el paso del haz de luz infrarroja a través de la placa que fue colocada en el holder porta muestra cómo se visualiza en la Figura 2.5.



Figura 2.4 Sistema de análisis FTIR por HATR para placas de PEBD/prodegradante expuestas durante un ciclo



Holder: Sistema porta muestra con imán

Figura 2.5 Sistema de análisis FTIR por transmitancia para placas de PEBD/prodegradante expuestas durante un ciclo

A partir de los espectros obtenidos en cada uno de los dos tipos de análisis FTIR se midió índice de carbonilo y se estudió el aparecimiento de una banda de hidroperóxido en el espectro del material. Paralelamente, se llevó un registro visual del deterioro de las placas asociado al inicio de la fragmentación del material.

La exposición en cada ciclo según el tamaño y espesor de las placas elaboradas fue de 21 g de material aproximadamente (Figura 2.6) por lo que se realizaron 7 repeticiones del ciclo establecido (ciclo 1 norma ASTM D5071-06) una vez determinado el tiempo de exposición.



Figura 2.6 Disposición de las placas de PEBD/prodegradante dentro de la cámara de arco xenón

Estudio del índice de carbonilo en la mezcla PEBD/prodegradante

El estudio del índice de carbonilo fue realizado por dos métodos:

- **Cualitativo:** Para este método se usaron los espectros obtenidos en el análisis FTIR por HATR en los que se evaluó la incidencia de la luz UV en la superficie de la placa por medio de la superposición de espectros del material; conforme avanzó el tiempo de exposición se analizó la variación del tamaño de la banda de carbonilo. En la primera exposición se estableció el tiempo máximo de las placas en la cámara por medio de la observación del apareamiento de la banda de hidroperóxido.
- **Cuantitativo:** El análisis FTIR por transmitancia midió la incidencia de la luz UV a partir de un haz de luz infrarroja que atravesó las placas ensayadas. El cálculo se realizó con base en la medición de áreas de picos de carbonilo conforme aumentó el tiempo de exposición de las placas. (Roy, Surekha, Rajagopal, Chatterjee y Choundhary, 2007, p. 1153).

$$IC = \frac{\text{Area del pico de carbonilo entre } (1600 - 1800) \text{ cm}^{-1}}{\text{Area del de referencia } (2019) \text{ cm}^{-1}} - IC_0$$

[2.3]

El factor IC_0 de la ecuación representa al índice de carbonilo en el material no expuesto a la luz UV.

Mediante el estudio del nivel de degradación en las placas de PEBD/prodegradante se estableció un límite de envejecimiento del material a ser reprocesado.

2.2 EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE POLIETILENO ADITIVADO DEGRADADO SOBRE POLIETILENO VIRGEN

La evaluación de la incorporación del PEBD/prodegradante expuesto a luz UV en PEBD puro fue realizada en el aspecto mecánico, térmico y de reprocesamiento para ser reciclado.

Se redujeron de tamaño las placas expuestas y fueron incorporadas en proporciones de 1, 5, 10, 20 y 50% en peso al PEBD puro empleando la cámara de mezcla Haake. Se realizó el proceso utilizando las condiciones de mezcla determinadas en el apartado 2.2.1. Una vez realizadas las 5 distintas formulaciones con el material degradado y el PEBD puro se procedió a la elaboración de nuevas placas a ser evaluadas. El proceso de obtención de placas fue detallado en el apartado 2.1.3., se conservaron las mismas condiciones de prensado.

2.2.1 ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA MEZCLA PEBD/MATERIAL DEGRADADO

Una vez obtenidas las placas formuladas con material degradado, se procedió a realizar probetas rectangulares. Se troquelaron las placas con un molde cuchilla de 10 mm x 100 mm, dichas probetas se emplearon para el estudio de la resistencia del material a la tracción con una máquina universal de ensayos INSTRON modelo 1011. El ensayo se realizó bajo la norma ASTM D882-12 “*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*” (ASTM D882-12, 2014). A continuación se detallan las condiciones que se ingresaron en equipo INSTRON para la evaluación de la resistencia a la tracción:

Tabla 2.4 Condiciones ingresadas en el INSTRON bajo la norma ASTM 882-12 para la evaluación de la resistencia a la tracción del material estudiado

Característica	unidad	valor
Ancho de probeta	mm	10
Distancia entre mordazas	mm	50
Velocidad de alejamiento de las mordazas	mm/min	50

(ASTM D882-12, 2014)

Se estudiaron 5 probetas por formulación y mediante el ensayo mecánico se evaluó la relación que hubo entre la fuerza necesaria para la ruptura de la probeta, la elongación del material previo a la ruptura y el módulo de Young con respecto al porcentaje de material degradado incorporado en la matriz de PEDB.

2.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO DE LAS FORMULACIONES DE PEBD/MATERIAL DEGRADO

Debido a que para el último paso de la evaluación de la incorporación del material degradado en PEBD puro se sometió a las diferentes formulaciones a un proceso de cizallamiento y altas temperaturas, se hizo necesario determinar si el material presentó cambios en el punto de fusión y definir una nueva temperatura de procesamiento en la cámara Haake según sea la formulación trabajada.

Para el análisis térmico se pesaron 10 mg de muestra aproximadamente, se colocó en un recipiente denominado crisol y se llevó la muestra conjuntamente con el crisol dentro del calorímetro diferencial de barrido (DSC). Se arrancó el ensayo por aproximadamente una hora y finalmente se obtuvieron los termogramas con la información de los puntos *onset* (inicio de la fundición), punto de fundición y *endset* (finalización de la fundición). A partir del dato *endset* en cada formulación se determinó la nueva temperatura de trabajo del PEBD/material degradado en la cámara Haake. También se realizaron ensayos DSC al PEBD puro y PEBD/prodegradante no expuesto por motivos de comparación con respecto a los cambios suscitados en el proceso.

2.2.3 FACTIBILIDAD DE PROCESABILIDAD DEL PEBD/MATERIAL DEGRADADO

Una vez realizado el estudio de propiedades mecánicas y térmicas de las formulaciones PEBD/material degradado se procedió a evaluar la reprocesabilidad del material, para este estudio las formulaciones fueron sometidas al mismo proceso del apartado 2.1.1 en la cámara de mezcla Haake empleando la temperatura obtenida a partir del análisis DSC previamente realizado. Se realizaron 3 reprocesos en la cámara para cada formulación y PEBD/prodegradante mientras que para el PEBD puro se realizaron 6 reprocesos, esto permitió realizar la comparación con el PEBD/material degradado y la determinación de la mejor formulación para un proceso de reciclaje.

Por cada producto obtenido en el tercer reproceso de todos los materiales evaluados se realizó un análisis DSC para finalmente analizar el cambio y afectación en la estructura del material por medio de la evaluación del punto de fusión en los termogramas resultantes. Además se realizó un estudio visual de cada producto para observar el avance de la degradación según el cambio de coloración en cada reproceso.

Finalmente en esta etapa de la evaluación del reciclaje se realizó un ensayo de la medida del índice de fluidez (MFI) a cada uno de los productos. Para este ensayo se empleó un plastómetro marca CEAST modelo 6942.000 y 2,5 g de cada muestra. Se realizó un análisis comparativo con respecto al índice de fluidez del PEBD puro y PEBD/prodegradante no expuesto, de esta manera se determinó cuál fue la máxima formulación en la que aún no se ve afectado el PEBD, esto debido a que dicha medida es la principal propiedad estudiada en los procesos de transformación de los termoplásticos. Además se realizó un ensayo MFI a la mezcla de PEBD/prodegradante envejecido.

El ensayo MFI fue realizado bajo la norma ASTM D1238 *“Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer”* (ASTM D1238, 2014).

Una vez obtenidos los datos del índice de fluidez se realizó una gráfica comparativa de todas las formulaciones y materiales estudiados.

2.3 DETERMINACIÓN DE LA VIABILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA DE INCORPORAR PLÁSTICOS ADITIVADOS DEGRADADOS EN EL PROCESO DE RECICLAJE MECÁNICO DE POLIETILENOS

En esta etapa final del proyecto se evaluó un proceso estándar de reciclaje mecánico de materiales plásticos específicamente del polietileno. Se investigó los costos de equipos y materias primas y se determinó la parte en la que se optimizó el proceso abaratando costos mediante la reducción de la cantidad de materia prima virgen usada en un proceso de reciclaje mecánico de polietileno.

En el reciclaje mecánico se identificaron las siguientes operaciones principales ilustradas en el diagrama de la Figura 2.7:

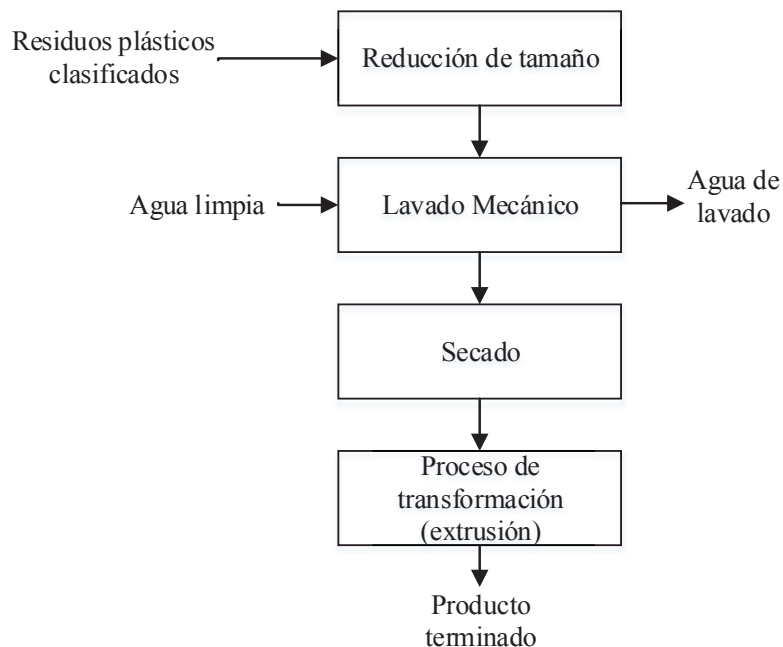


Figura 2.7 Diagrama de bloques de las operaciones unitarias básicas de un proceso de reciclaje mecánico de poliolefinas

En la etapa de transformación el plástico recuperado debe ser mezclado con aditivos o cierta cantidad de materia prima virgen para asegurar el mejoramiento de las propiedades afectadas durante el desarrollo de su ciclo de vida. En la propuesta descrita en este proyecto se evaluó la incidencia de incorporar plástico aditivado y degradado en una matriz de PEBD virgen para luego poder emplearlo en proceso de transformación y obtención de nuevos productos.

La formulación evaluada como la mejor para ser sometida a un proceso de reciclaje determinó el ahorro en la etapa clave del proceso.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ANALISIS DEL EFECTO DE LA RADIACIÓN UV EN LA DEGRADACIÓN DE PLACAS DE PEBD ADITIVADAS CON PRODEGRADANTE

3.1.1 CONDICIONES DE PROCESAMIENTO EN LA CÁMARA DE MEZCLA

Para la determinación de las condiciones de mezcla del PEBD/prodegradante se trabajó con PEBD puro como se explicó en el apartado 2.1.1, la evaluación se llevó a cabo con base en el análisis de los reogramas obtenidos en la cámara de mezcla y un estudio visual del cambio de coloración del material producto de la degradación. Las condiciones seleccionadas en temperatura y tiempo fueron de 150 °C y 4 minutos respectivamente, valores estudiados bajo un análisis experimental con un diseño factorial 2×5 como se explicó en capítulo 2. El reograma correspondiente a las mejores condiciones de trabajo se muestra a continuación en la Figura 3.1.

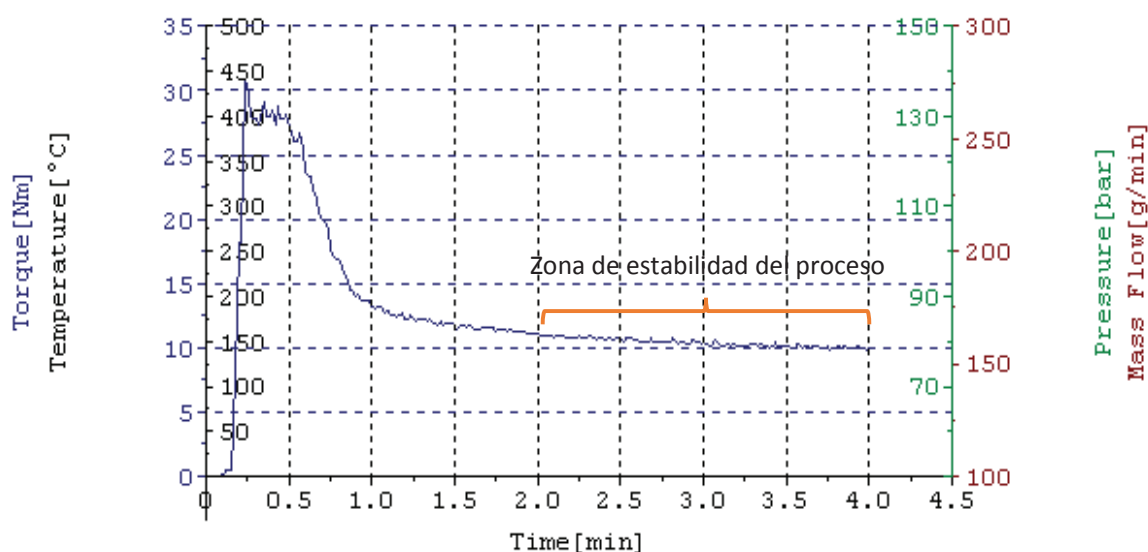


Figura 3.1 Reograma del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 150 °C y 4 minutos

Como se puede observar el reograma entrega datos de torque, temperatura, presión y flujo másico del material que está siendo procesado. Para el diseño experimental propuesto se tomó en cuenta al torque debido a que el equipo empleado es un “Reómetro de torsión” en donde se evalúa la reología del material. El torque fue evaluado con referencia a la resistencia del material a la acción cizalladora del equipo y a la viscosidad, el torque es una medida proporcional a ambos aspectos en la mezcla como lo especifican Albairak y Aidin en su estudio en donde señalaron que “el torque producido por la resistencia de un material a la acción de cizallamiento del proceso es un indicativo indirecto de la tensión de cizallamiento, y la velocidad del rotor es un indicativo indirecto de la viscosidad” (Albairak y Aidin, 2010, p. 223).

A medida que el valor del torque disminuye en el procesamiento del PEBD significa que necesita un menor esfuerzo de cizallamiento y además el material fundido durante la rotación de los tornillos presenta una menor viscosidad. Cuando la viscosidad en la mezcla es alta presenta un problema de flujo a través de los tornillos giratorios lo que provoca un mayor tiempo de estabilización en la mezcla con un resultado heterogéneo de la misma. En el caso del rango ensayado en la presente investigación se pudo evidenciar que la temperatura fue un factor determinante en el proceso dentro de la cámara de mezcla puesto que a menor valor empleado de dicha condición se observó una curva reométrica menos estable. A continuación se visualiza la Figura 3.2 y 3.3 que pertenecen a los procesos que fueron realizados a 120 °C y 160 °C respectivamente. Estos valores corresponden a los límites del rango propuesto para evaluar el procesamiento del PEBD en procesos de transformación.

Las gráficas correspondientes a los reogramas de todas las pruebas realizadas se pueden observar en el Anexo II.

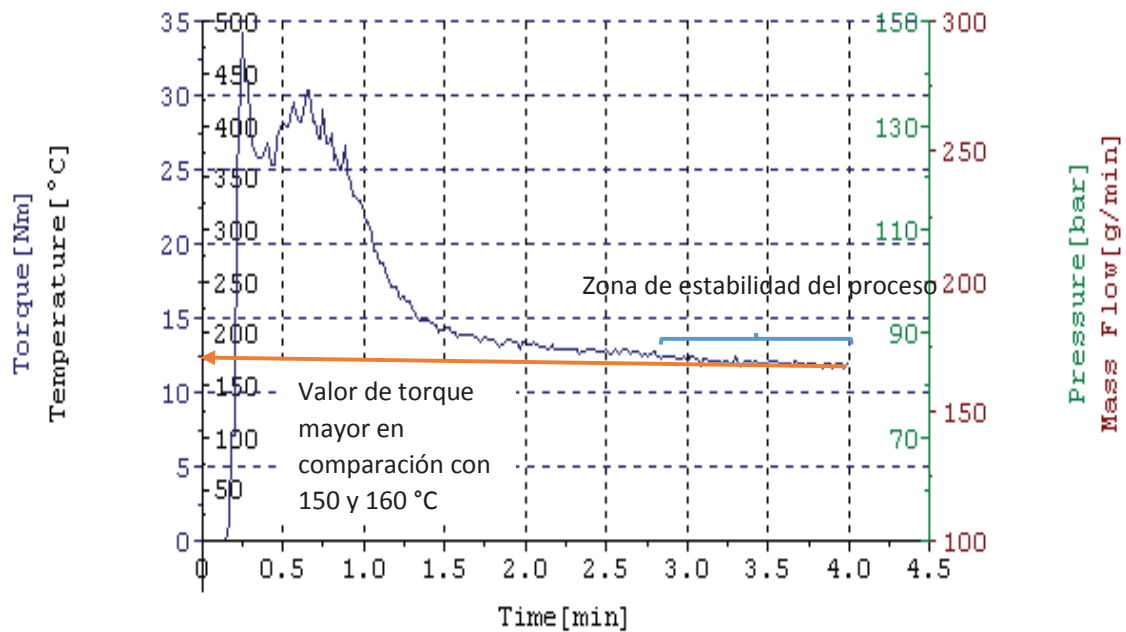


Figura 3.2 Reograma del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 120 °C y 4 minutos

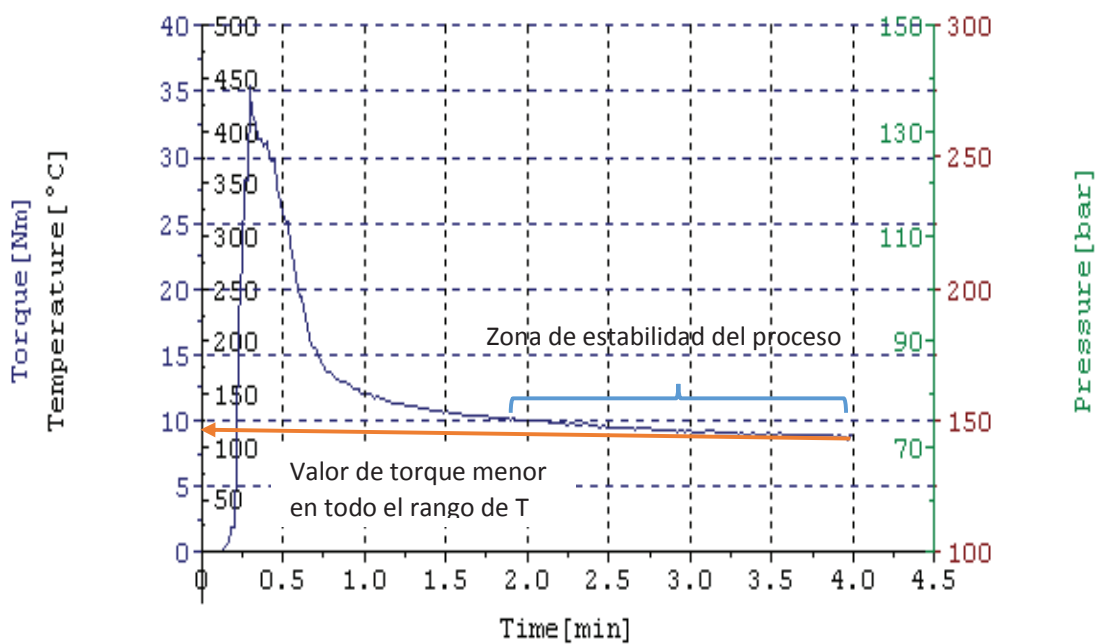


Figura 3.3 Reograma del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 160 °C y 4 minutos

3.1.1.1 Resultados obtenidos a partir de la variable de salida torque con respecto a la temperatura y tiempo para el diseño factorial 2×5

Dentro del procesamiento del PEBD en la cámara de mezcla, como ya fue mencionado con anterioridad se requirió establecer un tiempo de mezcla, la selección de la mejor combinación y efecto individual de ambas condiciones se posibilitó gracias al diseño experimental propuesto, el desarrollo del diseño se realizó en el software de paquete estadístico MINITAB y los resultados se muestran a continuación:

Tabla 3.1 Resultados obtenidos en estadísticas ANOVA para diseño multifactorial 2×5 en MINITAB

Fuente	SC	GL	MC	F	P
Tiempo	4,80	1	4,8	39,94	0
Temperatura	47,77	4	11,94	91,86	0
Interacción	1,73	4	0,43	3,33	0,056
Error	1,3	10	0,13		
Total	55,60	19			

Los resultados obtenidos en el análisis de varianza ANOVA del software MINITAB permiten saber cuál es el efecto de cada uno de los factores sobre la variable respuesta. Mediante la evaluación del valor P (existe significancia estadística sobre la variable dependiente cuando $P < 0.05$) se puede observar que el tiempo y la temperatura (factores analizados en el modelo propuesto) tienen significancia estadística sobre el torque, de manera que el valor de esta fuerza es altamente dependiente a las condiciones nombradas, sin embargo, bajo el mismo análisis se estableció que la interacción de ambos factores no afecta al valor del torque en el proceso puesto que el valor de $P = 0.056$. Esta interpretación de los resultados en la tabla ANOVA se visualiza de forma más clara en las herramientas gráficas obtenidas en MINITAB.

A continuación se presentan tres gráficas obtenidas en el análisis de varianza ANOVA.

En la Figura 3.4 se presenta las interacciones principales en el modelo propuesto de dos factores.

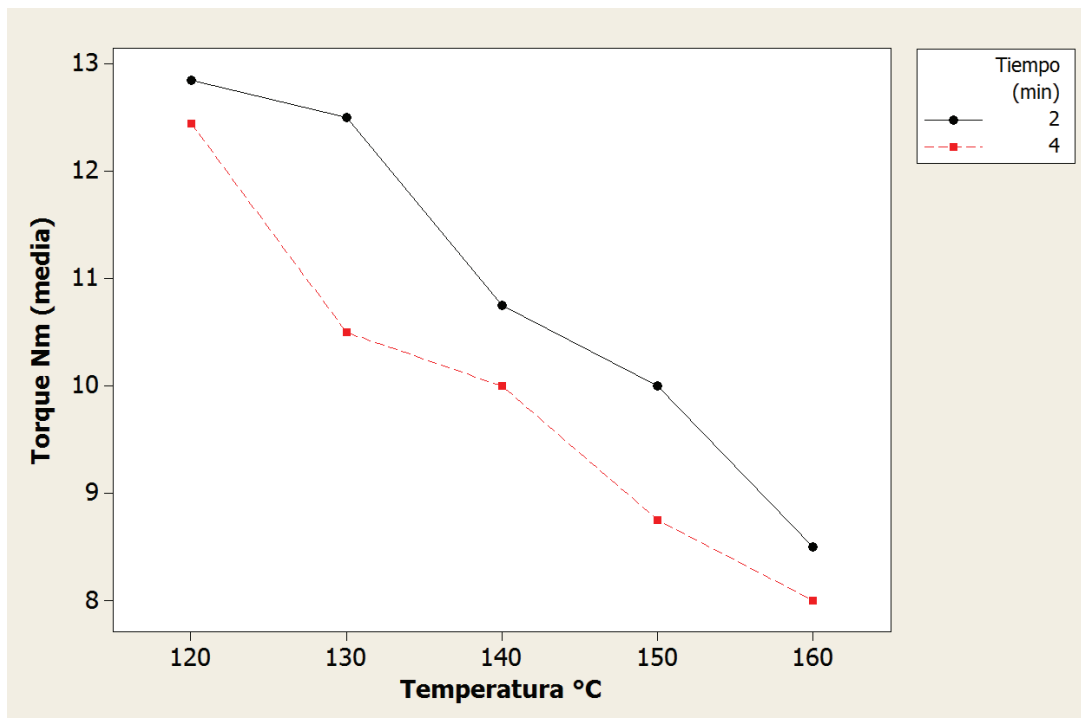


Figura 3.4 Interacciones Tiempo-Temperatura en la media de la variable de respuesta torque obtenidas en estadísticas ANOVA para dos factores en MINITAB

Como se puede observar la variación del torque en las dos repeticiones realizadas para el experimento tiene una tendencia similar, a valores mayores de temperatura existe un notable decrecimiento del torque, esto corrobora la información teórica y la dependencia de esta propiedad con el factor en cuestión mencionada en el análisis de los reogramas.

El estudio de interacciones entre ambos factores se lleva a cabo con la observación de las pendientes de los experimentos, mientras se identifiquen pendientes diferenciadas se puede concluir como un efecto principal sobre el torque la dependencia entre los dos factores, sin embargo para el caso de estudio

claramente se observa que ambas pendientes siguen un patrón similar por lo que no interaccionan entre sí para efectuar cambios considerables en la variable respuesta, esto es, si el tiempo aumenta y la temperatura aumenta de igual forma el torque sigue presentando valores bajos, si el tiempo disminuye a una temperatura alta aún se observa el comportamiento de disminución del torque, el efecto de la temperatura sobre el torque no depende del tiempo establecido en el experimento.

Bajo el análisis realizado con anterioridad en las gráficas reométricas se consideró a 4 minutos como un tiempo en el que el proceso alcanza su mejor estabilidad, además cabe mencionar que a dicho tiempo el torque presenta un menor valor y esto se puede corroborar en la gráfica de efectos principales de forma individual mostrados en la Figura 3.5.

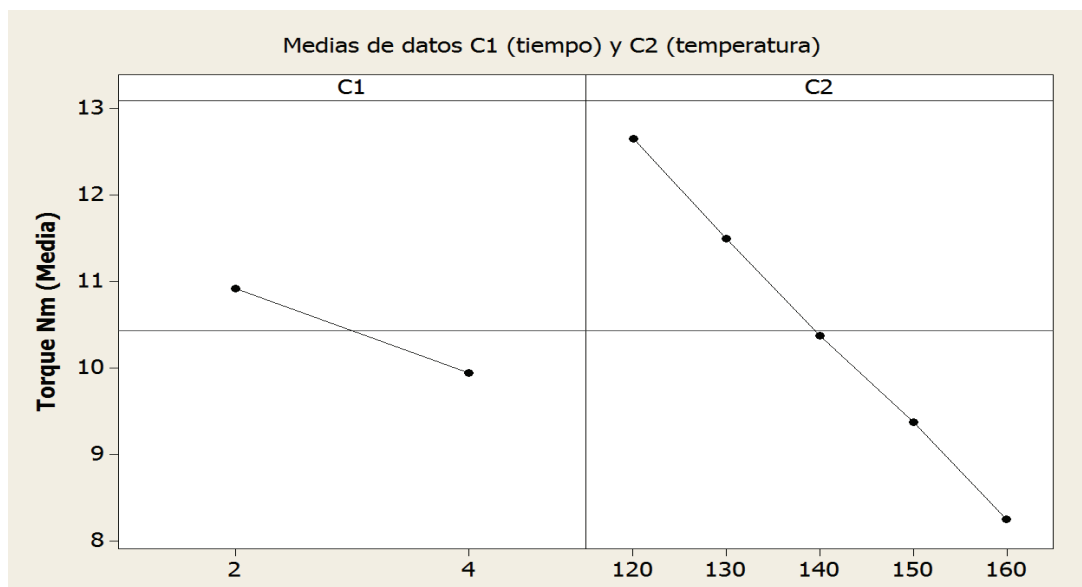


Figura 3.5 Efectos principales de los factores (Tiempo C1 y Temperatura C2) sobre la variable respuesta Torque obtenido en estadísticas ANOVA para dos factores en MINITAB

El estudio de los efectos individuales del tiempo y la temperatura en la variable respuesta del modelo propuesto en esta investigación es fundamental puesto que el análisis de varianza ANOVA mediante la significancia estadística establece la dependencia del torque con respecto a cada factor mencionado. En la Figura 3.5

se muestra de forma precisa el efecto mencionado en la gráfica precedente debido a que se comprueba la disminución del valor medio del torque cuando es evaluado en el experimento realizado a 4 minutos.

Los valores medios del torque representan a la variable respuesta en las dos repeticiones del experimento. Al igual que el efecto del tiempo sobre el torque la temperatura a medida que aumenta presenta un mejor resultado en dicha fuerza. El estudio de ambos factores de forma individual sugiere que la mezcla debe ser realizada en los límites máximos de los valores probados, no obstante, en la metodología se planteó un estudio estadístico complementado con un análisis visual del producto obtenido debido a que el valor del torque no detalla el proceso de degradación que puede sufrir el PEBD si se trabaja al máximo valor del rango propuesto de temperatura en la cámara de mezcla. El estudio visual de las características de coloración del producto se trata en el apartado 3.1.2.

En la Figura 3.6 finalmente se analiza la dispersión de datos en cada combinación de factores.

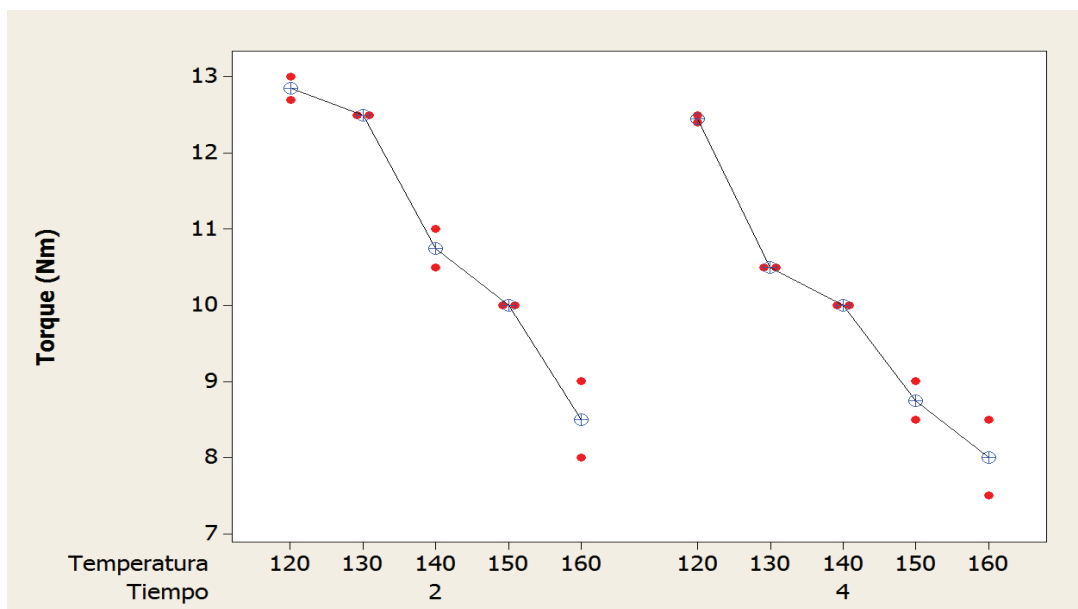


Figura 3.6 Valores individuales de Torque vs Tiempo y Temperatura para los dos grupos de prueba (análisis de dispersión) obtenido en estadísticas ANOVA para dos factores en MINITAB

Como se puede observar no se presentan valores atípicos en el estudio así como tampoco se observa una dispersión considerable en la distribución de valores del torque con respecto a la temperatura y tiempo, no obstante cuando se trabaja a 2 minutos se observan 3 grupos de datos dispersos de la media calculada y a 4 minutos en cambio se presentan solamente dos grupos de datos dispersos. Esto representó un criterio adicional para la selección de 4 minutos como mejor tiempo de proceso de mezcla puesto que la varianza con respecto al valor central del torque es ligeramente menor que a 2 minutos, esto pudo suceder a causa del poco tiempo que tiene para estabilizarse el proceso como se muestra en el análisis de las gráficas reométricas.

El estudio experimental con el empleo de un paquete estadístico como lo es MINITAB determinó que las mejores condiciones en el proceso son los máximos valores dentro de cada rango y valor propuesto para la temperatura y tiempo respectivamente, con base en los resultados de dicho estudio se debería determinar a 160 °C como la mejor opción de temperatura en el proceso de mezcla, no obstante el efecto degradativo de la temperatura sobre el PEBD precisó realizar un análisis visual del producto.

3.1.1.2 Análisis visual del PEBD procesado en la cámara de mezcla HAAKE

El PEBD se trabajó en presentación de granzas como se especificó en el capítulo 2 en la sección de equipos y materias primas, es una poliolefina termoplástica y está asociada a procesos de transformación en los que se emplea altas temperaturas, por lo tanto es proclive a sufrir cambios a nivel estructural (cadenas) y físicos, todo esto producto de una oxidación tipo térmica.

Entre algunas propiedades que se ven afectadas con la oxidación térmica son el peso molecular que está directamente relacionado con la viscosidad del PEBD en los procesos de transformación y el cambio de coloración del mismo observado una vez obtenido el producto. Debido a esto se tomó como un indicativo fundamental de degradación del PEBD a la coloración final y como resultado se

observó que a medida del aumento de temperatura en el procesamiento dentro de la cámara de mezcla el producto presentaba una viscosidad menor, lo que permitía la extracción del material de los tornillos de mezcla. Los procesos realizados a 120, 130 y 140 °C exhibían un producto menos plastificado evitando la recuperación total del material como se puede, por otro lado el material obtenido a 150 y 160 °C permitieron una fácil separación del producto de los tornillos y cámara de mezcla y esto se observa en la Figura 3.7, no obstante a los 160 °C ya se pudo observar un cambio apreciable de coloración del PEBD, se visualizó una tonalidad amarilla en la superficie del producto, dicho suceso indicó un posible proceso irreversible de degradación del material, este notable cambio se puede apreciar en la Figura 3.8

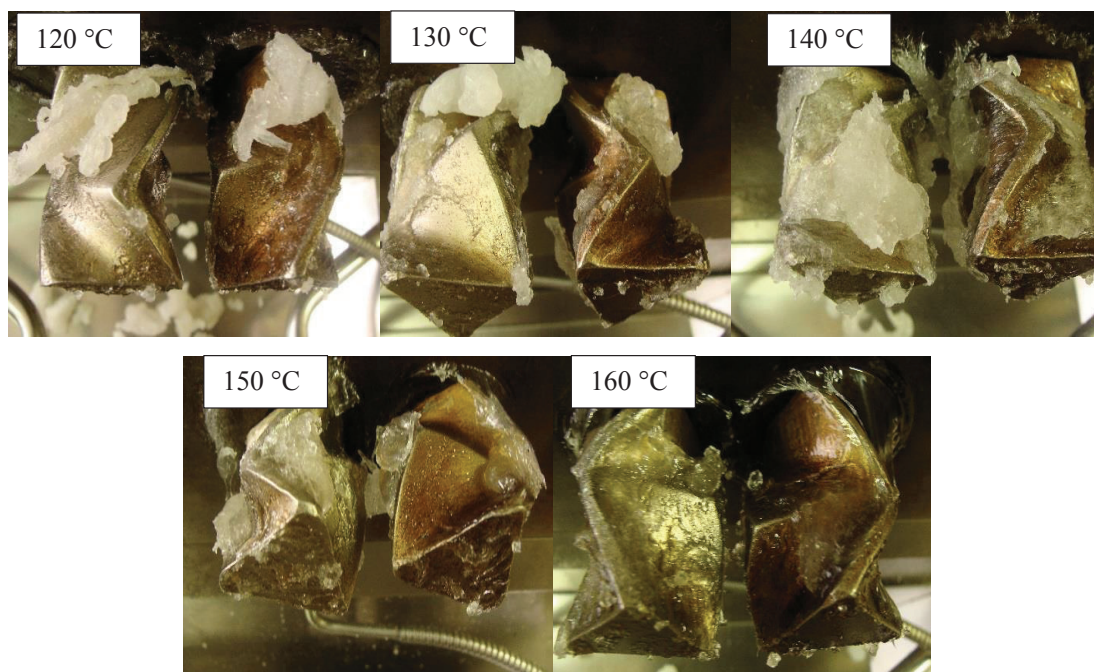


Figura 3.7 PEBD adherido en tornillos de cámara de mezcla una vez finalizado el proceso a 120, 130, 140, 150 y 160 °C

Los tornillos en los procesos de 150 y 160 °C se muestran más limpios con una cantidad menor de material plástico.

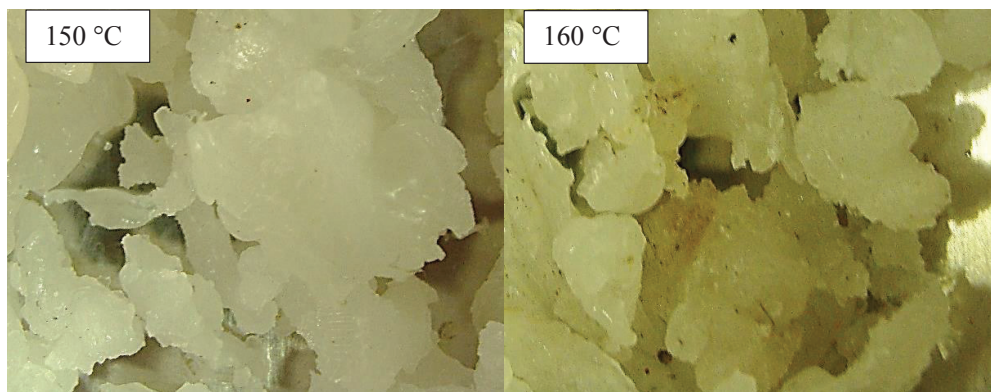


Figura 3.8 PEBD procesado en cámara de mezcla HAAKE a 150 y 160 °C

Una vez realizados los estudios estadísticos y visuales se establecieron 150 °C y 4 minutos como la mejor combinación de temperatura y tiempo para las posteriores mezclas PEBD/prodegradante a realizarse en la cámara de mezcla.

La temperatura de 150 °C fue tomada en cuenta como parámetro del proceso debido a que en el análisis gráfico y estadístico se constituyó como la mejor opción en la que se logra una disminución considerable del torque sin llegar a degradar al PEBD. En las dos pruebas realizadas para todos los valores de temperatura y tiempo propuestos la combinación mencionada proporcionó la obtención de un material con mejores características para su extracción desde el equipo, esta propiedad es fundamental puesto que a medida del aumento en el tiempo de residencia del PEBD en el equipo a alta temperatura se pueden suscitar considerables cambios que afectan la interpretación de resultados posteriores, esto debido a que no se tomaría en cuenta el tiempo en el que el material se sigue plastificando en los tornillos y cavidades calientes del equipo, la extracción del producto al no realizarse de forma inmediata puede provocar un proceso degradativo que no esté asociado a los diferentes ensayos a los que se someterá la mezcla PEBD/prodegradante en el estudio propuesto.

3.1.2 FORMULACIÓN PEBD/PRODEGRADANTE

3.1.2.1 Mezcla de PEBD/prodegradante en cámara HAAKE

Se procesó 42,75 g de PEBD con 2,25 g de aditivo prodegradante (corresponden al 5% en peso de aditivo en la cámara de mezcla) a las condiciones previamente establecidas con la matriz. Como ya fue mencionado el porcentaje de aditivo empleado se debió a que la evaluación del producto obtenido fue realizada bajo condiciones críticas en el material, de esta manera se posibilitó realizar la investigación bajo el supuesto de mayor aceleración en la degradabilidad del PEBD para analizar la mayoría de inconvenientes que presentan este tipo de materiales al ser reprocesados en una línea de reciclaje mecánico convencional. El producto esperado según el estudio estadístico realizado debía poseer una superficie homogénea sin amarillamiento. A continuación, en la Figura 3.9 se puede observar la fotografía del producto de mezcla que se obtuvo.



Figura 3.9 Mezcla sólida de PEBD/prodegradante al 5% en peso de aditivo a 4 minutos y 150 °C realizada en la cámara de mezcla HAAKE

El material de mezcla obtenido presentó como características visuales y físicas una coloración blanca no translúcida debido al tipo de producto en forma de masas irregular aglomerada y posiblemente por el reordenamiento de las cadenas en la etapa de mezcla por el movimiento giratorio y esfuerzo de cizallamiento sobre las cadenas del polímero, dependiendo de la cantidad de material aglomerado en la extracción de la mezcla desde la cámara se pudo evidenciar

una textura dura y en pedazos de menor espesor algo flexible, esta irregularidad en el tamaño y la textura ocasionó ciertos inconvenientes en la reducción de tamaño del material para la elaboración de placas en una etapa posterior.

La flexibilidad del material es característica específica del PEBD, puesto que se utilizó el PEBD grado película, por lo tanto es un material flexible y de menor dureza que el PEAD (polietileno de alta densidad). Al igual que el resultado del procesamiento del PEBD bajo esas condiciones, la mezcla pudo ser extraída fácilmente de la cámara y no mostró signos de inicio de degradación por cambio de coloración. Cabe recalcar que el aditivo es un catalizador del proceso de degradación por oxidación del material, por lo tanto fue imperativo en esta etapa el trabajar bajo la mejor combinación de condiciones que permitan un menor tiempo de residencia de la mezcla en la cámara.

3.1.2.2 Placas de la formulación PEBD/prodegradante

A partir del método de prensado explicado en el apartado 2.1.3 del capítulo 2 se elaboraron las placas para el posterior estudio de degradación acelerada de la mezcla PEBD/prodegradante. Como características generales, se obtuvieron placas cuadradas de 13 cm por lado con un espesor promedio de 0,035 cm (los valores de la medición de espesores se muestran en el Anexo II). Cabe mencionar que el espesor de las placas fue tomado como un valor promedio debido a que la prensa empleada presentó problemas de calentamiento uniforme a través de la superficie de las planchas que la componen, esto provocó en ciertas ocasiones la obtención de un material con superficies no regulares y espesor variable.

Para el proceso de prensado de la formulación PEBD/prodegradante se seleccionó dentro del rango de prueba de 120 a 150 C° la temperatura de 150 C°. Esto debido a que mediante la realización de pruebas a los tiempos establecidos en la metodología se observó que a menor temperatura el producto presentaba burbujas y una superficie poco regular, por otro lado se necesitaba de mayores

tiempos de calentamiento para que inicie la fundición. A continuación se observa la fotografía correspondiente a la Figura 3.10 de una placa obtenida a 140 C°.

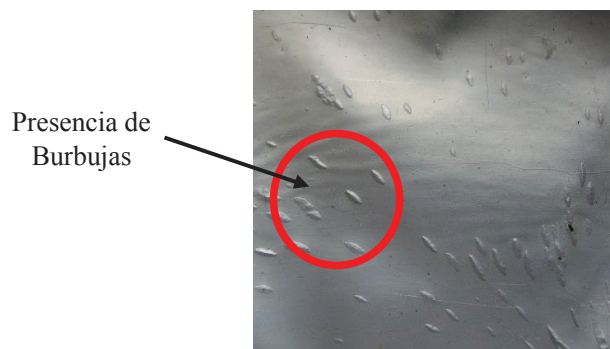


Figura 3.10 Placa de la formulación PEBD/prodegradante obtenida en el proceso de prensado a 140 C°

La placa en la fotografía tiene un fondo gris debido a que está recubierta superficialmente por papel aluminio en su parte posterior, el aluminio fue utilizado para evitar que el plástico fundido se adhiriera a las planchas de calentamiento de la prensa. Como se puede observar la placa exhibe burbujas. Un material con burbujas presentaría problemas en los resultados obtenidos en las evaluaciones mecánicas puesto que el aire contenido en estas pequeñas fallas en la superficie afectaría la resistencia y existe diferencia en el espesor de dichas zonas. Debido a lo expuesto con respecto a pruebas mecánicas y al tipo de evaluaciones infrarrojas propuestas como lo son la de transmitancia y superficie, se necesitó trabajar con una superficie regular, por lo tanto las burbujas representan una inminente falla en la interpretación de resultados del estudio.

En la Figura 3.11 se observa las placas obtenidas finalmente luego del proceso de extracción del papel aluminio por medio del empleo de una solución de NaOH al 5% como se mencionó previamente en el capítulo 2. Este procedimiento permitió retirar todo el aluminio adherido en las placas y poder obtener un material sin rastro de este tipo de papel. Esta limpieza fue posible gracias a la reacción que tiene lugar entre el NaOH y el aluminio, debido al comportamiento anfótero de este último, a pesar de que el NaOH provenga de un compuesto metálico disuelve al aluminio convirtiéndolo en un aluminato (Matteini y Moles, 2008, p. 418). En la

Figura 3.12 se observa la completa extracción del aluminio para la obtención de las placas limpias como material de estudio de la degradación.



Figura 3.11 Placas con aluminio de la formulación PEBD/prodegradante sumergidas en una solución de NaOH al 5%



Figura 3.12 Placas de la formulación PEBD/prodegradante luego de retirar el aluminio con NaOH al 5%

3.1.3 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN ACELERADA DE LA FORMULACIÓN PEBD/PRODEGRADANTE

Para el estudio de la degradación del material oxo-degradable elaborado se expusieron placas en una cámara de arco xenón Q-lab como se explicó en el capítulo 2. Mediante el estudio del índice de carbonilo y el pico de hidroperóxido presente en los espectros obtenidos por transmitancia y HATR se posibilitó definir el tiempo máximo de exposición de las placas y el nivel de degradación presente en las mismas.

3.1.3.1 Estudio del índice de carbonilo por HATR: Método cualitativo

Uno de los métodos propuestos para el estudio del avance de la degradación en la formulación PEBD/prodegradante por medio de la medición de factores como los grupos carbonilos e hidropéroxidos fue posible gracias a la obtención de espectros del material de estudio a partir de ensayos de espectrofotetría infrarroja por HATR. A continuación se presenta el análisis de espectros en la primera exposición en la que se determinó la exposición máxima.

En la Figura 3.13 se observan los espectros iniciales de la exposición 1, la información que entrega es el porcentaje de transmitancia correspondiente al número de onda según las transiciones que se hayan presentado en los diferentes niveles de energía

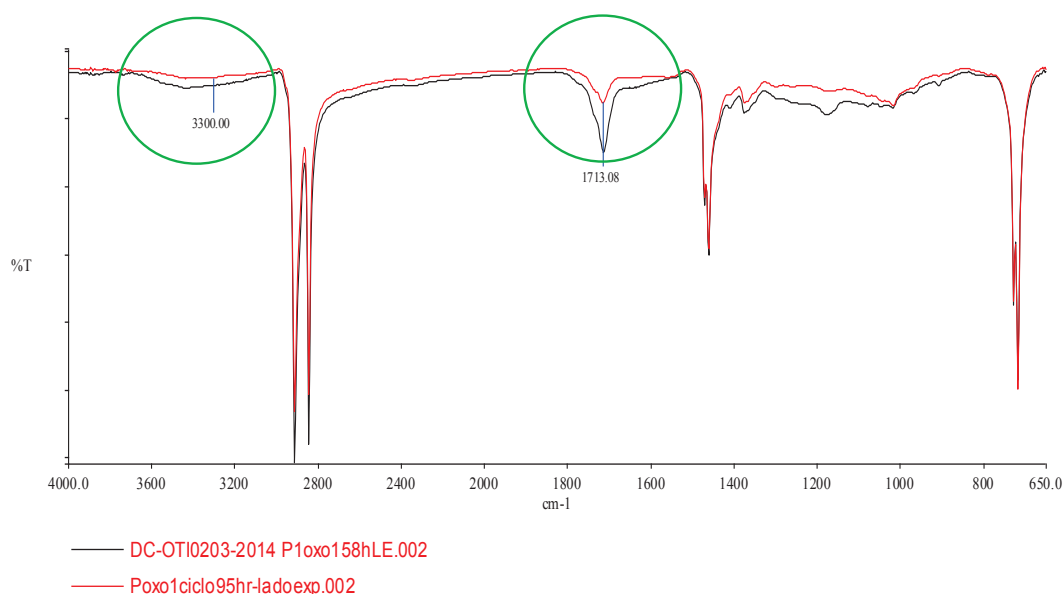


Figura 3.13 Superposición de espectros de la placa PEBD/prodegradante obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para 95 y 158 horas para la exposición 1

En la Figura 3.13 se superponen dos espectros por motivos de comparación de bandas características como lo son: carbonilo 1713 cm^{-1} e hidropéroxido en 3300 cm^{-1} . En la etapa inicial del proceso de degradación por luz UV ya se puede observar el crecimiento de la banda correspondiente al carbonilo, no obstante en

el área del hidropéroxido no es apreciable la formación de la banda característica. Este cambio en la información de los grupos funcionales del PEBD se evidencia con el análisis del espectro correspondiente al PEBD puro sin degradar como se puede observar en la Figura 3.14 en donde se ubican superpuestas las gráficas correspondientes a la exposición de la placa a 95 h de la primera exposición y al PEBD.

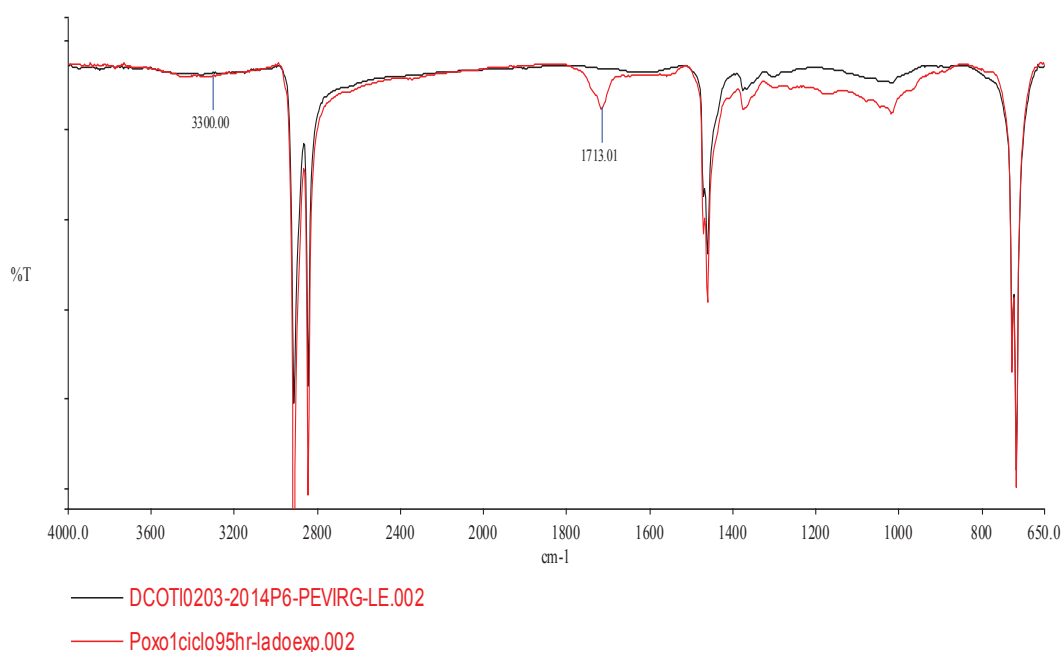


Figura 3.14 Superposición de espectros suavizados de la placa PEBD/prodegradante expuesto a 95 horas y PEBD puro obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR

Se observaron espectros que presentaron ruido debido a las pequeñas irregularidades en la superficie de las muestras, este fenómeno no permitía evaluar la variación de los bandas, por lo tanto se estableció una etapa de corrección de espectros previo a su estudio.

En la Figura 3.15 se observan los espectros obtenidos en la evaluación de una exposición completa de las placas de PEBD/prodegradante y en la Figura 3.16 se visualiza la ampliación de las zonas de interés.

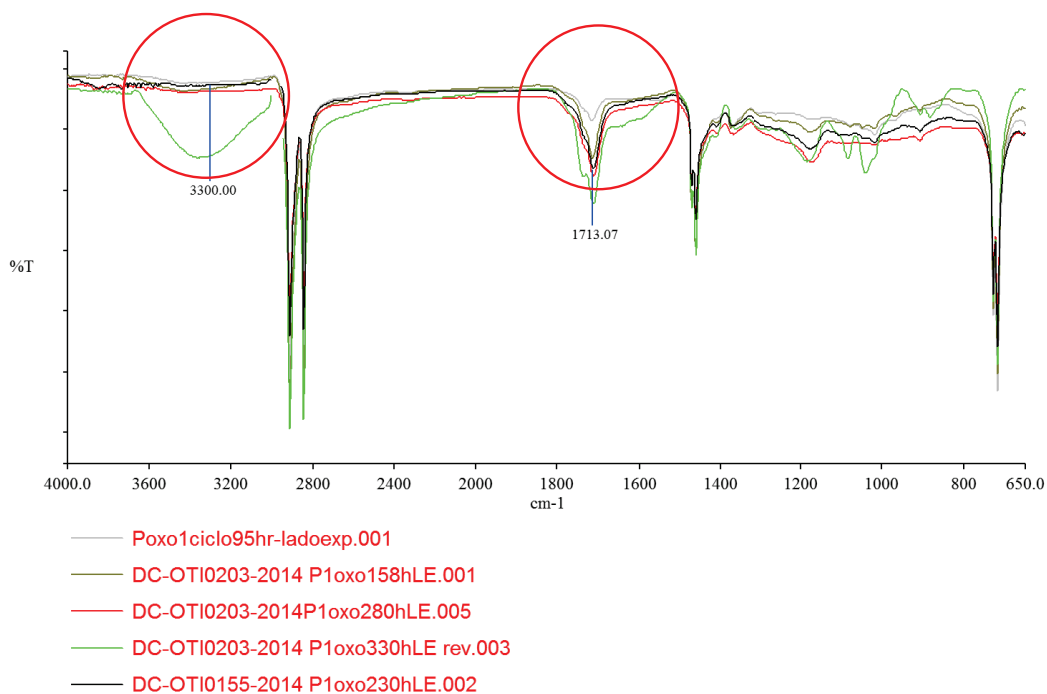


Figura 3.15 Superposición de todos los espectros de la placa PEBD/prodegradante expuesta hasta 330 horas obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la primera exposición

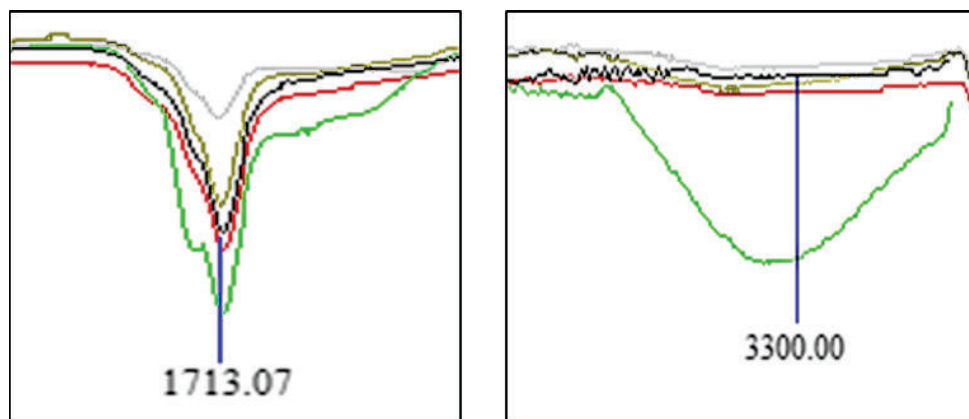


Figura 3.16 Ampliación del crecimiento de las bandas de carbonilo ($1\ 713\ \text{cm}^{-1}$) e hidroperóxido ($3\ 300\ \text{cm}^{-1}$) en la primera exposición de las placas de PEBD/prodegradante hasta 330 horas

La superposición de los espectros permite observar el crecimiento inminente del carbonilo y el apareamiento de una banda bastante pronunciada en la zona de los hidroperóxidos ($3\ 300\ \text{cm}^{-1}$), dicho fenómeno es un claro indicativo de la degradación del material, el aumento del área de la banda de $1\ 713\ \text{cm}^{-1}$

responde a la absorción de luz UV por parte de un carbono terciario en donde la estabilidad de los radicales libres le vuelve a la cadena más susceptible al ataque del oxígeno. Cada espectro está identificado con un color para diferenciar a que tiempo de exposición pertenece cada uno, como se puede observar el espectro de color verde representa el máximo de horas al que se expusieron las placas a luz UV en la cámara de arco xenón.

La observación del aparecimiento de la banda de hidroperóxidos en el espectro de la placa expuesta es fundamental en el estudio de la degradación de tipo oxidativa del material. Precisamente se necesita evaluar la incidencia del aditivo oxo-degradable empleado en la investigación. En la Figura 3.15 ya se observa una banda pronunciada en la zona de hidroperóxidos cómo se mencionó anteriormente. Esto es un claro indicativo del avance de la reacción degradativa que ocurre cuando se ha iniciado la liberación de radicales en el proceso de oxidación del material y su inminente rotura de cadenas. Se puede observar en el espectro de dos placas adicionales en la Figura 3.17 la confirmación del efecto de la degradación con respecto al aparecimiento de hidroperóxidos.

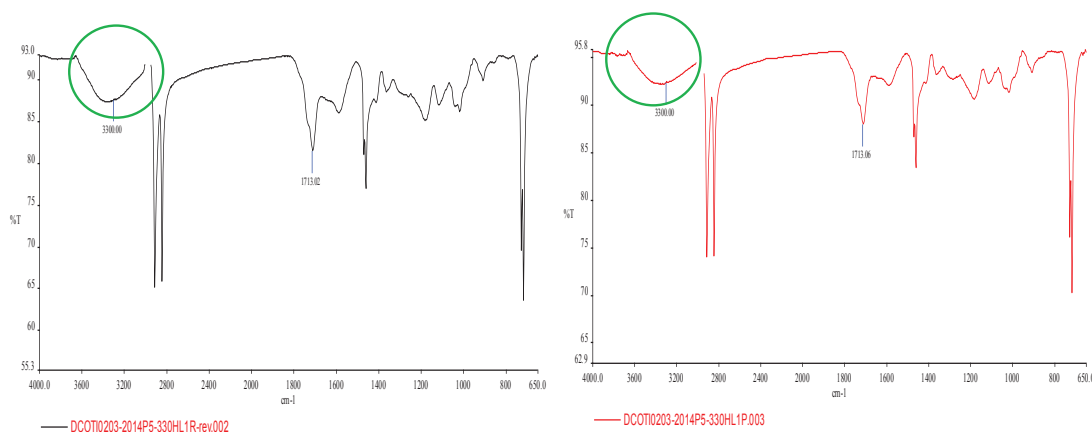


Figura 3.17 Espectros de placas adicionales de PEBD/ prodegradante a 330 h de exposición

Se necesitó establecer un tiempo límite de exposición del material PEBD/prodegradante en el que se evite la formación de grupos hidroperóxidos puesto que son inestables a la luz, esta condición promueve la formación de

ramificaciones en las cadenas del polímero ocasionando una aceleración en la oxidación del material una vez finalizada la etapa de exposición. La presencia de la banda de hidroperóxidos transforma a la placa en un material que se auto-oxida sin la necesidad de un agente que acelere el proceso como lo es la luz UV (Rabek, 2012, pp. 515-516).

Los resultados de la primera exposición permitieron establecer que el proceso de degradación acelerada no debía sobrepasar las 300 horas.

La Figura 3.18 evidenció que a las 300 horas de exposición a la luz UV el material no presentó la formación de hidroperóxidos. Debido a que en el presente proyecto no se propone el empleo de estabilizantes que impidan el deterioro posterior del material una vez iniciado el proceso degradativo es imperativo el establecer un nivel de oxidación en el que el material no se vuelva auto-oxidativo.

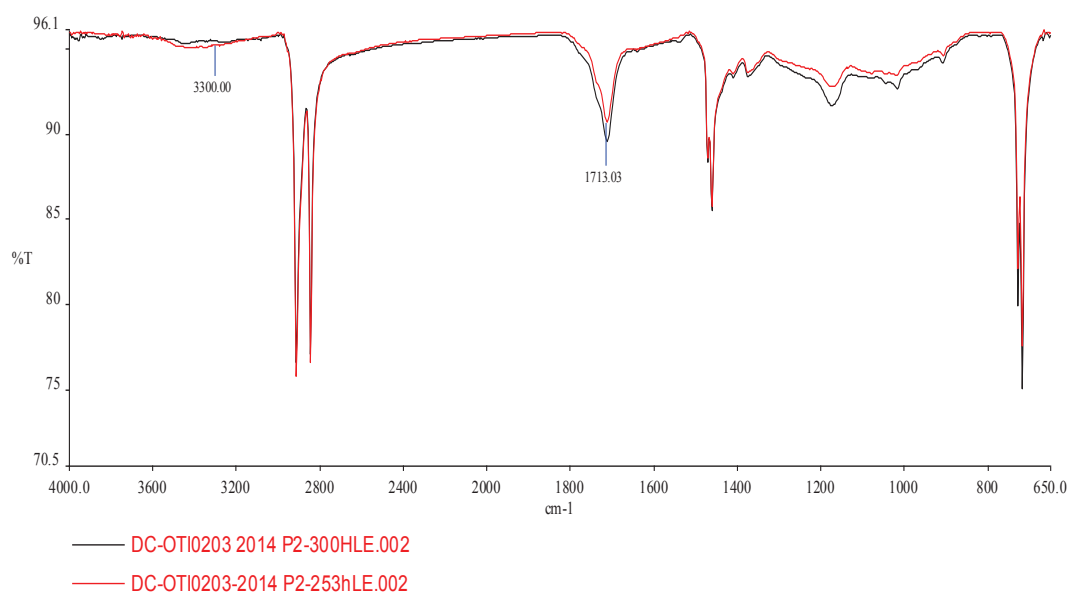


Figura 3.18 Superposición de espectros de la placa PEBD/prodegradante obtenido a partir del análisis FTIR por HATR a 253 h y 300 h de exposición para la repetición 2

Se observó un comportamiento atípico en ciertos espectros con respecto al crecimiento de la banda que representa a los grupos carbonilos, esto se puede visualizar en la Figura 3.19.

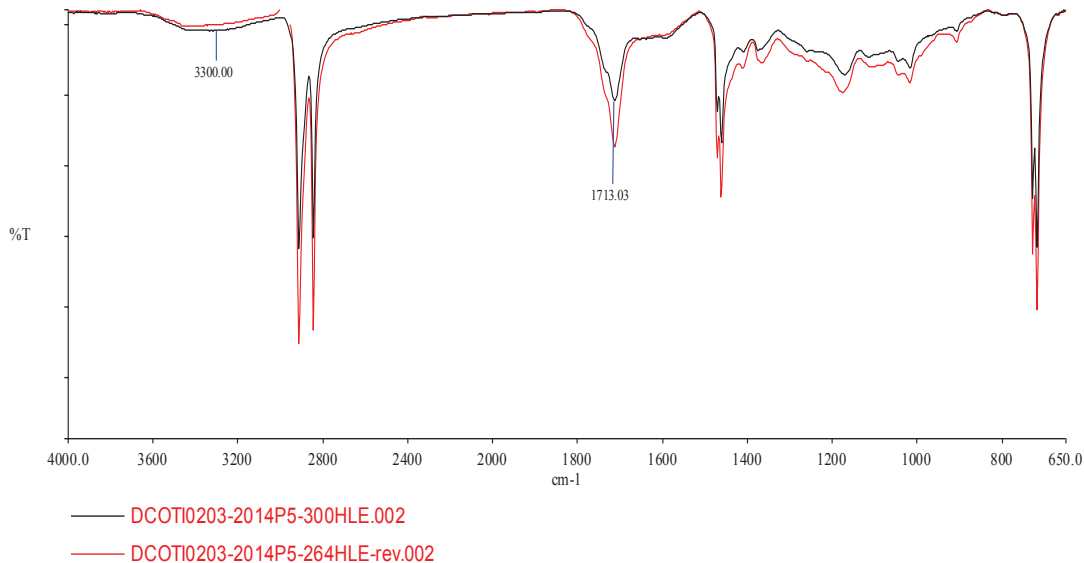


Figura 3.19 Superposición de espectros de la placa PEBD/prodegradante obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR a 264 h y 300 h de exposición para la repetición 5

Uno de los motivos del comportamiento observado en la Figura 3.19 puede ser la concentración de grupos carbonilos formados durante el proceso de deterioro del material. La formación de grupos carbonilos puede llegar a un punto máximo previo a la transferencia de energía que existe de los carbonilos a los grupos hidroperóxidos. (Rabek, 2012), no obstante al tratarse de un caso que no representa la mayoría de resultados obtenidos en las repeticiones del ciclo realizadas al material se toma en cuenta como una fuente de error en el estudio gráfico la corrección de los espectros mediante la determinación de una línea base.

Para corregir la línea base de los espectros se necesitó eliminar ruido y picos con tendencia ascendente que no correspondían a un valor de porcentaje de transmitancia observados en el eje vertical de las gráficas, en la repetición 5 se borraron todas las fallas de los espectros alterando la apreciación gráfica. El hecho de que en esta repetición se presente una mayor cantidad de fallas en el espectro es debido a que pudo presentarse un cambio considerable en el índice de refracción con respecto al índice del cristal de seleniuro de zinc en el equipo,

esta variación producida por pequeñas partículas de polvo en la placa o irregularidades en la superficie provocaron una deformación en el espectro. Al producirse una deformación en la señal que entrega el equipo se observaron bandas ascendentes no características del espectro.

Debido a que el análisis gráfico es un estudio comparativo se realizaron análisis FTIR por HATR a placas de PEBD puro degradado a 300 horas y a muestras referenciales de PEBD/prodegradante sin envejecer (placas A y B). Con el estudio de estos materiales se pudo constatar la acción de deterioro que poseen los aditivos oxo sobre el PEBD bajo la acción de la luz UV. En la Figura 3.20 se presenta el espectro de dos placas de PEBD/prodegradante que no fueron sometidas al proceso de degradación acelerada.

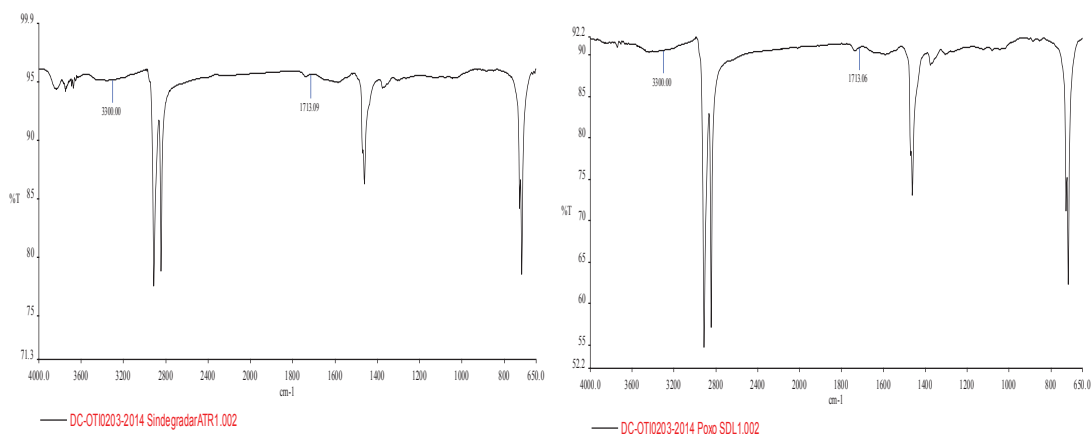


Figura 3.20 Espectros de placas A y B de PEBD/prodegradante no expuestas a luz UV en cámara de arco Xenón

Como se visualiza en la Figura 3.20 no existe la presencia de una banda pronunciada en la longitud de onda de 1713 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo lo que implica que el proceso de degradación del material no ha comenzado. El PEBD aún no ha experimentado fragmentación de cadenas en su estructura. Estos espectros sirvieron como una referencia del material de partida, en esta fase del estudio se puede corroborar que las condiciones establecidas en la primera etapa del método fueron idóneas para el procesamiento de la mezcla PEBD/prodegradante en la cámara de mezcla HAAKE.

En la Figura 3.21 se muestra el espectro del material mediante la identificación de las zonas de frecuencia propias del polietileno.

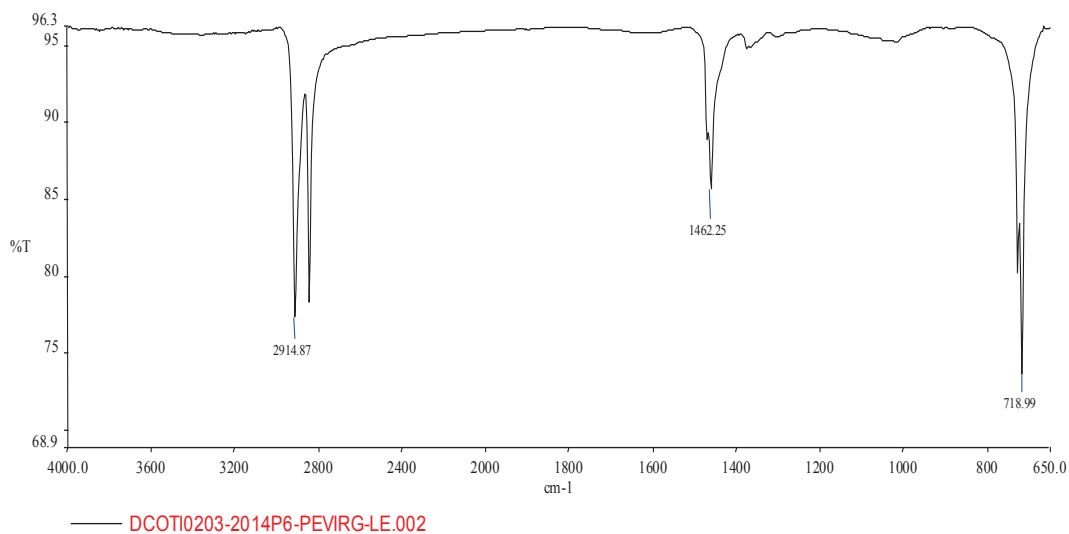


Figura 3.21 Espectro de una placa de PEDB virgen sin degradar con bandas iniciales características

Este resultado gráfico posibilitó la evaluación del aparecimiento y crecimiento de grupos funcionales producto del avance de la degradación del material. Inicialmente se puede observar 3 picos diferenciables en el espectro como son: 718 cm^{-1} que corresponde la tensión en C-H flexión de balanceo, $1\ 468\text{ cm}^{-1}$ pertenece a la tensión C-O flexión fuerte y finalmente en $2\ 918\text{ cm}^{-1}$ tensión en C-H flexión fuerte.

Debido a que la visualización de los espectros constituyó un análisis netamente gráfico del avance de la degradación del material PEBD/prodegradante expuesto, se realizó la comparación pertinente entre el PEBD aditivado y el PEBD puro, de esta manera se observa en la Figura 3.22 que la incidencia del aditivo oxo-degradable en la degradación del PEBD a condiciones aceleradas es inminente.

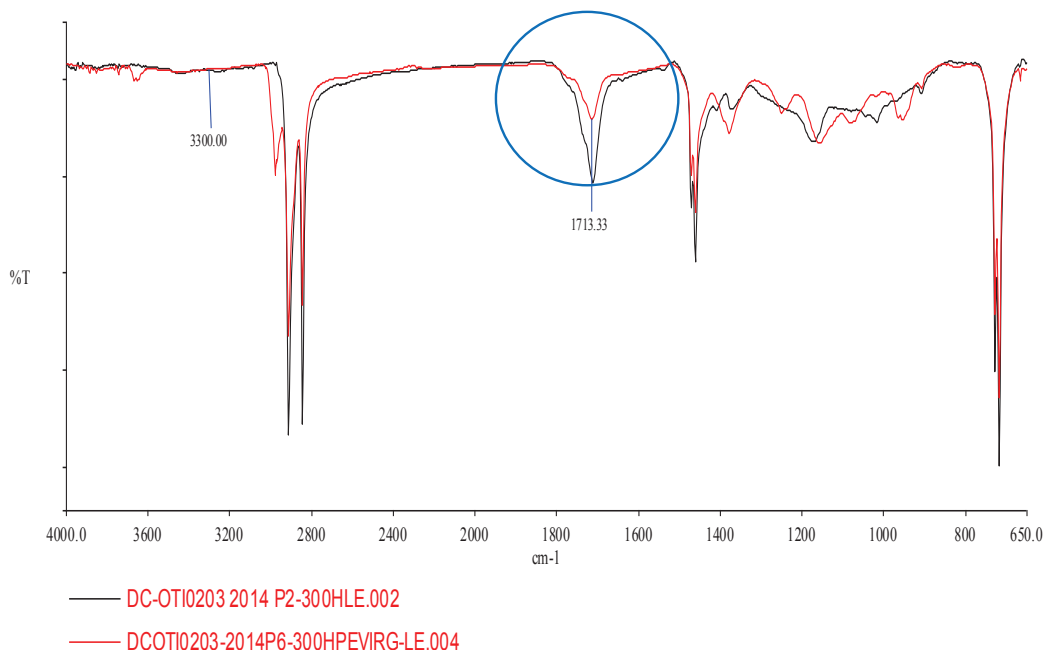


Figura 3.22 Superposición de espectros de las placas PEBD/prodegradante y PEBD puro obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR a 300 h de exposición

Como se puede visualizar en la longitud de onda 1713 cm^{-1} hay una clara diferenciación en el tamaño de las bandas, significa que el PEBD aditivado presentó un mayor nivel de deterioro, esto se debe a la acción del aditivo sobre las cadenas poliméricas bajo la influencia de la luz UV. La intensificación de la zona de vibración de la tensión del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) se debe a que el aditivo incorporado en el PEBD es un pro-oxidante que promueve todo un proceso de escisión de cadenas mediante la formación de radicales libres. Al romperse los enlaces provenientes de un carbono terciario como lo indica la estructura química del polietileno se da paso a la formación del mencionado grupo funcional ($\text{C}=\text{O}$), el aumento de este grupo funcional se evidencia a través del crecimiento de la banda de 1713 cm^{-1} .

En la Figura 3.22 en la que se muestra al espectro del PEBD a una exposición de 300 horas se observa que el deterioro por degradación foto oxidativa del polietileno es algo inevitable en ciclo de vida y la disposición final del mismo, la acción del aditivo solo es acelerar el proceso drásticamente, por lo tanto al someter al PEBD puro a un proceso de envejecimiento acelerado por exposición a

luz UV de igual manera que en el caso del PEBD aditivado se observó el crecimiento de la zona de carbonilos. El estudio se realizó con el análisis de un ciclo entero de envejecimiento a las mismas condiciones de exposición que el PEBD aditivado.

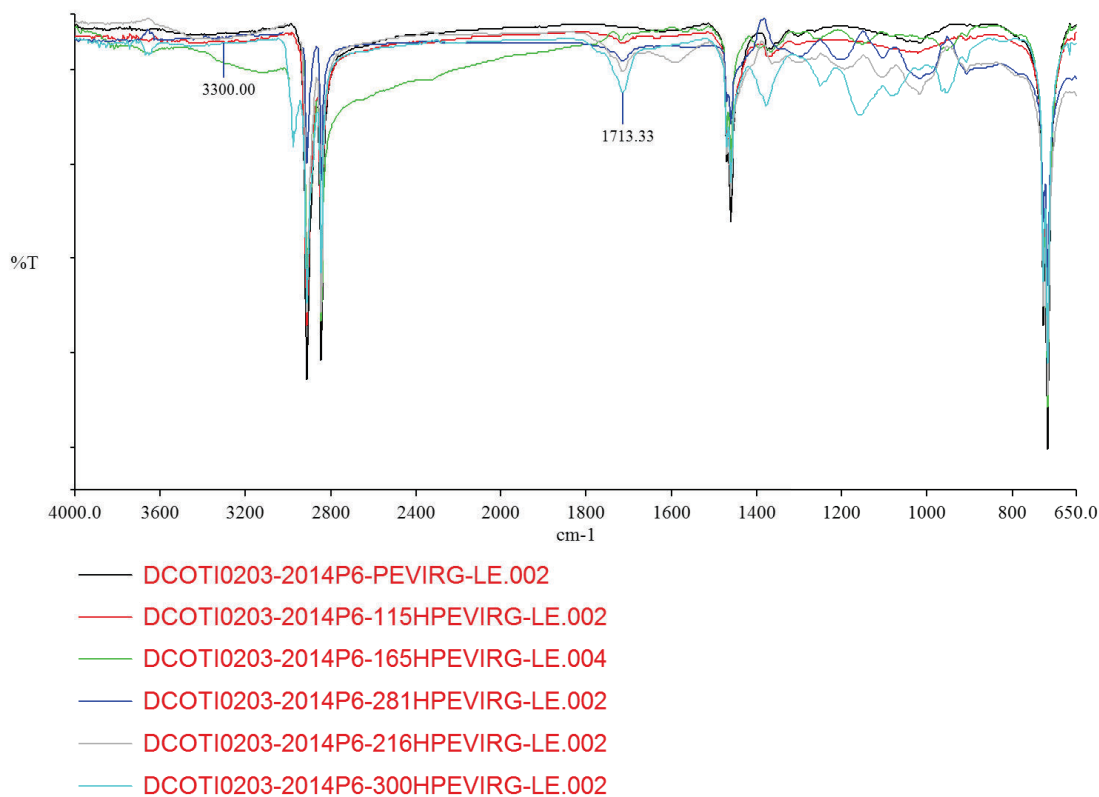


Figura 3.23 Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 horas obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR

La Figura 3.23 representa el estudio del envejecimiento por luz UV del PEBD ya mencionado con anterioridad, el crecimiento de los grupos carbonilos es inminente, no obstante su intensidad es mucho menor que la observada en los picos del espectro del PEBD aditivado. La presencia de hidroperóxidos en este material no se da, la curva en el espectro correspondiente a 165 h (color verde) en esa zona es producto de la corrección de la línea base y no representa a ninguna banda en el espectro.

Como parte complementaria en la evaluación cualitativa de la degradación del PEBD/prodegradante se realizó un análisis visual del cambio en el aspecto del material expuesto, como se observa en la Figura 3.24 se tiene el registro de la muestra antes de ser sometida al proceso de envejecimiento y después de terminar el ciclo.



Figura 3.24 Placas de PEBD/prodegradante a 0 y 300 horas de exposición en la cámara UV

La placa que corresponde a las 300 horas muestra una leve coloración amarilla con respecto al aspecto inicial, esto se debe a la proliferación de los grupos carbonilos observados en los espectros en el monitoreo de cada repetición del ciclo. El grupo carbonilo es un agente cromóforo responsable de la absorción de luz en el material, debido a la excitación de sus electrones tiene la capacidad de emitir diferente coloración. Otro factor visualizado en la placa estudiada es el apareamiento de fisuras y fragmentación que llegan a quebrar al material a lo largo de su superficie. Este aspecto final de la muestra denota un estado crítico de envejecimiento en el que el PEBD ha perdido su flexibilidad y ha adquirido un

estado más frágil. Finalmente se establece este nivel de envejecimiento para trabajar en la posterior etapa de reprocesamiento y evaluación de un material oxo-degradable reciclado.

Finalmente en el análisis gráfico de las bandas de carbonilo se superpusieron los espectros correspondientes al mismo tiempo de exposición en cada una de las repeticiones, lo que significa que se comparó la incidencia de la luz UV sobre el PEBD/prodegradante en diferentes muestras y se observa en las Figuras 3.25, 3.26, 3.27, 3.28 y 3.29 esta comparación permitió observar el desarrollo del índice de carbonilo de forma general durante toda la etapa de degradación y confirmar la tendencia creciente del mismo conforme avanza el tiempo de exposición.

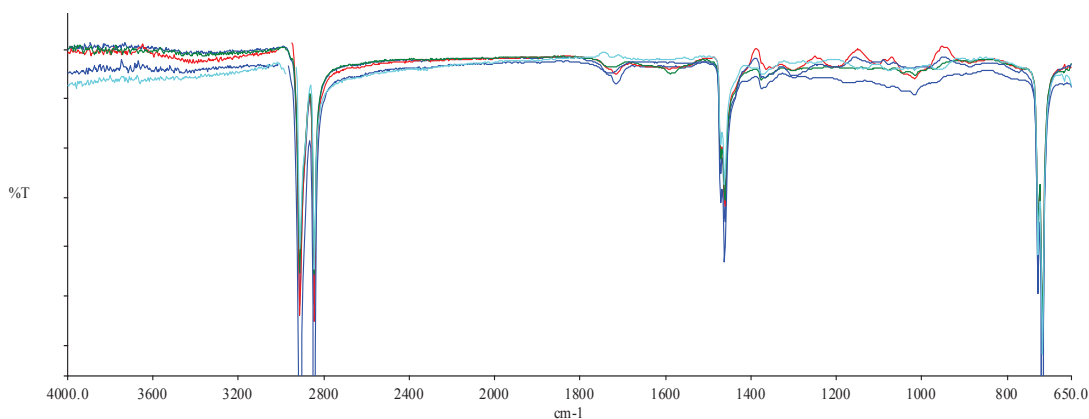


Figura 3.25 Espectros correspondientes a 100 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante

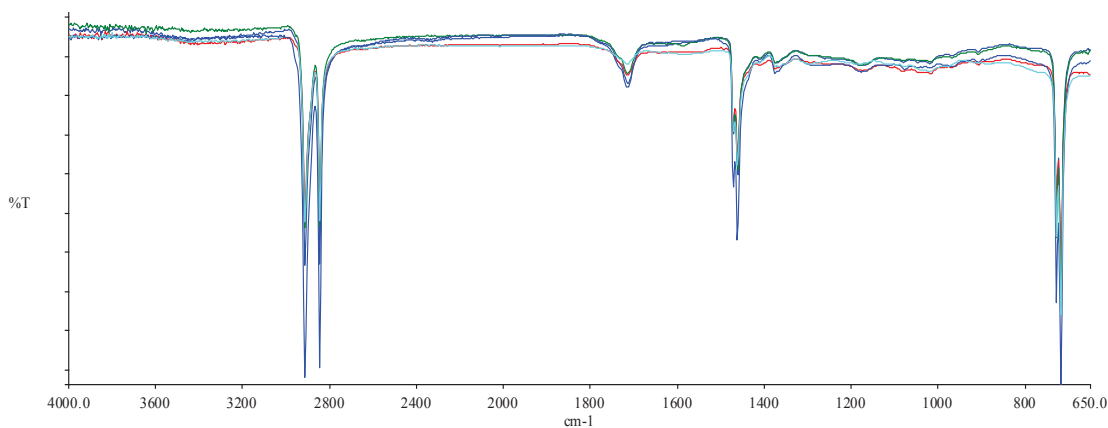


Figura 3.26 Espectros correspondientes a 150 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante

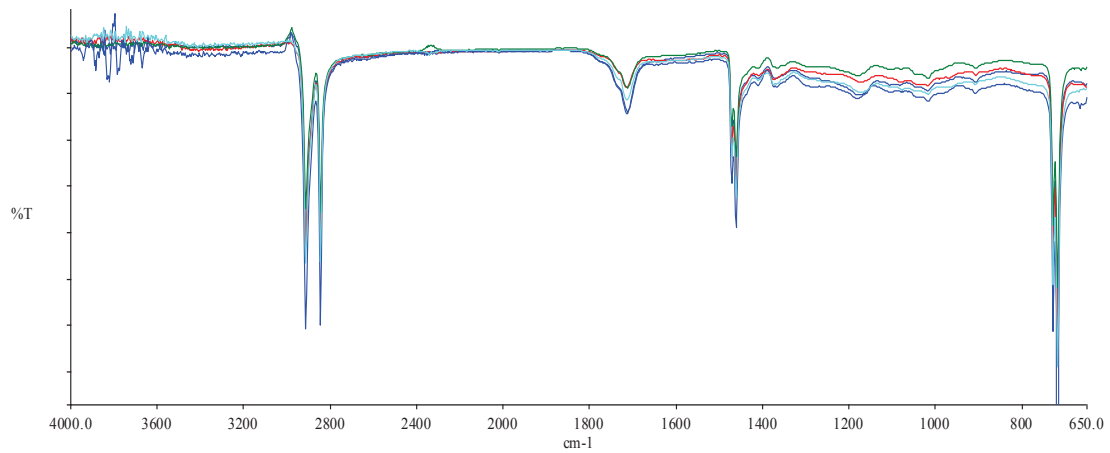


Figura 3.27 Espectros correspondientes a 200 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante

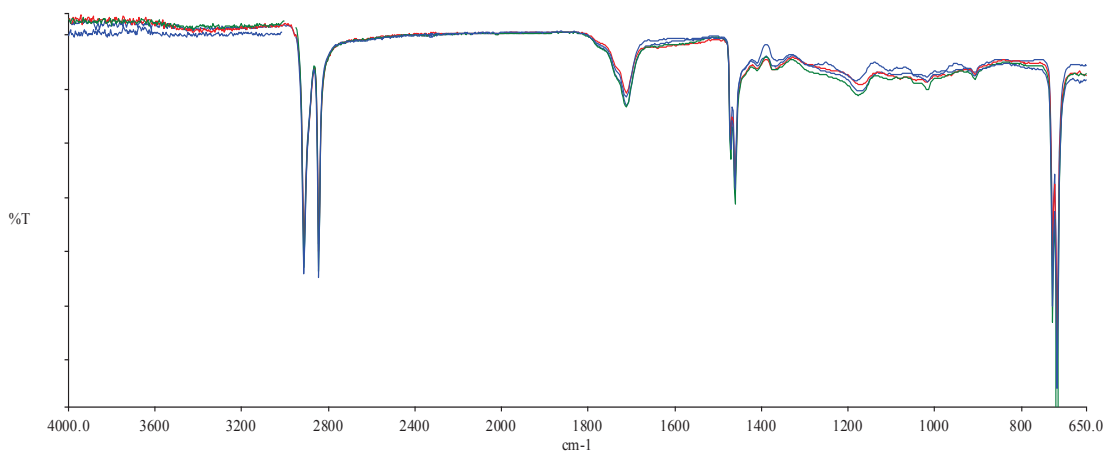


Figura 3.28 Espectros correspondientes a 250 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante

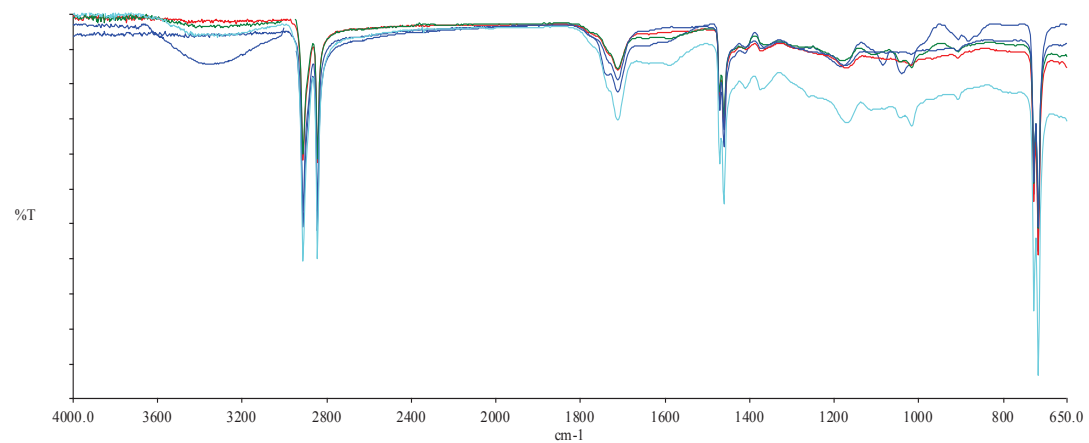


Figura 3.29 Espectros correspondientes a 300 horas de exposición en 5 repeticiones del ciclo de exposición a luz UV del PEBD/prodegradante

El área de la banda de carbonilo en cada uno de los tiempos de las diferentes repeticiones es aproximadamente igual, esto indica que la incidencia de la luz UV sobre el material es la misma a pesar de que se trate de muestras distintas. En la gráfica de la Figura 3.29 correspondiente a las 300 horas de exposición se observan bandas mayormente diferenciadas, esto se debe a que el material ya está en el límite de degradación antes de que se vuelva auto-oxidativo por lo tanto el comportamiento en la generación de carbonilos es más inestable por el inicio de la formación de grupos hidroperóxidos.

Los espectros de toda la evaluación del índice de carbonilo por HATR se pueden visualizar en el Anexo III.

3.1.3.2 Estudio del índice de carbonilo por transmitancia: Método cuantitativo

Una vez finalizado el estudio cualitativo del nivel de degradación de las placas de PEBD/prodegradante, se hizo necesario conocer el valor numérico de los grupos carbonilos presentes en el proceso de envejecimiento en cada repetición del ciclo. Para evaluar cuantitativamente el crecimiento de los grupos carbonilos se empleó el análisis FTIR por transmitancia en el cual se calculan las áreas de las bandas presentes en el espectro. En el caso de los grupos carbonilos se calculó el *Índice de Carbonilo* con la ecuación [2.4] a partir de los valores de áreas obtenidas. El cálculo de las áreas se realizó en el software del espectrofotómetro. El programa *SPECTRUM* presentó dos opciones de áreas: área total y área corregida.

Se obtuvieron valores de áreas totales y corregidas para la banda de carbonilo 1713 cm^{-1} y la banda correspondiente a los 2019 cm^{-1} de longitud de onda en el espectro, esta última banda representa una referencia para el cálculo según la ecuación [2.4]. Los valores resultantes del índice de carbonilo para el área total difieren considerablemente de los obtenidos a partir del área corregida, esto se debe a que la corrección de áreas establece una línea base a lo largo del eje x, para el caso de estudio dicha línea base fue construida desde los $2096,96$ a

579,71 cm^{-1} , la zona descrita abarca la posición de formación de los carbonilos y de la banda referencial.

La Figura 3.30 y 3.31 ilustran el desarrollo del índice de carbonilo en 5 muestras de 5 repeticiones del ciclo de envejecimiento, se presentan las gráficas obtenidas a partir de áreas totales y corregidas respectivamente. Los valores de las gráficas corresponden a un promedio obtenido en todas las etapas de exposición e indica la desviación estándar correspondiente a cada uno de los valores del índice de carbonilo según el tiempo en el que fue controlado. Los datos numéricos a partir de los cuales se realizaron las gráficas se presentan en la Tabla AIV del anexo IV.

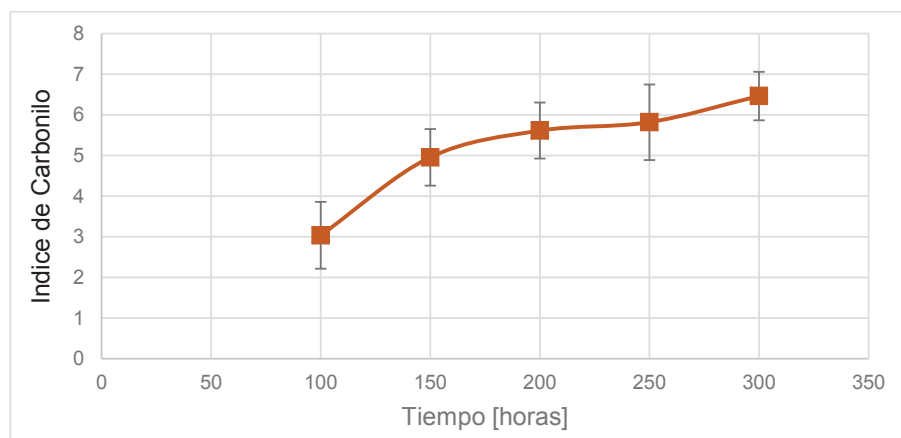


Figura 3.30 Crecimiento del índice de carbonilo con base al área total con respecto al tiempo de exposición de la placa PEBD/prodegradante a luz UV

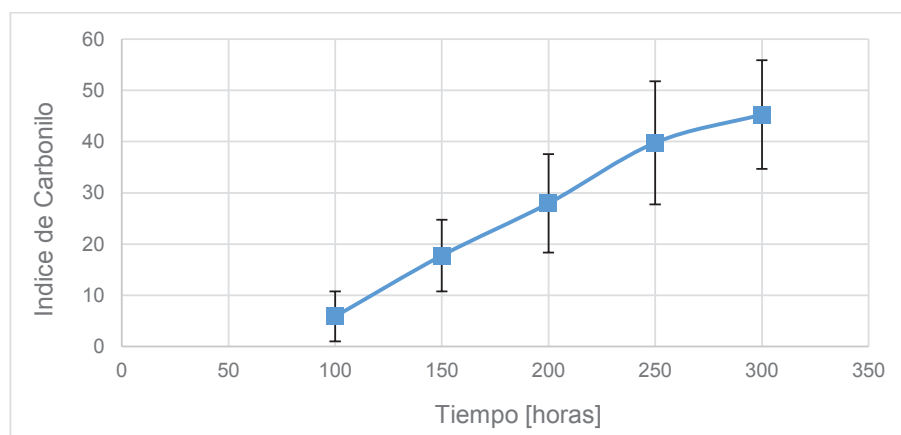


Figura 3.31 Crecimiento del índice de carbonilo con base al área corregida con respecto al tiempo de exposición de la placa PEBD/prodegradante a luz UV

Como se puede observar en ambos casos de cuantificación del índice de carbonilo se presenta una tendencia ascendente, no obstante se debe tomar en cuenta que el área corregida no es exactamente el valor real de la concentración de carbonilos puesto que la línea base interviene en el área de las bandas, de esta manera la cuantificación exacta está dada por el método de medición área total.

Los cambios o fallas en la superficie de las placas presentes a lo largo de la etapa del estudio cuantitativo del índice de carbonilo se evidencian en la desviación estándar calculada y representada en las Figuras 3.30 y 3.31. En los puntos correspondientes a la repetición 5 del ciclo los resultados obtenidos para el índice de carbonilo con área total y corregida presentan una mayor extensión del segmento que representa la desviación de valores con respecto al promedio, esto significa que la dispersión de los resultados en esta repetición con respecto a la media aritmética es mayor y por lo tanto se aleja del comportamiento del índice de carbonilo en el resto de repeticiones.

El crecimiento de la banda de carbonilo fue evaluado cada 50 horas aproximadamente a partir de las 100 horas. La tendencia de las gráficas representa la proporcionalidad directa entre el tiempo de exposición y el aumento de grupos carbonilo que resulta ser el factor indicativo del envejecimiento. El índice de carbonilo en promedio a las 300 horas según el método de medición de áreas totales llega a un valor de 6,5 (adimensional). En la repetición 5 al igual que en el análisis gráfico se evidenció un comportamiento atípico el índice de carbonilo con respecto al tiempo, se ilustra en las Figuras 3.32 y 3.33



Figura 3.32 Crecimiento del índice de carbonilo con base a área total con respecto al tiempo de exposición de la placa PEBD/prodegradante a luz UV para el repetición 5

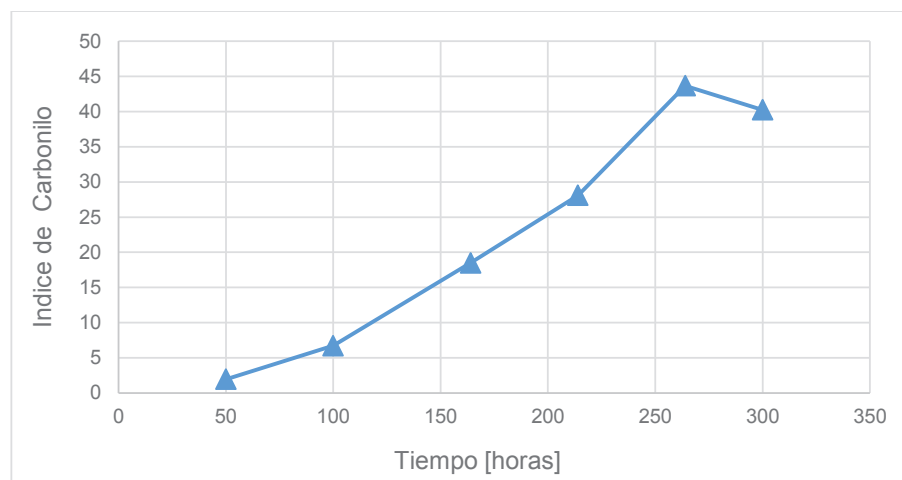


Figura 3.33 Crecimiento del índice de carbonilo con base a área corregida con respecto al tiempo de exposición de la placa PEBD/prodegradante a luz UV para la repetición 5

En las Figuras 3.32 y 3.33 que representan el crecimiento del índice de carbonilo bajo los dos métodos de áreas se observa una disminución al finalizar el ciclo contraria a la tendencia esperada. Como fue mencionado en el estudio cualitativo del índice de carbonilo este comportamiento se debe al cambio en el índice de reflexión en el material producto de irregularidades en la zona de evaluación de la placa. Al ser un solo caso de las 5 repeticiones evaluadas se constituye en un resultado atípico y además se puede evidenciar en la desviación estándar previamente estudiada.

3.2 INCORPORACION DEL PEBD/PRODEGRADANTE EN PEBD VIRGEN

Bajo los procesos de formulación en la cámara de mezcla HAAKE y prensado explicados en el capítulo 2 se obtuvieron placas de PEBD virgen con 5 diferentes porcentajes de PEBD aditivado y previamente degradado en un ciclo de 300 horas de exposición. Las placas fueron sometidas a pruebas de tracción y reprocesamiento. Los resultados de espesores de las mismas se detallan en la Tabla AV.1 del Anexo V.

3.2.1 RESISTENCIA A LA TRACCIÓN DE LA FORMULACIÓN DE PEBD VIRGEN CON MATERIAL DEGRADADO

Para medir la resistencia mecánica del material formulado se elaboró placas de 1, 5, 10, 20 y 50% de PEBD aditivado y degradado en PEBD virgen. Se estudiaron 5 probetas por muestra y se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 3.2

Tabla 3.2 Resultados del ensayo de tracción realizado a las 5 formulaciones de PEBD virgen con PEBD aditivado y degradado y a PEBD sin degradar

Porcentaje de material degradado (%)	Porcentaje de elongación a la rotura (%)	Esfuerzo a la rotura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Patrón de comparación (0)	629,28	11,6699	169,91
1	278,95	6,1037	186,9
5	265,08	6,3976	188,62
10	187,16	4,3923	213,37
20	124,36	3,3253	224,9
50	22,879	3,6204	233,86

El primer análisis dentro de la medida de resistencia a la tracción del material en estudio fue la elongación originada como consecuencia de la aplicación de una fuerza constante de tracción a las probetas.

En la tabla 3.2 se observan los resultados del porcentaje de elongación con respecto a la cantidad de material degradado incorporado a la matriz de PEBD virgen. Se aprecia una disminución de dicha propiedad conforme aumenta el material degradado y esto se debe a que la cantidad de este material le confirió al PEBD una estructura mayormente ramificada y de cadenas cortas, dicho resultado obedece a la acción del aditivo sobre el material previamente degradado, como se explicó anteriormente la escisión de cadenas dentro del polietileno es un hecho inminente producto de la degradación oxidativa del material por causa de la incidencia de la luz UV, la confirmación de la rotura de cadenas es la acumulación de grupos carbonilo puesto que son resultado de la unión de los carbonos libres de las cadenas con el oxígeno, por lo tanto, a medida que el PEBD aditivado y envejecido aumentó en cantidad dentro de la matriz de PEBD virgen afectó considerablemente su microestructura. Este análisis se puede visualizar gráficamente en la Figura 3.34.

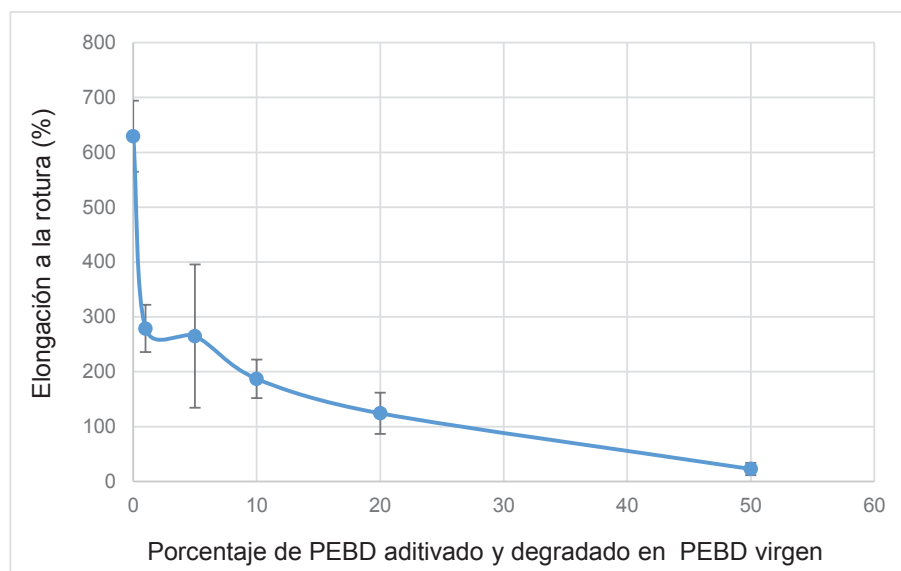


Figura 3.34 Porcentaje de estiramiento a la rotura con respecto al porcentaje de PEBD aditivado y degradado en PEBD y a PEBD como patrón de comparación

En la Figura 3.34 se evidencia la disminución de la capacidad de alargamiento del PEBD, gráficamente se ilustra de mejor manera que la probeta de PEBD sin degradar tiene un porcentaje mucho más alto de alargamiento antes de llegar a romperse, esto implica que la resistencia mecánica del nuevo material se ve afectada considerablemente incluso a bajos porcentajes de PEBD aditivado y degradado incorporado en la matriz.

En cuanto a la dispersión de los datos es evidente que las probetas correspondientes al 5% de PEBD aditivado y degradado en PEBD virgen presentaron una falla considerable en su elaboración debido a que la desviación estándar reportada en la Figura 3.34 para este punto es grande representa una dispersión considerable de datos con respecto al promedio de la propiedad a este porcentaje.

Factores como la presencia de burbujas en las placas o la variabilidad del espesor por un calentamiento no uniforme en la prensa calefactada pueden constituirse como las causas de los resultados atípicos en la formulación correspondiente al 5% de material degradado.

Los promedios de los resultados de las propiedades mecánicas de estudio fueron obtenidos en la máquina universal de ensayos INSTRON para las dos repeticiones de ensayos mecánicos y se detallan en la Tabla AVI.1 del anexo AVI.

Las fotografías de la Figura 3.35 ilustran el alargamiento del material reportado en los resultados de tabla y gráfica además del tipo de ruptura de la probeta con el 50% de material degradado incorporado.

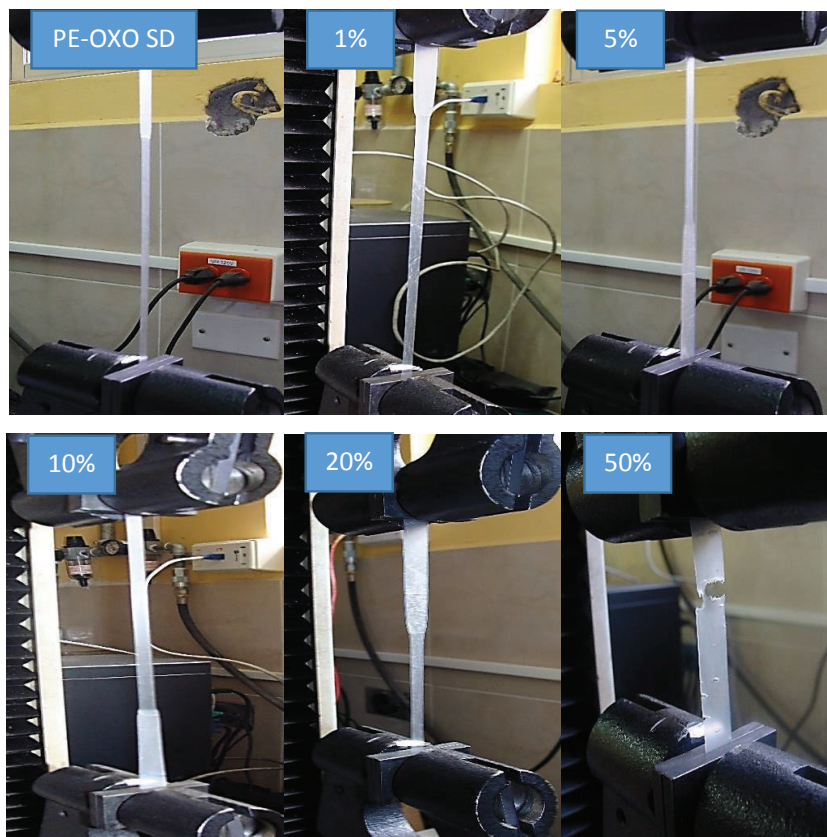


Figura 3.35 Probetas de PEBD-oxo sin degradar, y las formulaciones de PEBD aditivado y degradado incorporado en PEBD virgen a 1, 5, 10, 20 y 50% ensayadas en máquina INSTRON

En la Figura 3.35 se observa el estiramiento de una probeta de cada una de las formulaciones y del PEBD sin degradar, este último como patrón de comparación. Se visualiza que la probeta correspondiente al 50% de material degradado incorporado presenta una rotura tipo frágil que implica que el material ha adquirido una mayor rigidez debido al rompimiento de cadenas y entrecruzamiento ocasionado por la cantidad de material oxidado en la formulación.

En los porcentajes de 1, 5, 10 y 20 se observa una clara deformación de la probeta, la tensión aplicada ocasiona un estrangulamiento en el material hasta finalmente llegar a una rotura dúctil. Los porcentajes menores al 50% de material degradado siguen presentando un comportamiento plástico no obstante el alargamiento disminuye considerablemente en comparación con el PEBD sin degradar.

En la Figura 3.36 se representa el esfuerzo que el material opone a la rotura.

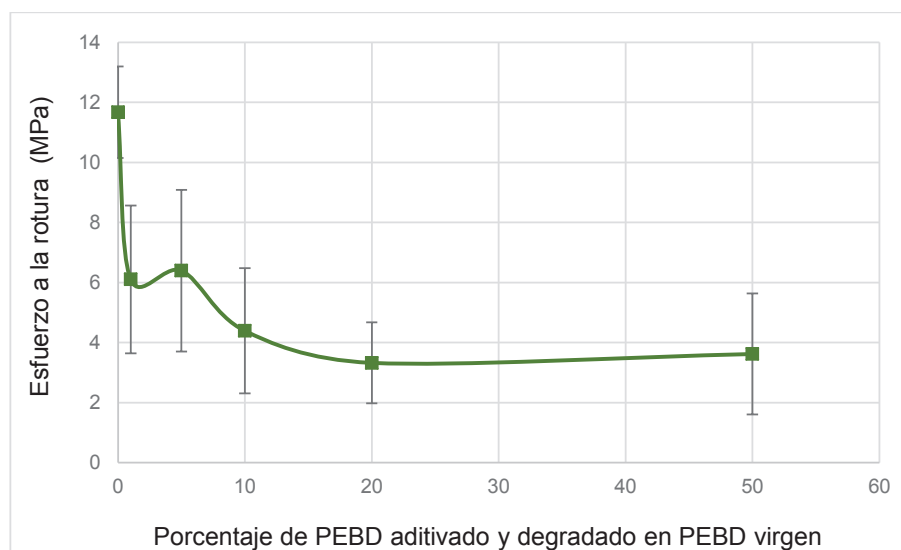


Figura 3.36 Esfuerzo a la rotura con respecto al porcentaje de PEBD aditivado y degradado en PEBD virgen y a PEBD sin degradar como patrón de comparación

El comportamiento de las probetas en esta medición indica que los tres últimos porcentajes poseen una baja resistencia al esfuerzo aplicado y a pesar de contener diferentes porcentajes de material degradado no resultan ser un material resistente en comparación con la medida correspondiente al esfuerzo que presenta el PEBD sin degradar. Otra anomalía que se observa en la curva de la Figura 3.36 es la interrupción en la tendencia de la curva en el punto que corresponde a la formulación del 5% de PEBD aditivado y degradado, nuevamente se obtuvo una mayor desviación estándar en este punto, dicho comportamiento corrobora la existencia de fallas físicas en la muestra de la formulación de 5%.

La formulación del 50% de PEBD aditivado y degradado en PEBD virgen presento un comportamiento no esperado, dicho resultado puede atribuirse a una reticulación producida por foto-oxidación en la microestructura del polímero debido a las reacciones que se dan lugar entre los fragmentos de cadenas rotas y el oxígeno, en la formulación del 50% es donde más se evidenció la concentración de grupos carbonilo, esto significa mayor cantidad extremos libres

de cadena que pueden formar una red. El posible entrecruzamiento de cadenas y la formación de ramificaciones le confieren al material una estructura más rígida que puede presentar mayor resistencia a la rotura.

Como estudio final de la etapa de evaluación de pruebas mecánicas se consideró el módulo de Young para las diferentes formulaciones elaboradas y el PEBD sin degradar. Los resultados numéricos se aprecian en la Tabla 3.2 y gráficamente se ilustran en la Figura 3.37.

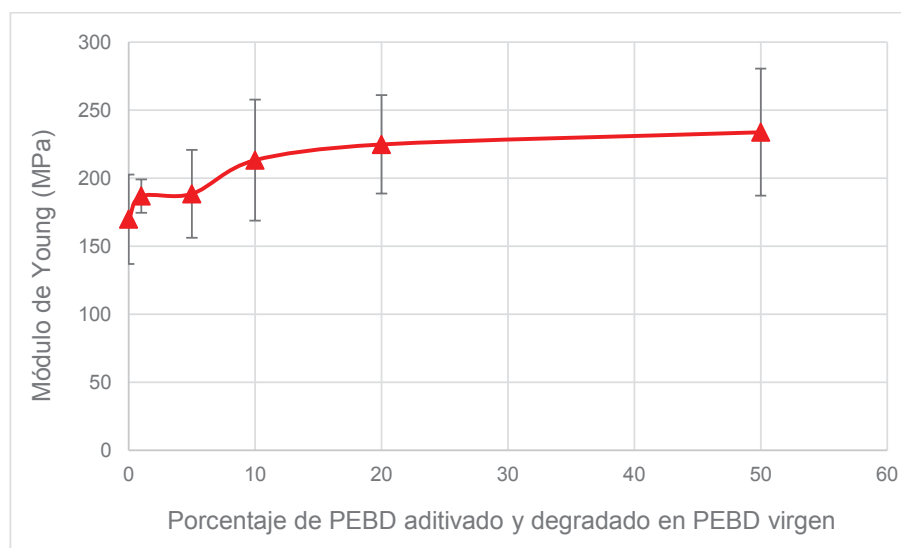


Figura 3.37 Módulo de Young con respecto al porcentaje de PEBD aditivado y degradado en PEBD virgen y a PEBD sin degradar como patrón de comparación.

El módulo de Young representa la relación que existe entre la tensión aplicada a la probeta y la deformación que dicha fuerza ocasiona en la zona elástica del material. La tendencia observada en esta variable de estudio es inversa al caso de las dos mencionadas con anterioridad (porcentaje de elongación y esfuerzo a la rotura). A medida que aumenta el porcentaje de PEBD aditivado y degradado en la matriz de PEBD virgen aumenta el valor del Módulo de Young y eso se debe a que al deformarse menos antes de la rotura no llega a formarse una zona elástica considerable. A medida que se observa un mayor alargamiento de la probeta se tiene una mayor zona elástica previa a la deformación irreversible del material.

Los resultados del Módulo de Young reportados son producto de cantidades mínimas del denominador en la relación esfuerzo/deformación, para el caso de la formulación del 50% el resultado de esta propiedad también se le atribuye a una mayor resistencia a la tracción descrita con anterioridad. Cabe mencionar que una de las características principales de los polímeros reticulados frágiles es un Alto módulo de Young por lo que los resultados registrados para las diferentes formulaciones pueden corroborar la existencia de entrecruzamiento de los fragmentos de cadenas poliméricas producto de la oxidación.

3.2.2 ANÁLISIS TÉRMICO - PUNTO DE FUSIÓN DE LAS FORMULACIONES DE PEBD VIRGEN CON MATERIAL DEGRADADO

En esta etapa se hizo necesario realizar un análisis térmico debido a que la oxidación provoca cambios significativos en el peso molecular y por lo consiguiente afecta al punto de fusión del polímero. El estudio se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) tanto a las formulaciones preparadas con material degradado como al PEBD virgen y al PEBD/prodegrante no expuesto. A partir de los resultados obtenidos para el ensayo se trabajó posteriormente en el reprocesamiento de las formulaciones.

En el análisis DSC se obtuvieron termogramas con la información del punto de fusión necesario para los reprocesamientos del PEBD con material degradado incorporado. Los termogramas permitieron analizar cuanto se ve afectado las propiedades térmicas del material al ser tratado con un polietileno oxo-degradable envejecido que precisamente se constituye en el objeto de este estudio.

3.2.2.1 Estudio del punto de fusión en las formulaciones de PEBD/material degradado

Para la determinación de la temperatura de reproceso establecida en la cámara de mezcla Haake se realizó un estudio del punto de fusión de las formulaciones obtenidas, esta etapa se hizo necesaria debido a que se trabajó con aditivo

prodegradante y durante todo el ciclo de vida del material promueve la oxidación acelerada del mismo, por lo tanto, se buscó evitar que un proceso de reciclaje, que implique altas temperaturas y esfuerzos de cizallamiento deterioren considerablemente al material y ocasionen la obtención de un producto sin resistencia y poca vida útil. Este estudio fue complementado con el análisis del índice de fluidez que será explicado posteriormente.

Las Figuras 3.38 y 3.39 pertenecen a los termogramas obtenidos al realizar la prueba de calorimetría diferencial de barrido a las formulaciones de PEBD con material degradado al 1 y 50 % respectivamente y se muestran a manera de ejemplo de la herramienta gráfica proporcionada por el análisis DSC, cabe mencionar que se seleccionaron los termogramas de dichas formulaciones pro tratarse de los límites de incorporación del estudio y la diferencia en el punto de fusión es más evidente de forma gráfica.

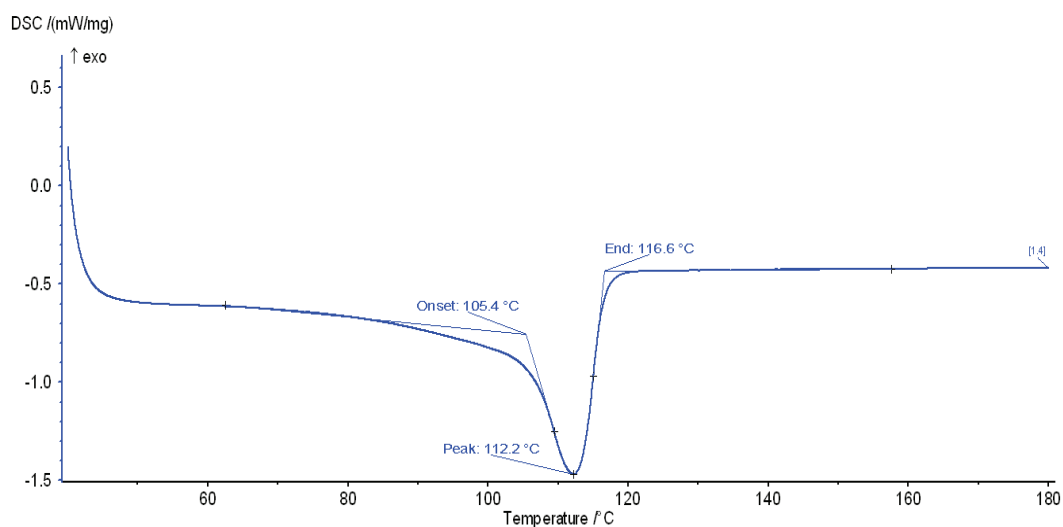


Figura 3.38 Termograma de la mezcla PEBD con 1 % de material degradado con el punto de fusión endset y onset

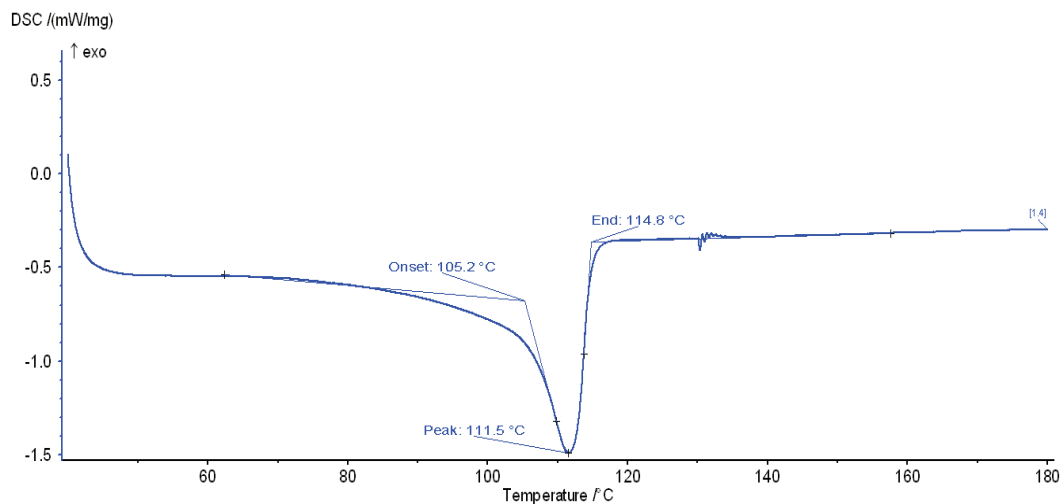


Figura 3.39 Termograma de la mezcla PEBD con 50 % de material degradado con el punto de fusión endset y onset

El pico ilustrado en cada una de las gráficas corresponde al punto de fusión del material. Para la determinación de una nueva temperatura de procesamiento según sea la mezcla tratada se eligió como punto de partida el *endset* que corresponde al punto en que se ha finalizado completamente el proceso de fundición.

En la tabla 3.3 se detallan todos los valores del punto de fusión y *endset* para cada una de las formulaciones y del PEBD puro como patrón de comparación.

Tabla 3.3 Puntos de fusión y endset para las 5 formulaciones de PEBD con material degradado y para PEBD puro

Material degradado incorporado (%)	Punto de Fusión (°C)	Endset (°C)
0	114	119.5
1	112.2	116.6
5	111.6	115.1
10	111.1	115
20	111.3	114.7
50	111.5	114.8

Tomando en cuenta que se trabajó con cantidades material envejecido en PEBD con una degradación activada por acción del prodegradante bajo efectos de la luz UV, se asumió un valor de temperatura de trabajo mayor en 5 °C al *endset*, esta consideración se realizó con la finalidad de evitar la degradación del nuevo material en el reproceso. No obstante como se observa en la Tabla 3.3 la disminución del punto de fusión de las formulaciones con respecto al PEBD puro es sumamente bajo lo que implica que el nivel de oxidación presente en el material incorporado no afecta significativamente al peso molecular de la matriz. Se trabajó a 121 °C en la cámara de Haake para el 1% de material incorporado mientras que para el 5, 10, 20 y 50% se realizaron reprocesos a 120 °C.

3.2.2.2 Análisis de la variación del punto de fusión de los reprocesos de las formulaciones de PEBD con material degradado

No se reprocesó a las formulaciones con las condiciones establecidas inicialmente en el PEBD puro puesto que en esta investigación no se usó estabilizantes que puedan detener el proceso degradativo, por lo tanto el material debía conservar las propiedades inicialmente evaluadas. En la Figura 3.40 se identifican los termogramas del PEBD puro y el PEBD aditivado sin degradar.

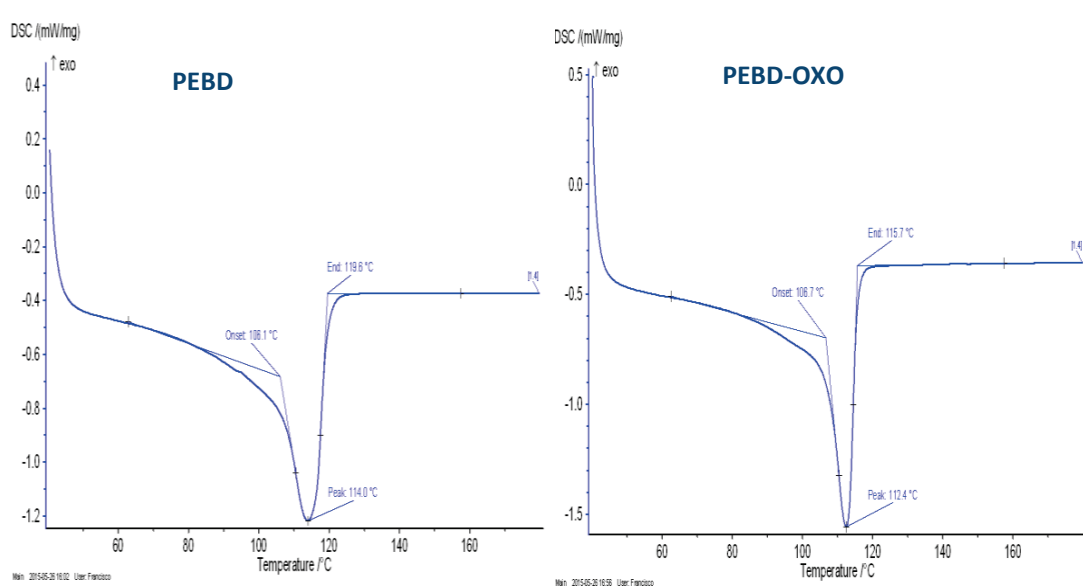


Figura 3.40 Termogramas de PEBD puro y PEBD/prodegradante sin degradar

La rotura de las cadenas producto de la oxidación del polietileno producen cambios considerables en el peso molecular disminuyendo el valor inicial de este, el punto de fusión es una propiedad estrechamente relacionada con el peso molecular de las macromoléculas por lo tanto es fundamental estudiar la disminución de dicha temperatura en las formulaciones reprocesadas, no obstante se visualiza en la Figura 3.40 que los puntos de fusión de ambos no difieren considerablemente de las formulaciones previamente analizadas, en el caso del PEBD se tiene una temperatura de 114 °C solamente 3 grados superior a las formulaciones con material degradado y para el PEBD aditivado se visualiza 112.4 °C que difiere con 1.4 °C.

Los resultados obtenidos con base en el análisis DSC permiten mencionar nuevamente un proceso de reticulación en las cadenas del material degradado puesto el punto de fusión está relacionado con el peso molecular y un polímero reticulado posee un mayor peso molecular, de esta manera a pesar de la oxidación de las cadenas el punto de fusión permanece casi constante.

Finalmente en esta etapa se realizó un análisis DSC a los productos del tercer reproceso en cada formulación y patrones de comparación como (PEBD y el PEBD/prodegradante).

En las Figuras 3.44 y 3.45 se observan los puntos de fusión correspondientes al tercer reproceso de las formulaciones de PEBD con material degradado y al material patrón de comparación respectivamente. Nuevamente se comprobó que la variación en las propiedades térmicas del material no se suscita de forma significativa puesto que los puntos de fusión son muy cercanos a los estudiados antes de someter a las formulaciones a los reprocesos con esfuerzos de cizalla y altas temperaturas.

Las temperaturas de fusión de las muestras no reprocesadas son ligeramente menores en todos los casos que las que fueron sometidas al reproceso, nuevamente se confirma que la variación del peso molecular es mínima. Dentro del estudio realizado se observaron variaciones no mayores a 1 °C, de esta

manera es claro que el punto de fusión del PEBD no se ve afectado con la incorporación de PEBD aditivado y envejecido hasta un nivel óptimo para el reciclaje post-consumo.

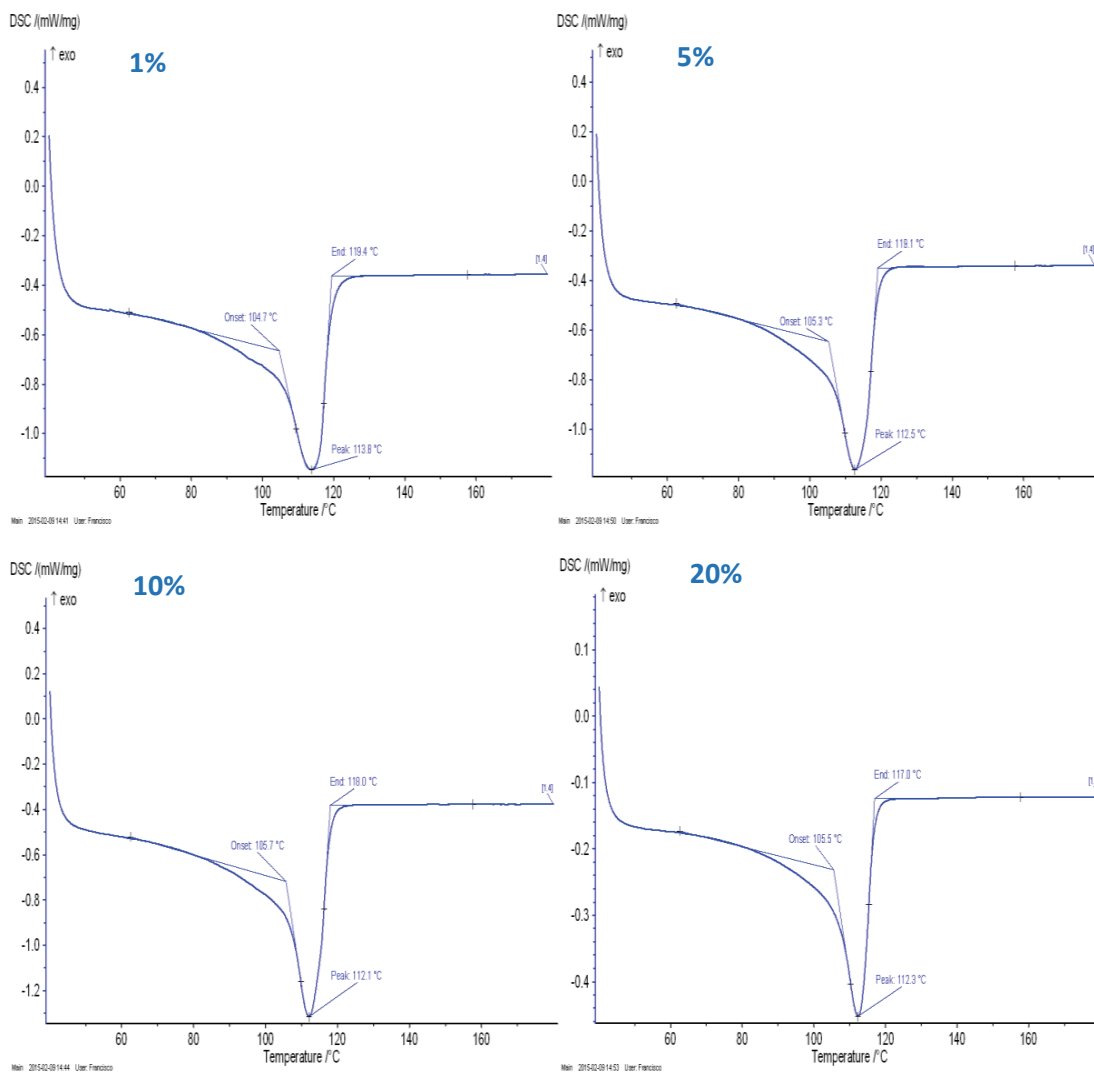


Figura 3.41 Termogramas del tercer reproceso de PEBD con material degradado al 1, 5, 10 y 20%

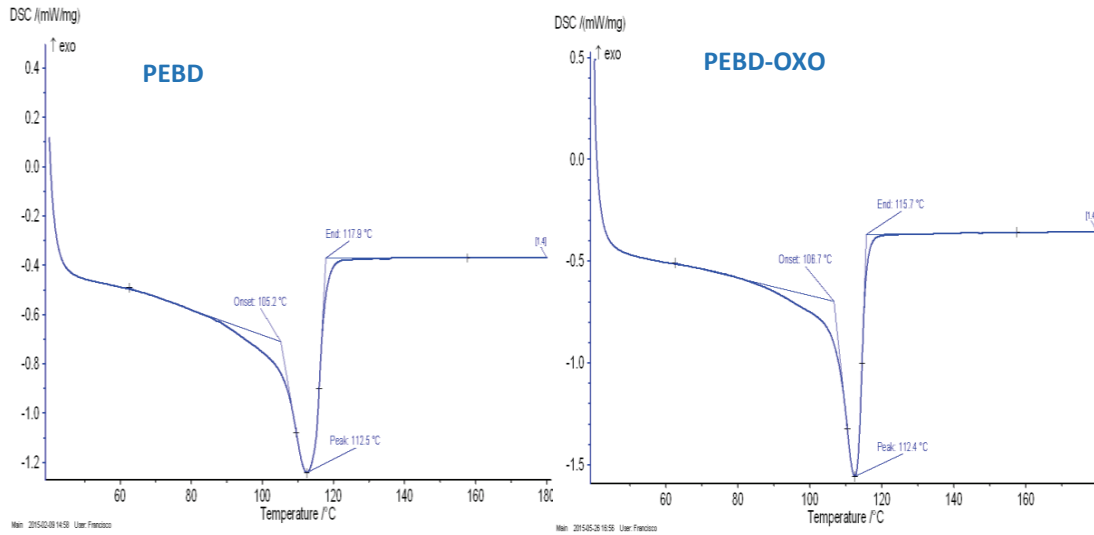


Figura 3.42 Termogramas del tercer reproceso de PEBD y PEBD/prodegradante

3.2.3 REPROCESABILIDAD DE LAS FORMULACIONES PEBD CON MATERIAL DEGRADADO

Una vez identificados los cambios térmicos en las formulaciones reprocesadas se trabajó en el reprocesamiento del material mediante nuevamente la aplicación de esfuerzos de cizalla y altas temperaturas. Se estableció para cada una de las formulaciones la realización de tres etapas de reprocesamiento en las cuales se evaluó el cambio del material en su procesamiento medido a partir de un análisis de índice de fluidez estandarizado (MFI).

En la Figura 3.46 se ilustra la variación del índice de fluidez conforme se aplican los procesos de cizalla y calentamiento a cada una de las formulaciones. La figura incluye la evaluación de la variación del índice de fluidez del PEBD virgen y el PEBD/prodegradante sin envejecer, estos dos últimos como patrón comparativo con respecto a los resultados obtenidos.

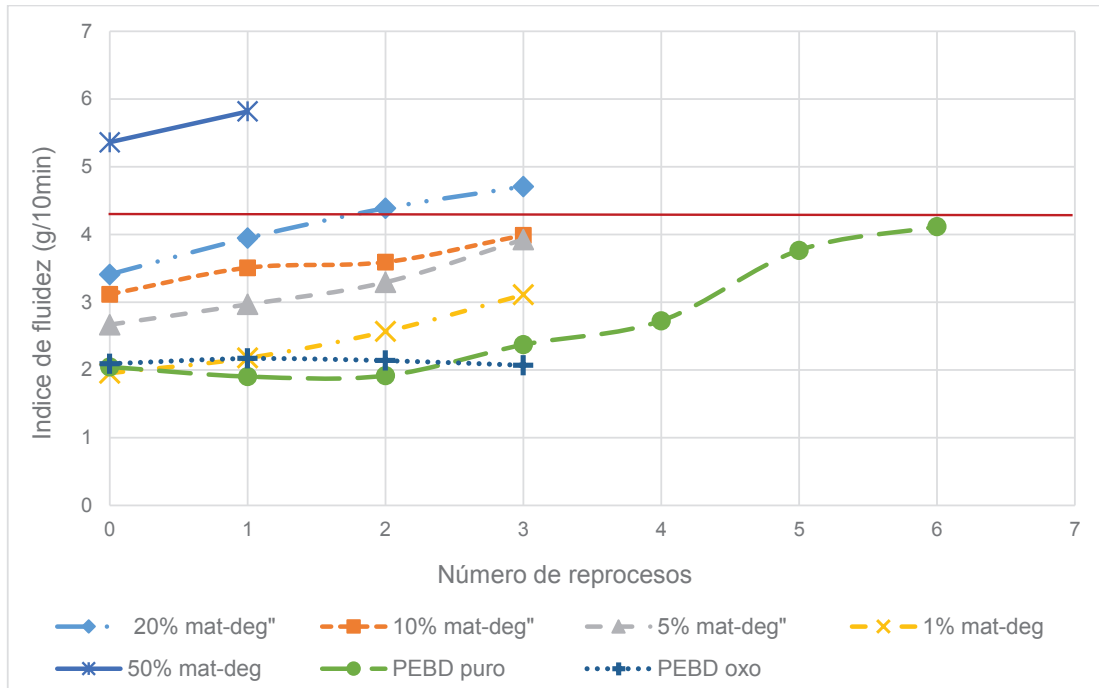


Figura 3.43 Variación del índice de fluidez con respecto al número de reprocesos en la cámara Haake para las formulaciones de PEBD con material degradado y los patrones de comparación

Como se puede observar en la Figura 3.46 la propiedad asociada al procesamiento del material como lo es el índice de fluidez aumenta conforme se le confiere más esfuerzos de cizalla y altas temperaturas a cada una de las formulaciones. Este comportamiento es común en todos los casos de PEBD con material degradado y en los patrones de comparación como lo son el PEBD virgen y el PEBD/prodegradante.

Altos valores de índice de fluidez están relacionados con bajas viscosidades, por lo tanto el procesamiento del material se ve afectado en métodos de extrusión. Se visualiza en la Figura 3.46 que inicialmente la formulación correspondiente al 1% tiene un valor de MFI similar a los patrones comparativos mientras que en el caso de la mezcla que contiene 50% de material degradado presenta un valor de MFI muy lejano al esperado, esto incluso comparado con la evaluación de PEBD reciclado proveniente de una fuente de bibliográfica de investigación externa. Dichos valores se muestran en la Figura 3.47.

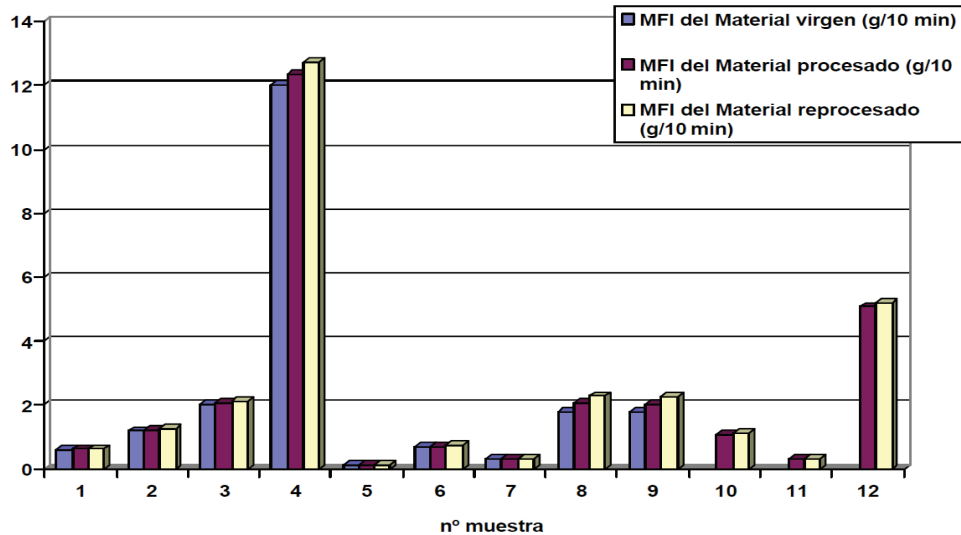


Figura 3.44 Variación del índice de fluidez con el número de procesamientos bajo condiciones similares a las que soportan al ser reciclados
(Gujardo, Najar, Prosperí, & Molina, 1998, pág. 11)

En la figura 3.47 se observa la variación del valor de índice de fluidez de PEBD virgen, PEBD procesado y PEBD reprocesado, en los tres casos se trabajó con material puro según el documento de la investigación. Las muestras correspondientes al PEBD son la 2, 3 y 10. Los valores obtenidos están dentro del rango aproximado de 1.5 a 2 g/ 10min. Los resultados son similares al valor de MFI del PEBD puro y PEBD/prodegradante sin reprocesar que se indicaron en la Figura 3.46. Cabe mencionar que la Figura 3.47 solamente presenta los valores obtenidos en la evaluación de la fluidez del PEBD hasta un primer reproceso.

Dentro del estudio de reprocesamiento se estableció un indicativo del nivel de reprocesamiento en el que el material aun es apto para ser reciclado, es así que en la Figura 3.46 se observa claramente que el PEBD puro fue reprocesado 6 veces, esta cantidad de procesos fue determinada con base en el análisis visual del producto. Se buscó establecer un patrón comparativo para saber a qué valor de MFI el material se degradó y perdió algunas de sus propiedades iniciales. A continuación se muestran las fotografías del producto obtenido del reprocesamiento de PEBD:

Las fotografías de la Figura 3.48 ilustran los productos obtenidos en los reprocesos realizados al PEBD puro. Para complementar el estudio de la fluidez del material asociado a su viscosidad y peso molecular se realizó un registro visual para comparar la coloración del material en el procesamiento.

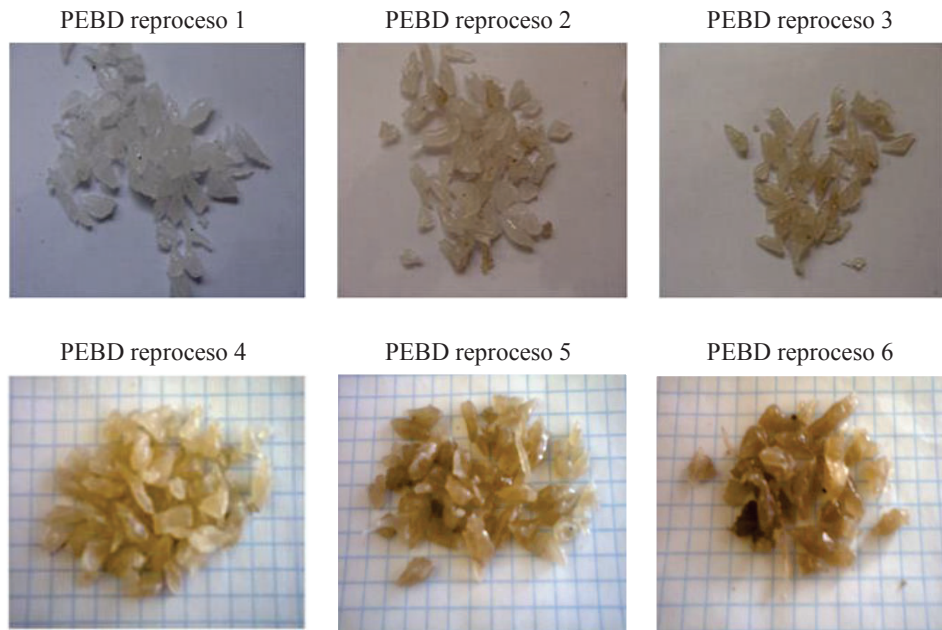


Figura 3.45 Producto obtenido en los 6 reprocesos realizados al PEBD en la cámara de mezcla Haake

Se observa que el cambio de la coloración en el producto es bastante considerable a partir del cuarto reproceso donde se identifica el amarillamiento característico causado por la formación de grupos cromóforos en las cadenas poliméricas como lo es el índice de carbonilo, factor analizado con anterioridad y determinante en el envejecimiento del PEBD. Sin embargo los problemas en el ensayo MFI se presentaron en el sexto reproceso, evidentemente la fotografía que ilustra el producto de este reproceso indica un material con un nivel de deterioro muy alto.

El amarillamiento y el cambio evidente en la fluidez del PEBD fueron fundamentales para la determinación del mejor porcentaje del material degradado a ser incorporado en el PEBD mediante la comparación numérica de los valores del índice de fluidez obtenidos para cada una de las formulaciones y el PEBD

puro. Para una mejor apreciación numérica en cuanto al MFI a continuación se presenta la Tabla 3.4:

Tabla 3.4 Valores de índice de fluidez (MFI) registrados en los reprocesamientos de PEBD puro, PEBD/prodegradante (oxo) y PEBD con material degradado al 1, 5, 10, 20 y 50%

	50%	20%	10%	5%	1%	PEBD puro	PEBD oxo
N° de reprocesos	MFI (g/10 min)	MFI (g/10 min)	MFI (g/10 min)	MFI (g/10 min)	MFI (g/10 min)	MFI (g/10 min)	MFI (g/10 min)
0	5,3619	3,4114	3,1166	2,6686	1,9529	2,0442	2,0918
1	5,8181	3,9467	3,5076	2,9676	2,1765	1,9020	2,1702
2	-	4,3874	3,5914	3,2949	2,5675	1,9153	2,1390
3	-	4,7080	3,9877	3,9272	3,1110	2,3720	2,0680
4	-	-	-	-	-	2,7261	-
5	-	-	-	-	-	3,7671	-
6	-	-	-	-	-	4,1167	-

El color anaranjado en las casillas de la Tabla 3.4 representa los valores de MFI no aptos para someter al material a reprocesos que impliquen calor y esfuerzos de cizalla, significa que sobrepasaron el límite propuesto según el producto del ensayo MFI y la coloración del mismo. Por otro lado las casillas verdes indican el límite al que aún puede ser reprocesado el material, por lo tanto los valores iguales o menores al valor de MFI del PEBD puro de 3,7671 (g/10 min) pertenecen a las formulaciones y reprocesos en los que el material aún no se ve afectado por la degradación.

Como se observan los valores reportados en la Tabla 3.4 el MFI obtenido para el 50% de material degradado corresponde a un valor muy alejado de la referencia del material puro, incluso realizando una comparación con el índice de fluidez que

pertenece al sexto reproceso del PEBD puro, en donde ya se ha iniciado un proceso degradativo inminente, el de la formulación del 50% sigue siendo mayor.

La fluidez del PEBD con material degradado al 50% se vio seriamente afectada debido a la cantidad de material oxidado en la formulación. La imposibilidad de fluir a través de un orificio a la temperatura estándar que establece la norma del ensayo MFI es un fuerte indicativo de que el material no es apto para procesamientos de extrusión o mezcla con torsión a altas temperaturas, puesto que la viscosidad ha aumentado debido producto de un posible entrecruzamiento de las cadenas rotas en el polímero discutido previamente.

Se estableció al quinto reproceso del PEBD puro como el límite en el que el material no evidenció problemas al fluir a través de la boquilla estándar del plastómetro, esto a pesar de la coloración del producto que indicó la presencia de grupos cromóforos como el carbonilo, por lo tanto la toma de muestras que requiere el ensayo MFI a través del corte del producto en caliente no presentó problemas a diferencia del sexto reproceso, por consiguiente, los resultados cercanos al valor de MFI de dicho producto pueden ser considerados como una opción válida para ser procesados con métodos de extrusión.

El PEBD con 1, 5 y 10 % de material degradado presenta valores cercanos al patrón establecido pero solo el resultado de la formulación al 1% indica que el producto puede ser reprocesado más de 3 veces, no obstante el trabajo con cada una de las formulaciones dependerá de la cantidad de procesos de transformación a los que el material sea sometido, en el caso de la formulaciones correspondiente al 5 y 10 % pueden ser trabajadas mas no sería recomendable que sean sometidas a más de 2 procesos de transformación puesto que son proclives a perder completamente su capacidad de procesamiento y propiedades.

3.3 VIABILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA DE LA INCORPORACIÓN DE PLÁSTICOS ADITIVADOS DEGRADADOS EN EL PROCESO DE RECICLAJE MECÁNICO DE POLIETILENOS

3.3.1 ANÁLISIS TÉCNICO

En la última etapa de la investigación se analizó la viabilidad de emplear al PEBD aditivado y envejecido dentro de un ciclo de reciclaje post consumo, debido al objetivo de optimizar un proceso estándar de reciclaje mecánico mediante la disminución de material virgen empleado y por ende el costo de la materia prima, se estudiaron las propiedades mecánicas, térmicas, de reprocesamiento y límites de envejecimiento del PEBD aditivado. Los porcentajes en los que la incorporación de este material en PEBD no afectó a las propiedades mencionadas permitieron la elaboración de una propuesta técnico-económica basada en un proceso de reciclaje mecánico.

El estudio realizado al PEBD sin envejecer como material de partida permitió el análisis comparativo de las propiedades evaluadas en cuanto a la funcionalidad del producto final con respecto a las propiedades mecánicas. Como se describió con anterioridad la formulación correspondiente al 50% no se consideró en la propuesta técnica como materia prima dentro de una línea de reciclaje mecánico. En cuanto a los 4 porcentajes restantes (1, 5, 10 y 20%) que presentaron valores similares en al menos el primer reprocesamiento con los resultados obtenidos en el PEBD se realizó un análisis comparativo con otro estudio que involucra los resultados en propiedades mecánicas en films provenientes del reciclaje mecánico de bolsas plásticas de PEBD.

Tabla 3.5 Resultados de propiedades mecánicas realizadas en un estudio de reciclaje de PEBD proveniente de bolsas plásticas reforzado

	Módulo de Young (MPa)	Esfuerzo a la rotura (MPa)	Porcentaje de elongación a la Rotura (%)
PEBD-R	318	8,5	125
PEBD-R + 5% de CaCO₃	344	8,1	51
PEBD-R + 10% de CaCO₃	405	10,3	36
PEBD-R + 20% de CaCO₃	380	10,2	24
PEBD-R + 30% de CaCO₃	322	10,8	10
PEBD-R + 40% de CaCO₃	313	9,5	7

(Pietrasanta, Robin, & Torres, 1998, pág. 90)

PEBD-R: Polietileno de baja densidad reciclado

La tabla 3.5 resume los resultados obtenidos en un estudio de la incorporación de carbonato de calcio (CaCO₃) en films de PEBD reciclado, como patrón de referencia mide las propiedades mecánicas del material reciclado proveniente de bolsas plásticas, dicho dato obtenido en el estudio de Pietrasanta sirvió como un punto de comparación con los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas de las formulaciones debido al PEBD grado película que se empleó en la fuente bibliográfica como en esta investigación.

Como se puede observar el porcentaje de estiramiento previo a la rotura correspondiente al 5% de material degradado incorporado en PEBD es aproximadamente el doble que el del estudio de la tabla 3.5, por lo tanto indica que el producto de dicha formulación no presenta un comportamiento frágil al someterle a un esfuerzo de tracción. En cuanto al esfuerzo a la rotura se visualiza una reducción del 35% aproximadamente con respecto al estudio comparativo, esto se corrobora con el valor obtenido en el módulo de Young, debido a que es menor el esfuerzo pero con una muy buena elasticidad, el módulo evaluado en esta formulación es menor en un 40% al del estudio de Pietrasanta. Todos estos resultados indican que el producto obtenido de la formulación PEBD con 5% de

material degradado posee mejores características que los films de PEBD reciclado. Se estableció al 5% de PEBD/prodegradante envejecido como la mejor opción dentro de los porcentajes evaluados para reemplazar materia prima virgen en una línea de reciclaje. El reprocesamiento de la formulación con el 5% de material degradado en PEBD en su tercer ciclo es comparable al quinto reproceso del PEBD virgen a pesar de presentar un valor ligeramente mayor de MFI no se suscitaron problemas de fluidez en el ensayo.

3.3.1.1 Proceso de reciclaje: Propuesta

La incorporación de PEBD oxo-degradable en PEBD virgen tiene como objetivo la sustitución de una cantidad de PEBD virgen en una línea de reciclaje. Se estableció que la incorporación del 5% de PEBD oxo-degradable envejecido en PEBD virgen posibilita la obtención de un material con propiedades mecánicas cercanas al del material virgen.

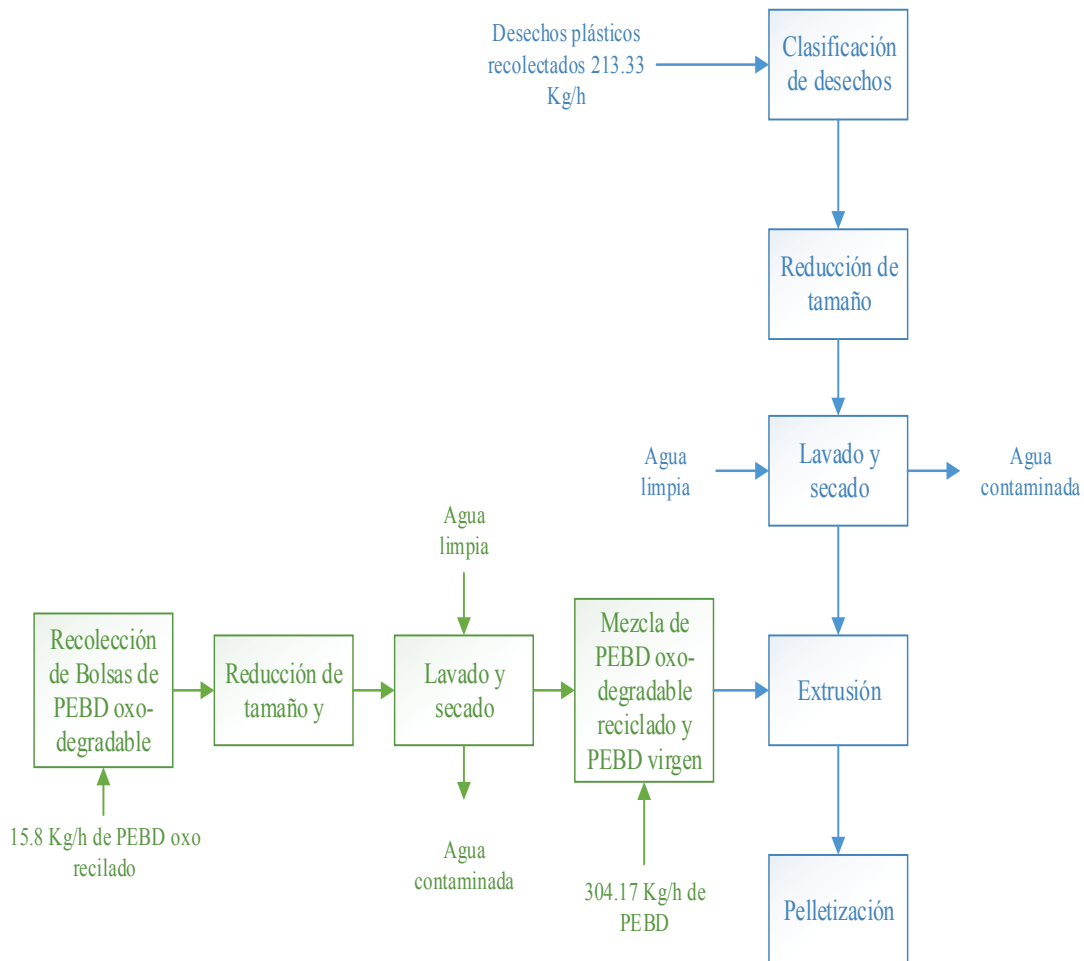
En el distrito metropolitano de Quito se generan aproximadamente 200 toneladas al día de desechos plásticos dentro de la clasificación de poliolefinas. El 8% de la cantidad total de desechos plásticos en la clasificación mencionada es la que se recicla comúnmente, los polietilenos representan el 80% de este tipo de desechos debido a las aplicaciones comunes de este material (Castillo, 2012, p. 23).

A partir del dato de cantidad de desechos generados correspondientes a polietilenos se estableció trabajar con el 40% de la totalidad de los desechos de polietileno y se llegó una base 5,12 toneladas por día debido a que se trata de una producción continua de 24 horas. El bajo porcentaje de recuperación de la cantidad total generada por día se debe a la dificultad de separación, recolección que se da en este tipo de desechos (EMASEO, 2010, p. 2).

Se estableció añadir 60% de PEBD virgen en el polietileno recolectado de desecho, esto debido a que se requiere un producto de calidad similar al del material virgen (Chaparro, Perrilla, Huertas y Castro, 1999, p. 86).

3.3.1.2 Proceso de reciclaje mecánico de poliolefinas

Las etapas del reciclaje mecánico se describen en el diagrama a continuación:




 ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL	
EVALUACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE PLÁSTICOS ADITIVADOS CON PRODEGRADANTES EN EL RECICLAJE DE POLIETILENO	
Proceso general de reciclaje mecánico de poliolefinas con la incorporación de la mezcla PEBD oxo-degradable con PEBD virgen al 5%	
Andrea Paladines	1/1
29 de Septiembre de 2015	BFD

Figura 3.46 Diagrama de bloques de un proceso general de reciclaje mecánico de poliolefinas con la incorporación de la mezcla PEBD oxo-degradable con PEBD virgen al 5%

El BFD presentando en la Figura 3.49 es el proceso general de una planta de desechos plásticos, se basa en el diagrama de la Figura AVII.1 propuesto en el Anexo VII extraído de la Guía para el Reciclaje de Plásticos. (IPES, 1996, p. 71).

La cantidad de material a ser procesado que se detalla en el BFD se calculó en el Anexo VIII.

Los equipos necesarios para el proceso de reciclaje se detallan a continuación en las Tablas 3.6 y 3.7:

Tabla 3.6 Equipos empleados en la línea de reciclaje principal

Equipo	Capacidad (kg/h)	Precio (\$)
Molino de cuchillas	400	10 000
Lavadora industrial para plásticos	300	12 500
Extrusora industrial doble husillo	682	180 000
Peletizador Industrial	600	82 000

Tabla 3.7 Equipos empleados en la línea de mezcla de PEBD oxo-degradable post-consumo y PEBD virgen

Equipo	Capacidad (kg/h)	Precio (\$)
Molino de cuchillas	50	2 000
Lavadora industrial para plásticos	50	3 000
Extrusora industrial	500	56 500

3.3.2 ANÁLISIS ECONÓMICO

Para conocer los costos por producción se detalla los siguientes ítems a continuación en la Tabla 3.8:

Tabla 3.8 Materia prima a emplearse sin la sustitución del PEBD virgen

Materia Prima	Cantidad (kg/día)	Costo (\$) / mes
Desechos de poliolefinas (PEBD y PEAD)	5 120	35 328
PEBD virgen	7 680	376 243,2 ^a

^a (PlasticsNews, 2015, pág. 1)

Tabla 3.9 Materia prima a emplearse con la sustitución del 5% del PEBD virgen

Materia Prima	Cantidad (kg/día)	Costo (\$) / mes
Desechos de poliolefinas (PEBD y PEAD)	5 120	35 328
PEBD virgen	7 300	357 627 ^a
PEBD oxo-degradable post-consumo	380	1748

^a (PlasticsNews, 2015, pág. 1)

El ahorro mensual en materia prima por mes es de **\$ 18 612,2** y su cálculo se detalla en el Anexo IX.

En cuanto a la maquinaria necesaria para el proyecto se presentan los datos a continuación en la Tabla 3.10, tanto para el proceso de reciclaje como para la mezcla de PEBD oxo-degradable post-consumo con PEBD virgen.

Tabla 3.10 Costo de energía necesaria por día para cada equipo en el proceso de reciclaje

Equipo	Potencia (kW)/h	Costo (\$)/h	Total (\$) para 24 h/día
Molino de cuchillas	14,9	1,19	28,56
Lavadora industrial para plásticos	8,2	0,66	15,84
Extrusora industrial doble husillo	24	1,92	46,08
Peletizador industrial	75	6	144

Tabla 3.11 Costo de energía necesaria por día para cada equipo en el proceso de mezcla de PEBD oxo-degradable y PEBD virgen

Equipo	Potencia (kW)/h	Costo (\$)/h	Total para 24 h/día
Molino de cuchillas	2,24	0,18	4,32
Lavadora industrial para plásticos	4,47	0,36	8,64
Extrusora industrial doble husillo	15,6	1,25	30

La estimación de gasto de energía por cada etapa del proceso se detalla en el Anexo X.

La planta producirá en días laborables se considera 23 días por mes, a partir de dicha base se obtiene la estimación gasto de servicios básicos para la producción en sus dos procesos y se muestran en las Tablas 3.12 y 3.13 a continuación:

Tabla 3.12 Gasto por servicios básicos para la línea de reciclaje

Servicio	Consumo / mes	Costo \$ / mes
Electricidad kW	67 399,2	5 391,94
Agua Potable m ³	6 922,08	4 983,9
	Total \$ / mes	10 375,84

Tabla 3.13 Gastos por servicios básicos al mes para la línea de mezcla de PEBD oxo-degradable post-consumo con PEBD virgen

Servicio	Consumo / mes	Costo \$ / mes
Electricidad kW	12 315,12	985,21
Agua Potable m ³	1 385,52	997,57
	Total \$ / mes	1 982,78

Todas las estimaciones de servicios básicos necesarios para la producción propuesta se detallan en el Anexo X.

Finalmente, se establece la cantidad de operarios necesarios para la etapa sustitución del PEBD virgen por PEBD oxo-degradable post-consumo. La planta opera 24 h al día por lo que se necesita la supervisión y trabajo de 3 personas en turnos rotativos. Los horarios de trabajo especiales se consideran de 19h00 a 6h00 y en ese caso el sueldo percibido debe obtener el 25% de recargo del sueldo diurno, por lo consiguiente la tabla de gasto por operación de esta etapa del proceso se detalla en la Tabla 3.14:

Tabla 3.14 Gasto por mano de obra necesaria para el proceso de mezcla de PEBD oxo-degradable post-consumo con PEBD virgen

Horario de trabajo	N° de Operarios	Pago \$ / mes
8h00 a 16h00	1	354
16h00 a 00h00	1	442,5
00h00 a 8h00	1	442,5
Total \$ / mes		1 239

El gasto estimado mensualmente por la incorporación de 5% de PEBD oxo-degradable post-consumo en PEBD virgen es de \$ 4 915,78 y corresponde al 26,4 % de \$ 18 612,2 que es el ahorro mensual por materia prima virgen. Finalmente se ahorra \$ 13 696,42 mensuales en la compra de PEBD virgen. Cabe mencionar que en la estimación no se tomó en cuenta gastos por caracterización del desecho ya que en la investigación se sugiere la incorporación de un material post-consumo con un nivel máximo de degradación.

La inversión por la implementación de la etapa de mezcla de PEBD oxo-degradable post-consumo en PEBD virgen es de \$ 61 500 por costo de maquinaria.

El costo de producción de un saco de 25 Kg de polietileno reciclado (mezcla resina de alta y baja densidad con el 60% de material virgen) que se propone en el proyecto tomando en cuenta la incorporación del 5% PEBD oxo-degradable post-consumo en PEBD virgen es de \$ 39,29 mientras que el costo de producción

de un saco de 25 kg de material reciclado sin la incorporación de PEBD-oxo-degradable post-consumo es de \$ 40,04. La aplicación de la etapa de mezcla en la línea de reciclaje representa un ahorro de \$ 0,75 por saco producido, lo que implica que en la comercialización se puede abaratar costos al momento de reprocesar el desecho oxo-degradable en la cantidad evaluada cuya incidencia no afecta las propiedades finales del producto.

Mensualmente el ahorro por la producción de 10 598,3 sacos de material reciclado según la propuesta expuesta es de \$ 7 948,74. El análisis económico por producción de material reciclado en los dos casos mencionados se describe en el Anexo XI.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

1. El polietileno de baja densidad (PEBD) requirió de un menor esfuerzo de cizallamiento en un equipo de torsión al ser procesado a temperaturas sobre los 140 °C, a medida que aumentó la temperatura la viscosidad del producto disminuyó y se obtuvo una mayor estabilidad en el torque del proceso.
2. La influencia de los factores tiempo y temperatura sobre el procesamiento del PEBD en una cámara de mezcla indicó que se deben emplear los máximos valores propuestos preliminarmente en el proceso, no obstante la temperatura de 160 °C fue descartada debido al considerable amarillamiento presente en la superficie del producto, dicho suceso fue un indicativo de la degradación del material y determinó que debe ser procesado a 150 °C y 4 minutos.
3. Los grupos carbonilo representados por la banda de absorción de 1713 cm^{-1} en el espectro del PEBD/prodegradante obtenido en el análisis de espectrofotometría infrarroja aparecieron al iniciar la etapa de exposición del material a la luz UV; a las primeras 50 horas en las que se evaluó el material ya se visualizó una banda pronunciada en la zona del espectro ya mencionada, esto se debió a la ruptura de cadenas y formación de grupos cromóforos.
4. El apareamiento de una banda con un área pronunciada en la zona de 3300 cm^{-1} correspondiente a los grupos hidroperóxidos a un tiempo de exposición mayor a 300 horas fue observado en los espectros del material de estudio; la formación de estos grupos funcionales en la cadena polimérica coincidió con el deterioro de la superficie de las placas y un sucesivo fraccionamiento de las mismas de esta manera se determinó 300 horas como un periodo máximo de exposición de las placas de PEBD/prodegradante a luz UV, esto antes de que el material entre a un proceso de auto-oxidación.

5. Para que el aditivo oxo-degradable actúe en la cadena del PEBD y lo oxide se necesitó de un factor que inicie el proceso de envejecimiento y esto se pudo corroborar con la comparación de los espectros del PEBD oxo-degradable y PEBD puro, puesto que antes de ser expuestos a la luz UV no presentaron bandas en las áreas correspondientes a grupos carbonilos e hidroperóxidos, además dichos resultados determinaron que el procesamiento en la cámara de mezcla no influyó en el inicio de la oxidación.
6. Se produjo un nivel de degradación menor en la muestra de PEBD que no contenía aditivo oxo-degradable al ser expuesta hasta las 300 horas bajo la acción de la luz UV, la acción del aditivo en la microestructura del polímero fue determinante para evaluar el trabajo con un material previamente degradado en un proceso que incluyó esfuerzos mecánicos y calor.
7. El índice de carbonilo promedio de las 5 repeticiones del ciclo evaluado a las 300 horas de exposición fue de 6,5 mediante el método de área total, el crecimiento de los grupos carbonilos fue corroborado con este estudio cuantitativo a partir de los espectros obtenidos en FTIR por transmitancia.
8. A medida que aumentó el porcentaje de PEBD oxo-degradable previamente envejecido en PEBD virgen, disminuyó la capacidad de estiramiento original de este último al aplicarle una fuerza de tracción debido a la escisión de las largas cadenas poliméricas producto de la oxidación del material y evidenciado en el aumento de grupos carbonilos resultado de la reacción de los extremos libres de las cadenas con el oxígeno; la disminución del estiramiento llegó a valores mayores al 50% con respecto a la medida referencial correspondiente al material puro, incluso para la formulación del 1%.
9. La capacidad de estiramiento de la mezcla de PEBD con PEBD/prodegradante previamente envejecido presentó un comportamiento rígido a medida que aumentó el porcentaje de material degradado en el PEBD y esto pudo visualizarse en el tipo de rotura frágil que tuvo la formulación correspondiente al 50% de PEBD oxo-degradable a ser sometida a pruebas de tracción.

10. A medida que aumentó la cantidad de PEBD/prodegradante previamente envejecido en PEBD virgen disminuyó la resistencia a la rotura de las probetas estudiadas y esto se debió a la escisión de las cadenas. La baja resistencia a la rotura de las formulaciones con el 10, 20 y 50 % de material degradado determinó que el 5% es el máximo porcentaje que puede añadirse sin que afecte de manera considerable la resistencia a la tracción del PEBD.
11. El punto de fusión, una medida relacionada con el peso molecular de las formulaciones estudiadas no se vio afectado por la incorporación del PEBD/prodegradante previamente envejecido en PEBD puro; en la etapa de reprocesamiento la disminución en comparación con las muestras originales de cada mezcla fue de 1 °C aproximadamente.
12. La fluidez de la formulación de PEBD con PEBD/prodegradante previamente envejecido disminuyó en cada reproceso a medida que el PEBD contuvo mayor cantidad de material degradado, de esta manera se pudo determinar el comportamiento del flujo para ser sometido a posteriores procesos de transformación como la extrusión.
13. Las formulaciones del 1, 5 y 10% de material degradado en PEBD presentaron valores aceptables de índice de fluidez hasta un tercer reprocesamiento, los resultados fueron comparados con el valor del sexto reproceso del PEBD puro que fue de 4,1 g/10min; para aceptar la funcionalidad de las formulaciones en procesos de extrusión e inyección debían presentar índices de fluidez menores al expuesto, de esta manera se determinó que la formulación del 20 % no puede ser sometida a más de un reproceso mientras que la correspondiente al 50 % no es apta para ningún reproceso.
14. Debido al conjunto de resultados aceptables tanto en propiedades mecánicas y de reproceso se estableció que las formulaciones menores al 10 % material degradado en PEBD fueron las más aptas para ser trabajadas en una línea de reciclaje mecánico; se determinó a la sustitución del 5 % de PEBD virgen por PEBD oxo-degradable envejecido como la cantidad idónea para evaluar un

ahorro en materia prima en una propuesta de reciclaje con el 60 % de material virgen.

15. La incorporación del 5 % de PEBD oxo-degradable envejecido en PEBD virgen permitió la obtención de un material con características similares a las del material puro y conservó las propiedades físicas y de reprocesamiento del PEBD necesarias para mejorar el producto en una línea de reciclaje mecánico, además permitió el ahorro de \$ 0,75 por saco de 25 kg producido lo que mensualmente implica una reducción de costos de producción de \$ 7 948,74 para la propuesta de reciclaje establecida.

4.2 RECOMENDACIONES

1. Aplicar un análisis de espectrofotometría infrarroja FTIR al producto proveniente del procesamiento del PEBD en el reómetro para la determinación de condiciones del proceso posterior con el aditivo oxo-degradable, esto con la finalidad de sustentar el comportamiento reológico del material con una caracterización clara del nivel de degradación que el material puede sufrir antes del estudio de envejecimiento por la acción de la luz UV, no se realizó este estudio debido a la cantidad de muestras obtenidas lo que implicaba un criterio estadístico adicional al propuesto.
2. Realizar un mapeo en las placas de PEBD oxo-degradable expuestas a la luz UV para poder ejecutar el análisis FTIR en varios puntos de la placa y de esta manera evitar el posible error que pueda suscitarse por irregularidades en la placa o la presencia de partículas de polvo en las misma, dichos problemas pidieron disminuir la desviación de los resultados obtenidos para el índice de carbonilo sin embargo la realización de dicho mapeo aumentaba considerablemente la cantidad de datos a ser procesados y espectros a ser interpretados.
3. Realizar un análisis microscópico pudo ser un estudio complementario para determinar con más precisión el estado final de las muestras en la superficie debido a la acción del aditivo oxo-degradable bajo la influencia de la luz UV que produce cambios considerables en la superficie de las placas expuestas.
4. Realizar un análisis DSC completo para conocer toda la historia térmica del PEBD oxo-degradable envejecido incluyendo su temperatura de transición vítrea y de esta manera establecer toda la incidencia de la acción del aditivo en el peso molecular al nivel de degradación que se estableció como máximo para poder ser sometido a reprocesamiento.
5. Considerar los costos por caracterización del material oxo-degradable post-consumo en la viabilidad técnico-económica del proceso propuesto debido a

que se necesita un análisis FTIR para una muestra del material a ser reciclado ya que debe estar bajo el nivel máximo de degradación del PEBD oxo-degradable al que se realizó el presente estudio.

6. Establecer y eliminar las fuentes de error presentes en la determinación de las condiciones de procesamiento debido a que los datos seleccionados fueron tomados a partir de una gráfica no de valores precisos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abarca, R. (12 de Febrero de 2008). *Tipos de degradación de los plásticos: Fotodegradables*. Obtenido de ECO 13, Ecología y medioambiente: <http://eco13.net/2008/02/tipos-de-degradacion-de-los-plasticos-fotodegradables/>
2. Agamunthu, P., & Nadzrul, P. (2005). Biodegradabilidad de los residuos plásticos degradables. *Waste Management y Research*, 95-100.
3. AIMPLAS. (Febrero de 2011). *Biopolímeros. Procesabilidad y Casos de Estudio*. Obtenido de Academia: http://www.academia.edu/6210384/Biodegradaci%C3%B3n_por_microorganismos_POL%C3%8DMEROS_BIODEGRADABLES
4. Albairak, G., & Aidin, I. (2010). Rheological and Fusion Behaviors of PVC Micro- and Nano-composites Evaluated From Torque Rheometer Data. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 223-228.
5. Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., . . . Leong, K. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 1016.
6. Arandes, J., Bilbao, J., & López, D. (2004). Reciclado de residuos plásticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 28-45.
7. ASTM D1238. (2014). Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer. Estados Unidos.
8. ASTM D5071-06. (2013). Standard Practice for Exposure of Photodegradable Plastics in a Xenon Arc Apparatus. Estados Unidos.

9. ASTM D882-12. (2014). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Estados Unidos. Estados Unidos.
10. ASTM D883-12. (Noviembre de 2012). Standard Terminology Relating to Plastics.
11. Berguer, A., & Hierner, R. (2006). *Plastics Technology Handbook*. Moscu: Taylor & Francis Group.
12. Bonilla, F. (Febrero de 2009). *Mundo HVAC&R*. Obtenido de <http://www.mundohvacr.com.mx/mundo/2009/02/uso-de-luz-ultravioleta-en-el-aire-acondicionado/>
13. Cabildo, M., Cornago, M., Escolástico, C., Esteban, S., & L.opez, C. S. (2013). *Bases Químicas del Medio Ambiente*. Madrid: UNED.
14. Callister, W. (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Barcelona: Reverte, S. A.
15. Capone, C., Di Landro, L., Inzoli, F., Penco, M., & Sartore, L. (2007). Thermal and Mechanical Degradation During Polymer Extrusion Processing. *Polymwe Engineering and Sciencie*, 1813-1820.
16. Castellon, C. (Octubre de 2009). *Plásticos oxo-biodegradables vs. Plásticos biodegradables: ¿Cuál es el camino?* Obtenido de CORAMER C. A.: http://files.udespercesos.webnode.es/200000042-df18fe0252/1_HELLO_CASTELLON.pdf
17. Castillo, M. (2012). “*Consultoría para la realización de un estudio de caracterización de residuos sólidos urbanos domésticos y asimilables a domésticos para el Distrito Metropolitano de Quito*”. Quito: Secretaria de Ambiente.

18. Chaparro, L., Perrilla, J., Huertas, J., & Castro, G. (1999). Mezcla de Materiales Poliméricos 11. Evaluación de las Propiedades Físicas, Mecánicas y de Proceso en Mezclas de Polietileno Virgen y Reciclado. *Revista Ingeniería e Investigación*, 84-87.
19. Chiellini, E. (16 de Noviembre de 2000). Environmentally Degradable Plastics: An Overview on Present Status and Perspectives. *ICS Proceedings* (págs. 1-15). Italia: UNIDO.
20. Corti, A., Sudhakar, M., & Chielini, E. (2012). Assessment of the Whole Environmental Degradation of Oxo-Biodegradable Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Films Designed for Mulching Applications. *Polymer Environment*, 1007-1018.
21. David, C. (1975). Thermal degradation of polymers. En C. T. Bamford, *Comprehensive Chemical Kinetics* (págs. 1-173). Amsterdam: Elsevier.
22. DEFRA. (Enero de 2010). A research report completed for the Department for Environment, Food and Rural Affairs. *Assessing the Environmental Impacts of Oxodegradable Plastics Across Their Life Cycle*. Reino Unido: DEFRA.
23. EMASEO. (2010). *Plan de Servicios de Aseo Administración Zonal Tumbaco*. Quito: EMASEO.
24. Enlaces, F. (agosto de 2010). *Fundación Enlaces*. Obtenido de <http://fundacion-enlaces.org/site/?p=263>
25. European Bioplastics. (2009). *"Oxo-Biodegradable" Plastics*. Inglaterra: European Bioplastics.

26. Eyenga, I., Focke, W., Prinsloo, L., & Tolmay, A. (2002). Photodegradation: a solution for the shopping bag “visual pollution” problem? *Macromolecular Symposia*, 139-152.
27. Gay, M. (2009). Preparación y caracterización de formulaciones de poliolefinas oxo-degradables. *Tesis de Maestría*. Treballs Academics UPC.
28. Geuskens, G. (1975). Photodegradation of Polymers. En C. Bamford, *Chemical Kinetics* (págs. 333-424). Amsterdam: Elsevier.
29. Gomes, L., Klein, M., Brandalise, R., & Zeni, M. (2012). Study of Oxo-biodegradable Polyethylene degradation in simulated soil. 20° *CBECIMAT - Congreso Brasileño de Ingeniería y Ciencia de los Materiales* (págs. 10386-10392). Joinville: CBECIMAT.
30. Gonzáles, M. (1997). Propiedades químicas y físicas de polímeros. *Elementos estructurales con materiales polímeros* (págs. 65-95). Coruña: Universidad de Coruña.
31. Gopferich, A. (1996). Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*, 103-114.
32. Gopferich, A. (1997). Mechanisms of polymer degradation and elimination. En A. Domb, J. Kost, & D. Wiseman, *Handbook of Biodegradable Polymers* (págs. 453-473). Alemania: Taylor & Francis group.
33. Guajardo, A., Najar, L., Prospero, S., & Molina, N. (15 de Noviembre de 1998). *Propiedades de los Plásticos Reciclados*. Obtenido de BVSDE: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/resisoli/peru/argres027.pdf>

34. Gugumus, F. (1990). Photo-oxidation and Stabilization of Polyethylene. En G. Scott, *Mechanisms of polymer Degradation and Stabilisation* (págs. 169-209). Basilea: Elsevier.
35. Gutierrez, H., & De La Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. Mexico: MC Graw Hill.
36. Guzman, M., & Murillo, E. (2014). Funcionalizacion del Polietileno de baja densidad con anhídrido maleico en estado fundido. *Polimeros*, 162-169.
37. IPES. (11 de Septiembre de 1996). *Web Resol.* Obtenido de http://www.resol.com.br/site/bibliografia3_esp.php?id=2139298760#
38. Karlsson, S., & Albertsson, A. (2002). Techniques and Mechanisms of polymer degradation. En G. Scott, *Degradable Polymers, Principles and Applications* (págs. 51-69). Amsterdam: Kluwer.
39. Klemchuk, P. (1990). Degradable Plastics: A critical review. *Polymer Degradation and Stability*, 183-202.
40. Krzan, A. H. (2006). Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polymer Degradation and Stability*, 2819-2833.
41. Krzan, A., Hemjimda, S., Miertus, S., Corti, A., & Chiellini, M. (2006). Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polymer Degradation and Stability*, 2819-2833.
42. Lyu, S., & Unterker, D. (2009). Degradability of Polymers for Implantable Biomedical Devices. *International Journal of Molecular Sciences*, 4033-4065. Obtenido de NCBI.

43. Martín, A. (2010). La contribución de los materiales plásticos al desarrollo sostenible. *I Congreso de estudiantes de Ingeniería Química de la UA* (págs. 5, 6, 15). Alicante: Plastic Europe.
44. Matteini, M., & Moles, A. (2008). La química en la restauración. Donostia: Nerea.
45. Nair, L., & Laurencin, C. (2007). Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science*, 762-798.
46. Niaounakis, M. (2013). *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal* . Amsterdam: Elsevier.
47. Peacock, A. (2000). *Handbook of Polyethylene*. New York: Marcel Dekker.
48. Peacock, A., & Calhoun, A. (2006). *Polymer Chemistry: Properties and Applications*. Munich: Hanser.
49. Pietrasanta, Y., Robin, J., & Torres, N. (1998). Mechanical Performance Improvement of Low-Density Polyethylene Blends. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 85-95.
50. Plastics, G. (17 de Agosto de 2012). *Green Plastics*. Obtenido de <http://green-plastics.net/posts/85/the-difference-between-degradable-biodegradable-and-compostable/>
51. PlasticsNews. (28 de septiembre de 2015). *Precios plásticos*. Obtenido de PN: <http://www.plasticsnews.com/resin/commodity-thermoplastics/current-pricing>
52. Portero, S. (enero de 2008). *INFOMED*. Obtenido de <http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/rehabilitacion-fis/ultravioleta-morrillo.pdf>

53. Posada, B. (1994). La degradación de los plásticos. *Revista Universidad Eafit*, 67-86.
54. Rabek, J. (1975). Oxidative Degradation of Polymers. En C. Bamford, & C. Tipper, *Comprehensive Chemical Kinetics* (págs. 425-536). Amsterdam: Elsevier.
55. Rabek, J. (2012). *Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods*. Londres: Chapman & Hall.
56. Rajandas, H., Parimannam, S., Sathasivam, K., Ravichandram, M., & Su Yin, L. (2012). A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation. *Polymer Testing*, 1094-1099.
57. Ramos, M., Cantú, L., & Avalos, F. (Noviembre de 1997). *Materiales Fotodegradables*. Obtenido de BVSDE:
<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/resisoli/mexicon/R-0229.pdf>
58. Rauwendaal, C. (2014). *Polymer Extrusion*. Munich: Hanser.
59. Remersaro, J. (21 de Mayo de 2009). *Plásticos foto y oxo degradables, bioplásticos y plásticos convencionales*. Obtenido de CEMPRE Uruguay:
http://www.cempre.org.uy/docs/seminarios/bolsas_plasticas/10-Dia2_LATU_JRemersaro.pdf
60. Roy, P., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S., & Choundhary, V. (2007). Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, Enero.

61. San Andrés, M., Chércoles, R., De la Roja, J., & Gomez, M. (Octubre de 2010). *Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados*. Obtenido de Gobierno de España-Ministerio de Educación Cultura y Deporte: <http://www.mecd.gob.es/cultura-mecd/dms/mecd/cultura-mecd/areas-cultura/patrimonio/mc/polyevart/bibliografia-y-enlaces-de-interes/FactrespXIReinaSof.pdf>
62. Scott, G., Lemaire, J., Jakubowicz, I., Ojeda, T., & Hebbar, P. (2009). Oxo-biodegradable Plastics. *Bioplastics Magazine*, 1-5.
63. Shanshool, J., Jabbar, M., & Saliman, I. (15 de Agosto de 2011). *VÚRUP*, a. s. Obtenido de Petroleum & Coal: http://www.vurup.sk/sites/default/files/downloads/pc_3_2011_marwa_117_0.pdf
64. Shen, L., & Worren, E. (2014). Plastic Recycling. En E. Worrel, & M. Reuter, *Handbook of Recycling* (págs. 179-190). Amsterdam: Elsevier.
65. Society of the Plastics Industry Bioplastics Council. (Enero de 2010). Position paper on oxo-biodegradables and other degradable additives. Washington, Estados Unidos: SPI.
66. SPI. (2010). *Position paper on Oxo-biodegradables and other degradable additives*. Washington: Bioplastics Council.
67. Swift, G. (1995). Opportunities for Environmentally degradable Polymers . En A. H. Albertsson, *Degradable Polymers, Recycling, and plastics waste management* (págs. 49-59). Nueva York: Marcel Dekker.
68. Taniguchi, I. (Junio de 2006). *Biomaterials Surfaces: Chemistry-Hidrolisis*. Obtenido de MITOPENCOURSEWARE:

http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-051j-materials-for-biomedical-applications-spring-2006/lecture-notes/lecture4_2.pdf

69. Telmo, O. (2013). Polymers and the Environment. En F. Yilmaz, *Polymer Science* (págs. 1-34). Brazil: INTECH.
70. UOVI. (2008). *Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales de Oviedo*. Obtenido de <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion3.Plasticos.EfectosTemperatura.TransicionVitrea.pdf>
71. Van Natta, S. (2003). *Akron Global Polymer Academy*. Obtenido de http://www.agpa.uakron.edu/p16/lessonprint.php?id=how_toys_are_made
72. Varela, A. (1997). Propiedades químicas y físicas de los polímeros. *Elementos estructurales con materiales polímeros*. Coruña, España: Universidad de Coruña.
73. Woo Park, J., Cheon Oh, S., Pyeong Lee, H., Kim Taik, H., & K., O. Y. (2000). A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method. *Polymer Degradation and Stability*, 535-540.
74. Zaikov, G., & Livshits, V. (1984). The mechanism of chemical degradation of polymers: Part I - Quantitative prediction of hydrolytic stability of polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 41-50.

ANEXOS

ANEXO I

FICHA TÉCNICA DEL PEBD EMPLEADO EN LA INVESTIGACIÓN

Technical Information


DOW™ LDPE 132I
Low Density Polyethylene Resin

Overview

- A barefoot resin for heavy duty film applications
- Optimum gauge range: 2.0-6.0 mil
- Used in shrink film, shipping sacks, construction film and other gauge film applications
- Complies with U.S. FDA 21 CFR 177.1520 (c) 2.2.
- Complies with Canadian HPFB No Objection (With Limitations)
- Complies with EU, No 10/2011
- Consult the regulations for complete details.

Additive

- Antiblock: No
- Slip: No
- Processing Aid: No

Physical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Density	0.921 g/cm ³	0.921 g/cm ³	ASTM D792
Base Density ¹	0.921 g/cm ³	0.921 g/cm ³	Dow Method
Melt Index (190°C/2.16 kg)	0.25 g/10 min	0.25 g/10 min	ASTM D1238
Films	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Film Thickness - Tested	2.0 mil	51 µm	
Film Puncture Resistance (2.0 mil (51 µm))	69.0 ft-lb/in ²	5.71 J/cm ²	Dow Method
Film Toughness			ASTM D882
MD : 2.0 mil (51 µm)	2610 ft-lb/in ²	216 J/cm ²	
TD : 2.0 mil (51 µm)	2560 ft-lb/in ²	211 J/cm ²	
Tensile Strength			ASTM D882
MD : Yield, 2.0 mil (51 µm)	1750 psi	12.1 MPa	
TD : Yield, 2.0 mil (51 µm)	1750 psi	12.1 MPa	
MD : Break, 2.0 mil (51 µm)	4610 psi	31.8 MPa	
TD : Break, 2.0 mil (51 µm)	4190 psi	28.9 MPa	
Tensile Elongation			ASTM D882
MD : Break, 2.0 mil (51 µm)	470 %	470 %	
TD : Break, 2.0 mil (51 µm)	660 %	660 %	
Dart Drop Impact (2.0 mil (51 µm))	190 g	190 g	ASTM D1709A
Elmendorf Tear Strength			ASTM D1922
MD : 2.0 mil (51 µm)	300 g	300 g	
TD : 2.0 mil (51 µm)	180 g	180 g	
Thermal	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Vicat Softening Temperature	205 °F	96.1 °C	ASTM D1525
Melting Temperature (DSC)	230 °F	110 °C	Dow Method
Optical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Gloss (45°, 2.00 mil (50.8 µm))	50	50	ASTM D2457
Haze (2.00 mil (50.8 µm))	11 %	11 %	ASTM D1003

Extrusion Notes

Fabrication Conditions For Blown Film:

- Screw Size: 2.5 in. (63.5 mm); 30:1 L/D
- Screw Type: Single Flight Double Mix
- Die Gap: 40 mil (1.02 mm)
- Melt Temperature: 420°F (215°C)
- Output: 8 lb/hr/in. of die circumference
- Die Diameter: 6 in.
- Blow-Up Ratio: 2.5:1

ANEXO II

**REOGRAMAS OBTENIDOS EN EL PROCESAMIENTO DEL PEBD
VIRGEN PARA LA DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE
MEZCLA**

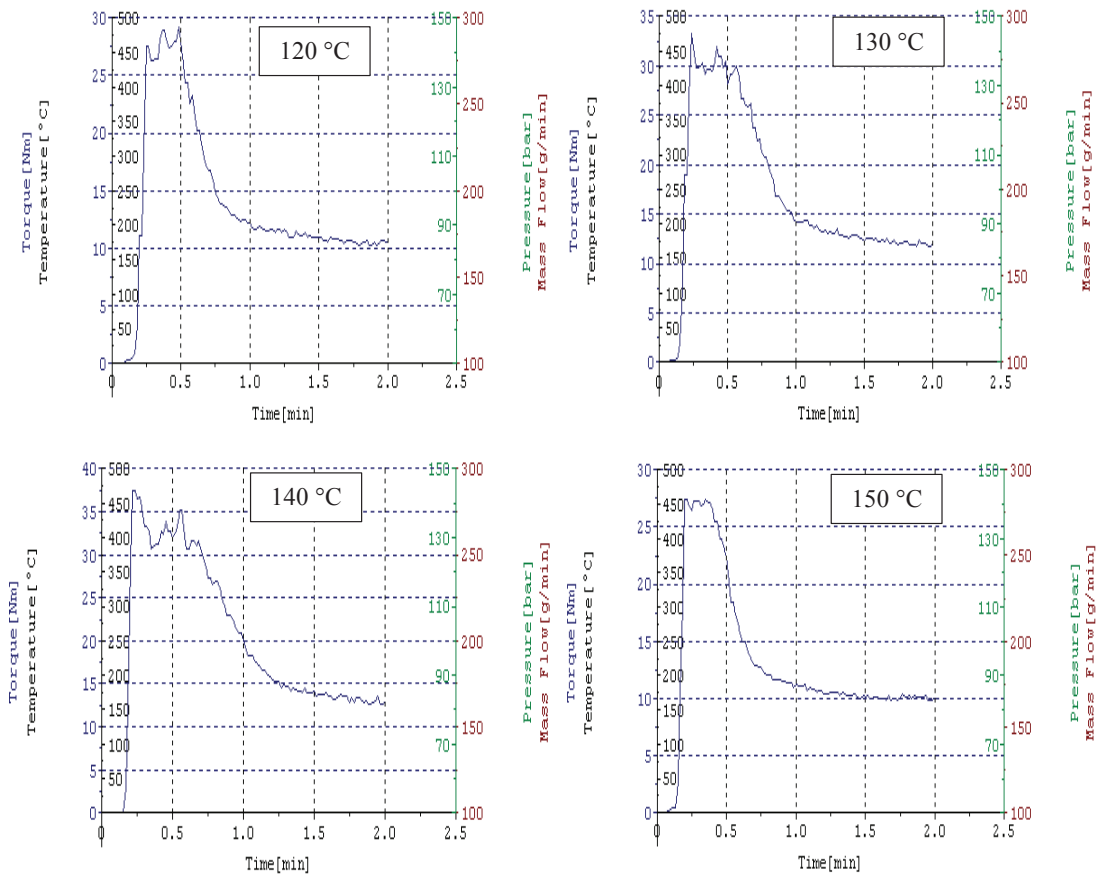


Figura AII. 1. Reogramas del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 120, 130, 140, y 150 °C y 2 minutos

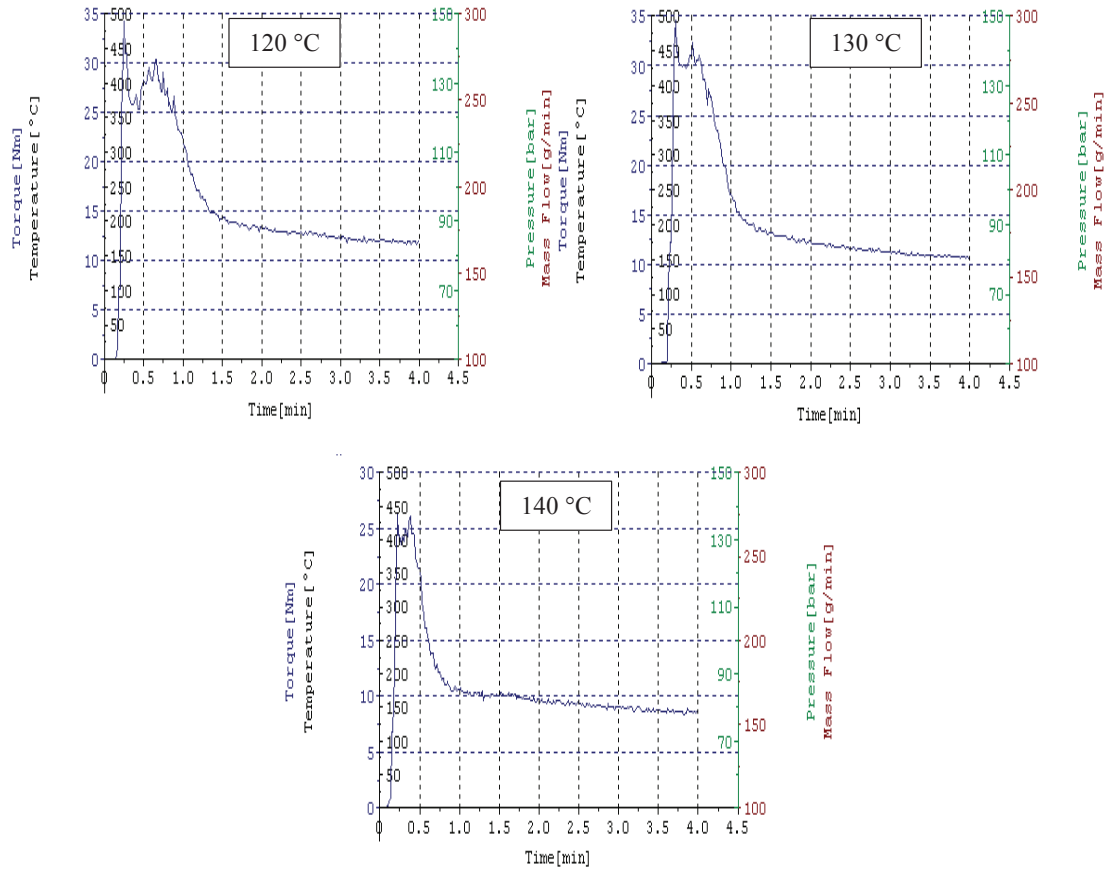


Figura AII. 2. Reogramas del procesamiento de PEBD en la cámara de mezcla HAAKE a 120, 130, y 140 °C y 4 minutos

ANEXO III

**ESPECTROS DE LA MEZCLA PEBD CON ADITIVO OXO-
DEGRADABLE OBTENIDOS POR FTIR (HATR) PARA LOS
CICLOS 2, 3, 4, Y 5 DE EXPOSICIÓN HASTA 300 H**

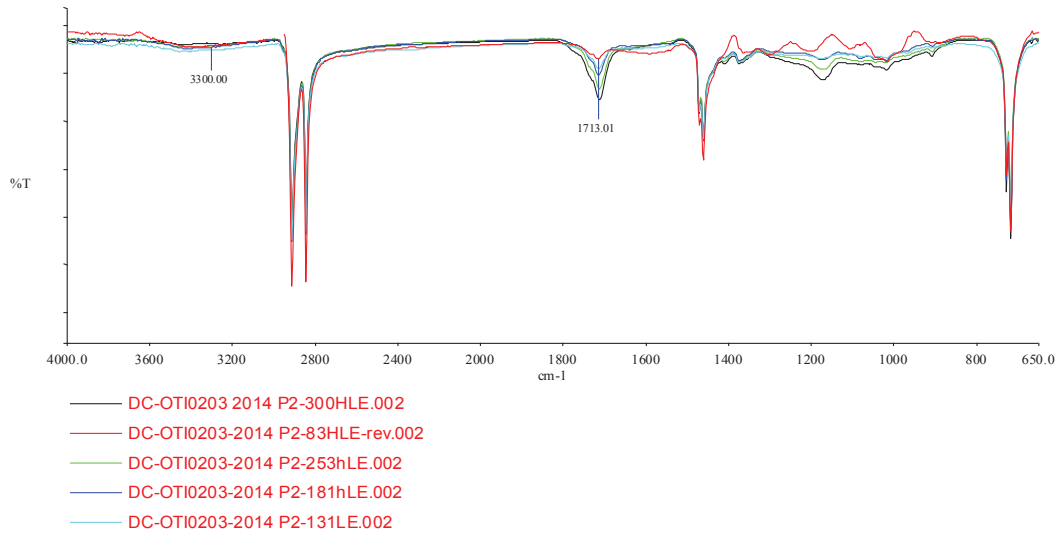


Figura AIII. 1. Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 h obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la repetición 2

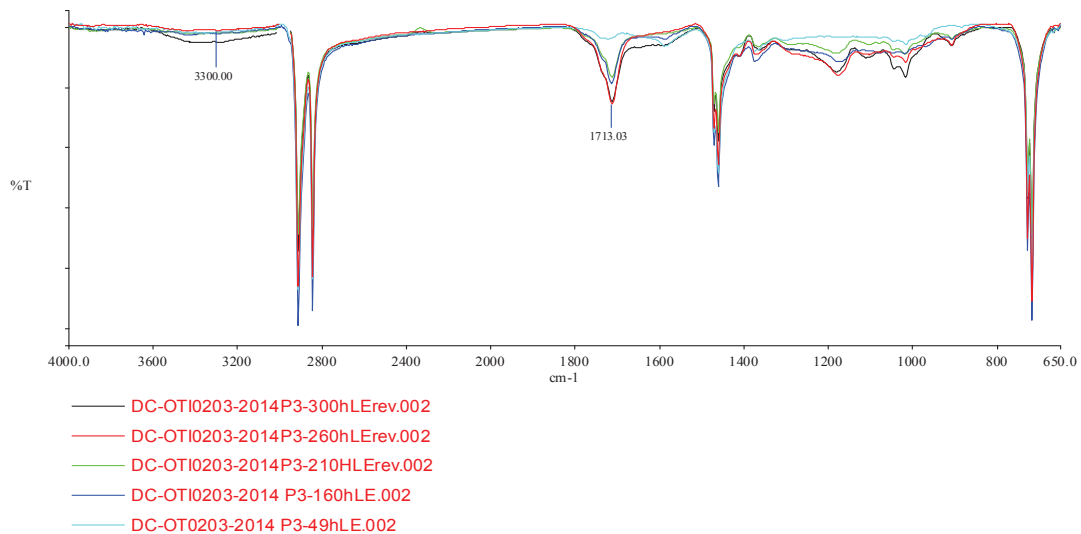


Figura AIII. 2. Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 h obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la repetición 3

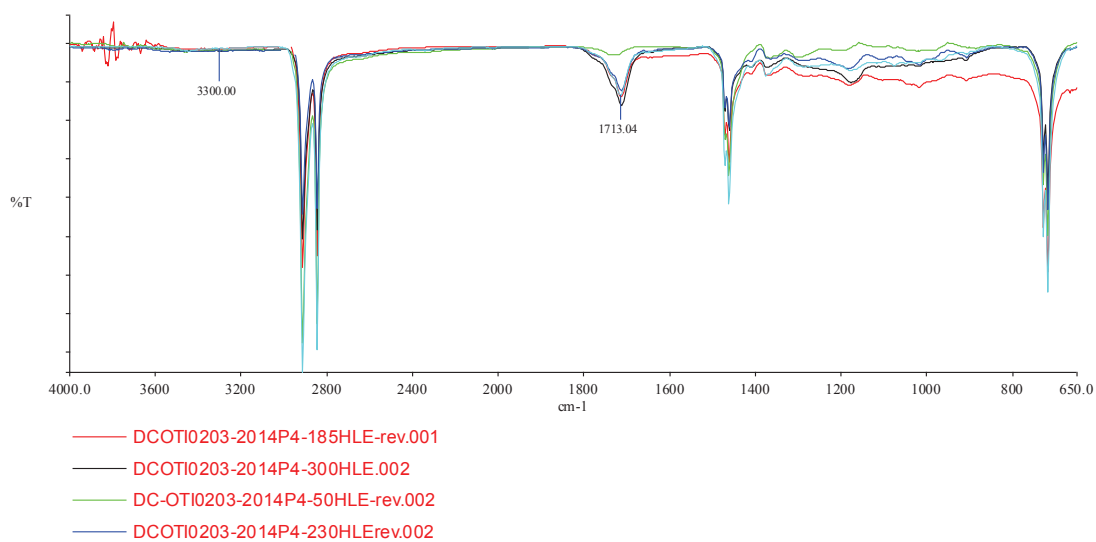


Figura AIII. 3. Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 h obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la repetición 4

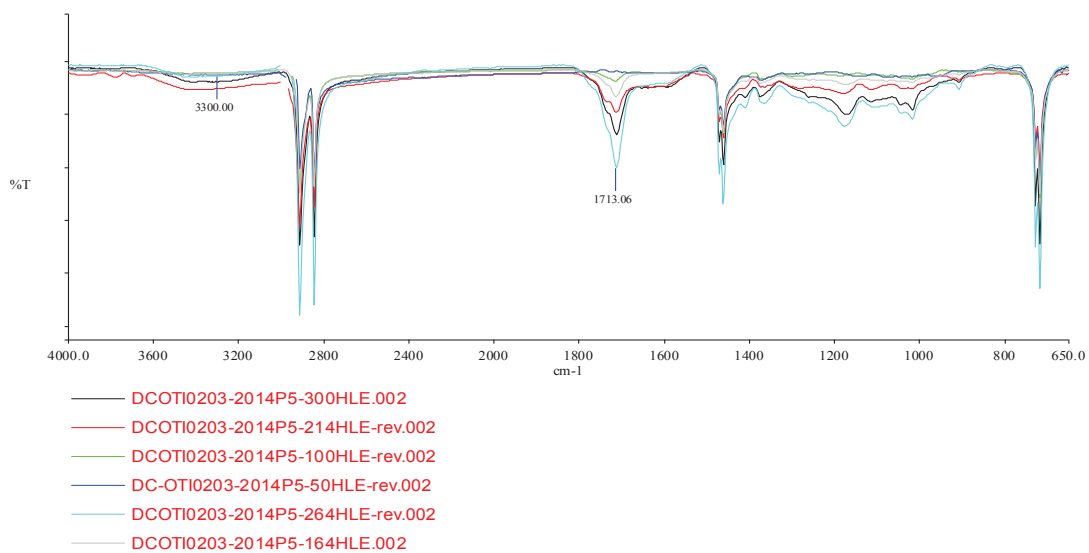


Figura AIII. 4. Superposición de todos los espectros suavizados de la placa PEBD expuesta hasta 300 h obtenidos a partir del análisis FTIR por HATR para la repetición 5

ANEXO IV

**RESULTADOS CUANTITATIVOS DEL INDICE DE CARBONILO
PARA LA MEZLCA PEBD CON ADITIVO OXODEGRADABLE
OBTENIDOS POR ANÁLISIS FTIR (TRANSMITANCIA)**

Tabla AIV. 1. Resultados de índice de carbonilo según el método de área empleado

	Horas	Repetición n 2	Repetición n 3	Repetición n 4	Repetición n 5	Repetición n 6	Promedio	Desv. Est.
A T	100	2,89	2,25	2,39	3,40	4,26	3,04	0,82
	150	4,12	5,04	4,58	5,05	6,00	4,96	0,70
	200	5,11	6,46	5,95	4,74	5,83	5,62	0,69
	250	4,93	5,54	5,23	6,13	7,28	5,82	0,93
	300	5,82	6,75	6,38	6,05	7,33	6,47	0,60
	Horas	Repetición n 2	Repetición n 3	Repetición n 4	Repetición n 5	Repetición n 6	Promedio	Desv. Est.
A C	100	4,52	1,75	2,58	6,71	13,88	5,89	4,86
	150	10,53	18,83	12,56	18,47	28,47	17,77	6,99
	200	17,92	29,21	21,58	28,09	43,02	27,96	9,62
	250	30,16	36,89	29,54	43,68	58,61	39,78	12,00
	300	35,51	48,35	39,95	40,26	62,32	45,28	10,59

ANEXO V

**MEDICIÓN DE ESPESORES DE 5 PLACAS OBTENIDAS DE LA
MEZCLA PEBD/PRODEGRADANTE**

Tabla AV. 1. Resultados espesores de 5 placas cuadradas de PEBD/prodegradante con el promedio de 4 mediciones por lado

1	2	3	4	5
0,343	0,362	0,36	0,363	0,361
0,364	0,369	0,381	0,336	0,347
0,343	0,373	0,366	0,361	0,349
0,355	0,342	0,364	0,358	0,35
0,362	0,344	0,358	0,355	0,34
0,344	0,348	0,35	0,359	0,364
0,35	0,382	0,351	0,361	0,346
0,358	0,37	0,354	0,36	0,348
0,359	0,367	0,369	0,357	0,341
0,349	0,351	0,369	0,354	0,352
0,361	0,349	0,355	0,349	0,349
0,332	0,36	0,36	0,359	0,347
0,347	0,322	0,346	0,349	0,352
0,35	0,339	0,343	0,36	0,347
0,346	0,329	0,327	0,344	0,357
0,338	0,334	0,341	0,351	0,362
0,35	0,352	0,356	0,355	0,351

ANEXO VI

**RESULTADOS DE ENSAYO DE TRACCIÓN REALIZADO A LAS
FORMULACIONES DE PEBD CON MATERIAL DEGRADADO**

Tabla AVI. 1. Resultados de las probetas ensayadas en la prueba de tracción y una réplica de la prueba

Patrón de comparación			1%			5%		
% De estiramiento	Resistencia a la rotura	Módulo de Young	% de estiramiento	Resistencia a la rotura	Módulo de Young	% de estiramiento	Resistencia a la rotura	Módulo de Young
618,2	11,09	146,8	260,6	6,603	193	426,8	9,531	176,7
725	14,75	134,9	237,6	3,304	198,6	127	3,132	172
651,4	12,07	120,2	299,4	9,563	181,2	133,4	4,068	173
638,8	12,35	208,1	317	5,918	189,8	315,2	7,475	246,3
541	10,22	197,4	276,6	6,106	185,6	323	7,782	175,1
637	11,89	138,2	247,8	6,442	185,5			
584,4	10,82	186,6	254,8	3,094	203,7			
642,4	11,91	164,8	334,3	10,66	193,3			
533,2	9,079	198,4	216,6	4,312	159,5			
721,4	12,52	203,7	344,8	5,035	178,8			
629,28	11,67	169,91	278,95	6,104	186,9	265,08	6,3976	188,62
64,654	1,521	32,844	43,152	2,458	12,285	130,792	2,692	32,296
Porcentaje de disminución			55,672	47,697	-9,999	57,876	45,179	-11,012

Tabla AVI. 1. Resultados de las probetas ensayadas en la prueba de tracción y una réplica de la prueba (continuación)

10%			20%			50%		
% De estiramiento	Resistencia a la rotura	Módulo de Young	% de estiramiento	Resistencia a la rotura	Módulo de Young	% de estiramiento	Resistencia a la rotura	Módulo de Young
179,8	7,26	221,9	127,8	1,786	308,5	16,6	1,694	215,5
188	2,442	317,5	87,2	2,678	199,4	14	2,334	317,6
151,6	2,496	205,4	106,8	2,482	221,1	17,2	3,595	266,7
190,2	6,174	147,4	209,4	3,255	259	15,4	6,053	239,1
232,8	6,313	191,4	159,4	5,828	185,6	18,8	1,057	302,2
214,4	3,473	220	135	3,805	216,5	45,6	4,774	205,5
177	2,15	202,1	102,2	2,7	220,6	17,4	1,49	213,3
154,8	7,072	192,5	97	2,296	188,9	17,8	4,388	204,3
245	2,585	243,9	90,2	5,503	224,3	41,4	7,106	187,9
138	3,958	191,6	128,6	2,92	225,1	24,59	3,713	186,5
187,16	4,3923	213,37	124,36	3,3253	224,9	22,879	3,6204	233,86
35,065	2,082	44,505	37,562	1,348	36,127	11,260	2,013	46,645
70,258	62,362	-25,578	80,238	71,505	-32,364	96,364	68,977	-37,638

ANEXO VII

**DIAGRAMA DE UN PROCESO GENERAL DE RECICLAJE
MECÁNICO DE UNA MEZCLA POLIOLEFINAS**

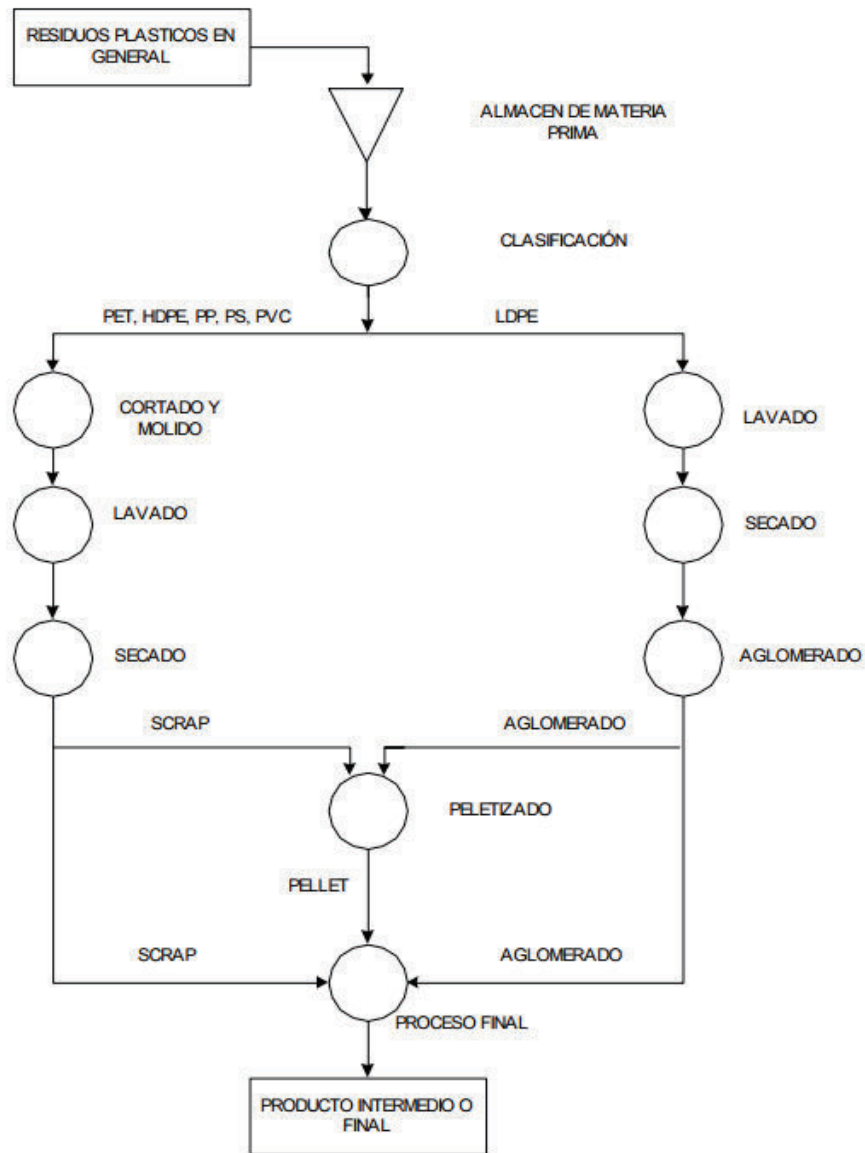


Figura AVII. 1. Diagrama de bloques del proceso de reciclaje mecánico de poliolefinas (IPES, 1996, pág. 93)

ANEXO VIII

CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE DESECHO, PEBD VIRGEN Y PEBD OXO-DEGRADABLE ENVEJECIDO EN EL PROCESO DE RECICLAJE

$$\text{Cantidad de desecho a ser procesado} = 5.12 \frac{\text{ton}}{\text{día}}$$

Si las $5.12 \frac{\text{ton}}{\text{día}}$ representan el 40 % se debe calcular la cantidad total de material a ser procesado una vez que se añade el 60 % PEBD virgen para asegurar las propiedades del producto.

$$\begin{aligned} \text{Cantidad total de plástico a ser procesado} &= \frac{5.12 \frac{\text{ton}}{\text{día}} \times 100}{40} \\ &= 12.8 \frac{\text{ton de Producción}}{\text{día}} \end{aligned}$$

Las $12.8 \frac{\text{ton de producción}}{\text{día}}$ constituye la mezcla de desechos recolectados post-consumo y PEBD virgen.

El PEBD virgen a ser añadido sin abaratar costos es de:

$$\text{PEBD v en reciclaje sin avaratar costos} = (12.8 - 5.12) = 7.68 \frac{\text{ton PEBD virgen}}{\text{día}}$$

- PEBD/ aditivo oxo-deg incorporado al PEBD virgen para avatar costos

$$\begin{aligned} \text{Cantidad de PEBD oxo envejecido} &= 7.68 \frac{\text{ton de PEBD}}{\text{día}} \times 0.05 \\ &= 0.38 \frac{\text{ton de PEBD oxodegradable postconsumo}}{\text{día}} \end{aligned}$$

Finalmente la cantidad real de PEBD a ser añadida al proceso es de:

$$\text{PEBD virgen total en proceso de reciclaje} = (7.68 - 0.38) \frac{\text{ton}}{\text{día}} = 7.3 \frac{\text{ton}}{\text{día}}$$

ANEXO IX

CÁLCULO DEL COSTO AHORRADO EN LA SUSTITUCIÓN DEL 5% DE PEBD VIRGEN POR PEBD OXO-DEGRADABLE RECUPERADO

Cada Kg de Polietileno de baja densidad (PEBD) en presentación pellet y grado película cuesta \$ 2.13 (PlasticsNews, 2015, pág. 1).

Costo de PEBD para 1 día de producción:

$$\begin{aligned} \text{Costo PEBD sin sustitución del PEBD}_{\text{oxo}} \text{ reciclado} &= 7.68 \frac{\text{ton}}{\text{día}} \times \frac{1\,000\text{Kg}}{1\text{ton}} \times \frac{2.13\$}{1\text{Kg}} \\ &= \frac{16\,358.4 \$}{\text{día}} \end{aligned}$$

$$\text{Costo PEBD total a ser procesado} = 7.3 \frac{\text{ton}}{\text{día}} \times \frac{1\,000\text{Kg}}{1\text{ton}} \times \frac{2.13\$}{1\text{Kg}} = \frac{15\,549 \$}{\text{día}}$$

$$\begin{aligned} \text{Ahorro de } \frac{\$}{\text{día}} \text{ en compra de PEBD} &= \frac{16\,358.4 \$}{\text{día}} - \frac{15\,549 \$}{\text{día}} = \frac{809.4 \$}{\text{día}} \\ &= \frac{18\,612.2 \$}{\text{mes}} \end{aligned}$$

ANEXO X

CÁLCULO COSTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA PARA CADA PROCESO SEGÚN LA POTENCIA ESPECIFICADA EN EL EQUIPO Y CONSUMO DE AGUA POTABLE

Proceso de reciclaje

- Etapa de reducción de tamaño:

Se emplea un Molino de Cuchillas industrial marca Veyco de una capacidad de 900 Kg/h y una potencia de 20 HP.

$$\begin{aligned} \text{Cantidad de kW que consume el motor del molino} &= 20 \text{ HP} \times \frac{745.7 \text{ W}}{1 \text{ HP}} \times \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \\ &= 14.9 \text{ kW} \end{aligned}$$

$$\text{Costo por consumo de energía} = 14.9 \text{ kW} \times \frac{0.08 \$}{1 \text{ kWh}} = 1.19 \frac{\$}{\text{h}}$$

- Etapa de lavado de material:

Se emplea una lavadora industrial para plástico con secado marca Intco con una capacidad de 300 Kg/h y una potencia de 11 HP.

$$\begin{aligned} \text{Cantidad de kW que consume el motor de la lavadora} &= 11 \text{ HP} \times \frac{745.7 \text{ W}}{1 \text{ HP}} \times \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \\ &= 8.2 \text{ kW} \end{aligned}$$

$$\text{Costo por consumo de energía} = 8.2 \text{ kW} \times \frac{0.08 \$}{1 \text{ kWh}} = 0.66 \frac{\$}{\text{h}}$$

- Etapa de transformación del material:

Se emplea una extrusora industrial para poliolefinas marca Scrapper con una capacidad de 900 Kg/h y una potencia de 24 kW.

$$\text{Costo por consumo de energía} = 24 \text{ kW} \times \frac{0.08 \$}{1 \text{ kWh}} = 1.92 \frac{\$}{\text{h}}$$

- Etapa de peletizado del material reciclado:

Se emplea una peletizadora industrial marca Dreher con una capacidad de 1500 Kg/h y una potencia de 75 kW.

$$\text{Costo por consumo de energía} = 75 \text{ kW} \times \frac{0.08 \$}{1 \text{ kWh}} = 6 \frac{\$}{\text{h}}$$

Proceso de Mezcla de PEBD oxo-degradable post.consumo y PEBD virgen

- Etapa de reducción de tamaño:

Se emplea un Molino de Cuchillas industrial marca Veyco de una capacidad de 50 Kg/h y una potencia de 3 HP.

$$\begin{aligned} \text{Cantidad de kW que consume el motor del molino} &= 3 \text{ HP} \times \frac{745.7 \text{ W}}{1 \text{ HP}} \times \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \\ &= 2.24 \text{ kW} \end{aligned}$$

$$\text{Costo por consumo de energía} = 2.24 \text{ kW} \times \frac{0.08 \$}{1 \text{ kWh}} = 0.18 \frac{\$}{\text{h}}$$

- Etapa de lavado de material:

Se emplea una lavadora industrial para plástico con secado marca Xinke con una capacidad de 50 Kg/h y una potencia de 6 HP.

$$\begin{aligned} \text{Cantidad de kW que consume el motor de la lavadora} &= 6 \text{ HP} \times \frac{745.7 \text{ W}}{1 \text{ HP}} \times \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \\ &= 4.47 \text{ kW} \end{aligned}$$

$$\text{Costo por consumo de energía} = 4.47 \text{ kW} \times \frac{0.08 \$}{1 \text{ kWh}} = 0.36 \frac{\$}{\text{h}}$$

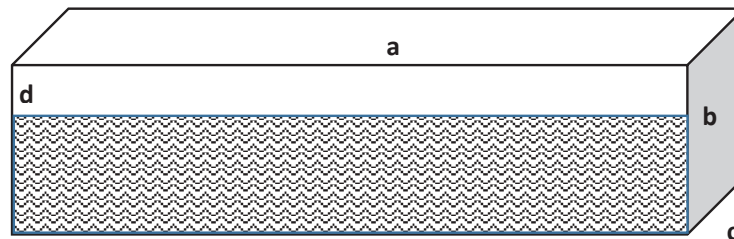
- Etapa de transformación del material:

Se emplea una extrusora industrial para poliolefinas marca Scrapper con una capacidad de 900 Kg/h y una potencia de 15.6 kW.

$$\text{Costo por consumo de energía} = 15.6 \text{ kW} \times \frac{0.08 \$}{1 \text{ kWh}} = 1.25 \frac{\$}{\text{h}}$$

Calculo del consumo de agua para lavar desechos

De una lavadora estándar para 300 Kg de material se obtienen las siguientes dimensiones:



Medidas:

$$a = 4.68 \text{ m}$$

$$b = 1.84 \text{ m}$$

$$c = 1 \text{ m}$$

$$d = 0.5 \text{ m}$$

Volumen aproximado de agua para el lavado

$$V = a \times (b - d) \times c \quad \rightarrow \quad V = 4.68 \times (1.84 - 0.5) \times 1 = 6.27 \text{ m}^3$$

Suponiendo un ciclo de lavado y uno de enjuagado se tiene que para la lavadora de 300 Kg/h de capacidad se consumen 12.54 m^3 de agua potable por hora.

Para la lavadora de 50 Kg de capacidad se consume aproximadamente el 20% de lo calculado para la capacidad máxima y se estima un gasto de 2.51 m^3 de agua potable por hora.

Según datos del EMAPS el m^3 de agua potable para industrias está en 0.72 ctvs de dólar americano.

ANEXO XI

CÁLCULO DEL ANÁLISIS ECONÓMICO

- Costo por producción de material reciclado con la incorporación del 5% de PEBD oxo-degradable post consumo en PEBD virgen

Para el análisis de la producción mensual se toman en cuenta que se venderán sacos de 25 Kg de presentación del polímero reciclado, de la materia prima entrante se asume 10% de pérdidas en producción debido a que no es un proceso ideal. A continuación se calculan las unidades a comercializarse mensualmente.

Unidades producidas al mes

$$= (533.33 - (0.1 \times 533.3)) \frac{Kg}{h} \times 24 \frac{h}{día} \times 23 \frac{días}{mes} \times \frac{1 \text{ saco}}{25 \text{ kg}}$$

$$= 10\,598.33 \frac{\text{sacos}}{\text{mes}}$$

El material reciclado producto de la mezcla de poliolefinas (PEAD y PEBD) film se compra en $0.30 \frac{\$}{kg}$ (RECILAR S.A.)

Costo del desecho recolectado por saco producido

$$= 213.33 \frac{kg}{h} \times 24 \frac{h}{día} \times 23 \frac{días}{mes} \times \frac{\$ 0.30}{kg} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} = 3.33 \frac{\$}{\text{saco}}$$

Costo del PEBD virgen por saco producido

$$= 304.17 \frac{kg}{h} \times 24 \frac{h}{día} \times 23 \frac{días}{mes} \times \frac{\$ 2.13}{kg} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}}$$

$$= 33.74 \frac{\$}{\text{saco}}$$

Costo del PEBD oxo post – consumo por saco producido

$$= 15.8 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} \times 23 \frac{\text{días}}{\text{mes}} \times \frac{\$ 0.2}{\text{kg}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} = 0.15 \frac{\$}{\text{saco}}$$

$$\text{Costo total materia prima por saco producido} = 3.33 + 33.74 + 0.15 = \mathbf{37.22} \frac{\$}{\text{saco}}$$

Gastos de servicios básicos por saco incluidos los impuestos de alumbrado público y tasa de recolección de basura:

$$\text{Costo de energía eléctrica por saco} = \frac{\$ 6\,377.15}{\text{mes}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} = 0.60 \frac{\$}{\text{saco}}$$

Costo total de energía eléctrica por saco incluido Impuestos

$$= ((0.6 \times 0.1)\text{recolección basura} + (0.6 \times 0.05)\text{alumbrado público}) \\ + (0.6 \times 0.02)\text{bomberos} + 0.6 = \mathbf{0.7} \frac{\$}{\text{saco}}$$

$$\text{Costo de agua para lavado por saco} = \frac{\$ 5\,981.47}{\text{mes}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} = 0.56 \frac{\$}{\text{saco}}$$

Costo total de agua para lavado incluido Impuestos

$$= (0.56 \times 0.386)\text{alcantarillado} + 0.56 = \mathbf{0.78} \frac{\$}{\text{saco}}$$

Gasto por pago a operarios diurnos: 1 operador para el proceso de mezcla y 2 para la línea de reciclaje (sumado el 11.5% de aporte al IESS).

$$\text{Costo total por sueldo operario diurno} = \left(\frac{354 \$}{\text{mes}} + \frac{40.74 \$}{\text{mes}} \right) = 394.71 \frac{\$}{\text{mes}}$$

Costo total de sueldo operario diurno por saco

$$= \left(394.71 \frac{\$}{\text{mes}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} \right) \times 3 = 0.11 \frac{\$}{\text{saco}}$$

Gasto por pago a operarios nocturnos: (sumado el 11.5% de aporte al IESS)

$$\text{Costo total por sueldo operario diurno} = \left(\frac{442.5 \$}{\text{mes}} + \frac{50.89 \$}{\text{mes}} \right) = 493.39 \frac{\$}{\text{mes}}$$

Costo total de sueldo operario diurno por saco

$$= \left(\left(493.39 \frac{\$}{\text{mes}} \right) \times 2_{op} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} \right) \times 3 = 0.28 \frac{\$}{\text{saco}}$$

$$\text{Total de pago de sueldos por saco producido} = (0.11 + 0.28) \frac{\$}{\text{saco}} = \mathbf{0.39 \frac{\$}{\text{saco}}}$$

Cálculo del costo total de producción de un saco de 25kg de material reciclado por mes:

Costo total_{25kg de producto}

$$= \text{Costo}_{\text{Materia prima}} + \text{Costo}_{\text{insumos}} + \text{Costo}_{\text{sueldos}} + \text{Costo}_{\text{empaque}}$$

$$\text{Costo total}_{25\text{kg de producto}} = \$ 37.22 + \$ (0.7 + 0.78) + \$ 0.39 + \$ 0.2$$

Costo total_{25kg de producto} = \$ 39.29
--

Costo por producción de material reciclado sin la incorporación del 5% de PEBD oxo-degradable post consumo en PEBD virgen

Para el análisis de la producción se realiza el mismo proceso de cálculo que en el caso de la incorporación del polietileno oxo-degradable post-consumo pero sin los gastos de la etapa de mezcla de dicho material con el PEBD virgen.

Se evalúan la producción de un saco de 25 kg de material reciclado.

Unidades producidas al mes

$$= (533.33 - (0.1 \times 533.3)) \frac{\text{Kg}}{\text{h}} \times 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} \times 23 \frac{\text{días}}{\text{mes}} \times \frac{1 \text{ saco}}{25 \text{ kg}}$$

$$= 10\,598.33 \frac{\text{sacos}}{\text{mes}}$$

El material reciclado producto de la mezcla de poliolefinas (PEAD y PEBD) film se compra en $0.30 \frac{\$}{\text{Kg}}$ (RECILAR S.A.)

Costo del desecho recolectado por saco producido

$$= 213.33 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} \times 23 \frac{\text{días}}{\text{mes}} \times \frac{\$ 0.30}{\text{kg}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} = 3.33 \frac{\$}{\text{saco}}$$

Costo del PEBD virgen por saco producido

$$= 320 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} \times 23 \frac{\text{días}}{\text{mes}} \times \frac{\$ 2.13}{\text{kg}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} = 35.50 \frac{\$}{\text{saco}}$$

$$\text{Costo total materia prima por saco producido} = 3.33 + 35.50 = \mathbf{38.33} \frac{\$}{\text{saco}}$$

Gastos de servicios básicos por saco incluidos los impuestos de alumbrado público y tasa de recolección de basura:

$$\text{Costo de energía eléctrica por saco} = \frac{\$ 5\,391.94}{\text{mes}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} = 0.51 \frac{\$}{\text{saco}}$$

Costo total de energía eléctrica por saco incluido Impuestos

$$= ((0.51 \times 0.1)\text{recolección basura} + (0.51 \times 0.05)\text{alumbrado público})$$

$$+ (0.51 \times 0.02)\text{bomberos} + 0.51 = \mathbf{0.6} \frac{\$}{\text{saco}}$$

$$\text{Costo de agua para lavado por saco} = \frac{\$ 4\,983.9}{\text{mes}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} = 0.47 \frac{\$}{\text{saco}}$$

Costo total de agua para lavado incluido Impuestos

$$= (0.47 \times 0.386) \text{alcantarillado} + 0.47 = \mathbf{0.65} \frac{\$}{\text{saco}}$$

Gasto por pago a operarios diurnos: 2 para la línea de reciclaje (sumado el 11.5% de aporte al IESS).

$$\text{Costo total por sueldo operario diurno} = \left(\frac{354 \$}{\text{mes}} + \frac{40.74 \$}{\text{mes}} \right) = 394.71 \frac{\$}{\text{mes}}$$

Costo total de sueldo operario diurno por saco

$$= \left(394.71 \frac{\$}{\text{mes}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} \right) \times 2 = 0.07 \frac{\$}{\text{saco}}$$

Gasto por pago a operarios nocturnos: (sumado el 11.5% de aporte al IESS)

$$\text{Costo total por sueldo operario diurno} = \left(\frac{442.5 \$}{\text{mes}} + \frac{50.89 \$}{\text{mes}} \right) = 493.39 \frac{\$}{\text{mes}}$$

Costo total de sueldo operario diurno por saco

$$= \left(\left(493.39 \frac{\$}{\text{mes}} \right) \times 2_{\text{op}} \times \frac{1 \text{ mes}}{10\,598.33 \text{ sacos}} \right) \times 2 = 0.19 \frac{\$}{\text{saco}}$$

$$\text{Total de pago de sueldos por saco producido} = (0.07 + 0.19) \frac{\$}{\text{saco}} = \mathbf{0.26} \frac{\$}{\text{saco}}$$

Cálculo del costo total de producción de un saco de 25kg de material reciclado por mes:

Costo total_{25kg de producto}

$$= \text{Costo}_{\text{Materia prima}} + \text{Costo}_{\text{insumos}} + \text{Costo}_{\text{sueldos}} + \text{Costo}_{\text{empaque}}$$

$$\text{Costo total}_{25\text{kg de producto}} = \$ 38.33 + \$ (0.6 + 0.65) + \$ 0.26 + \$ 0.2$$

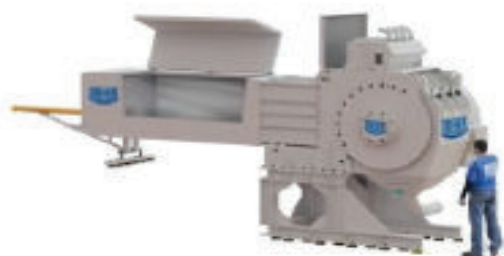
Costo total_{25kg de producto} = \$ 40.04
--

ANEXO XII

CATALOGOS REFERENCIALES DE EQUIPOS EMPLEADOS EN EL PROCESO DE RECICLAJE Y MEZCLA

- Pelletizadora

Granuladora para plásticos HZ DREHER Heinrich GmbH & Co. KG



[Granuladora para plásticos - HZ](#)



Características

- Caudal:
 Mín.: 500 kg/h (1102.31 lb/h)
 Máx.: 1500 kg/h (3306.94 lb/h)

Descripción

Para ver la traducción automática haga clic [aquí](#)

Horizontal feeding
Load-dependent machine control
Minimum power consumption
Highest safety
Automated feed
Low deployment

<http://www.directindustry.es/prod/dreher-heinrich-gmbh-co-kg/product-50082-1676447.html>

28/9/2015

Granuladora para plásticos - HZ - DREHER Heinrich GmbH & Co. KG

Robust construction, high technology

power:

75 kW - 110 kW

working width:

650 - 1.300 mm

throughput rate:

500 - 1.500 kg/h

(10mm screen)

Absolute safety for the operator and the machine.

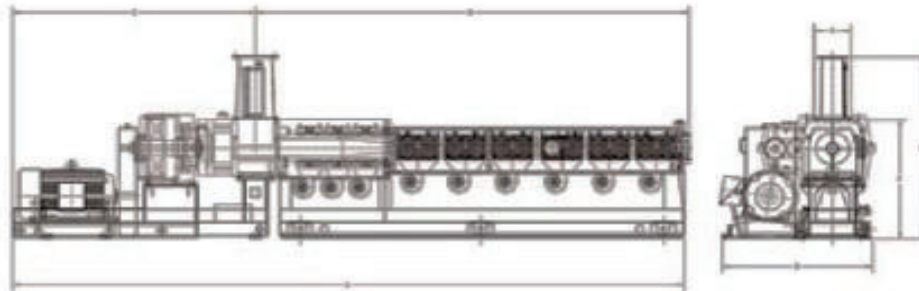
- Extrusora



SCRAPPER® EXTRUDER cont.

MACHINE DESIGN PARAMETERS

Model	350/600	450/800	650/1000	800/1400
Size	3 1/2 in. x 6 in. (89mm x 152mm)	4 1/2 in. x 8 in. (114mm x 203mm)	6 1/2 in. x 10 in. (165mm x 254mm)	8 in. x 14 in. (203mm x 356mm)
L/D Ratio	30:1	30:1	30:1	30:1
Standard Drive Size HP (kW)	150 (111 kW)	250 (187 kW)	500 (373 kW)	600 (448 kW)
Extrusion Ratio	17:1	17:1	17:1	17:1
AGMA HP Rating @ 100 RPM	257 (192 kW) @ 1.25 SF	400 (298 kW) @ 1.5 SF	533 (397 kW) @ 1.5 SF	700 (522 kW) @ 1.5 SF
Thrust Bearing Avg. Life (Hours) @ 100 RPM, 5,200 PSI (364 bar) Continuous Operation	421,000 hrs.	453,000 hrs.	298,500 hrs.	103,500 hrs.
Maximum Internal Barrel Pressure (psi)	10,000 psi (689 bar)	10,000 psi (689 bar)	10,000 psi (689 bar)	10,000 psi (689 bar)
Barrel Zones	5 + 1	7 + 2	7 + 2	6 + 2
kW/Barrel Zone	11/24	15.6/33	24/54	33/60
PS Foam (lbs./hour)	250 - 500	600 - 900	1,300 - 1,800	2,000 - 2,800
PE Foam (lbs./hour)	300 - 600	800 - 1,100	1,500 - 2,000	2,200 - 3,000



MACHINE DESIGN DIMENSIONS

Size	350/500	450/800	650/1000	800/1400
A	240 in. (6096mm)	300 in. (7620mm)	310 in. (7874mm)	470 in. (11,930mm)
B	145 in. (3683mm)	190 in. (4826mm)	270 in. (6858mm)	310 in. (7874mm)
C	95 in. (2413mm)	110 in. (2794mm)	140 in. (3556mm)	160 in. (4064mm)
D	54 in. (1371mm)	60 in. (1524mm)	60 in. (1524mm)	70 in. (1778mm)
E	85 in. (2159mm)	95 in. (2413mm)	105 in. (2667mm)	115 in. (2921mm)
F	56 in. (1422mm)	56 in. (1422mm)	63 in. (1601mm)	63 in. (1601mm)
G (L x W)	12 in. x 7 in. (304mm x 177mm)	16 in. x 9 in. (406mm x 228mm)	20 in. x 10 in. (508mm x 254mm)	28 in. x 16 in. (711mm x 406mm)

BWIS STANDARD, LLC
#1 Extrusion Drive
Pawcatuck, CT 06379-2313 | UNITED STATES
Tel: +860-599-1010 | Fax: +860-599-6258

D-S BROTHERS LIMITED
Unit 33 Bridge Road
Tividale, Woburn, West Midlands B69 2MY | UNITED KINGDOM
Tel: +44 121 522 0030 | Fax: +44 121 522 0031

BWIS STANDARD CHINA
Room 1007, Jing An City Tower | 1701 Beijing (W) Road
Shanghai 200042 | P.R. CHINA
Tel: +86 21-5150 1908 | Fax: +86 21-5150 1906

- Lavadora



Detalles de Producto

Información Básica

No. de Modelo: XINKE

Tipo de plástico: PET

Automatización: Automatización

Certificación: QS , ISO9001:2008 , CE

Material procesado: Botella de Plástico

Tornillo: Solo-Tornillo

Computerizado: No informatizado

Información Adicional

Marca: xinke

Estándar: ce iso

Código del HS: 8477800000

Embalaje: Wooden Case Packing or Film

Origen: Jiangsu Zhang Jia Gang

Capacidad de Producción: 100-3000

Descripción de Producto

lavadora de reciclaje plástica

lavadora de reciclaje plástica del ldpe del HDPE del animal doméstico del PE de los pp

Fabricante profesional de plástico que recicla líneas en China

1, Nuestra compañía absorbió positivamente la tecnología avanzada de Alemania y de Italia en base de la tecnología original

2, La experiencia nos dice: la pureza más elevada de la materia prima reciclada, el valor agregado es más alta, él alcanzará efecto previsto de la inversión más

3, La cadena de producción de granulación que se lava de reciclaje debe llevar la consideración completa los costes de reciclaje, de limpieza, de confiabilidad, de control de la tecnología, de grado de automatics y del coste conveniente de la inversión. Puede impulsarnos progresar continuamente.

plástico inútil

- Molino de Cuchillas

Veyco Molinos & Mezcladoras



MCV 9060 para adaptar sistema de extracción ciclón

- Rendimientos desde 50 hasta 1500 Kg/hr.
- Potente motor con transmisión a base de poleas y correas trapezoidales.
- Botón de seguridad (corta corriente).
- Arrancadores a plena tensión o voltaje reducido (opcional).
- Cuchillas de doble vida intercambiables con filo en ambos lados que le ahorran costos y tiempo.

Los **MOLINOS DE CUCHILLAS VEYCO** son de gran resistencia, fabricados en placa de acero de primera calidad.

Fabricamos molinos de menor o mayor capacidad con base en sus necesidades específicas.

"Opcionalmente se pueden fabricar en Acero Inoxidable 304 o 316 para productos alimenticios".



Cámara de molenda

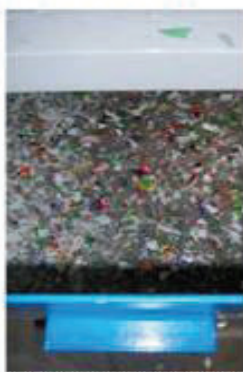


PLC



Cámara de molenda

Tolvas de alimentación y cribas acorde a las necesidades del cliente



Secuencia de instalación de una planta de reciclado de PET



Algunos de los productos que procesan los **MOLINOS DE CUCHILLAS VEYCO**:

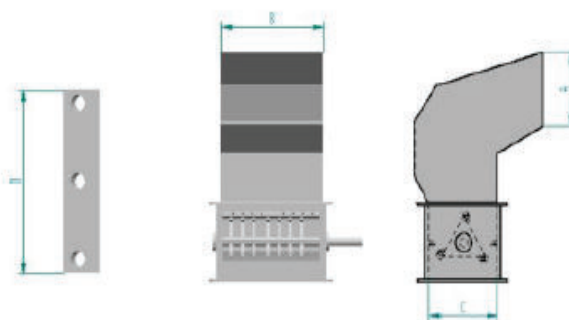
- Polietileno (PE): Envases, revestimiento de cables, contenedores de agua, botellas plásticas, etc.
- Policloruro de vinilo (PVC): Tuberías, plásticos rígidos, etc.

Veyco Molinos & Mezcladoras

- Poliestireno: Tapones, vasos desechables, lámparas, popote, etc.
- Propenonitrilo: Fibras acrílicas, plásticos y cauchos o hules sintéticos.
- PET.
- Otros productos: Cajetillas, papel, bolsas, hules, cartón, pan, credenciales, alimentos, piedras, vidrio, etc.

MODELOS Y CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS								
MODELO	MOTOR H.P.	CÁMARA DE MOLIENDA B x C (mm)	LARGO DE CUCHILLAS "D" (mm)	TOLVA DE ALIMENTACIÓN "B" x "A" (mm)	NÚMERO DE CUCHILLAS		PRODUCCIÓN (Kg/Hr)	PESO APROXIMADO (Kg)
					ROTATIVAS	FIJAS		
MCV 3020	3/5/7.5	300X200	300 (12")	300X200	3	2	50/100	300
MCV 6020	7.5/10/15	600X200	600 (24")	600X200	3	2	75/150	600
MCV 6040	20/30/40	600X400	600 (24")	600X400	3	2	200/400	1000
MCV 9040	30/40/60	900X400	900 (36")	900X400	3	2	300/600	1500
MCV 9060	40/60/75	900X600	900 (36")	900X600	3	2	450/900	2000
MCV 12060	75/100/150	1200X600	1200 (48")	1200X600	3	2	750/1500	3000

Nota: El rendimiento arriba indicado es aproximado y varía de acuerdo al producto a moler, la criba utilizada, la potencia del motor y la forma de carga y descarga del producto.



El largo "D" de las cuchillas va en secciones de 300 mm cada una.

Las bases se fabrican en tres modelos:

- Adaptadas para instalar sistema de extractor ciclón.
- Con recipiente recolector.
- En caballete de PTR para adaptar banda transportadora o ensacado manual directo.

Las medidas de los molinos pueden variar en beneficio de los mismos.



Nuestra empresa | Industrias | Molinos pulverizadores | Molinos de martillos y quebradores | Molinos de cuchillas | Molinos coloidales | Mezcladoras | Agitadores y dispersores | Contáctenos

Un desarrollo más de

cosmos

www.cosmos.com.mx