



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DESARROLLO DE MATERIALES
A BASE DE POLITEREFTALATO DE
ETILENO-CARGAS-EXTENDEDOR
DE CADENA PARA LA PRODUCCIÓN
DE PERFILES EXTRUDIDOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A:
ELADIO DELGADILLO DURO



MÉXICO, D. F.

2008.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado
Vocal	Prof. Carlos Guzmán de las Casas
Secretario	Prof. Antonio Sánchez Solís
Suplente 1	Prof. Faustino Juárez Sánchez
Suplente 2	Prof. Eduardo Vivaldo Lima

Sitio donde se desarrollo tema:

Departamento de Reología y Mecánica de Materiales,
Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM



Asesor
Dr. Antonio Sánchez Solís



Supervisor Técnico
Ing. Ernesto Sánchez Colín



Sustentante
Eladio Delgadillo Duro

Agradecimientos

- A la Universidad Nacional Autónoma de México, por esta invaluable oportunidad de realizar mis estudios y por seguir creando espacios para la educación proporcionando un acercamiento a la investigación.
- A la Facultad de Química, por proporcionarme todos los conocimientos adquiridos y por los medios proporcionados para adquirir mi formación académica.
- Al Instituto de Investigación en Materiales, por permitirme hacer uso de sus instalaciones y facilitarme todos los recursos para la realización de este trabajo.
- Al Dr. Antonio Sánchez Solís, por toda la enseñanza, el tiempo y el apoyo brindado para la elaboración de este proyecto. Así como por tu confianza y por darme la oportunidad de trabajar a tu lado; además de tu valioso asesoramiento en la realización y culminación de este proyecto.
- Al Ing. Ernesto Sánchez Colín, por todo el apoyo brindado, en la determinación de las pruebas mecánicas, así como por su tiempo, enseñanza y comprensión durante la realización de este proyecto. También por las tantas conversaciones agradables sobre la vida, trabajo, educación y familia.
- Al M. C. Marco Antonio Uresti Maldonado, por su valiosa enseñanza sobre polímeros, al compartir tus conocimientos y experiencias, por ello gracias. Finalmente por impulsarme para terminar lo que se empieza y sobre todo por la paciencia en el laboratorio de Polímeros.
- Al M. C. Carlos Guzmán de las Casas, por tus valiosas enseñanzas y por tus conocimientos transferidos en el laboratorio de procesamiento y caracterización de polímeros, los cuales me impulsaron a indagar más sobre esta área.

- Al M. C. Omar Novelo del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su paciente ayuda en la obtención de las imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Al I.Q. Esteban Fregoso del Instituto de investigaciones en Materiales, por su ayuda en la obtención de los análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetrías diferencial de barrido (DSC) realizados a las muestras.
- Al M. C. Fausto García Calderas del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su ayuda en la obtención de los análisis en las pruebas de viscosidad realizadas; sobre todo gracias por tu amistad.
- A la I. Q. Henci Salazar Gómez, por tus valiosos comentarios y observaciones sobre reología, pero sobre todo, gracias por tu amistad.
- A Dra. Guadalupe Sánchez Olivares del Instituto de investigaciones en Materiales, por todo el apoyo brindado durante los momentos difíciles durante el procesamiento, así como por tu tiempo y enseñanza para la culminación de este proyecto.
- A cada uno de los compañeros del laboratorio de Procesamiento de Polímeros, Elí, Issis, Alex, Artur, Jair; con quienes tuve la gran fortuna de trabajar y quienes en su momento me brindaron su apoyo en la preparación de las muestras además de compartir conocimientos, alegrías, triunfos y un gran montón de momentos inolvidables. En particular al Alex por tus valiosos comentarios, observaciones y conversaciones a lo largo de mi estancia en el laboratorio.
- Al Etnlgo. José Del Val, Director del Programa Universitario México Nación Multicultural, por seguir promoviendo espacios de pluralidad sociocultural en la UNAM y con ello contribuir al uso, conservación y divulgación de las lenguas indígenas de los pueblos originarios de México.

- A la M. Evangelina Mendizábal García, Coordinadora del Sistema de Becas para Estudiantes Indígenas, por creer en la gente y abrir nuevas oportunidades de apoyo académico, moral y económico a las personas que son diferentes, pero que esa diferencia los hace mejores, porque les exige una mayor preparación.
- A la Etnlga. Maria Esther Carrillo Cordova quien ha sido mi tutora durante mucho tiempo, gracias por todas tus atenciones y por el apoyo brindado para la culminación de este proyecto.
- Al sistema de becas para estudiantes indígenas PUMC, por el estímulo económico brindado, gracias por permitirme compartir y formar parte de este importante proyecto. También mi gratitud a cada uno de los integrantes de este programa como Wilie, Ana, Gaby, Alma, etc., por su dedicación y apoyo.
- Agradezco a los miembros del jurado asignado; Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado, Prof. Carlos Guzmán de las Casas, Prof. Antonio Sánchez Solís, Prof. Faustino Juárez Sánchez, Prof. Eduardo Vivaldo Lima. Por el tiempo dedicado en la revisión, por sus aportaciones y recomendaciones para mejorar el trabajo final.
- A todos aquellos que son significativamente parte y sostén del Instituto en particular al Ing. Rivera encargado del taller y a la Sra. Gloria intendente del laboratorio de procesamiento.

Dedicatorias

- Gracias a Dios, por la familia y las amistades que tengo, porque diariamente me llena de bendiciones y de enseñanzas que me invitan a luchar por conseguir mis sueños, a descubrir mi fortaleza y a compartir mis triunfos y derrotas con la gente que me quiere.
- A mis padres, Altagracia y Mauricio, porque siempre se han preocupado por dar lo mejor de ellos a su familia no importando las circunstancias. Gracias por su amor, su cariño, su confianza, sus cuidados, su apoyo, su tiempo, sus enseñanzas... porque diariamente descubro el gran corazón que tienen y las hermosas personas y padres que son, siempre preocupándose por sus hijos y luchando por darnos lo mejor. Su ternura, sus abrazos, sus consejos, su simple presencia es lo mejor que puedo tener como su hijo. Gracias por ayudarme a cumplir mi meta, la cual no es sólo mía sino nuestra por el gran equipo que hemos llegado a formar a lo largo del tiempo.
- A mis hermanos, gracias por compartir conmigo alegrías y logros, por siempre ser una mano amiga cuando más lo necesito. Gracias por estar ahí.
- A ti Marisa, mi pintora favorita a quien tanto quiero y admiro por tu forma de vivir al límite cada día, también por mostrarme que nunca se puede dejar de soñar. No dejo de pensar que pudimos ser más de lo que seguimos siendo ahora.
- A mis compañeros y amigos de la Fac., pues de cada uno de ellos he aprendido valores muy importantes: la amistad, la fortaleza, la sinceridad, el apoyo incondicional, la fidelidad, la confianza, la lealtad, la perseverancia, el trabajo en equipo, parrandas... Gracias por todos esos momentos compartidos durante toda la carrera.

A mi Universidad no se dejó

queja alguna o discurso,

sólo mi corazón agradecido...

E. D. D.

Índice

I.	RESUMEN, INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
II.	ANTECEDENTES	5
2.1	POLÍMEROS	5
2.1.1	Estructura de los polímeros	6
2.1.2	Grado de polimerización	7
2.1.3	Distribución del peso molecular	7
2.1.4	Clasificación de los polímeros	8
2.1.5	Cristalización	9
2.2	POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)	11
2.2.1	Propiedades	12
2.2.2	Características	13
2.2.3	Síntesis	14
2.2.4	Aplicaciones	16
2.3	CONSUMO DE PET EN MÉXICO	16
2.3.1	Demanda de PET reciclado en México	19
2.3.2	Aplicaciones del PET reciclado en México e internacionalmente	20
2.3.3	Principales empresas recicladoras	22
2.4	RECICLADO	23
2.4.1	Procesos de recuperación de PET	23
2.4.2	Contaminantes del PET reciclado	24
2.4.3	Tecnologías para reciclar PET	25
2.4.3.1	CPRR	26
2.4.3.2	M. A. Industries	27
2.4.3.3	LUMUS	29
2.4.3.4	John Brown	31
2.4.3.5	Netzchs Condux-Plastcompactor	33

2.5	PROCESOS DE RECICLADO	35
2.5.1	Formas de reciclar	36
2.5.1.1	Reciclado mecánico	37
2.5.1.2	Reciclado químico	37
2.5.1.2.1	Despolimerización	37
2.6	EXTENSIÓN DE CADENA	40
2.6.1	Proceso de extensión de cadena	41
2.6.1.1	Efecto de los grupos terminales	41
2.6.1.2	Reacción de entrecruzamiento	42
2.6.1.3	Extendedores de cadena	42
2.6.2	Variables experimentales del proceso de extensión	44
2.7	FUNCIONALIZACIÓN DE POLÍMEROS	44
2.7.1	Estructura de los polímeros funcionalizados	45
2.7.2	Miscibilidad y compatibilidad de mezclas poliméricas	45
2.8	PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN	47
2.8.1	Extrusión	47
2.8.1.1	Componentes del extrusor y funcionamiento	47
2.8.2	Tipos de extrusores	49
2.8.2.1	Extrusor de doble husillo	49
2.8.3	Extrusión reactiva	52
2.8.3.1	Ventajas de la extrusión reactiva	54
2.8.4	Proceso de inyección	55
2.8.5	Propiedades mecánicas	56
2.8.5.1	Esfuerzo-deformación	56
2.8.5.2	Ensayos de tensión	57
2.8.5.3	Resistencia al impacto Izod	58
2.8.6	Propiedades térmicas y morfológicas	59
2.8.6.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	59
2.8.6.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	60
2.9	PROPIEDADES REOLÓGICAS	61

III.	PARTE EXPERIMENTAL	63
3.1	Materias primas	63
3.2	Equipo	64
3.3	Procedimiento	65
	3.3.1 Primera etapa: Extendedor de cadena	65
	3.3.2 Segunda etapa: Determinación de la carga	67
	3.3.3 Tercera etapa: Comparación con extendedor comercial	68
	3.3.4 Cuarta etapa: Formulación final con PET reciclado	69
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
4.1	Primera etapa: Funcionalización y síntesis del extendedor	71
4.2	Segunda etapa: Determinación del tipo y cantidad de la carga	77
4.3	Tercera etapa: Comparación con extendedor comercial	81
4.4	Cuarta etapa: Formulación final con PET reciclado	84
V.	CONCLUSIONES	90
VI.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
VII.	GLOSARIO	95
VIII	ANEXOS	97

Resumen

Para la producción de extendedores de cadena que permitan modificar las propiedades mecánicas del PET reciclado, es necesario aplicar los fundamentos químicos de las reacciones, así como las pruebas básicas para caracterizar materiales poliméricos. Entre estas últimas se destacan las pruebas mecánicas y de impacto, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), etc.^[1,3].

El trabajo experimental consistió en sintetizar cuatro extendedores de cadena, los cuales difieren cada uno en sus propiedades y características. Uno de los principales puntos a determinar en este proyecto fueron las condiciones del procesamiento de extrusión, como son: el perfil de temperatura, torque, dosificación de material y tiempo de residencia^[2].

Las matrices de los extendedores fueron: Polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), hule tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS) y PET virgen.

Una vez obtenidos los extendedores de cadena se formularon varias mezclas con diferentes concentraciones utilizando PET reciclado como matriz, para determinar el efecto del extendedor a través de las pruebas mencionadas anteriormente.

Para obtener la mejor formulación de politereftalato de etileno reciclado-extendedor-carga se realizaron ensayos con diferentes cargas como arcillas, mica, carbonato de calcio y aserrín, además de establecer las concentraciones definitivas de cada componente en el proceso de extrusión para PET reciclado-carga-extendedor de cadena.

También se evaluó la funcionalidad, estabilidad térmica, facilidad de producción, y capacidad de reacción del extendedor. Además, se realizó una comparación entre el extendedor de cadena seleccionado y uno comercial.

Introducción

El reciclado es el reproceso de los materiales, en este caso particular del politereftalato de etileno (PET), para acondicionarlos e integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima^[1].

El principal uso que se le da al PET reciclado es la fabricación de fibras, lo que implica un uso muy limitado y poco rentable para la gran cantidad de PET residual que se genera a diario^[5]. Con el uso de aditivos extendedores de cadena se pretende mejorar las propiedades reológicas y mecánicas del material, así como el procesamiento por extrusión.

Sin embargo, el reciclado presenta varios problemas como son: bajo peso molecular promedio, ancha distribución del peso molecular, ruptura de la cadena principal durante el procesamiento a altas temperaturas, además de una serie de reacciones de degradación por la presencia de contaminantes tales como agua, adhesivos, PVC, aceites, etc.^[3] Esto lleva a una disminución en la viscosidad intrínseca (η), con un incremento significativo de grupos terminales hidroxilo y carboxilo.^[3]

Para superar este problema se pueden utilizar los llamados “extendedores de cadena”. En el proceso de extensión de cadena para PET se debe utilizar un material polifuncional de bajo peso molecular que sea capaz de reaccionar con los grupos terminales de las cadenas del PET.

Algunos de los extendedores reportados en la literatura son: epóxicos di y multifuncionales, diisocianatos y dianhídridos. Se ha constatado que el proceso idóneo para producir éstos extendedores de cadena es por el proceso de extrusión reactiva.

La extrusión reactiva se puede llevar a cabo en un extrusor monohusillo o de doble husillo a régimen permanente, la elección depende del producto final que se desee, ya que cada tipo de extrusor da ciertos valores a las propiedades del polímero a injertar.

La extensión de la cadena mediante extrusión reactiva ofrece múltiples ventajas, de las cuales destacan las siguientes:

*La reacción de injerto se lleva a cabo sin disolvente.

*La reacción no necesita iniciadores, en algunos casos.

*Es factible económicamente.

También por extrusión reactiva se producen mezclas de polímeros, obteniendo nuevos productos con propiedades superiores que los polímeros precursores. Por otra parte, las mezclas de politereftalato de etileno-carga-extendedor de cadena es un paso más hacia la tecnología de polímeros, ya que se encamina al desarrollo de nuevos materiales con mejores propiedades, bajo costo y fácil procesamiento^[3].

Objetivos

Desarrollar materiales utilizando como materia prima politererftalato de etileno, extendedores de cadena y cargas para producir perfiles.

Objetivos particulares.

- ☒ Síntesis de extendedores de cadena por extrusión reactiva.
- ☒ Determinar la mejor condición de procesamiento para las mezclas de PET- extendedor- carga.
- ☒ Correlacionar las propiedades físicas y químicas de los nuevos materiales y el extendedor de cadena.
- ☒ Utilizar PET reciclado para la producción de perfiles usando extendedores de cadena y cargas.

Hipótesis

Durante el procesamiento de PET el peso molecular disminuye, lo cual provoca que sus propiedades mecánicas también se vean afectadas, lo cual dificulta su procesamiento. Uno de los métodos para incrementar el peso molecular es utilizar un extendedor de cadena. Con éste se pretende mejorar dichas propiedades en el proceso de extrusión reactiva para proponer nuevas aplicaciones a este material.

Antecedentes²

2.1 POLIMEROS

La palabra *polímero* se deriva del griego “poli”, muchos y “meros”, partes. La base de estas macromoléculas son moléculas de bajo peso molecular (monómeros) unidas repetidamente a través de enlaces químicos covalentes^[5]. Las unidades de repetición influyen directamente en las propiedades del polímero. Algunos polímeros naturales y muchos de los polímeros sintéticos son homopolímeros, es decir, polímeros obtenidos de un solo tipo de monómero, por ejemplo el polietileno, el PVC o el polipropileno. También existe un gran número de polímeros formados por unidades de repetición distintas denominadas copolímeros, la cual es una combinación de monómeros distintos que modifican las propiedades de los polímeros con el fin de darles nuevas aplicaciones. La polimerización es el proceso, por medio del cual compuestos de bajo peso molecular son convertidos a compuestos de alto peso molecular.

Un polímero, sin embargo, puede constar de moléculas individuales que no tengan la misma composición química y la misma estructura molecular. Hay polímeros naturales como proteínas globulares y polícarbohidratos, cuyas moléculas individuales tienen el mismo peso molecular y la misma estructura molecular; pero la gran mayoría de los polímeros importantes son mezclas de componentes poliméricos homólogos. La pequeña variabilidad en la composición química y en la estructura molecular es el resultado de la presencia de grupos finales, ramas ocasionales, variaciones en la orientación de unidades monómeras y la irregularidad del orden en el que se encuentran los diferentes tipos de esas unidades en los copolímeros. La mayor parte de los polímeros que se utilizan en la vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

En general, los polímeros tienen una excelente resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero, algunos tipos de enlaces son: Fuerzas de Van der Waals, enlace iónico, puentes de hidrógeno, enlace covalente, etc.

2.1.1 Estructura de los polímeros

Las propiedades de los polímeros no sólo están relacionadas con su naturaleza química, sino también con factores tales como la distribución y magnitud de la cristalinidad (pueden existir polímeros que sean totalmente amorfos pero no hay polímeros totalmente cristalinos). El polímero fundido puede cristalizar formando dos regiones: la región cristalina y la amorfa (Figura. 2.1). La distribución de longitudes de cadena, la naturaleza y cantidades de aditivos, por nombrar unos cuantos. Estos factores modifican en alguna medida sus propiedades físicas y químicas tales como resistencia al impacto, resistencia química, dureza, flamabilidad, etc. [1].

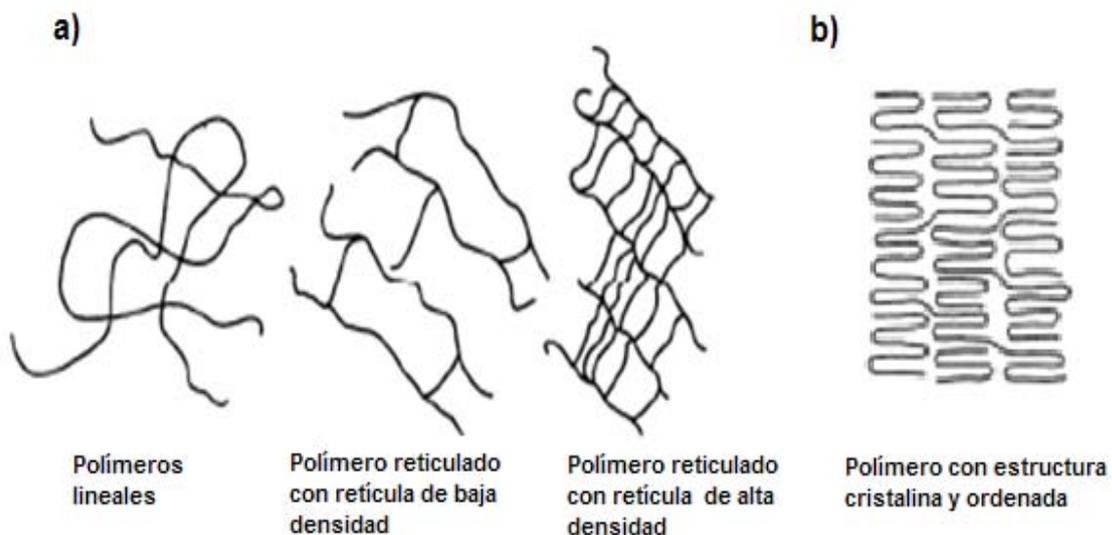


Figura 2.1 a) Representación de un polímero amorfo y las estructuras que pueden tener según su ramificación molecular. b) Representación de una estructura cristalina y ordenada.

2.1.2 Grado de polimerización

La longitud promedio de un polímero lineal se representa por su grado de polimerización, el cual es el número de unidades de repetición dentro de la cadena. El grado de polimerización^[22], también se puede definir como:

$$\text{Grado de polimerización} = \frac{\text{Peso molecular del polímero}}{\text{Peso molecular de la unidad de repetición}}$$

Si el polímero contiene un único monómero (homopolímero), el peso molecular de la unidad de repetición es el mismo del monómero. Si el polímero contiene más de un tipo de monómero (copolímeros), el peso molecular de la unidad de repetición será la suma de las fracciones de cada uno de los pesos moleculares de los monómeros.

2.1.3 Distribución del peso molecular

Los polímeros poseen una distribución de pesos moleculares, y no un peso molecular único, debido a la presencia de cadenas de diferentes longitudes en una muestra. Así, cada molécula de polímero posee su propio peso molecular, el cual es diferente al de otras moléculas del mismo polímero, dependiendo de la extensión de cadena.

Existen varias formas para definir el peso molecular promedio las dos más comunes son:

- a) Peso molecular promedio en peso, se obtienen dividiendo las cadenas en rangos de tamaño y determinando que fracción de las cadenas tienen pesos moleculares dentro de dichos rangos. El peso molecular promedio en peso \overline{M}_w es

$$\overline{M}_w = \sum f_i \overline{M}_i$$

- b) El peso molecular promedio en número en cadenas \overline{M}_n se basa en la fracción numérica, en vez de la fracción en peso, de las cadenas dentro de cada rango de tamaño.

$$\overline{M}_n = \sum x_i \overline{M}_i$$

donde \overline{M}_i es el peso molecular medio de cada rango de tamaño, f_i es la fracción del peso del polímero que tienen cadenas dentro de este rango, x_i es la fracción del número total de cadenas dentro de cada rango.

2.1.4 Clasificación de polímeros

Los polímeros se pueden clasificar de varias formas: primero, según la manera en las que las moléculas son sintetizadas; segundo, en función de su estructura molecular y tercero, por su familia química. Sin embargo, el método más usado para clasificar los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico. En la Tabla 2.1 se comparan las tres clases de polímeros principales:

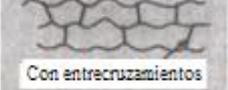
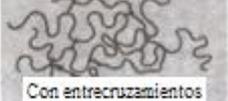
Comportamiento	Estructura general	Diagrama
Termoplástico	Cadenas lineales Flexibles	
Termoestable	Red rígida tridimensional	 Con entrecruzamientos
Elastómero (vulcanizado)	Cadenas lineales flexibles con enlaces reticulares	 Con entrecruzamientos

Tabla 2.1 Clasificación de polímeros

Polímeros termoplásticos, se componen de largas cadenas producidas al reaccionar moléculas pequeñas ó monómeros, normalmente son cadenas lineales y ramificadas, típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil. Al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso y entonces se les puede dar forma por moldeo, compresión, extrusión, etc. Los polímeros termoplásticos se pueden reciclar con facilidad.

Polímeros termoestables o termofijos, están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces reticulares o entrecruzamientos entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. Las cadenas no pueden girar ni deslizarse, estos polímeros poseen buena resistencia, rigidez y dureza. Sin embargo, también tienen baja ductilidad, quebradizo y una alta temperatura de transición vítrea. Este polímero una vez formado, no es fácil reutilizar o reciclar a diferencia del termoestable.

Elastómeros, poseen una temperatura de transición vítrea (T_g) menor a la temperatura ambiente, tienen una estructura lineal en caso de no estar vulcanizados, como es el caso del hule crudo y una estructura vulcanizada, en la cual se permite que ocurra una ligera formación de enlaces reticulares entre cadenas. Los elastómeros tienen la capacidad para deformarse elásticamente alcanzando grandes deformaciones que no producen cambios permanentes en su forma.

2.1.5 Cristalización

El polímero fundido puede cristalizar formando dos regiones de acuerdo a su estructura molecular: la región cristalina y la región amorfa. Las moléculas poliméricas son generalmente parcialmente cristalinas (semicristalinas), con regiones cristalinas dispersas dentro del material amorfo. El arreglo atómico en los cristales del polímero es más complejo que en los metales o cerámicas. Las celdas unitarias son típicamente grandes y complejas.

En el caso de los polímeros, las cadenas son muy largas y fácilmente se enmarañan y además, en el estado fundido se mueven en un medio muy viscoso, así que no puede esperarse en ellos un orden tan perfecto, pero de todas maneras, algunos polímeros exhiben ordenamiento parcial en regiones llamadas *cristalitos* (Figura 2.2). Una sola molécula no cabrá en uno de esos cristalitos, así que se dobla sobre ella misma y además puede extenderse a lo largo de varios cristalitos. En la región amorfa las cadenas se enmarañan en completo desorden, La proporción o porcentaje de zonas cristalinas puede ser muy alto (Figura 2.3).

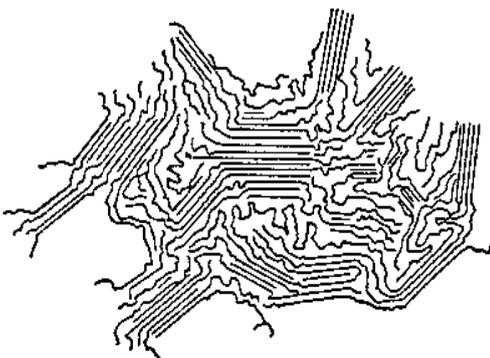


Fig. 2.2 Polímero de estructura cristalina

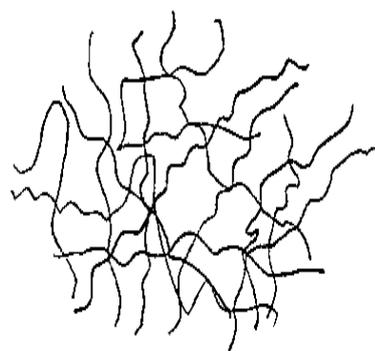


Fig. 2.3 Polímero de estructura amorfa

El grado de cristalinidad de los polímeros, que por su estructura *regular* y por la flexibilidad de sus cadenas tienen mayor tendencia a cristalizar, depende de las condiciones de la cristalización.

Si el polímero cristaliza a partir del material fundido, habrá más imperfecciones porque las cadenas se enredan y el medio es muy viscoso, lo cual dificulta el ordenamiento de ellas. En cambio, si el polímero cristaliza de una solución diluida, es posible obtener cristales aislados, con estructuras bien definidas.

La cristalización a partir del polímero fundido conduce a la situación descrita anteriormente, en la que se tendrán dos fases: cristalina y amorfa, con algunas cadenas participando en varios cristalitas, actuando como *moléculas conectoras*.

Un enfriamiento muy rápido puede reducir considerablemente el grado de cristalinidad.

Los grados de cristalinidad se determinan por:

- ✓ Rapidez de enfriamiento durante la solidificación: es necesario tiempo para que las cadenas se muevan y alinien a una estructura cristalina.
- ✓ Complejidad: la cristalización es menos probable en estructuras complejas, pero para polímeros simples la cristalización es relativamente fácil.
- ✓ Configuración de la cadena: los polímeros lineales pueden cristalizar. Las ramificaciones inhiben la cristalización. Los polímeros en red son casi completamente amorfos, los polímeros entrecruzados pueden ser cristalinos o amorfos.
- ✓ Isomerismo: los polímeros isotácticos, sindiotácticos pueden cristalizar, la regularidad geométrica permite que las cadenas se alinien, los atácticos son difícilmente cristalizables.
- ✓ Copolímeros: cristalizan si los arreglos son más regulares, los alternados y bloques pueden cristalizar más fácilmente comparados con los aleatorios.

2.2 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)

El PET es una materia prima plástica derivada del petróleo, correspondiendo su fórmula a la de un poliéster aromático. Su denominación técnica es Polietilén tereftalato o Politereftalato de etileno. Empezó a ser utilizado como materia prima en fibras para la industria textil y en la producción de películas. Actualmente es considerado como uno de los más importantes polímeros debido a sus características para múltiples aplicaciones; la principal, como contenedor de líquidos por sus excelentes propiedades de barrera, resistencia al impacto, resistencia química, claridad, estabilidad térmica, etc.

Muchas compañías a nivel mundial producen PET designándole diferentes nombres^[5]. Algunos de los nombres más comunes registrados comercialmente son mencionados en la Tabla 2.2.

Nombre comercial	Fabricante
Arnite	DSM Engineering Plastics
Diolen	ENKA-Glazstoff
Eastapac	Eastman Chemical Company
Hostadur	Farbwerke Hoechst AG
Mylar	E. I. Du Pont de Neumors & Co., Inc.
Melinex	Imperial Chemical Industries Ltd.
Rynite	Du Pont de Neumors & Co., Inc.
PET CB12	Eastman (México)
PET	Kosa (México)
PET	Petrocel-Temex (México)
PET	Mossi & Ghisolfipecten (México)

Tabla 2.2 Nombres registrados de PET y fabricante^[5].

El Politereftalato de etileno, fue descubierto por los científicos británicos Whinfield y Dickson, en el año 1941^[1], quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras. En 1952 se comenzó a emplear en forma de película para el envase de alimentos.

En 1966 se introdujo el PET como plástico de ingeniería desarrollando formulaciones de alto peso molecular, incorporando agentes nucleantes para controlar el nivel de cristalinidad. Pero la aplicación que le significó su principal mercado fue en envases rígidos y flexibles (grado botella), a partir de 1976; pudo abrirse camino gracias a su particular aptitud para el embotellado de bebidas carbonatadas.

Cabe mencionar que este polímero en particular ofrece una excelente resistencia en general, algunas otras sustancias que pueden ser envasadas son: grasas y aceites, soluciones diluidas de ácidos minerales, álcalis, cetonas, éteres hidrocarburos alifáticos y alcoholes.

Por el contrario, también es necesario mencionar su poca resistencia ante hidrocarburos halogenados y compuestos aromáticos principalmente. También presenta degradación por exposición a radiación UV, particularmente en presencia de calor, humedad y oxígeno dando como resultado la decoloración y disminución de las propiedades físicas como la resistencia al impacto.

Otras características generales del PET son su resistencia mecánica media, pero con rigidez y dureza elevadas, baja tendencia a la deformación, baja resistencia al impacto por lo que se recomienda aleaciones con policarbonato, polietileno ó elastómeros para incrementar su resistencia y mejorar su resistencia a la abrasión.

2.2.1 Propiedades del PET

El PET comercialmente tiene un rango amplio de viscosidades $[\eta]$ que varía de 0.45 a 1.2 dl/g⁻¹ con un índice de polidispersidad generalmente de 2. La unidad repetitiva se muestra en la Figura 2.4. La cadena principal del PET es considerada rígida por encima de la temperatura de transición (T_g) a diferencia de otros polímeros. La baja flexibilidad de la cadena principal es el resultado de la naturaleza del grupo etileno y de la presencia de grupo p-fenileno. Esta inflexibilidad de la cadena del PET afecta significativamente la relación de la estructura con sus propiedades.

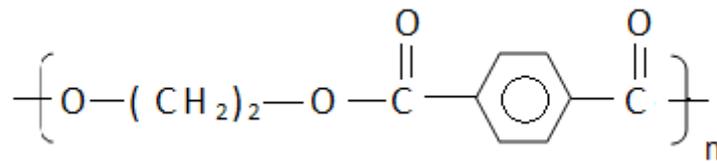


Figura 2.4 Unidad repetitiva del PET

Propiedad	Método de prueba	Valor (unidad)
Peso molecular (de la unidad repetitiva)	–	192 (g mol ⁻¹)
Parámetros Mark–Houwink (solvente: o-clorofenol a 25°C)	–	$k = 65.6 \times 10^{-3}$ (ml g ⁻¹) $a = 0.73$
Peso molecular promedio (M _w)	–	30,000–80,000 (g mol ⁻¹)
Densidad	–	1.41 (g cm ⁻³)
Temperatura de transición vítrea	DSC	69–115 (°C)
Temperatura de fusión	DSC	265 (°C)
Calor de fusión	DSC	166 (J/g)
Fuerza de ruptura	Tensión	50 (MPa)
Fuerza de tensión (Modulo de Young)	–	1700 (MPa)
Resistencia al impacto	ASTM D256-86	90 (J m ⁻¹)
Absorción (después de 24 h)	–	0.5 (%)

Tabla 2.3 Propiedades físicas y químicas del PET^[5].

2.2.2 Características del PET

Secado. Todo poliéster tiene que ser secado antes de ser procesado a fin de evitar pérdida de propiedades físicas. La humedad del polímero al ingresar al proceso debe ser de máximo 0.005%

Cristalización. Presenta un alto nivel de cristalinidad (40-50%). En ausencia de agentes nucleantes y plastificantes, el PET cristaliza lentamente.

El PET de grado ingeniería es altamente cristalino. El grado botella es un copolímero por lo que es parcialmente cristalino. Para grados de moldeo por inyección, se requiere de una rápida cristalización y una baja temperatura del molde, para impartir un alto grado de cristalinidad.

Algunas propiedades que le dan una gran importancia para los diferentes procesos donde se utiliza son:

- Procesable por soplado, inyección, extrusión. Apto para producir frascos, botellas, películas, láminas, planchas y piezas.
- Transparencia y brillo con efecto lupa.
- Excelentes propiedades mecánicas.
- Barrera al CO₂.
- Biorientable-cristalizable.
- Esterilizable por radiación gamma y óxido de etileno.
- Ligero.
- Económico.

2.2.3 Síntesis de PET

Los procesos de producción de PET incluyen dos diferentes principios. El primero es una reacción de esterificación directa (Figura 2.5), donde el ácido tereftálico (TPA) reacciona con etilenglicol (EG) a una temperatura entre 240 y 260°C y una presión entre 300 y 500 kPa.

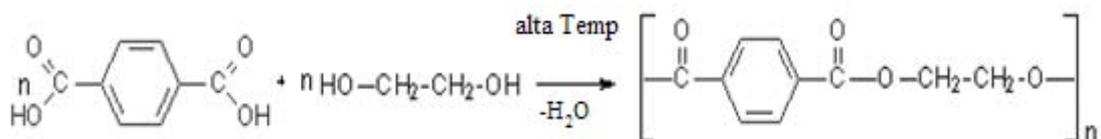


Figura. 2.5 Esterificación del PET

El segundo es una reacción de transesterificación donde el tereftalato de dimetilo (DMT) reacciona con etilenglicol a una temperatura entre 150 y 220°C y una presión de 100 kPa. La reacción es de 1:2, y se efectúa en presencia de SbO_3 como catalizador. La transesterificación se prefiere más por el grado de pureza del producto, debido a que el éster es más fácil de purificar que el ácido.

El producto de estos dos procesos es el bis(hidroxi)etil tereftalato (BHET). La siguiente es una etapa de pre-polimerización en la cual el BHET es polimerizado a un grado superior. Las condiciones de reacción de la prepolimerización están entre 250-280°C y 2-3 kPa.

Una tercera etapa, es el proceso de policondensación donde el grado de polimerización se incrementa. Las condiciones del proceso de policondensación son de 270-290°C y de 50-100 kPa. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador (comúnmente trióxido de antimonio), con eliminación de etilenglicol, como se muestra en la Figura 2.6. Cuando la masa del polímero ha alcanzado la viscosidad deseada, se rompe el vacío, introduciendo nitrógeno. En este punto se detiene la reacción y la presencia del nitrógeno evita fenómenos de oxidación.

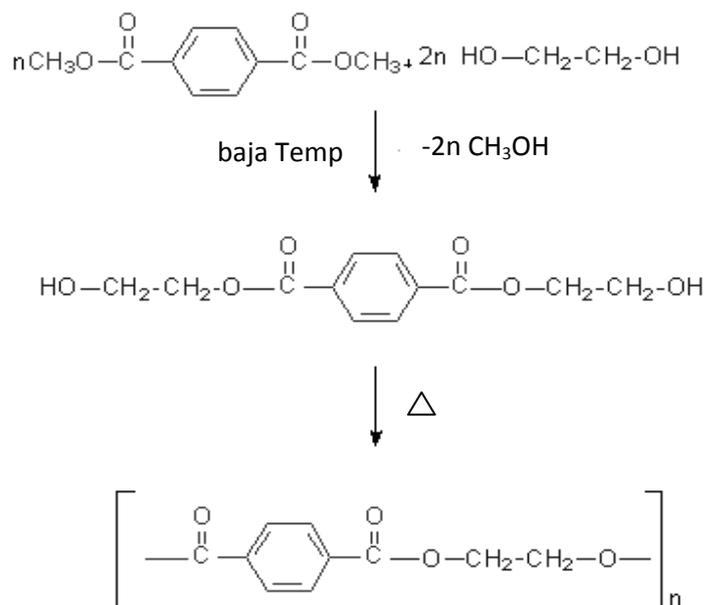


Figura. 2.6 Reacción de policondensación en la síntesis del PET

2.2.4 Aplicaciones del PET

Envases. Fabricados por inyección, soplado con orientación axial, por extrusión o soplado. Usos: bebidas carbonatadas, lociones, polvos, aguas, jugos, shampoo, vinos, aceites comestibles y medicinales, fármacos, envasado de alimentos, etc.

Láminas y películas. Fabricadas por extrusión (películas biorientadas). Usos: cajas, blisters, bolsas para envasado de alimentos, medicamentos, etc.

Electrodomésticos. Se usa en bases para carcasas de aparatos de mediano y pequeño tamaño, tostadores, hornos de convección, tenazas eléctricas, planchas, secadoras de cabello, asas, etc.

Electrónico. Se utiliza para fabricar cintas magnéticas, rayos X y otras películas fotográficas, aislamiento eléctrico, engranes, transformadores, copiadoras, capacitores, etc.

Automotriz. Las buenas propiedades del PET hacen posible su uso en la industria automotriz tanto en elementos decorativos como funcionales, su aplicación es para defensas, paneles de carrocerías y conectores eléctricos.

Otros. Piezas de inyección, fabricación de plásticos de ingeniería usados para casos de alta exigencia térmica, mecánica. Además son desarrollados por muchas compañías aleaciones y compuestos para diversas aplicaciones.

2.3 CONSUMO DE PET EN MÉXICO

El tereftalato de polietileno es uno de los plásticos más versátiles en ingeniería, es por ello que su consumo a nivel mundial en 2006 era aproximadamente de 15 millones de toneladas, de las cuales 10.5 toneladas eran procesadas para la industria textil, 2.5 millones eran consumidas en la producción de cintas para audio y video y 2 millones de toneladas eran usadas en la producción de varios tipos de empaques, principalmente botellas^[6].

El consumo total de PET en México en el año 2007 fue de 1,000,000 toneladas, de las cuales 300,000 toneladas fueron recuperadas lo cual nos lleva casi a un 30% de recuperación del consumo total^[28].

La industria de los termoplásticos en México tiene una participación importante en la industria de envases y de embalaje, a continuación se muestran en la Tabla 2.4 y en la Figura 2.7, los datos de acuerdo al consumo en el año 2007 de los principales plásticos en México.

Plástico	Abreviatura	Porcentaje de plásticos para embalaje (2007)
Polietileno de baja densidad	PEBD	37%
Polietileno del alta densidad	PEAD	16%
Tereftalato de polietileno	PET	24%
Polipropileno	PP	13%
Poliestireno	PS	6%
Policloruro de vinilo	PVC	4%
Total		100%

Tabla 2.4 Consumo de los principales plásticos en México

APREPET menciona que el 52.48% de estos materiales plásticos fueron destinados a la fabricación de embalaje, lo anterior se muestra en la siguiente Tabla 2.5 y en la Figura 2.8.

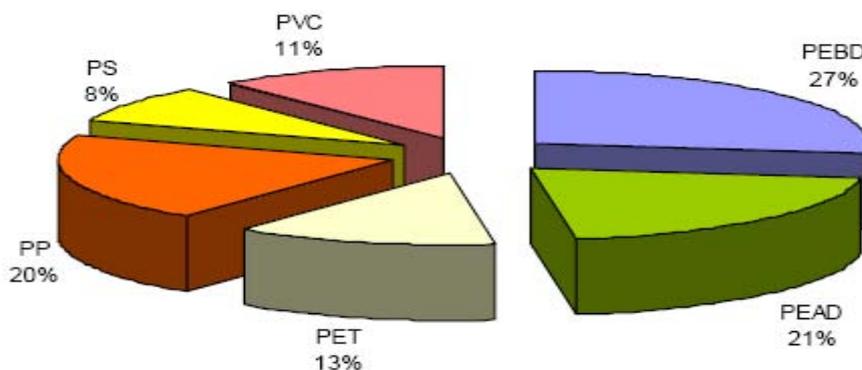


Figura 2.7 Porcentaje de plásticos para embalaje

En México, actualmente existen 5 plantas productivas que elaboran polímero en gránulo (pellet) de PET. El crecimiento anual de la demanda de este material es de 13.1%. La composición del mercado de resina de PET a escala nacional fue constituida de la siguiente manera.

Segmento	Porcentaje de mercado (2007)
Refrescos	52.8%
Agua purificada	14.9%
Aceite	14.5%
Alimentos	7.0%
Cuidado Personal	2.2%
Agroquímicos	1.4%
Licores	0.3%
Otros envases	1.5%
Otras aplicaciones	2.4%
Preforma exportada	5.0%
Total	100%

Tabla 2.5 Segmentos de mercado para la resina PET

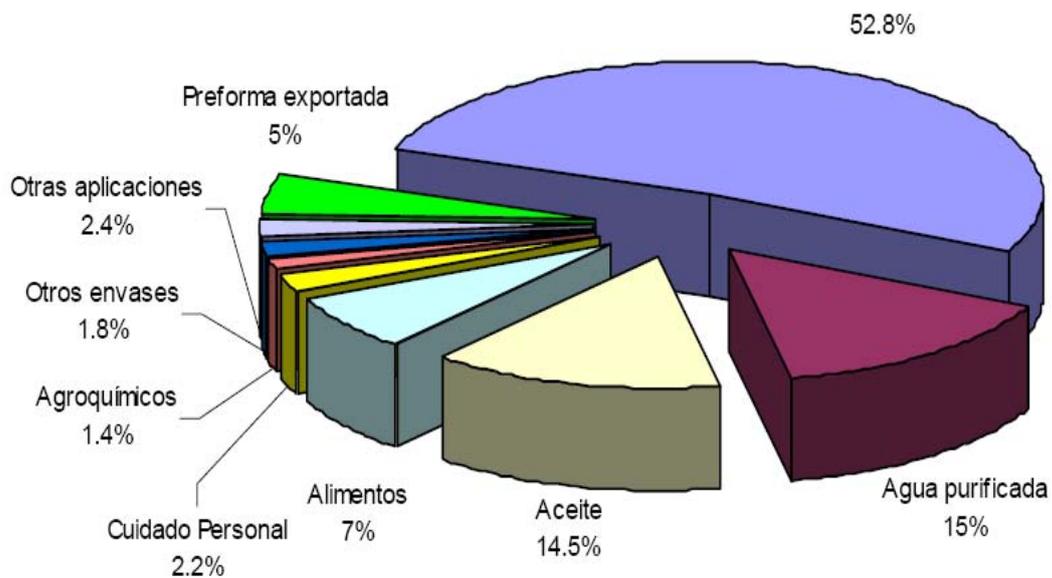


Figura 2.8 composición del mercado de resina PET

Como se observa en la Tabla 2.5 el porcentaje más alto corresponde al envasado de refrescos, seguido de agua purificada y el de aceite comestible. Para la industria de elaboración de refrescos y otras bebidas no alcohólicas, las botellas de PET se pueden dividir en:

- **RETORNABLES**, que pueden utilizarse nuevamente después de su primer uso, mediante un sistema de limpieza y esterilización hasta 25 veces antes de que el producto pierda algunas propiedades.

- **NO RETORNABLES**, que después de su primer uso, son material de desecho. México es un país con un alto consumo per cápita de refrescos carbonatados y otros productos envasados en botella de PET, según lo muestra INEGI, se consumieron 2'581,768 litros de refrescos embotellados en envase no retornable y las presentaciones más comunes fueron en volúmenes de 0.6, 1 y 2.5 litros. También se consumieron 5'589,059 litros de agua purificada en envase no retornable en volúmenes de 0.5, 1 y 1.5 litros.

2.3.1 Demanda de PET reciclado en México

La industria hace válido su interés en el reciclaje, apoyando el reciclaje de botellas de PET principalmente; se cree que los grandes volúmenes de material disponible serán motivación importante para promover esta industria.

En las décadas pasadas los programas de reciclaje estuvieron soportadas por fondos privados y públicos que les permitieron desarrollarse en forma dinámica. En la presente década, la competencia en todos los sectores industriales se ha visto afectada por el fenómeno de la globalización de mercados. Como consecuencia las industrias han tratado de manera exitosa de disminuir sus costos de producción para mantenerse competitivas ante los productos importados.

Según los datos que se han revisado, en México los usos de PET recuperado son reducidos, pero hay infinidad de usos que se le dan internacionalmente, los cuales muy pronto serán adoptados aquí en nuestro país.

De acuerdo con los datos de APREPET (Asociación para Promover el Reciclado de PET) en México los usos son principalmente en la fabricación de poliéster fibra corta que se utiliza para la fabricación de relleno para cojines, almohadas, peluches, colchas, felpa para rodillos, alfombras, madera plástica, entre otros.

2.3.2 Aplicaciones del PET reciclado en México e internacionalmente

Entender que el PET recuperado puede ser un buen negocio para infinidad de usos es difícil, puesto que en México hay mercados que todavía no han sido demandados.

El mercado para PET reciclado comprende dos principales divisiones, el alto y el bajo valor agregado. El PET reciclado para usos de bajo valor agregado es utilizado para producir fibras de uso textil (como es el caso de México). El PET verde reciclado se utiliza para aplicaciones en fibras geotextiles y materiales para la industria de la construcción (“tabiques de plástico”).

Otros usos del PET reciclado de bajo valor agregado son:

- Productos de uso casero (desde juguetes hasta tapas para aerosoles).
- Producción de fibras para ropa, bases de alfombra, cuerdas, velas de barco, entre otros.
- Para envases no sanitarios, tanto en forma de botellas como extrudidas
- Materiales de aislamiento y barra de relleno para sacos de dormir, cojines y chamarras.
- Para geotextiles, utilizándose como estabilizadores en los durmientes de las vías del ferrocarril, en lozamientos de caminos, muros de contención y otros.
- Cartones transparentes para huevos.

El PET reciclado con alto valor agregado es utilizado para rellenos de fibra y bridas para bandeja de carga, por empresas como Envipco Plastics, Nyconn Industries entre otras.

M. A. Industries produce los compuestos “Malon” que son aplicaciones en forma de láminas, fibras, películas o piezas moldeadas por soplado. También se producen los compuestos Marmex de poliéster moldeable por inyección. Estos incluyen rellenos reforzados recomendados para aplicaciones que requieren un impacto mejorado resistencias a altas temperaturas, resistencia química y durabilidad^[11].

Otros usos del PET reciclado de alto valor agregado son:

- Comercialmente en mezclas con PBT o policarbonatos. Los productos fabricados se destinan principalmente para uso automotriz, conexiones, componentes eléctricos, partes para bombas y corazas.
- Empresas Reko proporcionan un recuperado de alto grado para reutilizar en envases, piezas de automóvil y películas.
- Eastman Chemical Co. Desarrolló una resina PET, 9980R, conteniendo 25 % de PET reciclado.
- Empresas como Coca-Cola y Pepsi están utilizando 25% de PET reciclado para botellas, estas botellas se están usando en Holanda, Alemania, Suecia y Brasil. Esto debido a que son botellas multicapa, el PET reciclado va entre dos capas de PET virgen, contribuyendo a la producción de envases para alimentos y bebidas.
- El PET reciclado y moldeado por inyección esta siendo utilizado para la fabricación de sumideros, baldosas y plataformas en Japón y Alemania.
- Mediante hidrólisis de PET reciclado, se utiliza en la recuperación de polioles.
- Se utiliza en la fabricación de tapas base para botellas de bebidas carbonatadas eliminando el uso de adhesivos que une la tapa base con la botella.
- Reforzado con fibra de vidrio es utilizado como componente estructural para la empresa automotriz Chrysler en paneles de apertura, tableros y protectores de faros.
- Reforzado con fineprene, que es un estireno-butadieno, es utilizado como sustituto de ABS.

2.4.3 Principales empresas recicladoras

El principal consumidor a nivel nacional es la industria textil, otros consumidores serían los que fabrican madera plástica. Se puede introducir PET reciclado a otras empresas tanto nacionales como extranjeras ya que la variación de los precios del PET están en función, principalmente de los precios del petróleo, así como de la demanda y la oferta, además de la calidad de la materia prima^[12].

De acuerdo con el volumen de PET reciclado que se procesa, existen empresas que destacan en México, las cuales se enlistan en la Tabla 2.6.

Empresa	Localización
Avangard de México S. A de C. V.	México D. F.
Envases Plásticos del Centro S. A. de C. V.	San Luis Potosí
Reciclados Crisol S. A. de C. V.	México D. F.
Reciclados de México s. A de C. V.	Estado de México
Ecología y Compromiso Empresarial (ECOCE)	México D. F.

Tabla 2.6 Principales empresas recicladoras en México.

Se estima que en México solo se recicla el 5% del consumo total (entre el reciclado y el reutilizado), considerando lo anterior queda sin reciclar el 95% del consumo total. Es por ello que la mayor parte de PET reciclado recuperado es exportado a países que tienen gran demanda de este material como son Estados Unidos y China principalmente. A pesar de lo anterior existen 3 empresas que destacan en México por su tecnología y capacidad de producción.

2.4 RECICLADO

2.4.1 Procesos de recuperación de PET

El reciclado es el reproceso de los materiales, en este caso del PET, para acondicionarlos con el propósito de integrarlos nuevamente a un ciclo productivo como materia prima.

La industria del reciclado de PET es el resultado de gestiones para mejorar las condiciones ambientales, administrando de una mejor forma los residuos. En otros aspectos, los principales motivos para reciclar los productos elaborados de PET es que estos tienen una baja velocidad para descomponerse naturalmente; este polímero es un plástico poco degradable en condiciones normales de presión y temperatura. No se conoce sobre algún microorganismo que pueda consumir las grandes moléculas de este polímero. Los procedimientos que se necesitan son caros y complicados para hacer degradable biológicamente al PET^[5].

Muchos investigadores han conseguido con éxito reciclar este polímero; pero las hojuelas de PET deben cumplir un mínimo de requerimientos (Tabla 2.7). Los factores que afectan el reciclado, son de acuerdo al nivel y naturaleza de los contaminantes presentes en las hojuelas^[5].

Propiedad	Valor
$[\eta]$	$>0.7 \text{ dl g}^{-1}$
T_m	$>240 \text{ }^\circ\text{C}$
Humedad	$<0.02 \text{ wt. } \%$
Tamaño de hojuela	$0.4 \text{ mm} < D < 8 \text{ mm}$
Contenido de colorantes	$<10 \text{ ppm}$
Contenido de metales	$<3 \text{ ppm}$
Contenido de PVC	$<50 \text{ ppm}$
Contenido de Poliolefinas	$<10 \text{ ppm}$

Tabla 2.7 Requerimientos mínimos para hojuelas de PET reciclado para ser procesado

2.4.2 Contaminantes del PET reciclado

La contaminación del PET reciclado es la mayor causa del deterioro de las propiedades físicas y químicas durante el reprocesamiento. Minimizando esa cantidad de contaminantes nos conduce a una mejor calidad. Al utilizarse el PET en diversos usos, este es contaminado con muchas sustancias.

Generación de ácidos contaminantes. Los más dañinos en el proceso del reciclado del PET es el ácido acético, el cual se produce por la degradación del PVC, además de otros ácidos producidos por los adhesivos y el ácido clorhídrico que es producido también por el PVC. Los ácidos actúan como catalizadores para la ruptura de cadenas durante el fundido en el procesamiento de PET reciclado^[5].

La presencia de PVC, aun en cantidades muy pequeñas (100 ppm), incrementa la ruptura debido al efecto catalítico del cloro, que se desprende durante la degradación del PVC. La presencia del PVC influye también en la decoloración del PET reciclado durante el procesamiento^[9].

Humedad. El agua reduce el peso molecular promedio (\bar{M}_w) durante el procesamiento a través de la reacción de hidrólisis. La contaminación por humedad debe ser menor a 0.02% para evitar la reducción del peso molecular. El agua que contienen las hojuelas después de ser lavadas puede ser reducida significativamente por un adecuado sistema de secado.

Colorantes. Los fragmentos de botellas de color y la tinta de etiquetas impresas producen indeseables coloraciones durante el procesamiento. Ordenando y clasificando en el proceso de lavado las botellas puede reducirse la contaminación por colorantes.

Acetaldehído. Este compuesto está presente en el PET virgen y en el reciclado. Es producido por las reacciones de degradación. La migración del acetaldehído en envases de PET presente en productos alimenticios es la principal preocupación, incluso antes de iniciar el reciclado del PET.

2.4.3 TECNOLOGÍAS PARA RECUPERAR PET

Las tecnologías para reciclar PET cada vez son más, debido a que muchos empresarios se han dado cuenta de los beneficios que tiene el reciclar materiales, particularmente los polímeros. Actualmente se proponen nuevas tecnologías o se modifican algunas de las ya existentes. Las nuevas mejoras en la tecnología permanecen como secretos industriales; cabe mencionar que para tener mayor rentabilidad en el negocio del reciclado, es necesario que la calidad del PET reciclado sea lo más alta posible.

Las empresas más representativas que aplican nuevas tecnologías para recuperar botellas de PET se presentan a continuación:

- CPRR
- M. A. INDUSTRIES
- CARPO INC.
- LUMMUS
- JOHN BROWN
- ARC
- GOODYEAR
- RECOT-PET
- SMORGON CONSOLIDATED
- NETZSCH CONDUX-PLASTCOMPACTOR

Estas empresas presentan variantes, que tienen como objetivo mejorar la calidad del producto obtenido.

El proceso en general involucra la separación de las tapas, bases, tintas y etiquetas en el lavado, la molienda hasta la disposición final del producto o el reproceso del material limpio.

2.3.3.1 CPRR

Esta tecnología fue desarrollada por el Centro de Investigación en Reciclado de plásticos (Center for Recycling Research) a finales de los 80's en la universidad de Rutgers en Pistaway, E.U., con una capacidad estimada de 2300 toneladas anuales. Este proceso separa los materiales de las botellas después de la trituración y granulado a partir de las mezclas heterogéneas de los componentes de la botella. Para recuperar el PET debe realizarse como primera etapa la adecuación del tamaño de partícula del material molido para asegurar su perfecto recorrido por la planta en el proceso de reciclado. Estos fragmentos tienen escasa área superficial y de apenas 0.5 cm de tamaño medio.

Después de la granulación, la mezcla seca se alimenta a un sistema de clasificación por ciclón, eliminándose así la mayoría de los finos y el papel de las etiquetas. Tras la separación por aire, los fragmentos de botellas pasan a un tanque de lavado con un disolvente acuoso a 80°C, donde se disuelven los adhesivos y materiales adicionales que no fueron eliminados en la etapa previa. Después el material se somete a un ciclo de lavado intensivo que purifica y limpia el material. El agua de lavado se recupera, filtra y recicla.

El polietileno de alta densidad (HDPE) (de la tapa) se separa del resto por flotación en agua aprovechando la diferencia de densidad que existe entre el PET y el polietileno. Al ser menos denso que el agua^a, el HDPE^b flota, mientras que la mayor densidad del PET^c y del aluminio (en su caso) hace que permanezca en el fondo de la cámara de flotación. La separación se completa retirando mediante palas el HDPE de la superficie y la mezcla de PET más aluminio del tanque, dirigiendo ambas fracciones a distintos transportadores de salida. Cada fracción se centrifuga y se introduce en tolvas desecadoras hasta la eliminación total del agua. El HDPE se empaqueta como producto terminado.

a La densidad del agua es aproximadamente de 1g/cm³

b La densidad del HDPE es aproximadamente de 0.96 g/cm³

c La densidad del PET es aproximadamente de 1.38 g/cm³

d La densidad del PP es aproximadamente de 0.92 g/cm³

El PET y el aluminio pasan a un separador electrostático, en donde son extendidos uniformemente en un tambor metálico que gira y cargados bajo un electrodo de alto voltaje. Los gránulos de PET, mantienen la carga y se adhieren al tambor rotatorio, el aluminio que es buen conductor, pierde rápidamente la carga y cae en un recipiente colector situado bajo el tambor, mientras este gira. Los fragmentos de PET son retirados y llevados a un contenedor para ser empaquetados para su venta o almacenamiento.

2.3.3.2 M. A. Industries

Al inicio de la década de los 90's M. A. Industries Inc., desarrolló el sistema 741 para la recuperación de botellas de PET reciclado. La capacidad de producción de este sistema es de 8000 toneladas al año y fue diseñado para operar con gran eficiencia. Las pacas de botellas de PET verde y claro se envían a un sistema de alimentación; son desatadas y transportadas a través de una banda donde se efectúa una clasificación manual de las botellas.

Las botellas se alimentan a un granulador para reducirlas a escamas de 10mm. Estas escamas se transportan a un sistema de clasificación por aire, para eliminar los rótulos y los finos, posteriormente se introducen a un tanque de clasificación donde por flotación y asentamiento, se separan las escamas de PET de las escamas de HDPE contaminante.

Las escamas de PET se envían a un secador centrífugo para eliminarles parte del líquido de la etapa de flotación. Después, por gravedad, las escamas son descargadas a un clasificador intermedio eliminándose los contaminantes junto con el líquido de lavado intermedio. Las escamas se vuelven a lavar con el fin de eliminar los contaminantes remanentes. Después las escamas se filtran por mallas para eliminar el líquido de lavado y secarlas. Finalmente se separa el aluminio de las escamas de PET. La Figura 2.4.1 muestra un diagrama de esta tecnología.

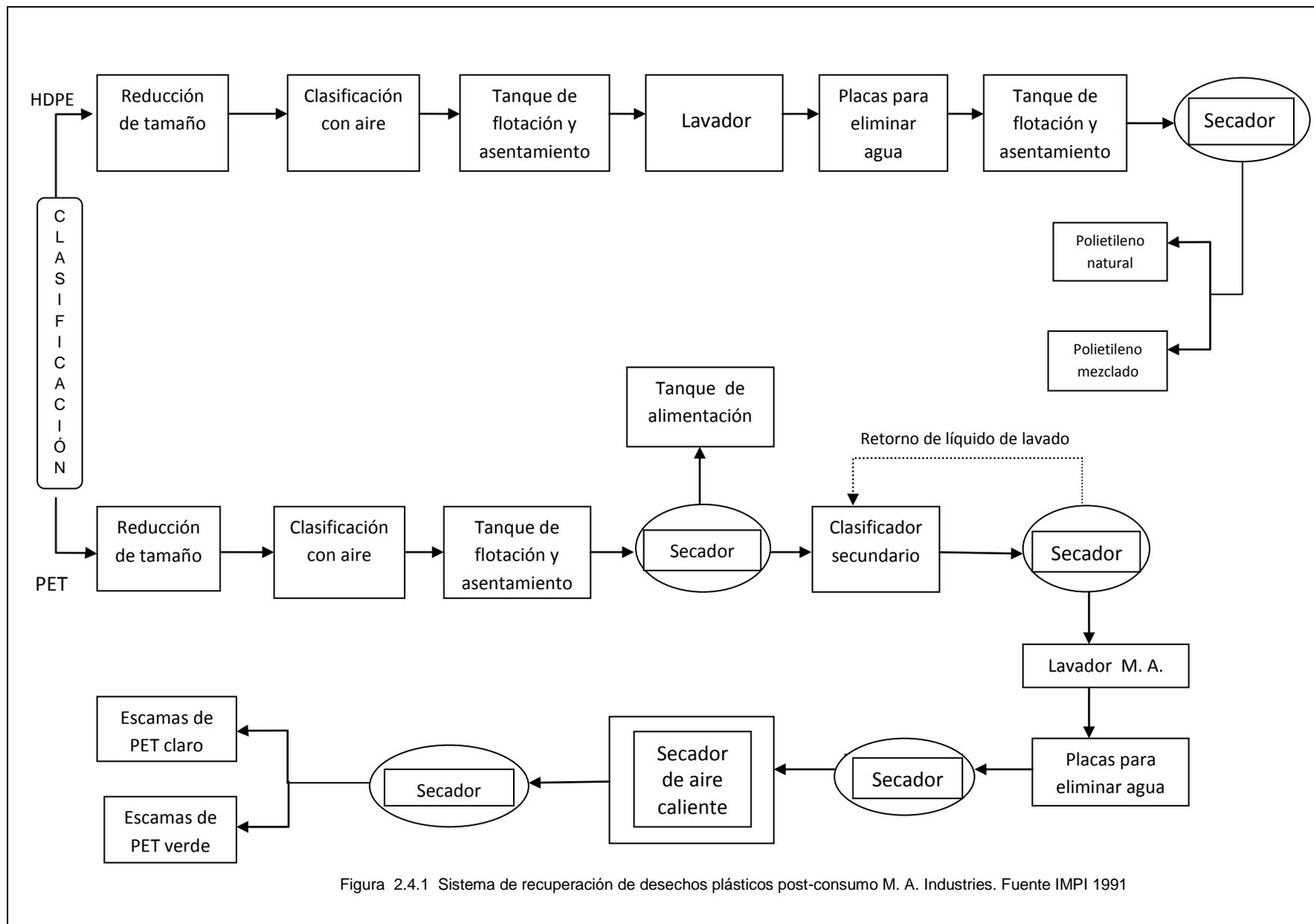


Figura 2.4.1 Sistema de recuperación de desechos plásticos post-consumo M. A. Industrias. Fuente IMPI 1991

2.3.3.3 LUMMUS

Desarrollado por Lummus Corp., en 1990. Se utiliza para obtener PET de excelente calidad a partir de botellas. Las botellas se introducen a un triturador para ser reducidas a escamas de 10mm; estas escamas posteriormente pasan a una primera etapa de limpieza separando cerca del 95% de las etiquetas, algunas botellas tienen polietileno en las bases, por ello se pasan a una segunda etapa de limpieza donde se separa un 98% de polietileno, posteriormente para eliminar el agua y detergente de las escamas se usa un separador centrífugo. Las escamas pasan a un hidrociclón en donde se enjuagan los fragmentos de PET y se separan los últimos fragmentos existentes de polietileno y etiquetas. Se procede a secar el material hasta una humedad no mayor del 1%. Después es separado el aluminio del producto hasta una concentración no mayor a 100ppm. El material pasa a una segunda etapa de secado en donde los fragmentos de PET se secan a una temperatura de condensación de -4°C .

Los fragmentos de PET pasan a la etapa de extrusión para ser fundidos, extrudidos y enfriados en un baño de agua. Más adelante el material extrudido se granula y se criba hasta separar los gránulos de tamaño irregular logrando de esta forma, un producto de tamaño uniforme y de gran calidad.

El producto obtenido tiene las siguientes características:

CARACTERÍSTICA	ESCAMAS	GRÁNULOS
Contenido de humedad no mayor a:	0.5 %	0.5%
Aluminio contaminante no mayor a:	50 ppm	10 ppm
Adhesivo contaminante no mayor a:	100 ppm	100 ppm
Polietileno contaminante no mayor a:	50 ppm	50 ppm
Viscosidad intrínseca:	0.70	0.67

Tabla 2.8 Características del producto terminado.

El diagrama de la tecnología de LUMMUS se muestra en la Figura 2.4.2.

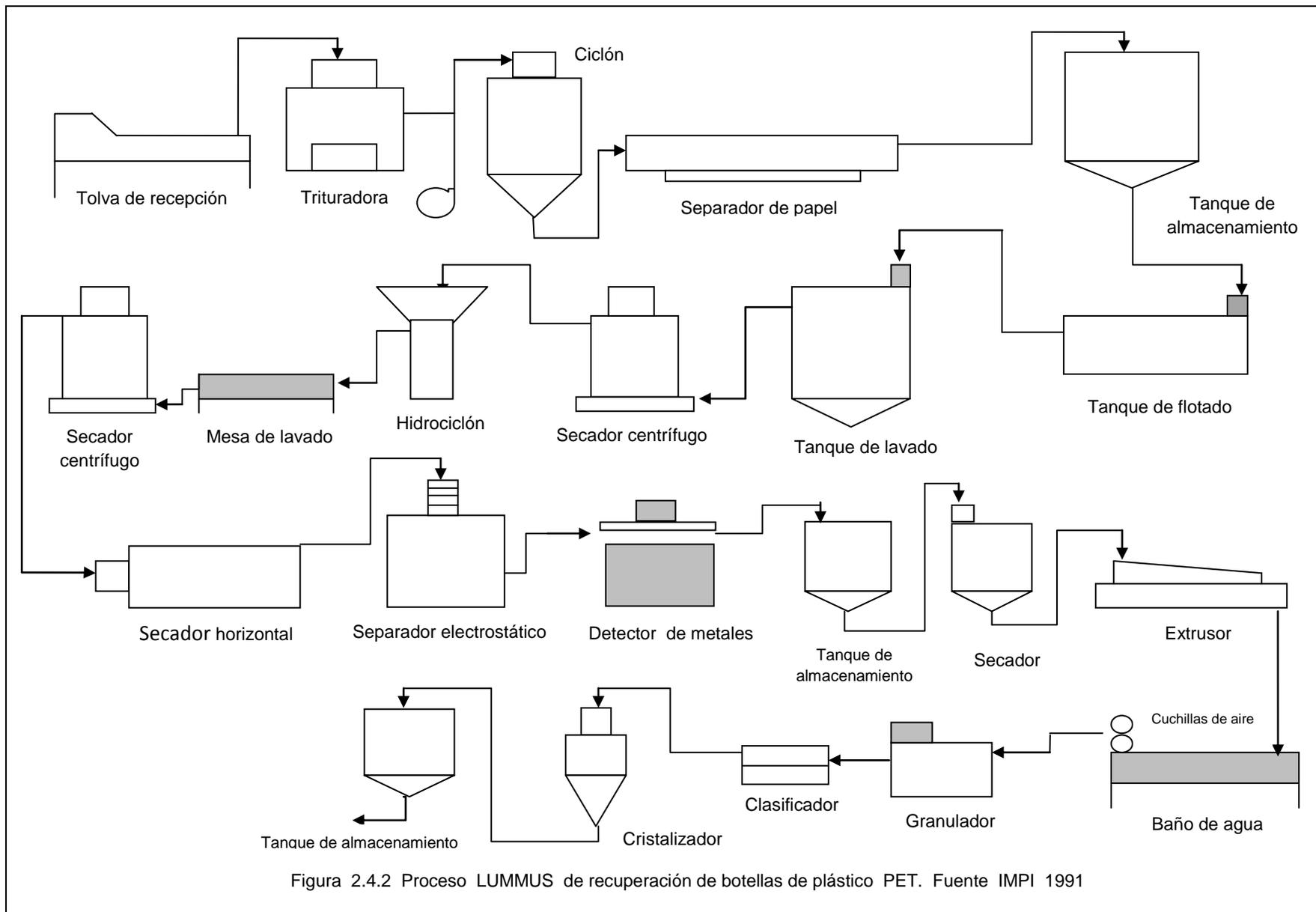


Figura 2.4.2 Proceso LUMMUS de recuperación de botellas de plástico PET. Fuente IMPI 1991

2.3.3.4 John Brown

Los sistemas de John Brown están diseñados para reciclar las botellas con una capacidad de producción que va de 4,000 a 20,000 toneladas al año. Las pacas de botellas son pasadas a un abridor, donde son desatadas. Las botellas ya sueltas, son transportadas por medio de un transportador vibratorio; la vibración produce eliminación de todos los contaminantes no plásticos. Las botellas continúan a lo largo del transportador y se les clasifica por color en forma manual; en el transportador, está instalada una polea magnética que atrapa todos los contaminantes metálicos antes de que las botellas entren al granulador. La mezcla de fragmentos de plástico obtenida en el granulador es transportada con aire al triturador, donde se efectúa la separación de las etiquetas. Los fragmentos de plástico pasan al sistema de lavado en donde se elimina todo el adhesivo residual y las etiquetas contaminantes. El proceso continúa con la separación de PET, HDPE y aluminio por medio de un hidrociclón. Después de separar las escamas, éstas pasan a un secador centrífugo para ser secadas en forma independiente, por último pasan a un cristalizador.

El material pasa a un deshumidificador/secador para preparar el material que se va a procesar en el extrusor. El polímero es extrudido a través de una boquilla en hilos que pasan por un baño de agua en donde se enfrían y se dirigen hacia el cortador donde los hilos son recolectados en gránulos.

Después de obtener los gránulos, éstos ya están listos para ser vendidos a los transformadores y procesadores de plástico.

La Figura 2.4.3 muestra un diagrama de esta tecnología.

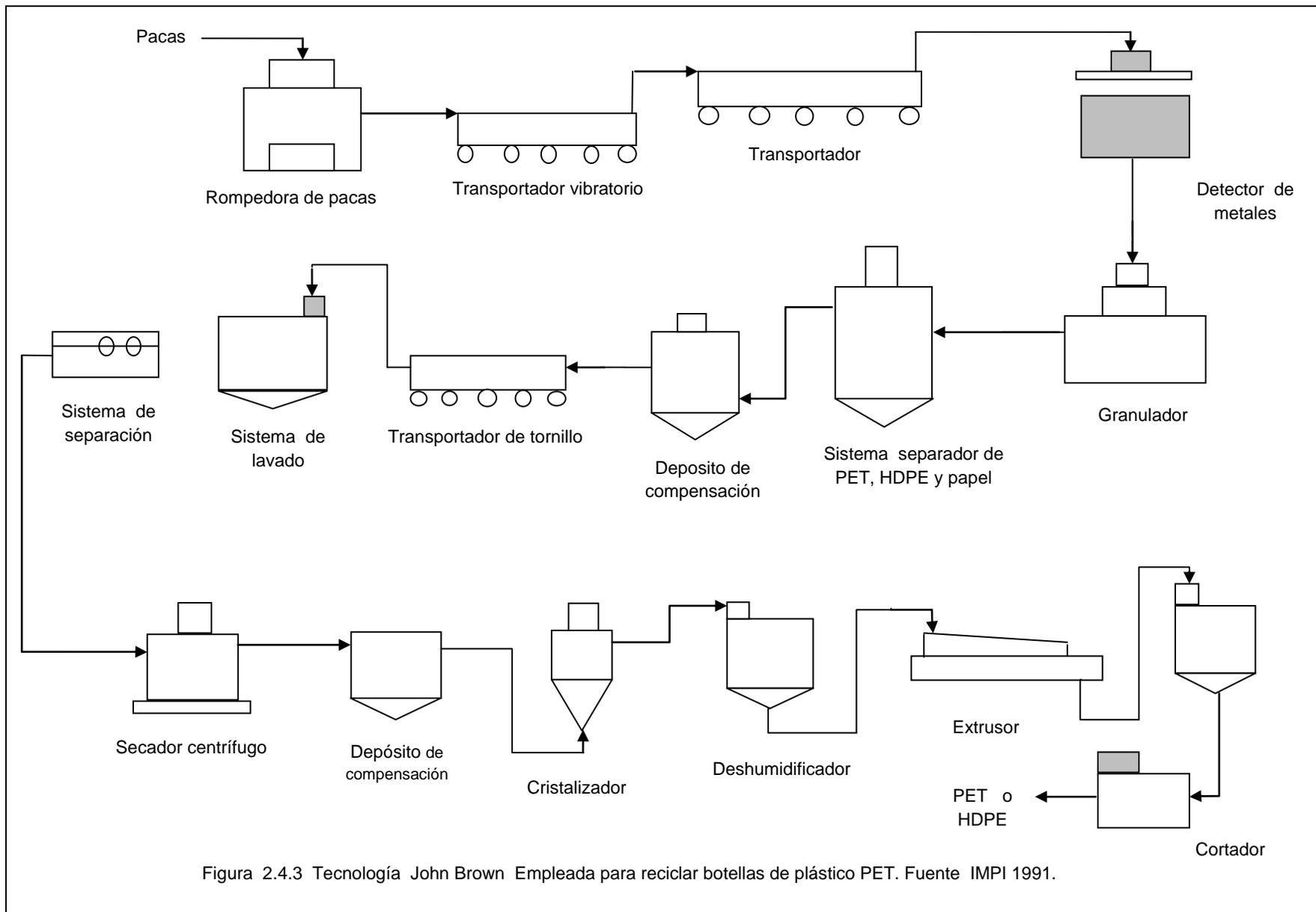


Figura 2.4.3 Tecnología John Brown Empleada para reciclar botellas de plástico PET. Fuente IMPI 1991.

2.3.3.5 Netzchs Condux-Plastcompactor

Esta tecnología comprende lo siguiente:

1. Toda botella de PET de post-consumo, en forma comprimida se pone sobre una banda transportadora; banda que está equipada con un puente detector de metales.
2. Desde la banda transportadora, las botellas entran a un granulador primario, donde el material es granulado hasta un tamaño de partícula entre 10 y 12mm aproximadamente.
3. Después del granulado, un sistema neumático transportador, toma hojuelas y las coloca en un sistema de lavado, separando tapas de polietileno y etiquetas de papel y secando el sistema.
4. Después de la operación de secado, las hojuelas son transportadas neumáticamente hacia un silo de almacenamiento. Dependiendo de la capacidad, este silo de almacenamiento puede ser suministrado con una o dos salidas horizontales.
5. Desde del silo de almacenamiento el material es transportado neumáticamente hacia un sistema de compactación. La salida del sistema de compactación puede ser equipada con un separador de metales para impurezas de aluminio y fierro.
6. Después de la operación de compactado el material es otra vez transportado neumáticamente hacia un secador.
7. Desde el secador, el material va a extrusión. El material obtenido se puede usar para láminas, operación de termoformado, uso textil y otras aplicaciones.

Esta tecnología se muestra en el diagrama de la Figura 2.4.4.

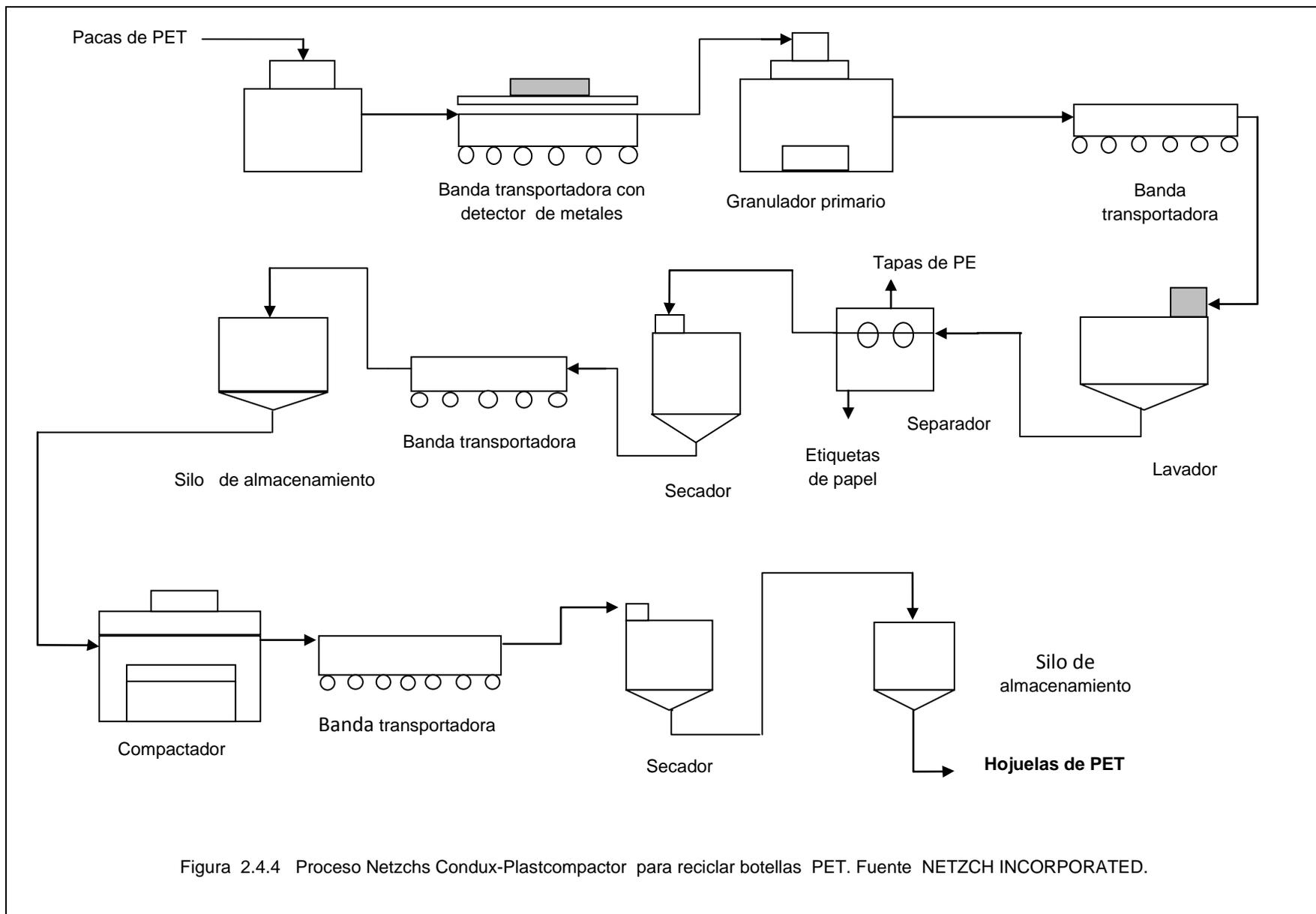


Figura 2.4.4 Proceso Netzchs Condux-Plastcompactor para reciclar botellas PET. Fuente NETZCH INCORPORATED.

2.5 PROCESOS DE RECICLADO

Existen tres maneras de aprovechar los envases de PET una vez que terminó su vida útil: someterlos a un *reciclado mecánico*, a un *reciclado químico*, o a un *reciclado energético*, empleándolos como fuente de energía. El ciclo de vida se muestra en el diagrama siguiente (Figura 2.9):

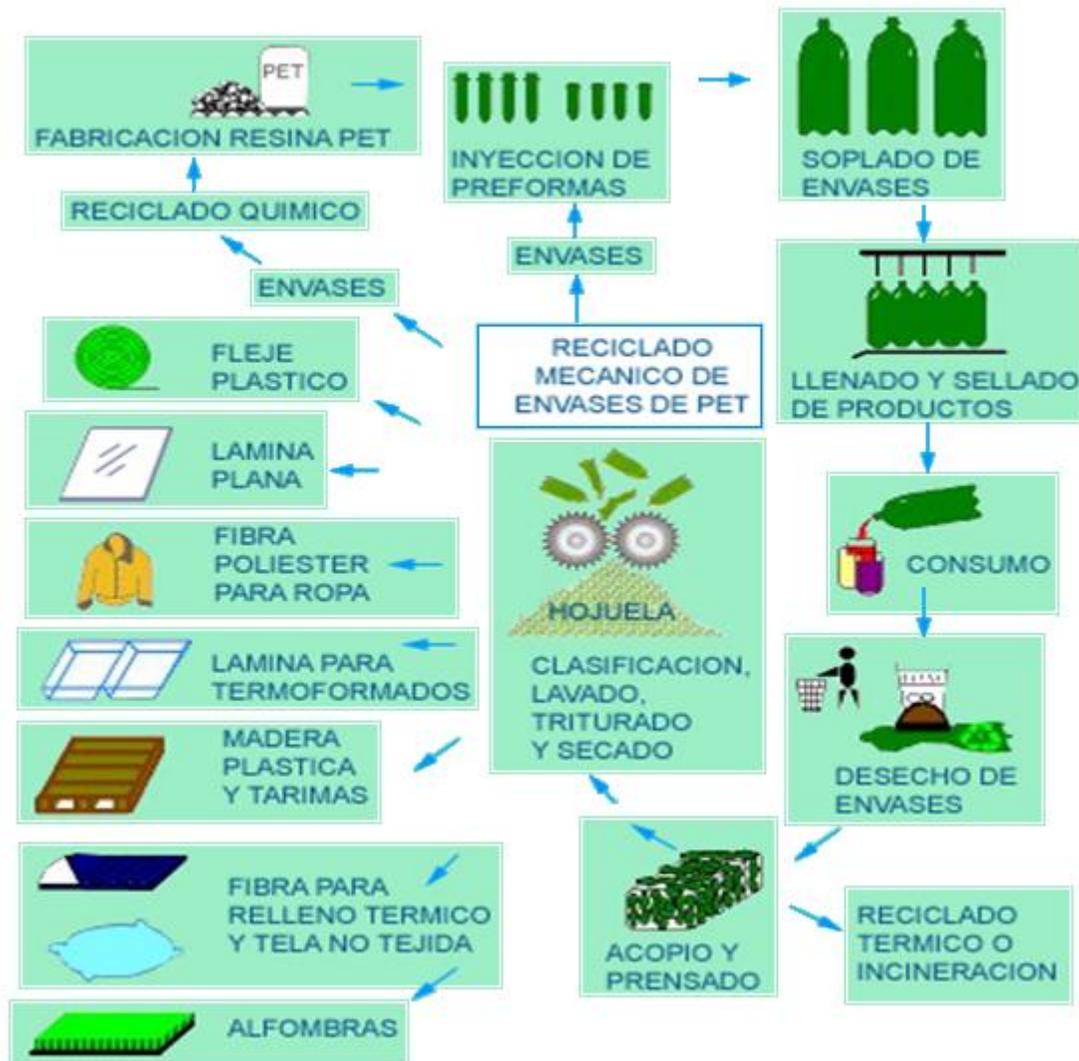
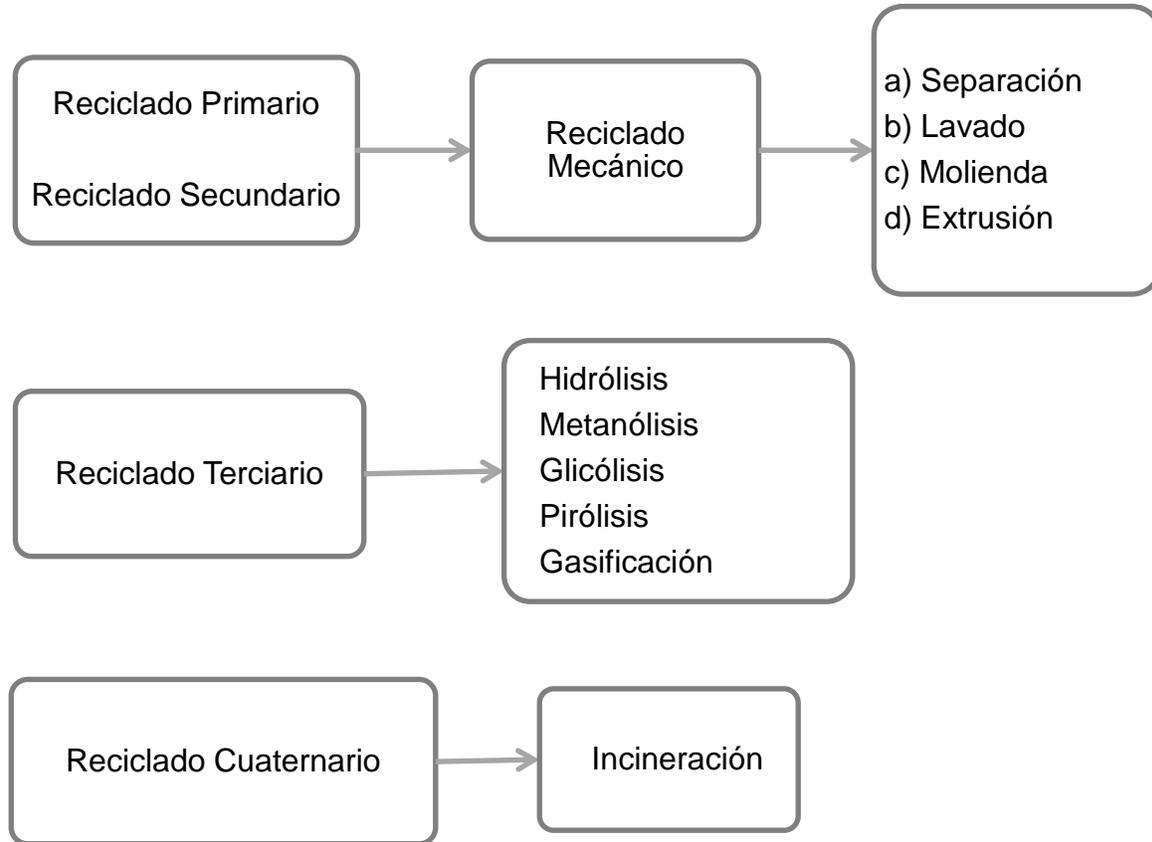


Figura 2.9 Ciclo de vida del PET

Las tecnologías del reciclado han sido clasificadas históricamente en cuatro tipos: Primario, Secundario, Terciario, Cuaternario. Según esta clasificación podemos hacer la siguiente división de procesos^[12]:



A continuación se hará una descripción de cada uno de estos procesos y los puntos más importantes que son aplicados para reciclar hojuelas de PET recuperadas.

2.5.1 Formas de reciclar PET

El reciclado de los residuos de los polímeros incluyendo el PET puede ser realizado en muchas formas. Estos procesos son reciclado químico y reciclado mecánico básicamente.

2.5.1.1 Reciclado mecánico

El reciclado mecánico propone que el polímero sea separado de los posibles contaminantes, esta etapa es vital para este proceso de reciclado para poder reprocesar de una mejor forma los gránulos obtenidos por extrusión. Este tipo de reciclado incluye clasificar, separar los residuos y reducción del tamaño. La principal desventaja en este tipo de reciclado es el deterioro de las propiedades del producto en cada ciclo; esto ocurre porque el peso molecular de la resina es reducido debido a la reacción de ruptura de la cadena causada por la presencia de agua y trazas de impurezas ácidas.

2.5.1.2 Reciclado químico

Entre las diferentes estrategias para el reciclado de los materiales plásticos, el tratamiento químico de los desechos va ganando importancia, día a día. Estos tratamientos conducen a productos tales como monómeros, gas de síntesis y corrientes hidrocarbonadas.

El PET se despolimeriza, es decir, se separan las cadenas idénticas de moléculas que lo componen, y éstas se emplean para fabricar otra vez PET u otros productos. Dependiendo de su pureza, este material puede usarse, incluso, para el envasado de alimentos.

2.5.1.2.1 Despolimerización

La reconversión directa de los monómeros de partida de un polímero, que pueden así ser de nuevo polimerizados, regenerando el polímero virgen, es aplicable al PET. El éxito de este tipo de tratamientos depende, en gran medida, de la disponibilidad de una materia prima bien caracterizada a través de un buen sistema de recolección y limpieza.

La despolimerización se efectúa fundamentalmente a través de reacciones de hidrólisis, alcoholólisis o glicólisis y sus componentes base, dimetil tereftalato y etilenglicol son obtenidos.

GLICÓLISIS. Este proceso incluye esencialmente la inserción de etilenglicol (o dietilenglicol o propilenglicol) en la cadena del PET para obtener bis(hidroxietyl) tereftalato, el cual es un precursor para la síntesis de PET y otros oligómeros. Este proceso se lleva a cabo en un amplio rango de temperaturas desde 180 a 240°C, durante el periodo de 0.5 a 8 horas. Se ha encontrado que los compuestos de zinc tienen un efecto catalítico sobre la glicolisis del PET por debajo de los 245°C^[6].

La principal ventaja de este método es que puede ser integrado fácilmente en una planta convencional de recuperación de PET y puede ser mezclado con bis(hidroxietyl) tereftalato (BHET). La principal desventaja son los productos de la reacción como los oligómeros que dificultan su purificación por técnicas convencionales.

METANÓLISIS. Esta técnica consiste en la degradación del PET utilizando metanol a altas temperaturas y altas presiones, los principales productos son: tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG). La metanólisis de las hojuelas de PET normalmente es realizada entre 180 a 280°C y la presión de 2 a 4 MPa. El tereftalato de dimetilo (DMT) resultante es purificado y destilado para remover todos los contaminantes y poder ser utilizado como material para la producción de PET. La materia prima que se alimenta para la metanólisis incluye botellas, residuos de PET, fibras y películas.

La principal ventaja de este método es que puede ser ubicada en la línea de producción de PET, porque el tereftalato de dimetilo (DMT) producido tiene la misma calidad que el DMT virgen. El etilenglicol y el etanol pueden ser recuperados fácilmente y reciclados.

La desventaja que presenta este método es un costo muy elevado para la purificación y refinación de los productos de las mezclas de reacción (glicoles, alcoholes y derivados del tereftalato). Por otro lado, la presencia de agua perturba el proceso en la catálisis y da origen a varios azeótropos.

HIDRÓLISIS. Este método está generando gran interés implicando el desarrollo de nuevas industrias para sintetizar PET directamente del ácido tereftálico (TPA) y etilenglicol (EG). Comercialmente la hidrólisis no es ampliamente utilizada para producir PET reciclado grado alimenticio, hasta ahora, por el costo asociado con la purificación del ácido tereftálico (TPA) reciclado. La hidrólisis de las hojuelas de PET puede ser realizada en un medio ácido, alcalino o neutro.

GASIFICACIÓN. En este proceso tiene lugar la oxidación parcial de los hidrocarburos, produciendo gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) que puede utilizarse como combustible para la generación de electricidad, materia prima para la fabricación de metano, amoníaco o alcoholes. Presenta la ventaja frente a otros procedimientos de reciclado químico, de poder admitir como alimentación toda la corriente de residuos, sin necesidad de separar previamente todos los plásticos.

La fabricación de gas de síntesis, para su uso posterior como combustible, tiene la ventaja, frente a la incineración, de que el proceso de gasificación puede ser controlado más fácilmente y prevenir emisiones a la atmósfera.

PIRÓLISIS. En este proceso se utiliza calor en forma indirecta para convertir los materiales sólidos orgánicos en gases y líquidos. La conversión se lleva a cabo en una cámara de reacción, donde el oxígeno, es totalmente excluido. El material dentro de la cámara de reacción se calienta a temperaturas de entre 400 y 800°C, normalmente por combustión de una parte de los gases o líquidos producidos.

Los gases producidos mediante pirólisis tienen un poder calorífico más alto que los producidos mediante gasificación, ya que no existe dilución con nitrógeno o gases de combustión. Este proceso a veces se le denomina termólisis. Esto es únicamente una referencia en el uso de la terminología; pero en general el proceso de reacción descompone y volatiliza los materiales orgánicos sólidos mediante calor.

La pirólisis no necesita la separación de los residuos plásticos en sus componentes, y los productos resultantes pueden considerarse como una materia prima orgánica de la que pueden ser separados sus componentes con menor dificultad.

INCINERACIÓN. Consiste básicamente en eliminar la mayor parte de los residuos mediante su combustión, transformando los desechos en gases, cenizas y escorias con el fin de aprovechar la energía producida.

Puesto que los recipientes plásticos son derivados de hidrocarburos, es posible emplearlos como combustibles alternativos. La selección y el procesado llevado a cabo después de la separación, hace posible obtener combustibles con un alto grado de pureza y poder calorífico.

La diferencia entre incineración y los procesos anteriores, radica en la presencia de oxígeno. En la incineración, el proceso es de combustión completa, mientras que en la gasificación y pirolisis, la reducción se realiza en ausencia o baja concentración de oxígeno. El proceso se da en hornos de incineración, generando como producto principal energía y como subproductos CO_2 , H_2O y cenizas.

2.6 EXTENSIÓN DE CADENA

La extensión de cadena para el PET virgen o para el PET reciclado es un proceso donde un material di o polifuncional de bajo peso molecular reacciona con los grupos terminales carboxilo e hidroxilo para reunir las cadenas rotas por el proceso de transformación. El mecanismo de la extensión de cadena del PET fue propuesto por Inata y Matsumura^[5], ellos sugirieron para esto un extendedor de cadena de 2,2-bis (2-oxazolina). Aquí pueden surgir tres tipos de reacciones con el PET^[5]:

- 1) Reacción de bloque, donde la molécula del extendedor de cadena reacciona con una cadena de PET.
- 2) Reacción de pareja, donde una molécula del extendedor de cadena se une a dos cadenas de PET. Este es el principal objetivo de la extensión de cadena.
- 3) No hay reacción, es este caso el extendedor de cadena falla en la reacción.

La reacción de bloque es una etapa de iniciación para la reacción en pareja y las condiciones de la reacción están determinadas por la concentración del extendedor de cadena. Se espera que estas tres reacciones apliquen para el extendedor de cadena o para reacciones altamente controladas. Pero también las reacciones con ramificaciones son inevitables^[5].

2.6.1 Proceso de extensión de cadena

La extensión de cadena por el proceso de extrusión reactiva, para aminorar la caída de la viscosidad $[\eta]$, es una atractiva elección por muchas razones. En primera, es menos costosa comparada con otros procesos y de fácil aplicación ya que sólo requiere un sistema tradicional de extrusión.

2.6.1.1 Efecto de los grupos terminales

Los grupos terminales hidroxilo y carboxilo presentes en el PET reciclado, juegan un papel vital al incrementar o disminuir el peso molecular durante el procesamiento. Este comportamiento ha sido reportado y se observa una disminución del peso molecular al incrementar los grupos carboxilo. Los grupos carboxilo terminales son uno de los principales productos de la degradación térmica del PET, por lo que el contenido de éstos grupos es un buen indicador de las reacciones de degradación. Esto implica que la oxidación del PET durante el procesamiento es promovido por los grupos carboxilos.

El peso molecular de la cadena puede ser determinado por el contenido de grupos carboxilos. También la disminución del contenido de grupos hidroxilo es asociada con el incremento de la extensión de cadena durante el procesamiento. El único propósito del proceso de extensión es activar la reacción de unión de las moléculas de PET. Sin embargo el entrecruzamiento o la reacción de las ramificaciones es inevitable y es necesario minimizarla.

2.6.1.2 Reacción de entrecruzamiento

Para esta reacción, se plantea que el entrecruzamiento se inicia por la formación de radicales peróxidos; que son hidroperóxidos inestables y radicales libres que se producen por la sustracción del hidrógeno de la cadena del polímero. El proceso termina cuando dos radicales se combinan para incrementar el peso molecular, mejorando la estabilidad térmica. Es importante en el proceso de extensión de cadena evitar un alto entrecruzamiento y la formación de gel, que tiene un efecto negativo en las propiedades mecánicas del producto y en la estabilidad térmica.

2.6.1.3 Extendedores de cadena

Las mezclas de PET virgen con extendedores de cadena para aumentar la viscosidad se concentran en la evaluación del potencial de éstos. El tipo de aditivo di o polifuncional extendedor de cadena, preferentemente debe ser uno que tenga alta velocidad de reacción sin generar subproductos. Algunos extendedores han mostrado una buena extensión de cadena para PET lineal:

- diepóxidos
- bis-oxazolina
- bis-5,6-dihidro-4h-1,3-oxazina.

Los extendedores pueden ser clasificados de acuerdo a la reacción con el PET. En el primer caso, el extendedor de cadena reacciona de forma efectiva con el grupo terminal carboxilo, para el alargamiento de la cadena, por reducción total del contenido de carboxilos mejorando la estabilidad térmica e hidrolítica, lo cual ayuda a mantener el peso molecular durante el proceso de fundido, algunos ejemplos de estos extendedores son:

- 2,2-bis(2-oxazolina)
- 2,2-bis(5,6-dihidro-4h-1,3oxazina)
- N,N-hexametileno-bis(2-carbonil 1,2-oxazolona)

Otro tipo de extendedor de cadena es el extendedor reactivo hidroxilo. Estos son más efectivos con PET de bajo peso molecular producido por policondensación, porque el contenido de hidroxilos predomina sobre los grupos terminales carboxilo. El extendedor reactivo de cadena hidroxilo puede incrementar la viscosidad $[\eta]$ rápidamente, un ejemplo de este tipo de extendedor es:

- 2,2-bis(3,1-benzoxamino)

Es necesario hacer mención que algunos extendedores han presentado desventajas al ser utilizados, por ejemplo el bis(2-oxazolona) ha mostrado sensibilidad a compuestos ácidos. Otro caso son los diisocianatos que son más efectivos que los de bis(2-oxazolona) y los diepóxidos; sin embargo se observa una decoloración del producto cuando se utilizan diisocianatos.

El uso de compuestos biepóxicos (bis(anhídrido carboxílico cíclico)) y diisocianatos muestra un inevitable incremento en el desarrollo de bifurcaciones y en la pérdida de estabilidad térmica^[5].

2.6.2 Variables experimentales del proceso de extensión de cadena

La influencia de variables tales como la concentración del extendedor de cadena y el tiempo de reacción sobre el PET virgen y el PET reciclado en el proceso de extensión de cadena son significativamente importantes. La concentración del extendedor ha sido el principal parámetro examinado en el proceso de extensión de cadena durante el proceso de extrusión reactiva.

Teóricamente la cantidad que se requiere de extendedor es calculada de acuerdo a la reacción de extensión en condiciones ideales. Experimentalmente al utilizar una gran cantidad de extendedor de cadena resulta en la formación de gel.

El tiempo de residencia de la mezcla reactiva para algunos extendedores tienen un tiempo específico para ser adicionados y así unir cadenas cortas, evitando desarrollar reacciones de bifurcaciones densas y entrecruzamientos.

También se ha reportado que durante el procesamiento del PET reciclado surge una competición entre degradación y la reacción de extensión de cadena. Utilizando nitrógeno en el proceso se promueve la reacción de extensión, produciendo un PET reciclado con alto peso molecular. Sin embargo, el uso del nitrógeno es considerado como no factible para la extrusión o para la extrusión reactiva en aplicaciones comerciales debido a las complicaciones por la instalación del equipo y por el costo.

2.7 FUNCIONALIZACIÓN DE POLÍMEROS

La funcionalización es una modificación química en donde se unen grupos funcionales a la cadena polimérica y a la vez confieren sus propiedades físicas y químicas al polímero modificado.

2.7.1 Estructura de los polímeros funcionalizados

A través de la reacción de injerto ocurre la funcionalización de polímeros. La reacción consiste en la introducción y/o modificación de un grupo funcional existente al polímero a injertar.

En la reacción de injerto se pueden presentar algunos problemas de operación, como reacciones de degradación, baja conversión de los reactivos y baja velocidad de reacción (debido al tiempo de residencia no adecuado), diferencia de viscosidades entre los polímeros, elección de los reactivos, compatibilidad, etc. La estructura del polímero funcionalizado varía de acuerdo al grupo funcional a injertar y el polímero. En la Figura 2.10 se muestran ejemplos de estructuras posibles que puede presentar el polímero después de la funcionalización.

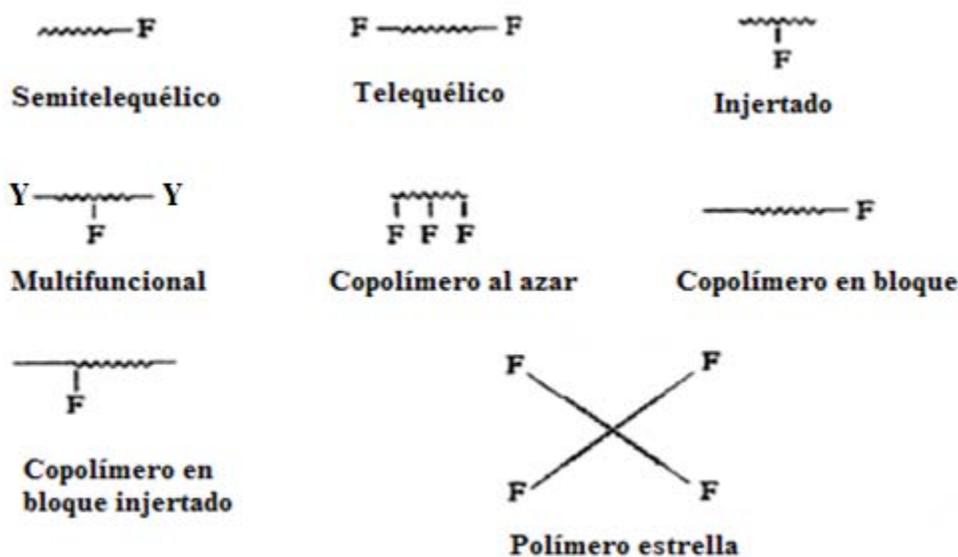


Figura 2.10 Estructura molecular de polímeros funcionalizados aniónicamente^[14].

2.7.2 Miscibilidad y compatibilidad de mezclas poliméricas

La extrusión reactiva es muy útil para llevar a cabo la compatibilidad de mezclas poliméricas inmiscibles. Las mezclas ofrecen mejores propiedades físicas y químicas, ya que los polímeros por si solos no satisfacen todos los requerimientos^[14,15].

La obtención de mezclas poliméricas con propiedades superiores a los polímeros relativamente puros, depende principalmente de la compatibilidad del sistema. En mezclas poliméricas, el mezclado se puede dar a nivel microscópico o macroscópico. El nivel microscópico es cuando la mezcla miscible presenta una sola fase (homogénea o heterogénea) y a nivel macroscópico las moléculas del polímero A están entrelazadas con las moléculas del polímero B.

En las mezclas inmiscibles deben de existir las fuerzas de atracción entre los polímeros, con un valor mayor a las fuerzas cohesivas intermoleculares de cada polímero. Las fuerzas de atracción son provocadas por las interacciones específicas de los grupos funcionales de los polímeros de la mezcla.

En la Tabla 2.9 se muestran algunos ejemplos de las mezclas más importantes que se hacen industrialmente y las propiedades que se busca mejorar:

Mezcla de Poliolefinas y otros	Propiedad a mejorar
Adición de LDPE a UHMWPE	Procesabilidad
Adición de LDPE a LLDPE	Procesabilidad
Adición de EPDM a PP	Resistencia al Impacto y soporta altas temperaturas
Adición de PP a EPDM	Materiales Termoplásticos
Adición de Nylon a HDPE	Impermeabilidad

Tabla 2.9 Mezclas poliméricas

2.8 PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN

2.8.1 Extrusión

El proceso de extrusión es uno de los más importantes en la industria de la transformación de plásticos. Es un proceso continuo de transformación primario, en donde la materia prima (gránulos, polvos, hojuelas, o una combinación de éstos) se funde, plastifica y homogeniza a régimen continuo mediante el calentamiento del material por medio de resistencias eléctricas y fricción que se da cuando pasa a través del husillo. Después el fundido es impulsado hacia un dado en donde se le da una forma determinada. Finalmente se enfría para su solidificación y estabilidad del producto final. Los productos obtenidos por medio de la extrusión tienen como característica una sección transversal continua y uniforme ^[4].

2.8.1.1 Componentes del extrusor y su funcionamiento.

El extrusor es un equipo de transformación que se encarga de la fusión, mezclado, homogeneización, plastificación y conformado del producto.

Para el funcionamiento del extrusor hay una serie de variables de proceso a controlar para la obtención de un producto final de alta calidad. Las variables son las siguientes: temperatura, velocidad rotacional del husillo, tipo de plástico, presión y reacción que se genera en el plástico fundido.

En la Figura 2.11 se muestra una máquina extrusora y sus componentes internos y externos.

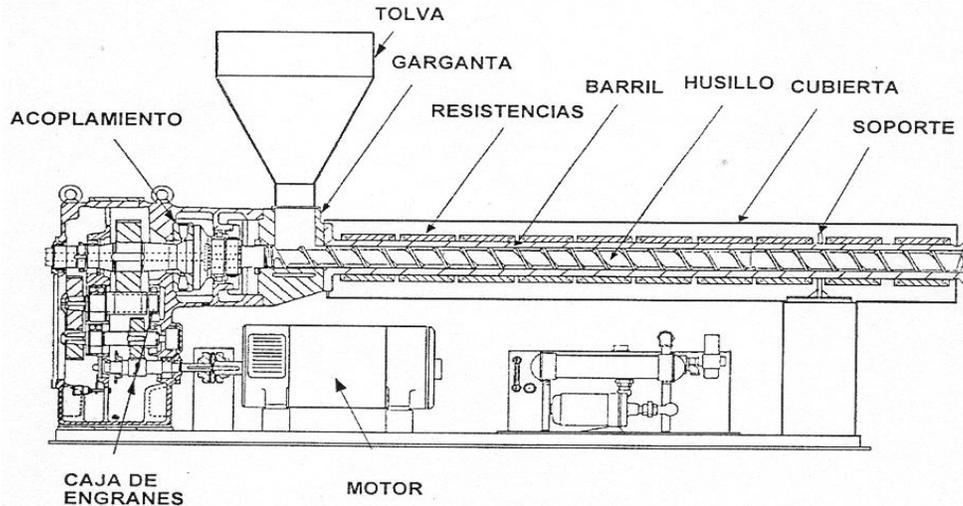


Figura 2.11 Esquema de un extrusor típico^[4].

La máquina extrusora se conforma principalmente de un husillo metálico con álabes helicoidales que se encuentra en el tambor revestido por resistencias eléctricas. El extrusor se alimenta por la tolva que se localiza en un extremo de la máquina, en ese mismo lado se encuentra el sistema de accionamiento del husillo, este sistema está compuesto por un motor y un reductor de velocidad.

Los extrusores en general se dividen en 4 zonas:

1. **Zona de alimentación:** En esta parte ocurre el transporte de gránulos sólidos y comienza la elevación de temperatura del material
2. **Zona de compresión:** En esta zona, los gránulos de polímero son comprimidos y están sujetos a fricción y esfuerzos cortantes, se logra una fusión efectiva
3. **Zona de distribución:** Aquí se homogeniza el material fundido.
4. **Zona de mezcla:** En esta parte ocurre un mezclado intensivo del material, en muchos casos no se aconseja un mezclado intensivo porque puede causar degradación del material.

2.8.2 Tipos de extrusores.

En la actualidad existen diversos tipos de extrusores, cada uno con características diferentes, por ejemplo; extrusores de un husillo (monohusillo) y de doble husillo para mezclar y bombear el material plástico; extrusor rotatorio, este tipo no tiene husillo y se trata principalmente de un barril que gira para dar un mezclado; extrusor de embutido, en este se utiliza un émbolo que hace el trabajo para que pase el material a través del dado.

2.8.2.1 Extrusor de doble husillo

Los extrusores de doble husillo se clasifican como:

**Parcialmente conjugados (non-termeshing):* los filetes de los dos husillos no interactúan entre si, teniendo interacciones menores por las velocidades bajas que tienen en la operación.

**Totalmente conjugados (intermeshing):* los filetes de los dos husillos interactúan entre si, es decir, entrando en los canales uno del otro y el material se dosifica por la misma rotación de los husillos.

Los extrusores de doble husillo también se clasifican de acuerdo a la dirección rotacional de los husillos (Figura 2.12), existen dos clases de dirección rotacional, co-rotatorios y contra-rotatorios.

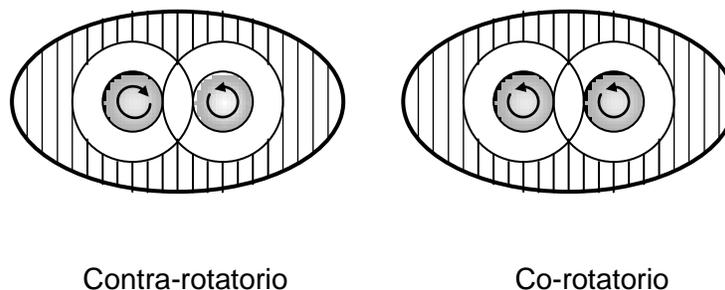
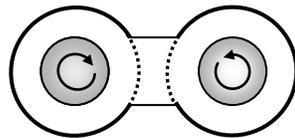


Figura 2.12 Tipos de giros rotacionales de los husillos en el extrusor.

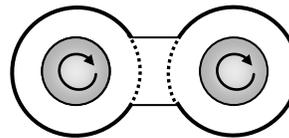
El extrusor de tipo co-rotatorio, los husillos giran en la misma dirección y el material pasa de un husillo al otro, provocando un buen mezclado por el intercambio de material, en el tipo contra-rotatorio los husillos giran en direcciones opuestas pasando a través de ellos el material.

Los extrusores de acuerdo al contacto entre los husillos se clasifican en:

- Husillos de clase separados

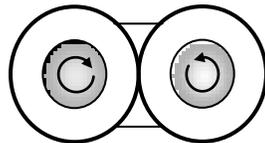


Contra-rotatorio

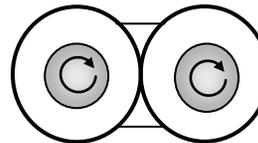


Co-rotatorio

- Husillos de clase tangencial

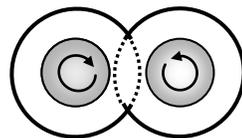


Contra-rotatorio

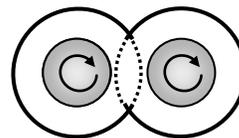


Co-rotatorio

- Husillos de clase conjugados



Contra-rotatorio



Co-rotatorio

En la Tabla 2.10 se muestran las diferencias principales entre extrusor de un husillo y extrusor de doble husillo.

Extrusor monohusillo	Extrusor de doble husillo
<p>Tiene solo un husillo que gira dentro del barril del extrusor.</p> <p>Material bombeado hacia delante por velocidades relativas de las paredes del husillo y la pared del barril.</p> <p>Permite el flujo de presión en dirección contraria al flujo de arrastre a través del extrusor.</p>	<p>Tiene dos husillos que giran en co-rotacional o contra-rotacional que se sitúan en el interior del barril del extrusor.</p> <p>Se clasifican dependiendo la clasificación geométrica.</p> <p>La forma del transporte de material en el barril depende de la dirección, el contacto, y modalidad de los husillos.</p>

Tabla 2.10 Extrusor Monohusillo vs Extrusor doble Husillo.

En el proceso de extrusión se puede llevar a cabo la funcionalización de polímeros por medio de diversas reacciones, entre ellas se encuentran las reacciones de injerto o entrecruzamiento de los grupos funcionales de la cadena polimérica, al conjunto del proceso y de las reacciones que se pueden presentar se le denomina extrusión reactiva.

El objeto de la extrusión reactiva es el de obtener nuevos materiales con mejores propiedades físicas y químicas. Este proceso ofrece múltiples ventajas, de las cuales la que más se destaca por su importancia es la económica.

2.8.3 Extrusión reactiva

La extrusión reactiva es el proceso para llevar a cabo el injerto de grupos funcionales en polímeros o monómeros, con una diversidad de reacciones químicas que se puedan presentar, con el objetivo de obtener características superiores a un polímero^[16]. La funcionalización de polímeros por extrusión reactiva permite hacer nuevos materiales para un mejor y mayor valor agregado^[17].

Entonces, el término de “extrusión reactiva” se define como el proceso continuo que utiliza el extrusor como un reactor de tanque agitado, llevándose a cabo la modificación química sobre un polímero que fluye a través de un dado.

En la extrusión reactiva se combinan dos operaciones:

- 1.- Las reacciones químicas para la síntesis o modificación de macromoléculas poliméricas.
- 2.- El procesamiento del polímero para fabricar productos terminados. Esta combinación da como resultado un sistema eficiente de forma continua para la polimerización de monómeros o para la modificación de polímeros.^[18]

La reacción de funcionalización depende principalmente de la naturaleza del polímero y del grupo funcional que se desee introducir, en algunos casos se tiene el problema de las reacciones laterales, es decir, el rompimiento de cadena y el entrecruzamiento, lo que afecta directamente al polímero funcionalizado en sus propiedades físicas y químicas.

En la Tabla 2.11 se muestran algunos tipos de reacciones que se llevan a cabo por extrusión reactiva, para diferentes clases de compuestos:

Producto Final:	Materias Primas:	Tipo de Reacción:
Copolímeros de hule modificado	SAN más 1,3-butadieno	Radicales libres
Copolímeros de segmentos de 1,3-dienos y compuestos vinil aromáticos.	1,3 Dienos más compuestos vinil aromáticos	Copolimerización aniónica
Polimerizados a partir de monómeros etilénicamente insaturados	Monómero(s) etilénicamente insaturado(s).	Radicales libres
Polimerizados de α -olefinas	α -olefinas	Polimerización de coordinación
Copolímeros injertados de poliamidas y anhídrido maleico.	Poliamida más anhídrido maleico	Inserción
Aleación de poliestireno reactivo	Poliestireno reactivo más estireno, poliolefina o acrílico	Inserción
Poliuretano	Poliol más diisocianato más diamina aromática	Poliadición
Poli(tereftalato de etileno)	Tereftalato de bishidroxietilo	Policondensación
Poli(tereftalato de butileno)	Tereftalato de bishidroxibutilo	Policondensación
Poliamida	Precondensado	Policondensación
Poliarilato	Bisfenol-A más ácidos ftálicos	Policondensación
Polioximetileno	Trioxano más comonómeros	Polimerización iónica
Copolímero en bloque	Isopreno, 1,3-butadieno más estireno.	Copolimerización en bloque iónico
Poliamida 6	Caprolactama	Polimerización iónica
SAN	Estireno más prepolímero de acrilonitrilo	Copolimerización por radicales libres
Polietileno más acetato de vinilo	Polietileno más acetato de vinilo	Inserción por radicales
Poliestireno-anhídrido maleico	Poliestireno-anhídrido maleico	Inserción por radicales
Polialquimetacrilato	Éster de metacrilato	Polimerización por radicales

Tabla 2.11 Materiales Procesados por extrusión reactiva^[14]

2.8.3.1. Ventajas de la extrusión reactiva

Las ventajas de la extrusión reactiva son las siguientes:^[14,20]

- a) **Incremento de la relación superficie/volumen.** El extrusor transforma rápidamente al polímero, es decir hace pasar del estado sólido al estado líquido el polímero a funcionalizar, por lo cual hace incrementar la cinética de reacción de injerto en el polímero, el mezclado y la transferencia de calor.
- b) **Control de la temperatura.** El extrusor debe de trabajar con la menor temperatura posible de proceso.
- c) **Tiene el calor térmico reducido y aprovechado,** el tiempo de procesamiento continuo es relativamente corto, teniendo un intervalo de 30s a 30min y el rendimiento espacio-tiempo es mucho mayor.
- d) **La reacción se lleva a cabo sin disolvente.** En el extrusor se pueden procesar materiales muy viscosos sin la ayuda de un disolvente.
- e) **Reacción iniciada secuencialmente.** Algunos polímeros no se producen en reactores, pero si se pueden producir en un extrusor, por ejemplo, monómeros reactivos de injerto y oligómeros, como el anhídrido maléico con las poliamidas que pueden ser alimentadas por la inyección de diferentes cantidades.
- f) **Factibilidad económica.** Inversión inicial es alta, pero en sus costos de mantenimiento y operación son relativamente bajos.

2.8.4 Proceso de inyección

Se puede definir el moldeo por inyección como un método en el que un polímero se funde y en estado líquido se inyecta a alta presión en un molde cerrado, hasta llenar éste completamente; el polímero se enfría dentro del molde y solidifica; finalmente se abre el molde y se extrae la pieza moldeada. La operación se realiza de modo cíclico y automático. La meta ideal del moldeo por inyección es obtener el mayor número posible de piezas moldeadas con la máxima calidad en el mínimo tiempo.

El proceso, en lo que al material de moldeo se refiere, se divide en dos etapas, en la primera tiene lugar la fusión del material, y en la segunda la inyección del material en el molde. El material de moldeo, en forma de gránulos, entra en el cilindro de calefacción a través de una tolva de alimentación; el material se calienta y funde en el cilindro y al mismo tiempo circula hacia la parte anterior de éste, empujado en veces sucesivas por un pistón, que obliga al material fundido a pasar por una boquilla al molde (Figura 2.13).

Siendo las principales variables del proceso: presión, temperatura, tiempo de alimentación, tiempo de enfriamiento, temperatura del molde y contrapresión.

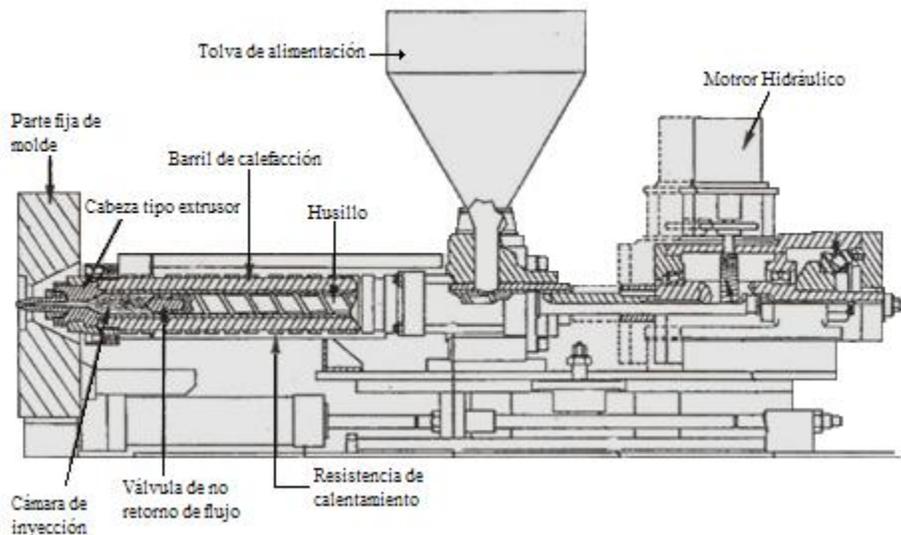


Figura 2.13 Esquema de una unidad de inyección convencional

2.8.5 Propiedades mecánicas

Los polímeros son materiales viscoelásticos y sus propiedades dependerán de la temperatura, humedad, velocidad de prueba e historia de las muestras. Las propiedades pueden ser modificadas mediante aditivos, cargas, refuerzos o la unión con otros plásticos, así como mediante variantes en los procesos de transformación. Los factores que deben considerarse son la naturaleza de la carga aplicada, su duración, condiciones del medio, temperatura y velocidad de deformación. La carga puede ser una tracción, compresión, flexión, torsión o corte y su magnitud puede ser constante con el tiempo o fluctuar continuamente.

2.8.5.1 Esfuerzo-deformación

El cociente del esfuerzo aplicado y la deformación se denomina módulo de Young. Valores elevados del módulo de Young indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y estirado. Carswell y Nason.^[1] clasificaron los polímeros en cinco categorías, los cuales se muestran en la Figura 2.14.

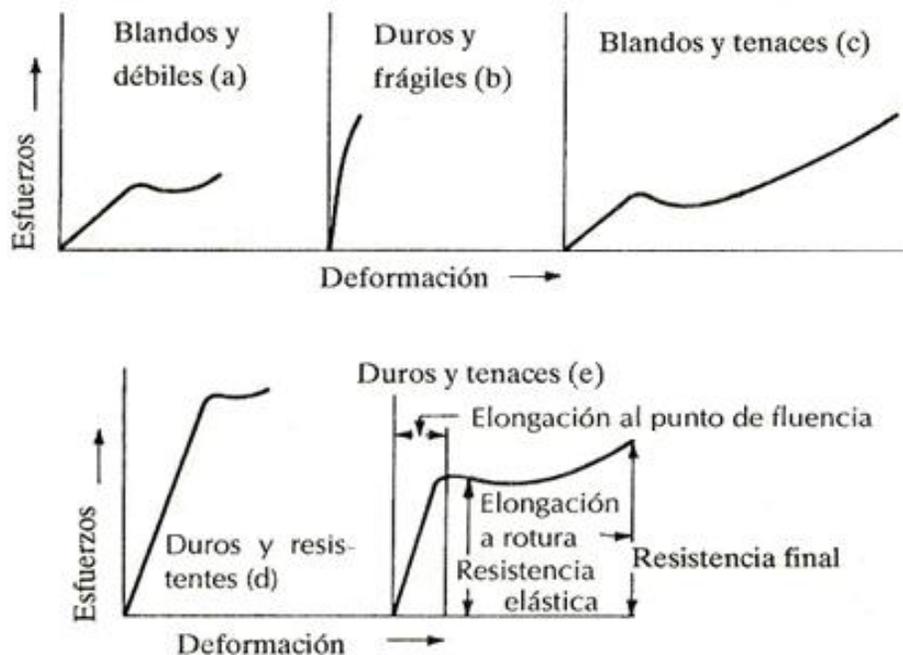


Figura 2.14 Curvas de esfuerzo-deformación

La deformación recuperable reversible antes del punto de fluencia, es el intervalo llamado elástico, es fundamentalmente el resultado de la flexión y alargamiento de los enlaces covalentes de la cadena principal del polímero. Después del punto de fluencia, el mecanismo predominante es el deslizamiento irreversible de las cadenas de polímeros.

2.8.5.2 Ensayos de tensión

En el ensayo normalmente se deforma una probeta hasta la rotura, con una carga de tensión que aumenta gradualmente y que es aplicada axialmente a lo largo de la probeta, como se muestra en la Figura 2.15, de acuerdo con la norma ASTM D638. Durante el ensayo, la deformación está confinada en la región más estrecha del centro, la cual tiene una sección uniforme a lo largo de su longitud. La probeta se monta con sus extremos sujetos en las mordazas, una de las mordazas esta fija, mientras que la otra se desplaza a una velocidad constante. El esfuerzo y la fuerza aplicada se representan en función de la deformación y el alargamiento.

La resistencia a la tensión corresponde a la tensión máxima que puede ser soportada por una estructura. Después de iniciarse la prueba, toda la deformación es uniforme en la región estrecha de la probeta. Sin embargo, cuando se alcanza la tensión máxima, se empieza a formar una disminución localizada en el área de la sección transversal en algún punto de la probeta, lo cual se denomina cuello, la fractura ocurre en el cuello de la probeta.

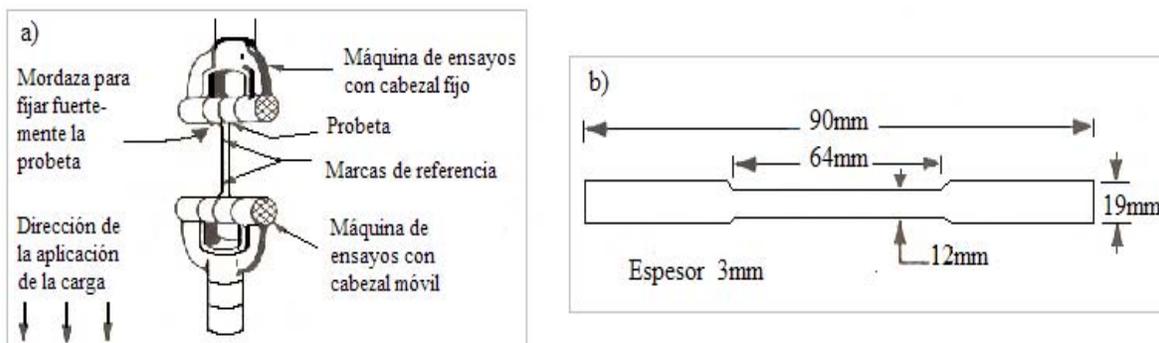


Figura 2.15 a) Ensayo de tensión, b) dimensiones de la probeta

2.8.5.3 Resistencia al impacto Izod

El ensayo de impacto de Izod (ASTM D256) da una medida de la energía necesaria para romper una muestra con una entalla en condiciones normalizadas. La probeta tiene forma de barra de sección cuadrada, en la cual se mecaniza una entalla en forma de V, de acuerdo con la norma anterior (Figura 2.16).

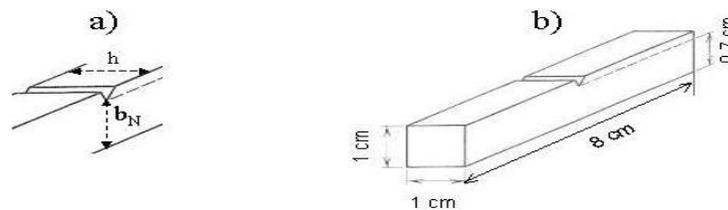


Figura 2.16 Probetas usadas en el ensayo Charpy, a) detalle de la entalla, b) dimensiones de las probetas.

La energía absorbida (E_a) por la probeta, para producir su fractura, se determina a través de la diferencia de energía potencial del péndulo antes y después del impacto. Una vez conocido el ángulo inicial de aplicación de la carga (α) y el ángulo final (β) al que se eleva el péndulo después de la rotura completa de la probeta, se puede calcular la energía E_a mediante la expresión siguiente^[19]:

$$E_a = M g L [\cos(\beta) - \cos(\alpha)]$$

donde g representa la aceleración de la gravedad, M es la masa, la cual se encuentra acoplada al extremo del péndulo de longitud L , se deja caer desde una altura H , mediante la cual se controla la velocidad de aplicación de la carga en el momento del impacto (Figura 2.17).

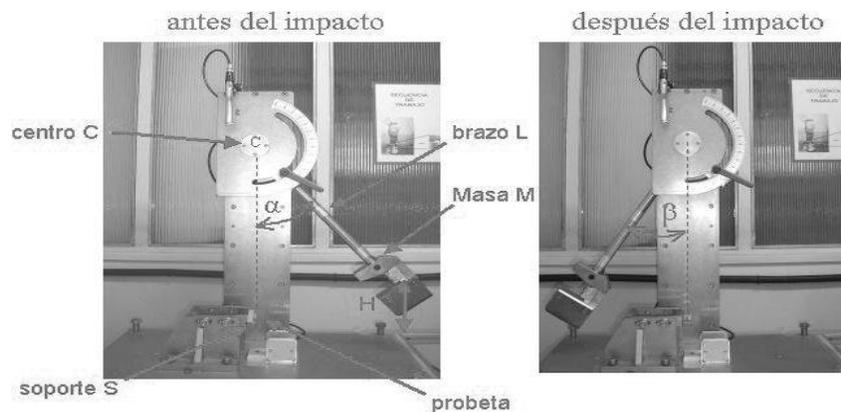


Figura 2.17 Ensayo Izod

2.8.6 Propiedades térmicas y morfológicas

Este análisis permite obtener información sobre propiedades y transformaciones físicas y/o químicas de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera específica, como son: características de los cristales, estado, transformaciones polimórficas, transiciones vítreas, temperaturas y calores específicos de transición y de fusión, fenómenos de sublimación, interacciones sólido-sólido, etc. La medición instrumental de estos fenómenos tiene la ventaja de poseer alta sensibilidad, precisión y exactitud. Así como el tipo de superficie que se presenta particularmente a los polímeros.

2.8.6.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El DSC es una técnica de calorimetría de desequilibrio en la que se mide el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o de la temperatura. Los equipos de DSC miden el flujo de calor manteniendo un equilibrio térmico entre la referencia y la muestra; esto se hace alterando la corriente que pasa a través de los calentadores de ambas cámaras. Por ejemplo, una muestra de referencia y una muestra se calientan a una rapidez determinada hasta que la muestra empieza a consumir o emitir calor. Si se trata de un suceso endotérmico, la temperatura de la muestra será menor que la de referencia. Los circuitos están programados para proporcionar temperatura constante para los compartimentos de la muestra y de la referencia. Se suministra por tanto una corriente adicional al compartimiento de la muestra para elevar la temperatura hasta la de referencia. Se registra la corriente necesaria para mantener temperatura constante entre la muestra y la referencia. El área bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición.

Entre las determinaciones posibles a partir del DSC, se encuentran: calor de transición, calor de reacción, pureza de muestra, calor específico, identificación de muestra, % de incorporación de una sustancia, T_g , T_c y T_m .

2.8.6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La SEM constituye una de las técnicas más utilizadas en el análisis de superficies, debido a que la SEM provee una imagen tridimensional. Esta técnica forma una imagen por medio de un haz de electrones que focaliza la superficie de una muestra de manera que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas^[4].

La microscopía electrónica de barrido, permite la caracterización estructural y micromorfológica de los materiales. El microscopio electrónico forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo. Los electrones reflejados son atraídos por un detector que proporciona las imágenes topográficas.

En una micrografía SEM las áreas oscuras corresponden a las zonas rugosas y relieves superficiales. Para esta técnica el metalizado de la muestra es indispensable para conseguir la conductividad de la superficie, eliminar la electricidad estática y aumentar la reflectividad electrónica.

Materiales que no son conductores, como lo son la mayoría de los polímeros, es necesario recubrirlos con una película conductora metálica (oro, por ejemplo), para evitar que la muestra se cargue cuando sea irradiada.

Este método nos permite, entre otras cosas, determinar que tipo de fractura se obtiene, después de realizar la prueba de impacto Izod.

2.9 PROPIEDADES REOLÓGICAS

La reología es denominada, la ciencia del “*flujo y la deformación*”, que estudia las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas y materiales cristalinos^[21].

El comportamiento reológico de los polímeros implica varios fenómenos relacionados con diferentes mecanismos como son, la deformación irreversible del material polimérico asociada al deslizamiento irreversible de las cadenas moleculares y a la viscoelasticidad, en la que la deformación del polímero es reversible pero dependiente del tiempo.

En el estado fundido las propiedades viscoelásticas de los polímeros son importantes porque son éstas las que gobiernan el comportamiento del flujo cuando los plásticos son procesados. La T_g representa la temperatura en la que ocurre un cambio de comportamiento reológico, antes de la T_g el polímero se comporta como un material vítreo, después de la T_g el material comienza a comportarse como un material viscoelástico.

Para el estudio de fundidos de termoplásticos, se usan los viscosímetros rotacionales con configuración de cono y plato (Figura 2.18), o discos paralelos. Las ventajas que presenta son la rapidez de corte constante a lo largo de la muestra y la poca cantidad requerida para la medición. La principal limitación es que están restringidos a emplearse a baja rapidez de corte unidireccional.

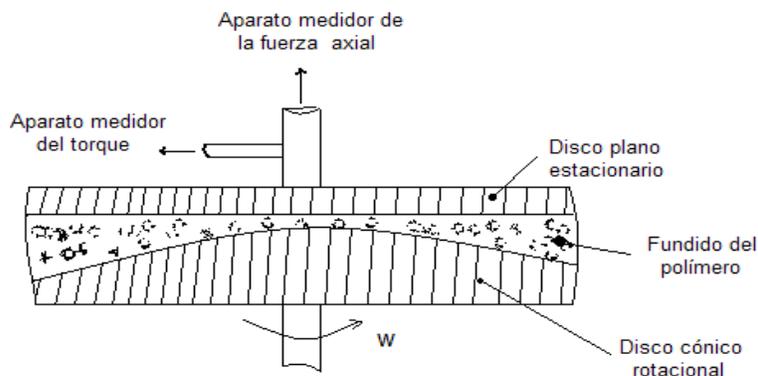


Figura 2.18 Diagrama esquemático que muestra las partes principales de un viscosímetro rotacional de cono y plato

La viscosidad de corte, también llamada viscosidad aparente, es aquella viscosidad que no es constante, sino que depende de la velocidad de corte y cuya relación con el esfuerzo cortante no es lineal y por lo tanto, es un fluido no newtoniano, que presenta un comportamiento pseudoplástico. aquel donde existe una disminución en la viscosidad al haber un aumento en la velocidad de corte ó un comportamiento dilatante, donde la viscosidad aumenta al incrementarse la rapidez de corte, observándose con poca frecuencia éste último.

Este tipo de viscosidad esta definida por la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

donde η es la viscosidad de corte, σ el esfuerzo cortante y $\dot{\gamma}$ la rapidez de corte.

Experimentalmente el valor de la viscosidad aparente se determina a través de una amplia gama de rapidez de corte. Al generar una determinada rapidez de corte se puede medir el esfuerzo cortante que se origina. Al graficar la rapidez de corte contra viscosidad se observa que esta última no depende de la rapidez de corte μ (Figura 2.19).

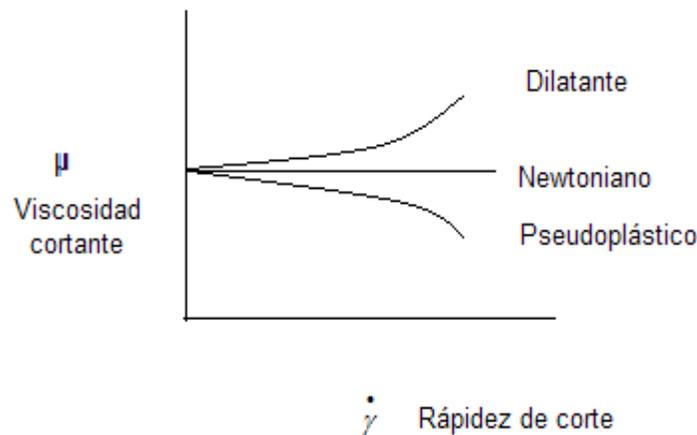


Figura 2.19 Esquema de la gráfica $\dot{\gamma}$

Parte Experimental 3

3.1 MATERIAS PRIMAS

1. Politereftalato de etileno (PET) en forma de gránulos, clasificado como PET CB12 Voridian de la compañía Eastman, con temperatura de fusión de 238°C y una temperatura de transición vítrea de 83°C.
2. Politereftalato de etileno (PET) reciclado en forma de hojuela, tamaño promedio de hojuela 5 mm, con temperatura de fusión de 220°C, limpio y libre de colorantes, metales y otros contaminantes.
3. Polietileno de baja densidad (LDPE) en forma de gránulos de la compañía DOW Chemicals. Con una temperatura de fusión de 120°C y una temperatura de transición vítrea de 84°C.
4. Anhídrido maleico (MAH) (95% de pureza) de la compañía Aldrich, con un peso molecular de 98.06 g/mol.
5. Peróxido de benzoilo (BPO) de la compañía Promotores y Catalizadores Orgánicos de México, con peso molecular 242.23 g/mol y punto de fusión 104-106°C.
6. Carbonato de calcio (CaCO_3) de la compañía Omya México, contiene pequeñas cantidades de sílice cristalina (cuarzo).
7. Mica (muscovita) de la compañía Koprino México, contiene pequeñas cantidades de potasio, aluminio y algunos minerales alcalinos.

3.2 EQUIPO

- Equipo para extrusión TW-100 Haake Rheocord 90 con doble husillo cónico contrarrotatorio con longitud de husillo de 331 mm, diámetro inicial de 31.1 mm y diámetro final de 19.7 mm. Barril con diámetro inicial de 31.7 mm, diámetro final de 20 mm y diámetro exterior de 34.9 mm.
- Máquina de inyección marca MANNESMÁN DEMAG, modelo Ergotech 50, con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20.
- Deshumidificador marca Pagani Leesona Latinoamericana provista de mallas moleculares, modelo DHF-25.
- Molino de cuchillas marca Pagani Leesona Latinoamerica.
- Máquina de pruebas universales INSTRON modelo 1125. Para los ensayos de tracción se utilizo la norma ASTM D638.
- Péndulo Charpy para pruebas de resistencia al impacto. Se realizaron bajo la norma ASTM D256-92 tipo Izod ranurada.
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC) de la marca TA Instruments modelo 2910.
- Microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM-70, con un equipo analizador de imágenes Quantiment 500 de Leica.
- Equipo para recubrir las muestras de la marca Fine Coat Ion Sputter JFC-110. Jeol.
- Reómetro de esfuerzo controlado modelo AR1000-N marca TA Instruments, con geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y ensaye con abertura entre platos de 0.75 mm.

3.3 PROCEDIMIENTO

3.3.1 Primera etapa: Extendedor de cadena

Se realizaron mezclas de cuatro extendedores, los cuales difieren en sus características de extendedor y en sus condiciones de procesamiento. Las matrices de los extendedores son: Polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), hule estireno-butadieno-estireno (SBS) y PET virgen.

En primer lugar se establecieron condiciones de procesamiento de cada extendedor en el extrusor (Figura. 3.1), obteniéndose para cada uno el perfil de temperatura, la velocidad de dosificación y la velocidad del husillo (Tabla 3.1).

Antes de realizar cualquier mezcla, el PET se secó durante 12 horas a 110°C debido a que la humedad influye en las propiedades del material.

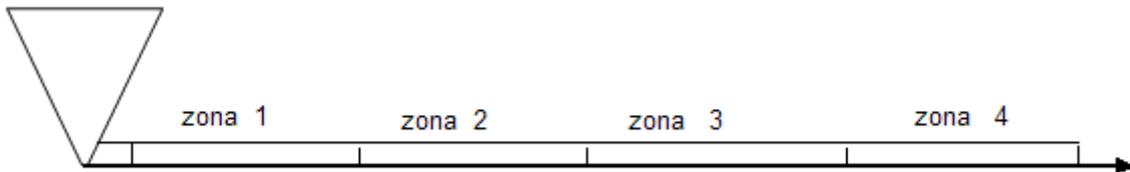


Figura 3.1 Zonas de calentamiento del extrusor

Extendedor	Matriz del extendedor	Velocidad de extrusión (RPM)	Tiempo de residencia (min)	Velocidad de dosificación (RPM)	Temperatura de extrusión (°C)
					Zonas 1 – 2 – 3 – 4
1	Hule SBS (Estireno-Butadieno)	70	3.5	40	140 – 160 – 160 – 150
2	Polietileno de alta densidad (HDPE)	90	1.5	30	115 – 220 – 250 – 235
3	Polietileno de baja densidad (LDPE)	50	2.0	60	150 – 160 – 180 – 200
4	PET Virgen	30	3.0	35	60 – 250 – 260 – 240

Tabla 3.1 Condiciones de procesamiento en el extrusor para cada extendedor

Para cada extendedor se prepararon muestras de 600g con 3.0 phr de anhídrido maleico y 0.2 phr de peróxido de benzoilo.

Una vez obtenidos los extendedores de cadena se formularon diferentes concentraciones con PET reciclado. Todas estas formulaciones fueron evaluadas por medio de las pruebas mencionadas anteriormente, para obtener el mejor extendedor, a la concentración adecuada.

Para realizar las pruebas mecánicas y de impacto es necesario inyectar las muestras para obtener las probetas que serán sometidas a estas pruebas siguiendo las normas correspondientes. Las principales condiciones de operación para inyección (Figura 3.2 y Tabla 3.2) quedaron establecidas como sigue:

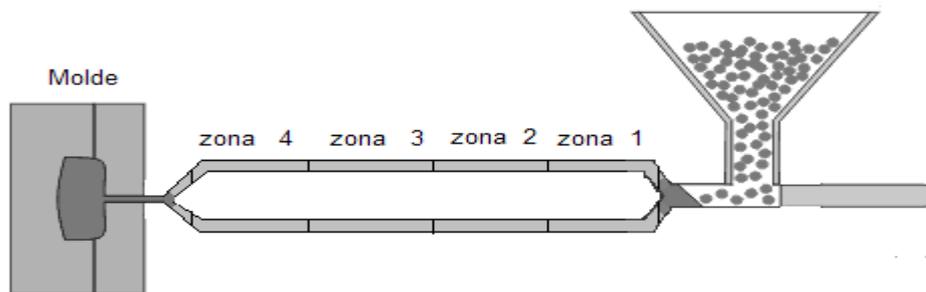


Fig. 3.2 Zonas de calentamiento de la inyectora

Temperatura del molde (°C)	Presión de inyección (psi)	Velocidad de inyección (ccm/s)	Tiempo de enfriamiento (s)	Parada de dosificación (ccm)	Temperatura de inyección (°C)
					Zonas 4 – 3 – 2 – 1
7	14,993	30	50	70	245 – 255 – 245 – 235

Tabla 3.2 Principales condiciones de operación de la inyectora para el procesamiento de extendedores

3.3.2 Segunda etapa: Determinación de la carga

Una vez finalizada la selección del extendedor y su concentración, se procedió a realizar pruebas con distintas cargas para elegir que tipo y concentración proporciona las mejores características. Se utilizó PET virgen en forma de gránulos y seis cargas propuestas. Otro fin que se persigue al utilizar PET virgen; es tener una comparación con el material reciclado.

Cada carga utilizada debe ser tratada previamente para disminuir la cantidad de humedad presente, mediante secado; además de acondicionarla reduciendo el tamaño en algunos casos para procesarla. También fue necesario establecer las condiciones de procesamiento de cada mezcla en el extrusor Figura 3.1 y Tabla 3.3.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el extendedor que mejora las propiedades del PET reciclado, fue el extendedor con matriz de Polietileno de baja densidad (LDPE). Cada una de las mezclas propuestas se prepararon con 600 g de PET, 1.5 phr de extendedor y diferentes concentraciones de cada carga.

Carga	Velocidad de extrusión (RPM)	Tiempo de residencia (min)	Velocidad de dosificación (RPM)	Temperatura de extrusión (°C)
				Zonas 1 – 2 – 3 – 4
Carbonato de calcio (CaCO ₃)	50	1.30	30	240 – 250 – 260 – 250
Arcilla (Bentonita)	30	1.25	30	250 – 260 – 270 – 260
Arcilla modificada (Bentonita con lisina)	30	1.15	30	255 – 265 – 275 – 265
Arcilla Fibrosa (Atapulgita)	40	1.10	30	250 – 260 – 270 – 260
Aserrín (Pino)	50	1.25	30	250 – 260 – 270 – 260
Mica (Muscovita)	50	1.30	30	250 – 260 – 270 – 260

Tabla 3.3 Condiciones de procesamiento en el extrusor para cargas-extendedor

Las muestras obtenidas del proceso de extrusión se molieron en un molino de cuchillas y posteriormente se inyectaron en el equipo de moldeo por inyección (Figura 3.2), bajo las siguientes condiciones (Tabla 3.4):

Temperatura del molde (°C)	Presión de inyección (psi)	Velocidad de inyección (ccm/s)	Tiempo de enfriamiento (s)	Parada de dosificación (ccm)	Temperatura de inyección (°C)
					Zonas 4 – 3 – 2 – 1
7	14,993	30	50	82	245 – 255 – 245 – 235

Tabla 3.4 Principales condiciones de operación de la inyectora para cargas-extendedor

3.3.3 Tercera etapa: Comparación con extendedor comercial

Una vez seleccionado el:

- ✓ Tipo de extendedor y concentración
- ✓ Tipo de carga y concentración

Se encontró que dos cargas funcionan bien, carbonato de calcio (CaCO₃) y mica, ambas a 15 phr para cada mezcla.

Además, se procesaron formulaciones con PET virgen + Carga + Extendedor de cadena comercial. Este extendedor es de matriz de polietileno de alta densidad con grupos epóxicos, por esta razón es altamente reactivo con la cadena de PET. Es por ello que se hará una comparación entre el extendedor propuesto y el extendedor comercial. Incluso se experimentó hacer sinergia con los dos extendedores.

Las condiciones de extrusión para las mezclas PET virgen + Carga + Extendedor de cadena comercial, son las siguientes (Tabla 3.4):

Carga	Velocidad de extrusión (RPM)	Tiempo de residencia (min)	Velocidad de dosificación (RPM)	Temperatura de extrusión (°C)
				Zonas 1 – 2 – 3 – 4
Carbonato de calcio (CaCO ₃)	50	1.30	40	240 – 250 – 260 – 250
Mica (Muscovita)	50	1.30	35	240 – 250 – 260 – 250

Tabla 3.5 Condiciones de procesamiento en el extrusor para cargas-extendedor

Las condiciones en el equipo de moldeo para las mezclas PET virgen + Carga + Extendedor de cadena comercial son las que se presentan en la Tabla 3.6.

Temperatura del molde (°C)	Presión de inyección (psi)	Velocidad de inyección (ccm/s)	Tiempo de enfriamiento (s)	Parada de dosificación (ccm)	Temperatura de inyección (°C)
					Zonas 4 – 3 – 2 – 1
7	14,993	30	50	82	245 – 255 – 245 – 235

Tabla 3.6 Condiciones de operación de la inyectora para cargas-extendedor comercial

3.3.4 Cuarta etapa: Formulación final con PET reciclado

En esta parte ya se tienen seleccionadas tres cosas:

- ✓ Tipo de extendedor propuesto y concentración
- ✓ Tipo de carga y concentración
- ✓ Tipo de carga y concentración del extendedor comercial

Para el extendedor comercial la concentración a la cual funcionó mejor fue de 1.5 phr y como carga se utilizó carbonato de calcio (CaCO₃) a una concentración de 15 phr.

También se utilizó como carga mica a la misma concentración, pero los resultados no fueron satisfactorios.

Para discernir cual fue la mejor formulación se realizaron mezclas a base de PET reciclado en forma de hojuela + cargas + extendedores propuestos. Bajo las siguientes condiciones de extrusión (Tabla 3.7) y de inyección (Tabla 3.8).

Carga	Velocidad de extrusión (RPM)	Tiempo de residencia (min)	Velocidad de dosificación (RPM)	Temperatura de extrusión (°C)
				Zonas 1 – 2 – 3 – 4
Carbonato de calcio (CaCO ₃)	90	1.0	85	245 – 255 – 245 – 235
Mica (Muscovita)	90	1.0	80	245 – 255 – 250 – 235

Tabla 3.7 Condiciones de procesamiento en el extrusor para PET reciclado+cargas+extendedor

Temperatura del molde (°C)	Presión de inyección (psi)	Velocidad de inyección (ccm/s)	Tiempo de enfriamiento (s)	Parada de dosificación (ccm)	Temperatura de inyección (°C)
					Zonas 4 – 3 – 2 – 1
7	14,993	30	50	68	245 – 255 – 250 – 235

Tabla 3.8 Principales condiciones de operación de la inyectora para PET reciclado+cargas+extendedor

Finalmente la caracterización de estos compuestos se llevo a cabo por medio de propiedades mecánicas (pruebas de tensión a una deformación constante, de 50 mm/min y temperatura ambiente, de acuerdo a la norma ASTM-D638), de impacto Izod (las probetas fueron ranuradas con una profundidad de 2 mm y un ángulo de 45°, de acuerdo a la norma ASTM D-256-92^[19]), morfológicas (las muestras se fracturaron mediante el impacto Izod, posteriormente se recubrieron con oro en un equipo Fine Coat Ion Sputter JFC-110 de la marca Jeol) y por último se determinaron algunas propiedades reológicas de las mejores formulaciones.

Resultados y Discusión⁴

4.1 Primera etapa: Funcionalización y síntesis del extendedor

En el presente trabajo se sintetizaron una serie de nuevos extendedores de cadena que fueron agregados como aditivos. Se prepararon mezclas utilizando cuatro matrices: Polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), Hule estireno-butadieno-estireno (SBS) y PET virgen.

El primer paso de la reacción es el uso del peróxido de benzoílo como iniciador, seguida de la interacción del radical libre formado del peróxido al enlace de la cadena principal, para que a su vez se forme de nuevo un radical que reaccionará con el anhídrido maleico, y proporcione los grupos funcionales que permitan la compatibilidad con el PET.

Para conocer el grado de injerto del anhídrido maleico en cada una de las matrices, se utilizó la técnica de análisis termogavimétrico (TGA), la cual proporciona una serie de resultados en forma gráfica.

Para el caso del extendedor con matriz de polietileno de baja densidad en la Figura 4.1 se presenta el resultado para el PEBD sin ningún aditivo, lo cual proporciona la referencia inicial para obtener la pérdida de peso de este material al ser sometido a un barrido de temperatura de 20 a 200°C y con ello determinar la diferencia con la mezcla obtenida en el mismo intervalo de temperatura (Figura 4.2).

Para establecer la cantidad de anhídrido maleico (MAH) que se injerta, se debe tomar el punto de la curva de pérdida de peso a 160°C (a esta temperatura se descompone el MAH) y hacer la diferencia entre ambos puntos de las gráficas a comparar.

En la parte de anexos, se presentan las gráficas de TGA de los otros extendedores.

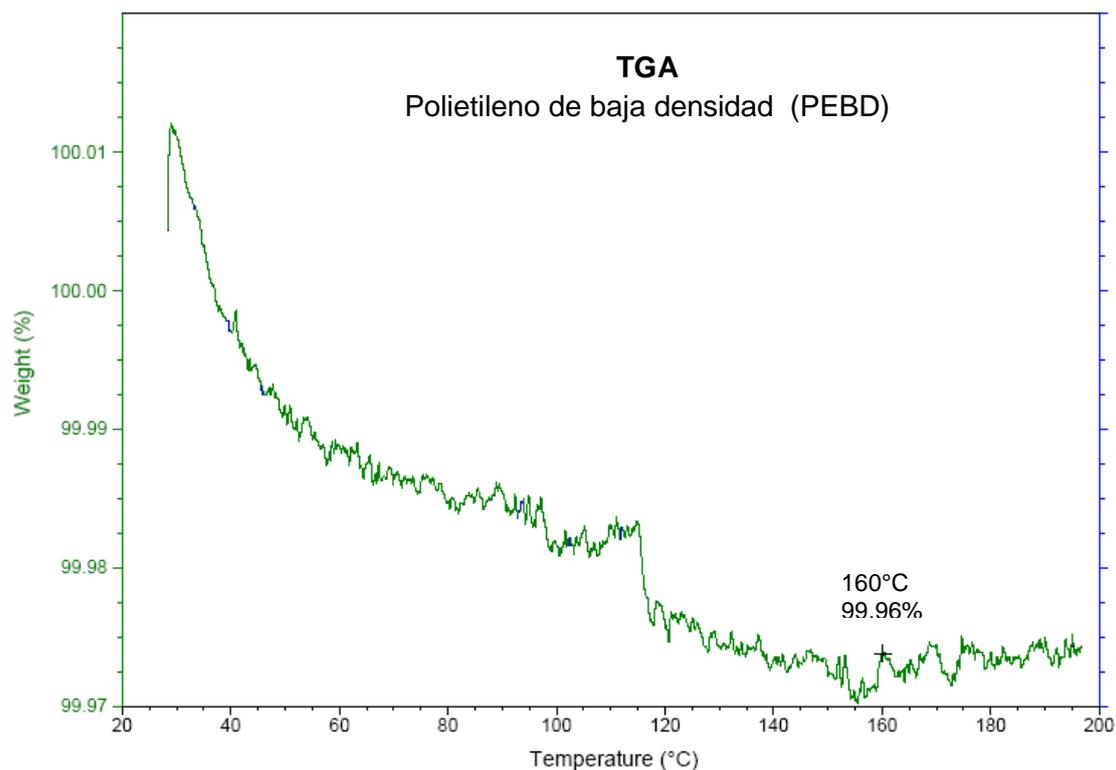


Figura 4.1 Resultado del análisis TGA para el polietileno de baja densidad, que muestra la pérdida de peso y el intervalo de temperatura.

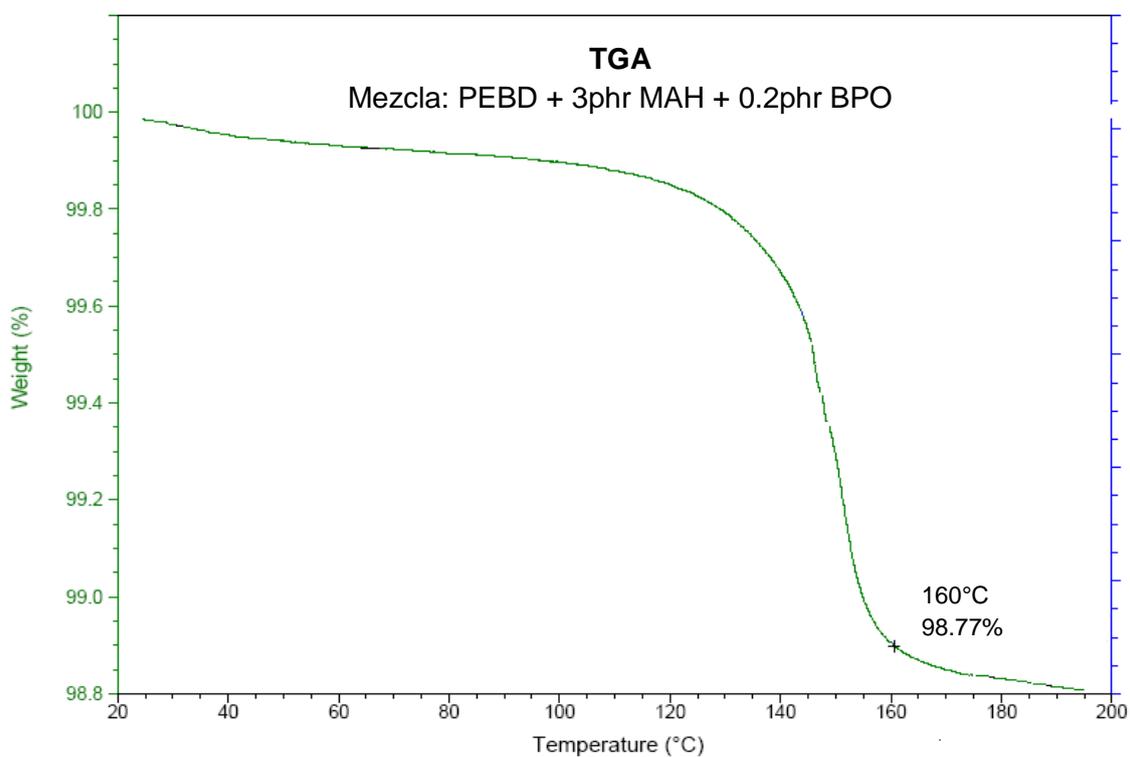


Figura 4.2 Resultado del análisis TGA para el extendedor de matriz de polietileno de baja densidad (PEBD) + 3 phr de anhídrido maleico (MAH) + 0.2 phr de peróxido de benzoilo (BPO).

De acuerdo con lo anterior, se obtuvieron una serie de compuestos a base de distintas formulaciones. La Tabla 4.1 muestra la cantidad de anhídrido maleico que se injerto en cada extendedor.

Injerto de MAH mediante Gráficas de TGA (de 20 a 200°C)					
Matriz del extendedor	Perdida de peso del material virgen	Perdida de peso total en la mezcla	% MAH que no se injerto	% MAH en la mezcla	% Injerto de MAH
SBS	0.40	1.51	1.11	2.91	1.80
PEAD	0.09	0.97	0.88	2.91	2.03
PEBD	0.04	1.23	1.19	2.91	1.71
PET	0.23	0.26	0.03	2.91	2.88

Tabla 4.1 Porcentaje de injerto en las formulaciones de extendedores

Los resultados obtenidos de la cantidad de injerto en cada extendedor proporcionan una referencia inicial para visualizar el desempeño de éstos, en el proceso de extensión de cadena.

En la Tabla 4.2 se muestra los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas de las mezclas más importantes formuladas con PET reciclado cristalizado de preformas de botellas junto con cada uno de los extendedores sintetizados. Estos resultados proporcionan un análisis preliminar sobre la capacidad en el proceso de extensión mediante pruebas mecánicas.

En general las propiedades mecánicas de estas muestras son superiores a las que presenta el PET reciclado por sí sólo. Si se observan los tres primeros parámetros: resistencia a la tensión, resistencia a la fractura y el módulo elástico (Young), es difícil decir cual mejora sustancialmente cada una de estas características. Sin embargo es necesario considerar los tres parámetros finales: mejora en la deformación, tenacidad y la energía que absorbe durante la fractura. Estos últimos dan paso a la elección apropiada del extendedor de cadena.

FORMULACIÓN	Resistencia tensión (MPa)	Res. Tens. Fractura (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Deformación Fractura %	Mejora deformación %	Tenacidad (MPa)	Energía Fractura (J)
PET	55.7	24.8	1147	396	0	101	246
PET + 2.0 phr aditivo 1	52.6	22.1	1067	489	23	90.7	304
PET + 1.5 phr aditivo 2	54.4	18.0	1088	300	91	68	166
PET + 1.5 phr aditivo 3	54.2	21.4	1054	477	20	116	299
PET + 1.0 phr aditivo 4	52.2	28.0	1142	453	24	126	309

Aditivo 1: Hule SBS + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO
Aditivo 2: PE alta densidad + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO
Aditivo 3: PE baja densidad (DOW Plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO
Aditivo 4: PET virgen Voridian + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO
PET: PET Voridian CB12-9 en forma de gránulos de la compañía Eastman.

 Formulación seleccionada

Tabla 4.2 Resultados de pruebas mecánicas para seleccionar extendedor.

Este comportamiento mecánico de las formulaciones se puede atribuir a los grupos activos presentes en las moléculas del anhídrido maleico que pueden interactuar con los grupos terminales de las moléculas de PET y/o los radicales libres generados en la ruptura de las cadenas por el efecto de la degradación termo-mecánica del PET, provocando ramificaciones y entrecruzamientos de las cadenas.

El valor del Módulo de Young de cada muestra es más o menos similar excepto en la muestra seleccionada ya que este valor es ligeramente menor al de los otros tres. Este valor adquiere importancia si se considera que este parámetro representa la relación de esfuerzo entre deformación. Con una deformación más grande, es de esperar un módulo menor que el del resto de los aditivos.

Otra característica importante que se tiene que considerar durante el procesamiento de las mezclas es la capacidad de jalado (melt strength) en la salida del extrusor.

Considerando la morfología de las diferentes mezclas mediante la técnica SEM (Microscopía electrónica de barrido). Esta técnica SEM permite obtener micrografías para identificar el efecto y la distribución del extendedor en la matriz del PET reciclado (Figuras 4.3 a 4.8).

Si se observa la superficie de muestras que han sido sometidas a la prueba de impacto Izod. La fractura presenta una superficie en desniveles lo que indica mayor absorción de energía. Esta energía para las mezclas obtenidas es mayor que la del PET reciclado sin ningún aditivo.

La micrografía presentada en la Figura 4.7 muestra claramente el efecto de extensión de cadena, por la forma en que se encuentran adheridas las partículas.

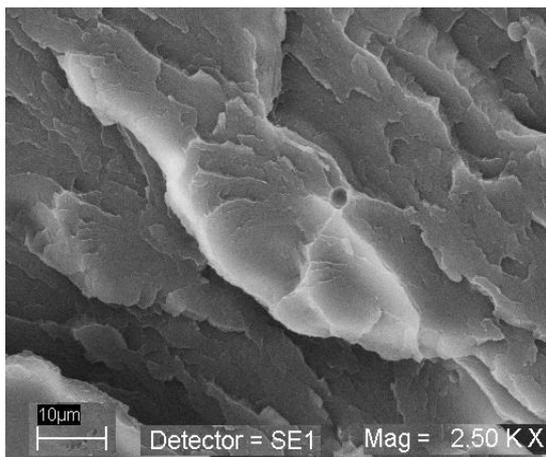


Fig. 4.3 Micrografía de PET-r-hojuela a 2.5 kX.

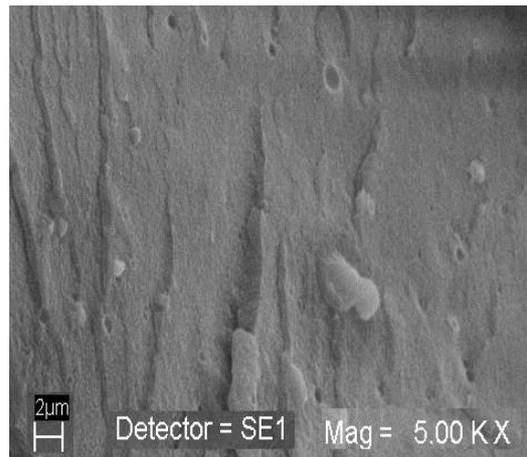


Fig. 4.4 Micrografía de PET-r-crist a 5 kX.

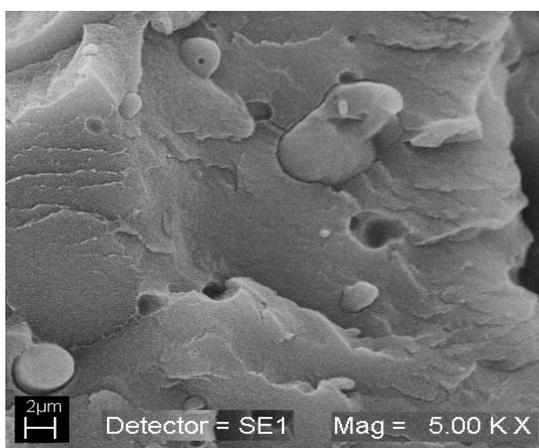


Fig. 4.5 Micrografía de la mezcla PET-r-crist + 2.0 phr Aditivo 1 a 5 kX

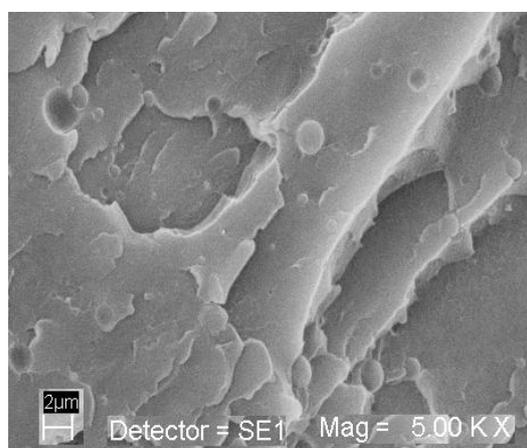


Fig. 4.6 Micrografía de la mezcla PET-r-crist + 1.5 phr Aditivo 2 a 5 kX

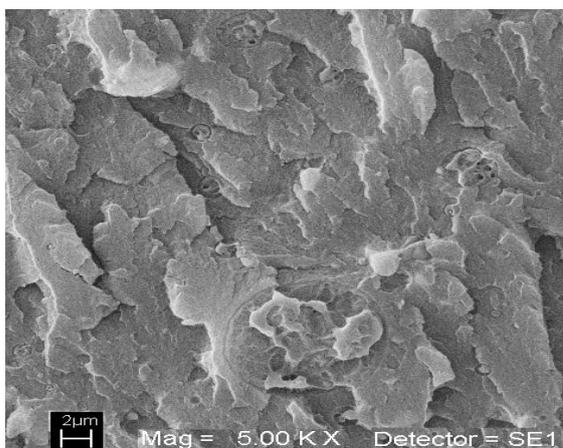


Fig. 4.7 Micrografía de la mezcla PET-r-crist + 1.5 phr Aditivo 3 a 5 kX.

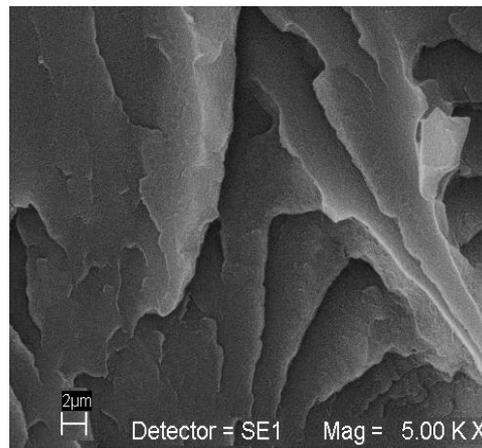


Fig. 4.8 Micrografía de la mezcla PET-r-crist + 1.0 phr Aditivo 4 a 5 kX.

Evaluando los resultados anteriores es claramente visible la afinidad entre las fases debido a la mejora de compatibilidad por el injerto de anhídrido maleico en la matriz del polietileno.

Por todo lo anterior el extendedor de cadena seleccionado es el aditivo 3 con matriz de Polietileno de baja densidad (DOW Plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO.

En la parte de anexos se presenta la serie de formulaciones realizadas a diferentes concentraciones y los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas.

4.2 Segunda etapa: Determinación del tipo y cantidad de la carga

Una vez seleccionado el extendedor de cadena, se precedió a determinar la carga que permitiera mejorar las propiedades mecánicas naturales de la formulación, para facilitar la extrusión de perfiles. Las cargas propuestas se enlistan en la Tabla 4.3 con algunas de sus características.

Carga	Composición	Diámetro de partícula (µm)	Humedad % peso	Presentación	Compañía
Carbonato de calcio (CaCO ₃)	Mármol, con trazas de sílice	0.005	2.3	Polvo blanco	Omya México
Arcilla (Bentonita)	Tratada con alcalinos al 5%	2	9.0	Polvo grisáceo	Süd-Chemie México
Arcilla modificada (Bentonita con lisina)	Modificada con lisina	2	1.5	Granulado café tenue	Süd-Chemie México
Arcilla Fibrosa (Atapulgita)	Silicatos con trazas de aluminio	8	2.3	Granulado verdoso	Chemtrec
Aserrín (Pino)	Madera de pino	250	4.5	Polvo amarillo	-----
Mica (Muscovita)	Silicatos con trazas de hierro y aluminio	7	2.3	Polvo café	Koprino

Tabla 4.3 Cargas utilizadas en las formulaciones con PET + extendedor

FORMULACIÓN	Resistencia tensión (MPa)	Res. Tens. Fractura (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Deformación Fractura %	Tenacidad (MPa)	Energía Fractura (J)
PET virgen gránulos, inyectado	52.7	21.3	1124	410	103	93
PET + 1.5 phr aditivo 3	53.4	24.3	1130	485	122	147
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr CaCO ₃	53.8	24.5	1287	17	6.2	87
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 2 phr arcilla	40.8	40.8	1121	4	0.9	72
PET+1.5 phr aditivo 3 + 1 phr arcilla-lys	44.8	44.8	1158	4	1.2	47
PET+1.5 phr aditivo 3 + 2 phr atapulgita	27.8	27.8	1176	2	0.3	49
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 4 phr aserrín	45	45.0	1179	4	1	66
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr mica	51.4	51.4	1453	6	1.6	44

Aditivo 3: PE baja densidad (DOW Plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO
 PET: PET Voridan CB12-9 en forma de gránulos de la compañía Eastman

 Formulación seleccionada

Tabla 4.4 Resultados de pruebas mecánicas para seleccionar extendedor

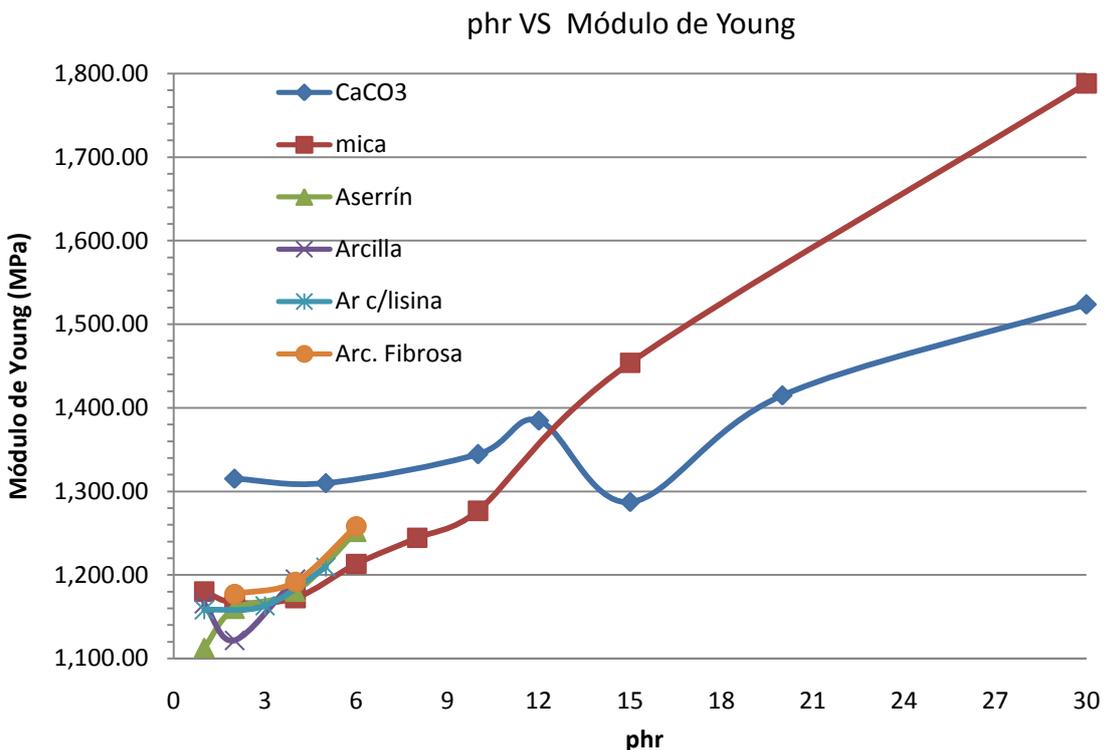


Figura 4.9 Resultados de la comparación del módulo elástico (Young) de las mezclas

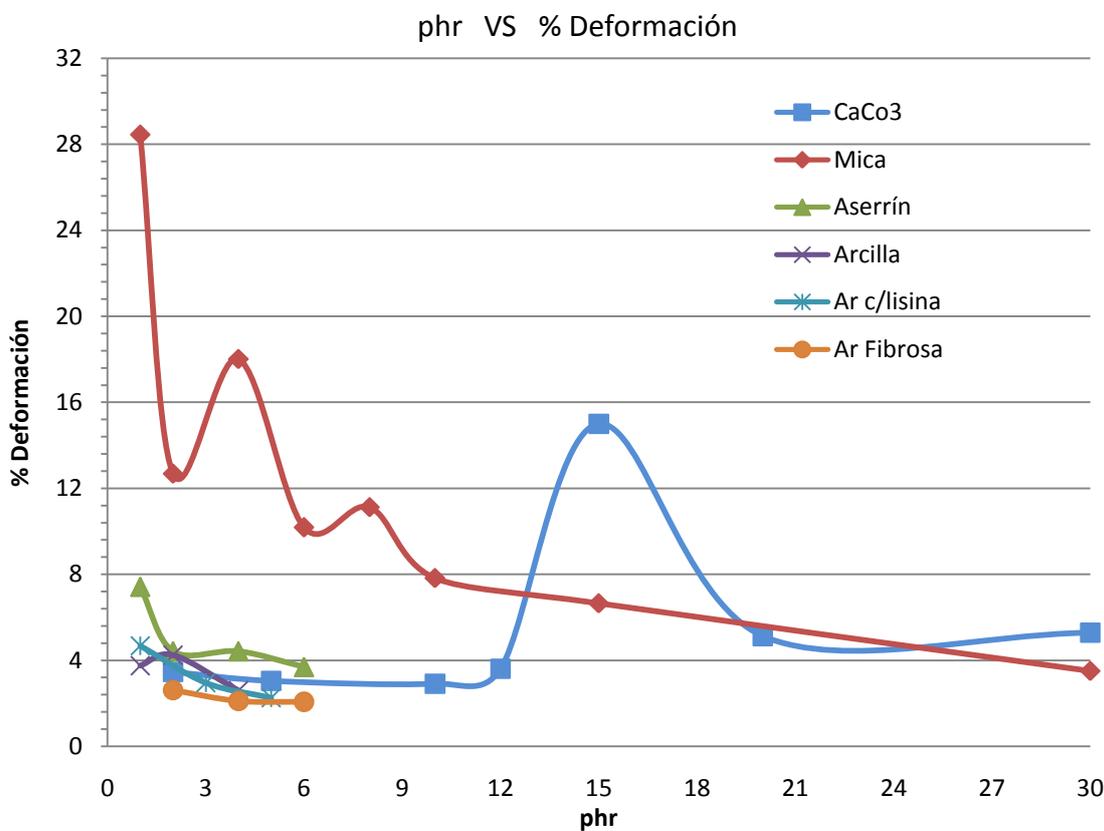


Figura 4.10 Resultados de la comparación del % de deformación de las mezclas

Los resultados más importantes de estas mezclas se muestran en la Tabla 4.4. Los resultados mecánicos y la comparación que se hace entre ellos se muestran en las Figuras 4.9 y 4.10.

Como se puede observar en los resultados obtenidos para las diferentes cargas, y si sólo se considera el parámetro del módulo elástico, el valor máximo que se alcanza es de 1453 MPa, con un valor de deformación a la fractura de 6.6%, para la formulación con 15 phr de mica.

Por otro lado, para el caso del carbonato de calcio (CaCO_3) se tiene un valor máximo de 17.7% de deformación a la fractura, pero 1287 MPa de módulo elástico para 15 phr de CaCO_3 .

Para una consideración mejor se presentan las micrografías (Figura 4.11 y 4.12) para las formulaciones seleccionadas con 15 phr de CaCO_3 y 15 phr de mica.

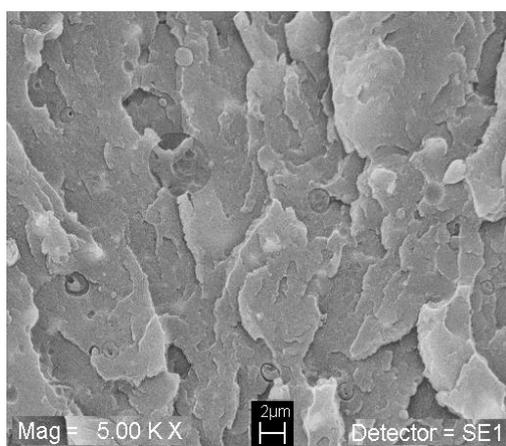


Fig. 4.11 Micrografía de la mezcla PET + 1.5 phr Aditivo 3 + 15 phr CaCO_3 a 5kX

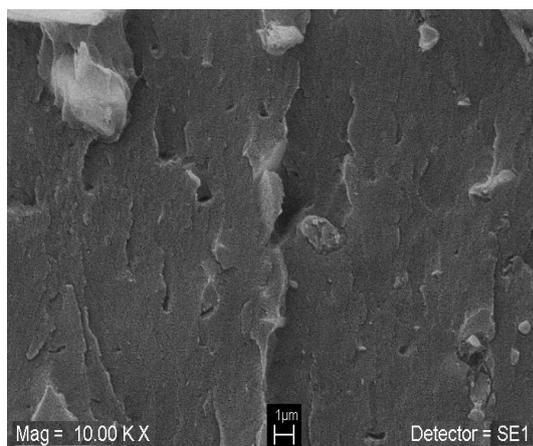


Fig. 4.12 Micrografía de la mezcla PET + 1.5 phr Aditivo 3 + 15 phr mica a 10kX

Lo que indican estas micrografías es la excelente distribución de ambas cargas en la superficie. En la Figura 4.11 se aprecia mejor el desempeño del extendedor de cadena lo que nos asegura un mejor compuesto con el CaCO_3 .

Todos estos resultados indican que la mica actúa bien como carga; sin embargo funciona mejor el CaCO_3 , en ambos casos se está utilizando sólo el extendedor de cadena con matriz de polietileno de baja densidad seleccionado anteriormente a 1.5 phr.

4.3 Tercera etapa: Comparación con extendedor comercial

En esta parte y de acuerdo a los resultados se tiene seleccionado lo siguiente:

- ✓ Tipo de extendedor y concentración:
Aditivo 3, con matriz de Polietileno de baja densidad a 1.5 phr.
- ✓ Tipo de carga y concentración:
 - a) CaCO_3 a 15 phr
 - b) Mica a 15 phr

Continuando con el análisis de resultados, en esta tercera etapa, se ensayaron formulaciones con PET virgen + Carga + Extendedor de cadena comercial. Este extendedor es de matriz de polietileno de alta densidad con grupos epóxicos, por esta razón es altamente reactivo con la cadena de PET. Es por ello que se hizo una comparación entre el extendedor propuesto y el extendedor comercial. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 4.5 y en las Figuras 4.15 y 4.16.

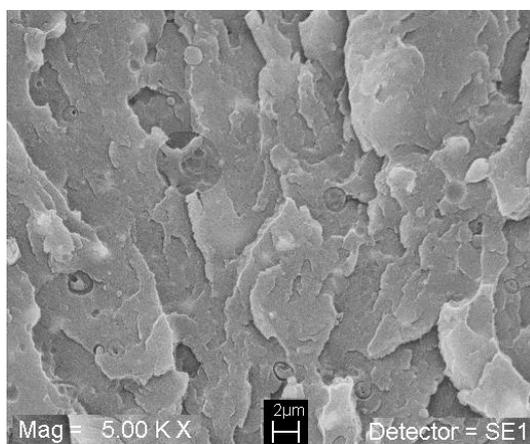


Fig. 4.13 Micrografía de la mezcla PET + 1.5 phr Aditivo 3 + 15 phr CaCO_3 a 5kX

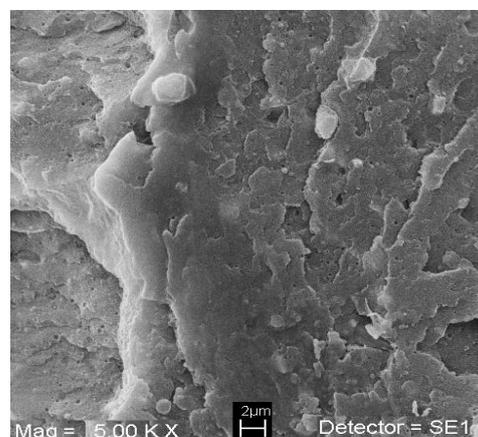


Fig. 4.14 Micrografía de la mezcla PET + 1.5 phr Aditivo com + 15 phr CaCO_3 a 10kX

En las micrografías de las Figuras 4.13 y 4.14 se hace una comparación entre las mejores formulaciones, en ambas CaCO_3 a 15 phr con 1.5 phr de cada extendedor.

FORMULACIÓN	Resistencia tensión (MPa)	Res. Tens. Fractura (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Deformación Fractura %	Tenacidad (MPa)	Energía Fractura (J)
PET virgen gránulos, inyectado	52.7	21.3	1124	410	103	93
PET + 1.5 phr aditivo 3	53.4	24.3	1130	485	122	147
PET + 1.5 phr aditivo comercial	51.6	18.1	1041	273	66.8	146
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr CaCO ₃	53.8	24.5	1287	17	6.2	87
PET + 1.5 phr aditivo com + 15 phr CaCO ₃	53.7	20.3	1248	25	7.5	123
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr mica	51.4	51.4	1453	6	1.6	44
PET + 1.5 phr aditivo com + 15 phr mica	50.5	50.0	1380	6	1.8	117

Aditivo 3: PE baja densidad (DOW Plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO
Aditivo comercial: Matriz de polietileno de alta densidad con grupos epóxicos de la compañía Dupont
PET: PET Voridan CB12-9 en forma de gránulos de la compañía Eastman

Mejores formulaciones

Tabla 4.5 Resultados de pruebas mecánicas para comparar extendedores

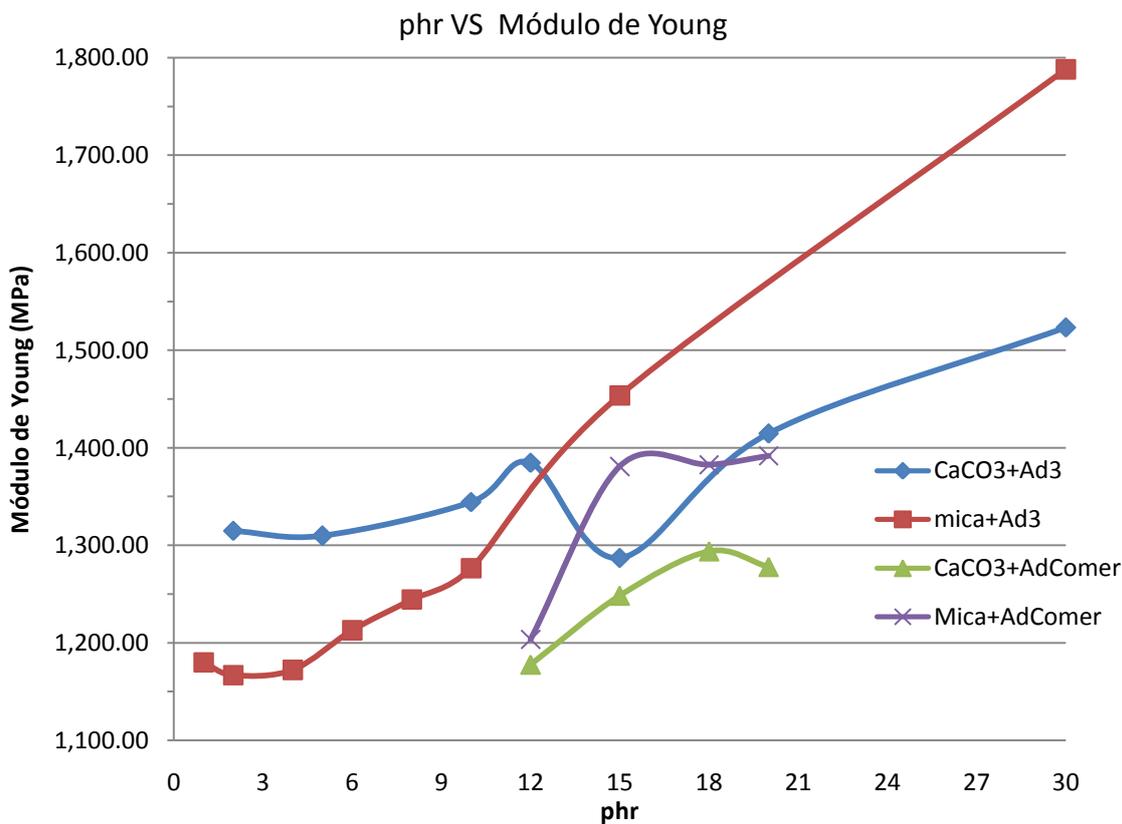


Figura 4.15 Comparación del módulo elástico (Young) para extendedores + cargas

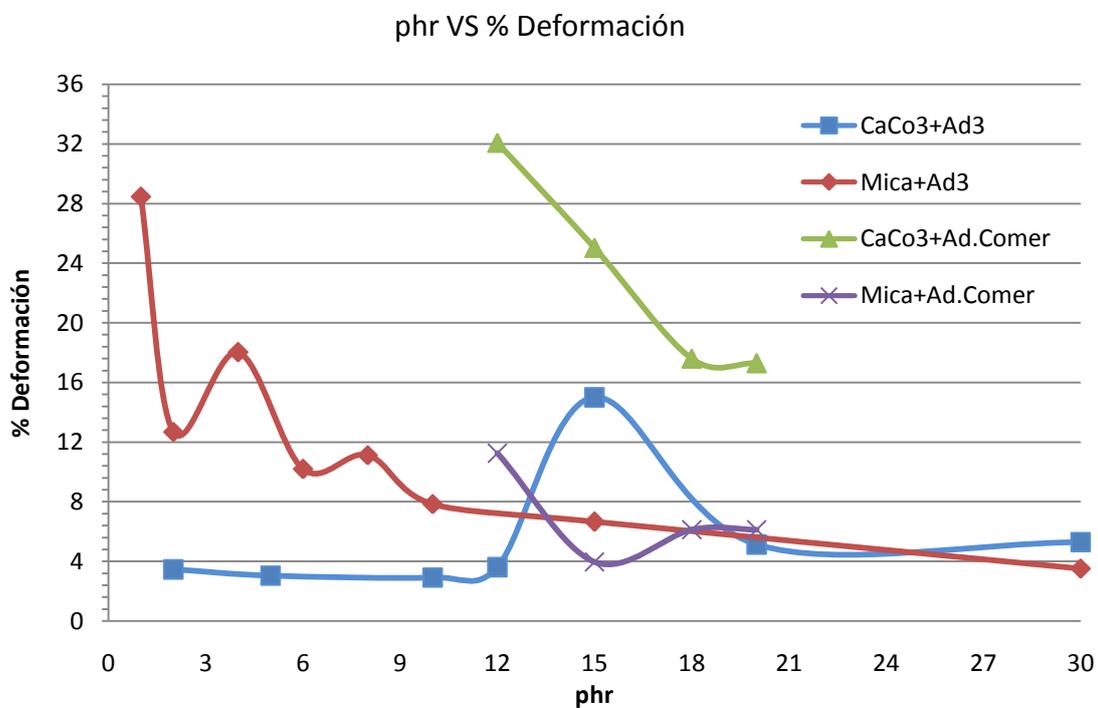


Figura 4.16 Comparación del % de deformación entre extendedores + cargas

Como se puede observar en la Figura 4.15 se obtiene un valor máximo de 1450 MPa para el módulo elástico con la mezcla: 1.5 phr Aditivo 3 + 15 phr mica lo cual es muy bueno para esta carga; sin embargo al revisar los valores en la Figura 4.16 que se obtienen para la mezcla: 1.5 phr Aditivo comercial + 15 phr CaCO_3 se tiene un valor máximo de 23 % de deformación. Este segundo parámetro es de mayor importancia durante el proceso de extrusión para la producción de perfiles.

Los resultados que se obtienen en esta etapa proporcionan una comparación tangible entre el extendedor comercial y el sintetizado, así como la valoración real entre ambos al ser procesados junto con CaCO_3 y mica como carga.

En general los resultados para el extendedor sintetizado son mejores. Cabe mencionar que en esta etapa se utilizó PET virgen para tener valores confiables de referencia, evitando la presencia de contaminantes en las mezclas que pudieran afectar los resultados de las formulaciones.

4.4 Cuarta etapa: Formulación final con PET reciclado

Para esta cuarta parte ya se tienen seleccionadas tres aspectos:

- ✓ Tipo de extendedor propuesto y concentración:
Aditivo 3, con matriz de Polietileno de baja densidad a 1.5 phr
- ✓ Tipo de carga y concentración:
 - a) CaCO_3 a 15 phr
 - b) Mica a 15 phr
- ✓ Tipo de carga y concentración del extendedor comercial:
 - c) 1.5 phr Aditivo comercial + 15 phr de CaCO_3
 - d) 1.5 phr Aditivo comercial + 15 phr de Mica

Una vez realizada la selección anterior, se procedió a determinar la formulación final con PET reciclado. Además, se realizó una combinación de extendedores a las concentraciones establecidas. Los resultados de las pruebas mecánicas de las mezclas se muestran en la Tabla 4.6.

FORMULACIÓN	Resistencia tensión (MPa)	Res. Tens. Fractura (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Deformación Fractura %	Tenacidad (MPa)	Energía Fractura (J)
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 1.5 phr aditivo com +15 phr CaCO ₃	50.7	18.8	1173	14	4.28	118
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 1.5 phr aditivo com +15 phr mica	47.2	47.2	1294	6	1.73	114
PET-r- hojuela	55.2	23.1	1137	157	38	93
PET r-hoj + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr CaCO ₃	28.3	28.3	1081	3	0.4	66
PET r-hoj + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr mica	47.8	47.8	1030	7	2.1	47
PET r-hoj +1.5phr aditivo 3 + 1.5phr aditivo com +15 phr CaCO ₃	44.4	44.4	1391	5	1.41	55
PET r-hoj + 1.5phr aditivo 3 + 1.5phr aditivo com +15 phr mica	22.4	22.4	1361	2	0.22	45
<p>PET: PET Voridan CB12-9 en forma de gránulos de la compañía Eastman Aditivo 3: PE baja densidad (DOW Plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO Aditivo comercial: Matriz de polietileno de alta densidad con grupos epóxicos de la compañía Dupont PET-r-hoj: PET reciclado de botellas de coca-cola molidas y secadas, con 0.02 % de humedad en peso</p> <p> Mejor Formulación con dos extendedores de cadena Mejor formulación con extendedor de cadena sintetizado</p>						

Tabla 4.6 Resultados de pruebas mecánicas para PET reciclado + Extendedor de cadena + Carga

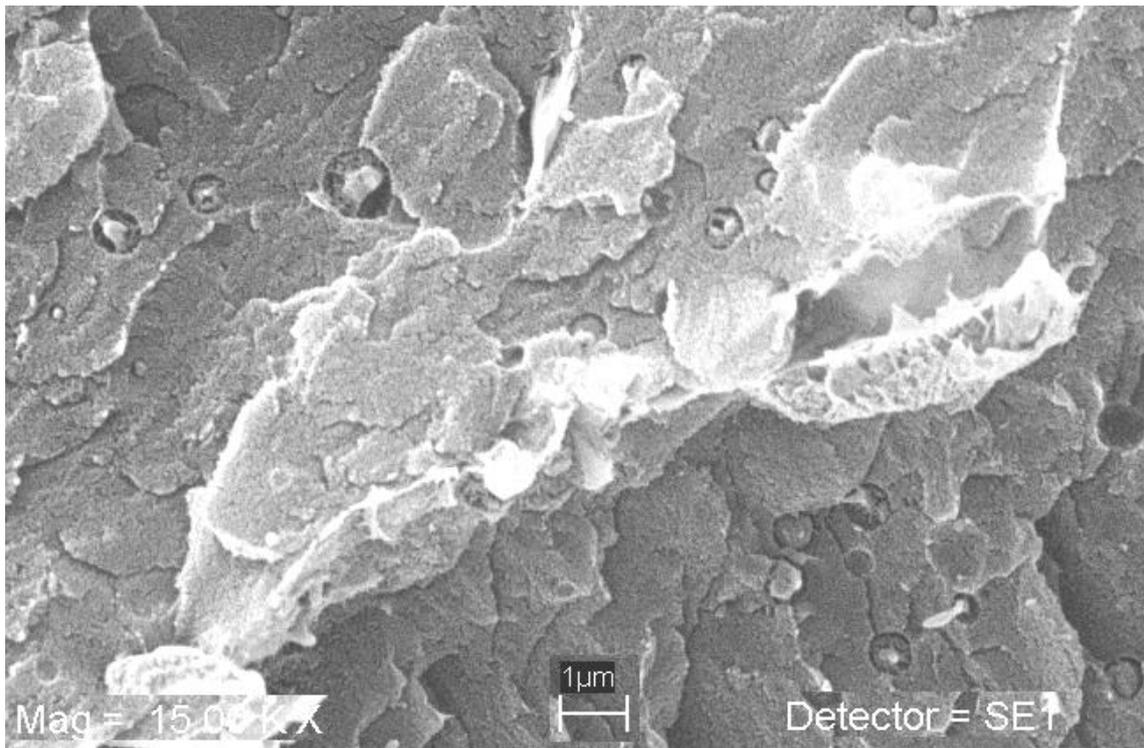


Figura 4.17 Micrografía: PET r-hoj + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr CaCO₃ a 15 kX

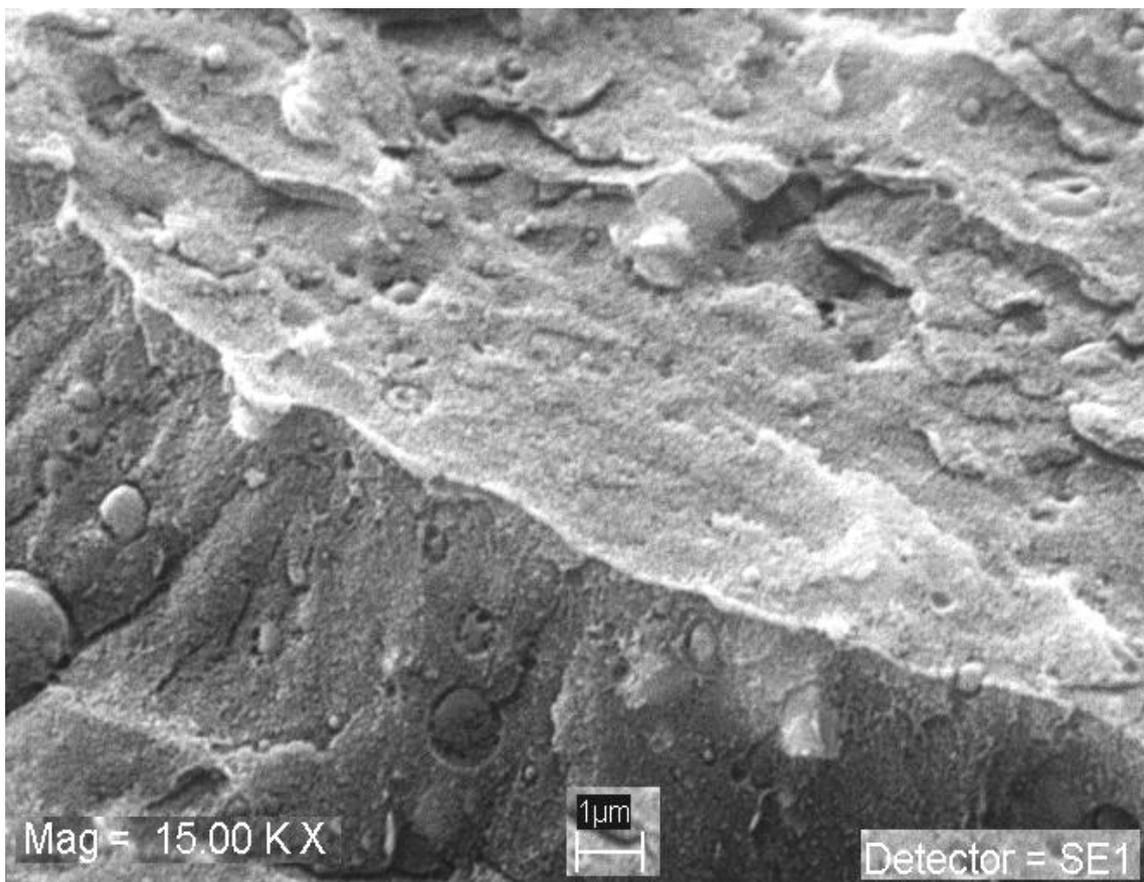


Figura 4.18 Micrografía: PET r-hoj + 1.5 phr aditivo 3 + 1.5 phr aditivo comercial + 15 phr CaCO₃ a 15 kX

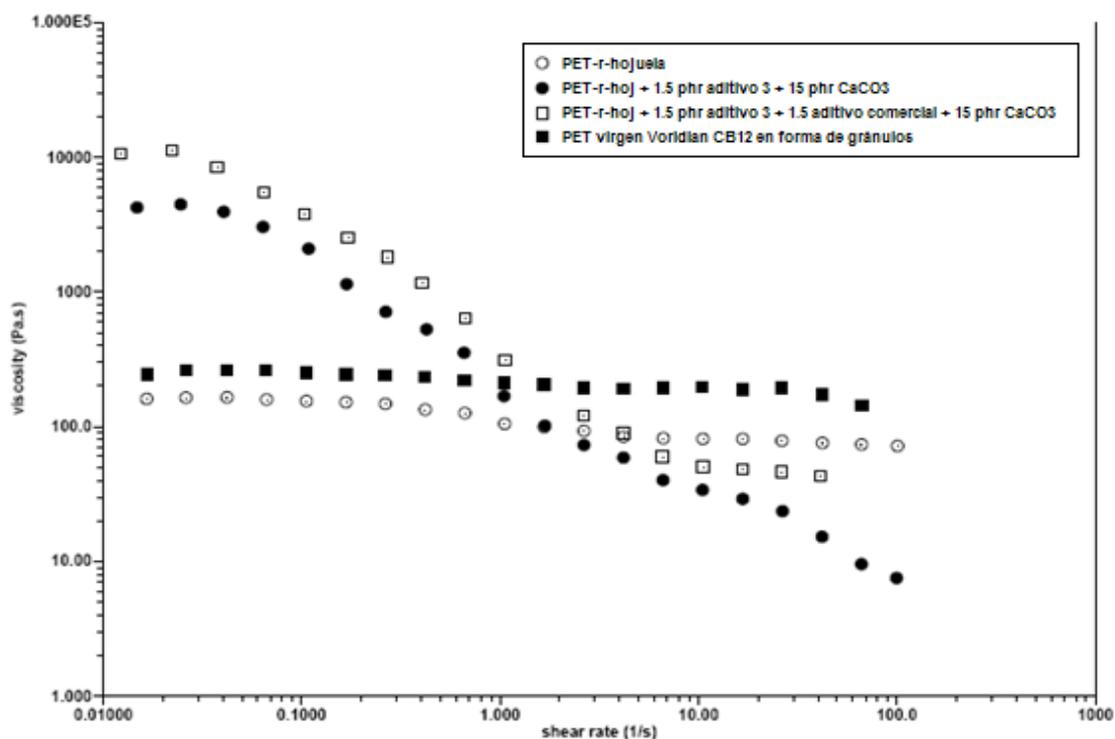


Figura 4.19 Resultado del análisis reológico a diferente rapidez de corte para PET reciclado, virgen y las dos formulaciones seleccionadas con extendedor de cadena y CaCO₃ como carga.

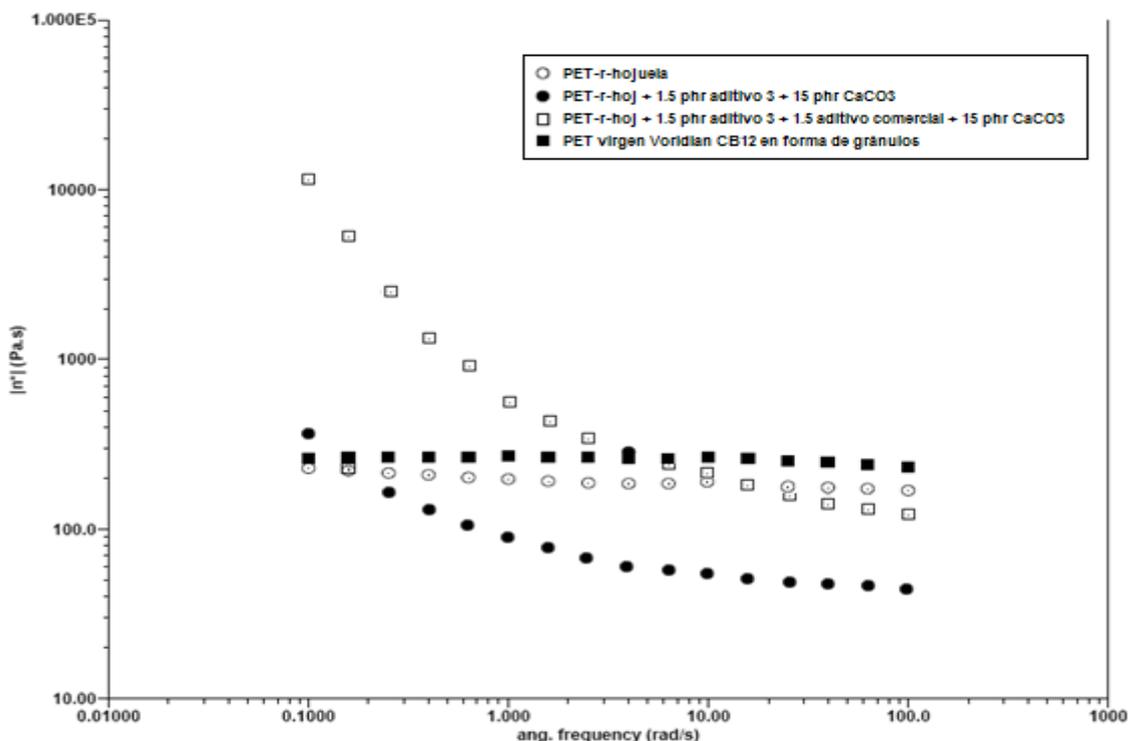


Figura 4.20 Resultado del análisis reológico a diferentes frecuencias para PET reciclado, virgen y las dos formulaciones seleccionadas con extendedor de cadena y CaCO₃ como carga.

Para esta cuarta y última parte se puede observar que las mezclas elegidas cumplen con las expectativas planteadas al inicio, mejorando mediante extendedores de cadena las propiedades mecánicas del PET reciclado y logrando una compatibilidad entre los componentes de la formulación.

También es necesario hacer notar que los resultados, al utilizar mica como carga, cumplen con un buen rango de mejoría en varios de los parámetros mecánicos; por lo que la mica es una buena segunda opción, el problema al utilizar este compuesto es su costo que es casi el doble del carbonato de calcio.

Asimismo, en las micrografías 4.17 y 4.18 se sigue observando una buena distribución de cada uno de los componentes en la formulación. Se sigue mostrando un buen desempeño del extendedor de cadena al reaccionar con la cadena de PET durante el procesamiento.

Para finalizar con esta parte de resultados se realizó un análisis reológico de las muestras seleccionadas obteniéndose resultados muy interesantes, ya que la incorporación de la carga afecta de manera importante el comportamiento reológico de las mezclas.

La determinación de las propiedades reológicas fueron obtenidas a través de un reómetro de platos paralelos a una temperatura de 270°C y con una abertura de platos de 0.75 mm. Previamente las muestras se secaron durante 12 horas con el fin de eliminar la humedad.

En la Figura 4.19 se aprecia, en primer lugar, un comportamiento newtoniano del PET virgen a baja rapidez de corte; casi lo mismo sucede para el PET-r-hojuela excepto que el valor de la viscosidad es menor, mostrando un comportamiento newtoniano en ambos casos. Por otro lado gracias al efecto de los aditivos, las moléculas en las formulaciones adquieren menor movilidad al ser fundida la mezcla y esta situación se refleja en las condiciones del proceso de extrusión al presentar aumento en la capacidad de jalado (melt strength) a la salida del extrusor, esta característica está reflejada con el aumento en el valor de la viscosidad a baja rapidez de corte.

Las formulaciones PET-r-hojuela + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr CaCO₃ y PET-r-hojuela + 1.5 phr aditivo 3 + 1.5 aditivo comercial + 15 phr CaCO₃ sufren un severo fenómeno de adelgazamiento, sin embargo a 10 s⁻¹ esta segunda formulación deja de presentar cambio de viscosidad con respecto a la rapidez de corte.

El aumento de la viscosidad sin duda es un reflejo del incremento de la distribución de los pesos moleculares del PET con lo cual se justifica nuevamente la extensión de la cadena.

Por otro lado continuando con el análisis reológico, en la Figura 4.20 se presenta el comportamiento de la viscosidad compleja cuando las muestras son sometidas a un barrido de frecuencias. Esta prueba consiste en hacer oscilar el plato superior del equipo a determinadas frecuencias.

En esta parte se sigue observando un comportamiento newtoniano del PET virgen a bajos niveles de frecuencia; lo mismo sucede para el PET-r-hojuela y el valor de la viscosidad sigue siendo menor. También se puede observar el aumento de la viscosidad por efecto de aditivos al ser combinados simultáneamente con las cargas. Sin embargo, la formulación que solo tiene el extendedor sintetizado y la carga presenta una disminución notoria de la viscosidad en esta prueba, lo que refleja la estabilidad de la estructura que forma el PET-r-hojuela + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr CaCO₃ y el PET-r-hojuela + 1.5 phr aditivo 3 + 1.5 aditivo comercial + 15 phr CaCO₃ son muy diferentes ya que la primera presenta la más baja viscosidad compleja de todas las curvas; aunque la segunda pierde rápidamente su estructura al final del experimento mostró una viscosidad compleja mayor.

Una posible continuación de este trabajo es realizar la determinación de pesos moleculares de los compuestos para cuantificar el grado de extensión de cadena; además de la determinación del esfuerzo de jalado (melt strength) y extrapolación a condiciones de procesamiento.

Conclusiones 5

- **Funcionalización y síntesis del extendedor:** Se sintetizaron y caracterizaron exitosamente nuevos extendedores de cadena que contienen unidades de anhídrido maleico como grupo funcional reactivo. Al caracterizar estos cuatro extendedores se encontró que todos funcionan a cierta concentración. El aditivo que mejor se comportó fue el que contiene polietileno de baja densidad (LDPE) con una concentración de 3 phr de anhídrido maleico + 0.2 phr de peróxido de benzoílo como iniciador.
- **Determinación de la carga:** Se encontró que la mejor propuesta para la mezcla a base de politereftalato de etileno-carga-extendedor fue una concentración de 15 phr de CaCO_3 + 1.5 phr de extendedor de cadena sintetizado.
- **Comparación con extendedor comercial y formulación final:** Al realizar la comparación del extendedor sintetizado con un extendedor comercial con grupos epóxicos, se encontró que en el desempeño de ambos extendedores no existe gran diferencia, incluso en algunos parámetros mecánicos y de acuerdo con la morfología presentada el extendedor sintetizado ofreció mejores resultados. No obstante al hacer una combinación entre ambos extendedores se encontró que la formulación resultante fue mejor; además de mantener la compatibilidad con la carga y el PET reciclado. La formulación que mejor funcionó fue PET-r-hoj + 1.5 phr Extendedor sintetizado + 1.5 phr extendedor comercial + 15 phr de CaCO_3 .

- La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) reveló que hay evidencia de la compatibilización del extendedor de cadena y la matriz del PET. En pruebas de impacto se generan superficies en desniveles y presentan desaparición de interfases.
- Es importante considerar el efecto de degradación durante el procesamiento del PET. Es por ello que adquiere mayor importancia establecer las condiciones de procesamiento de las formulaciones para un mejor desempeño del extendedor durante la reacción de extensión de cadena.
- Para lograr incrementar las propiedades mecánicas se deben considerar dos aspectos. Primero las condiciones de procesamiento y segundo la compatibilidad generada a través de la funcionalización del Polietileno de baja densidad con anhídrido maleico.
- El proceso de extrusión reactiva es el idóneo para funcionalizar polímeros por medio de reacciones químicas, lo cual nos permite la producción de extendedores de cadena.
- Finalmente, las mezclas de politereftalato de etileno-cargas-extendedor es un paso más hacia la tecnología de polímeros; desarrollando nuevos materiales con mejores propiedades, fácil procesamiento y bajo costo.

Referencias Bibliográficas

1. Seymour, Raymond B. & Characher, Charles E. Jr., *Introducción a la química de los polímeros*. Ed. Reverté, México, 1995: 441-450
2. Brydson J., *Plastic Material*. Tomo I. Ed. Butterworth-Heinemann. London, 1999: 387-410.
3. Ureta E., *Estabilizadores térmicos y otros aditivos para PVC*. Ed. Limusa, México, 1986: 67-82.
4. Blanco Vargas, Conde Ortiz, et. al., *Enciclopedia del plástico*. Tomo II. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, México, 2000: 191-206.
5. Firas Awaja y Dumitru Pavel. *Recycling of PET*. Science Direct – European Polymer Journal. Julio 2005: 1453-1477.
6. Achilias D. S. y Karayannidis G. P., *The chemical recycling of PET in the framework of sustainable development*. Chemical and Engineering News. Junio 2002: 385-392.
7. Hongsheng Zhang, Weihong Guo, Yingbo Yu, Binyao Li y Chifei Wu. *Structure and properties of compatibilized recycled poly(ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends*. Science Direct – European Polymer Journal. Agosto 2007: 1662-3670.
8. Navarro R., Ferrándiz S. y López J., *The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate*. Journal of materials processing technology. Abril 2007: 110-116.
9. Paci M. y La Mantia F. P., *Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethylene terephthalate*. *Polym Degrad Stab* 63. 1999: 11–14.

10. Gómez Lizárraga Karla K., *Producción de nanocompuestos poliméricos de politereftalato de etileno-hules (estireno-butadieno-estireno) arcillas*. Tesis Facultad de Química-UNAM. México. D.F., 2007.
11. Rivera Morales Bárbara, *Estudio de factibilidad técnico-económica para PET reciclado*. Tesis Facultad de Química-UNAM. México. D.F., 2003.
12. Corona Flores Edmundo, *Reciclado de PET*. Tesis Facultad de Química-UNAM. México. D.F., 2007.
13. Vargas Aguilar, *Simulación del proceso de extrusión reactiva en un extrusor de doble husillo contra-rotante*. Tesis Facultad de Química-UNAM. México. D.F., 2001.
14. Rojas García, *Estudios del efecto de la estructura de SBR's aniónicos en la modificación de las propiedades de poliestirenos, y de la injercción de anhídrido maléico en SBR's aniónicos vía extrusión reactiva*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química (Procesos-Polímeros) Facultad de Química-UNAM. México D.F., 1998.
15. Chavarría Sierra, *Extrusión reactiva, Trabajo monográfico de actualización*. Facultad de Química-UNAM. México D.F., 2001.
16. Janssen L. P., *Reactive extrusion systems*. Ed. Marcel Dekker. New York, E.U., 2004: 417-465.
17. Salamone, Joseph C., *Polymeric materials encyclopedia*. Tomo 8. Ed. CRC press. Boca Raton, E.U., 1996: 6078-6122.
18. Corona Flores, *Extrusión reactiva de poli(estireno-anhídrido maléico) con aminas y elastómeros*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química (Procesos-Polímeros) Facultad de Química-UNAM. México D.F., 1994.
19. Ortega Y., *Prueba de impacto: ensayo Charpy*. *Revista mexicana de física*. Junio 2006: 51-57.
20. *Poliiolefinas*, Plaza Cordero. [en línea], Universidad de Chile, Facultad de Ciencias [Fecha de consulta: 2 de marzo de 2008] Disponible en <http://cabierta.uchile.cl/revista/15/reviciones/1/hp1/h1.html>

21. Bird R.B., Stewart W.E. y Lightfoot E.N., *Fenómenos de transporte*. Ed. Reverté, México, 2003: 1-4 – 1-15.
22. Askeland R. Donald. *La ciencia e ingeniería de los materiales*. Ed. Thomson learning, México, 2003: 231-301.
23. Morton Jones D.H., *Procesamiento de plásticos: Inyección, moldeo, hule PVC*. Ed. Limusa, México, 1993: 73-130.
24. Blanco V., Conde O., et. Al., *Enciclopedia del plástico. Tomo III*. Instituto Mexicano del plástico Industrial, México, 2000: 87-105.
25. ASTM D638-91. Tensile Properties of Plastics. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, USA, 1993.
26. ASTM D256-92. Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Material. Annual Book of ASTM Standards. Easton MD, USA, 1993.
27. Ureta Barrón Ernesto. *Polímeros: Estructura, propiedades y aplicaciones*. Ed. Limusa, México, 1989: 60-80.
28. Ambiente Plástico. Número 22, Año 5. Mayo-Junio 2007. Pág. 96-105.

Glosario

Amorfo: Significa sin un ordenamiento determinado. Un polímero amorfo se presenta cuando sus cadenas están entrelazadas de cualquier manera.

Carga: Es un material relativamente inerte, que se incorpora al plástico para modificar su resistencia mecánica, estabilidad, propiedades de uso u otras características o para reducir su costo.

Compatibilidad: Grado en que puede coexistir una mezcla de dos o más componentes.

Contrarotacional: Es la dirección en que giran en sentido contrario los dos husillos de un extrusor.

Copolimerización: Es el proceso de polimerización de dos monómeros, obteniendo como producto un copolímero.

Copolímero: Se le llama así cuando dos tipos de monómeros están unidos en la misma cadena del polímero.

Copolímero de bloque: Son dos homopolímeros que están unidos por los extremos, es decir, los monómeros de un sólo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el otro tipo de monómero.

Copolímero de injerto: Sucede cuando las cadenas de un polímero formado a partir de un monómero B se encuentran injertadas en una cadena polimérica de un monómero A.

Cristalinidad: Se presenta cuando las cadenas del polímero están en forma de láminas ordenadas, presentando un cuerpo opaco impidiendo el paso de la luz por medio de ellas.

Distribución del peso molecular: La distribución es un gráfico, en donde se encuentra la ordenada al origen el peso molecular y en las abscisas la cantidad de polímero.

Eficiencia de injerto: Capacidad y virtud de lograr un injerto deseado con el mejor desempeño posible.

Elongación: Propiedad que mide el tiempo en que una muestra se extiende cuando hay un estiramiento, generalmente se expresa la elongación como la longitud después del estiramiento dividida por la longitud original.

Extrusión: Es la fabricación de productos a través del fundido y homogeneización a régimen continuo de materias primas.

Extrusión Reactiva: Es el proceso en donde se lleva a cabo el injerto de grupos funcionales a polímeros con una diversidad de reacciones químicas que pueden suceder, con el objetivo de obtener las características deseadas del producto, como son las propiedades físicas, químicas y mecánicas.

Funcionalización: Es una modificación química de un polímero, en donde se unen grupos funcionales a los polímeros y a la vez confieren sus propiedades físicas y químicas al polímero modificado

Microscopia electrónica de barrido (SEM): Técnica que determina las características de la superficie del material, la composición inorgánica de aleaciones, la forma de las partículas y las dimensiones físicas de muestras.

Miscibilidad: Es la condición física entre dos o más fluidos que les permitirá mezclarse en todas las proporciones sin la existencia de una interface.

Morfología: Es la forma que constituye las dos fases y el arreglo de las fases de un sistema.

Porcentaje de injerto: Cantidad en peso de los compuestos injertados en un sistema polimérico.

Proceso de inyección: Proceso que consiste en la fundición y homogeneización del polímero, al final de la parte del inyector inyecta la fusión en la cavidad del molde.

Radical libre: Cualquier átomo o molécula (orgánica o inorgánica), extremadamente inestable y que posee en su capa electrónica externa un electrón no apareado con gran poder reactivo.

Temperatura de transición vítrea: Temperatura a la cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable.

Tenacidad: Es la capacidad de un material para absorber energía de deformación hasta sus fractura.

Viscosidad: Es una propiedad de los fluidos que describe el grado de fricción interna en los mismos, esto es lo que impide que se deslicen libremente.



Resultados del análisis termogavimétrico de los extendedores de cadena.

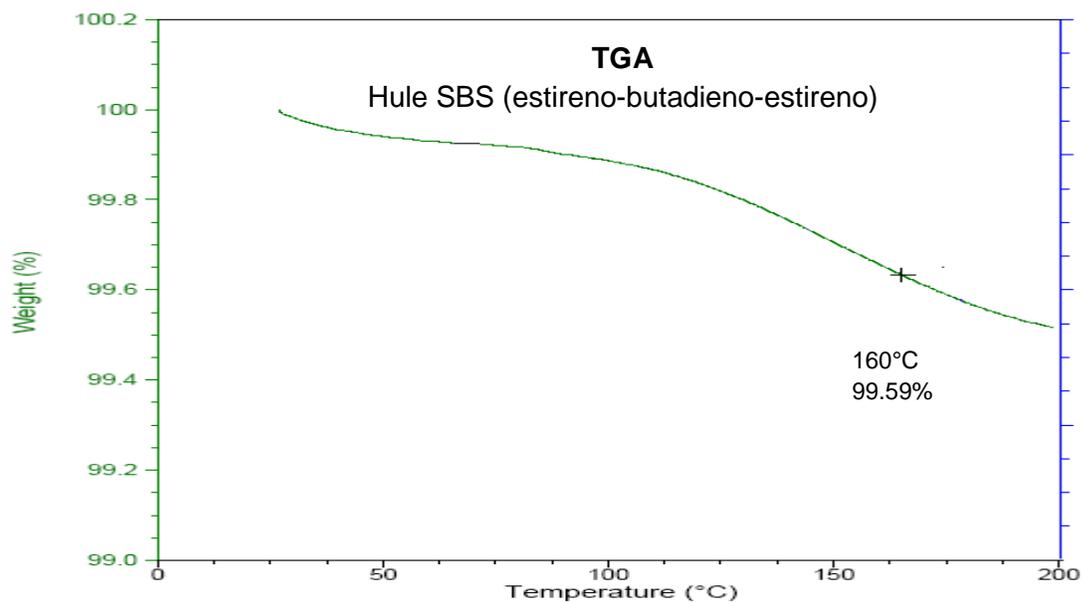


Figura 8.1 Análisis TGA para el hule SBS (estireno-butadieno-estireno), que muestra la pérdida de peso y el intervalo de temperatura.

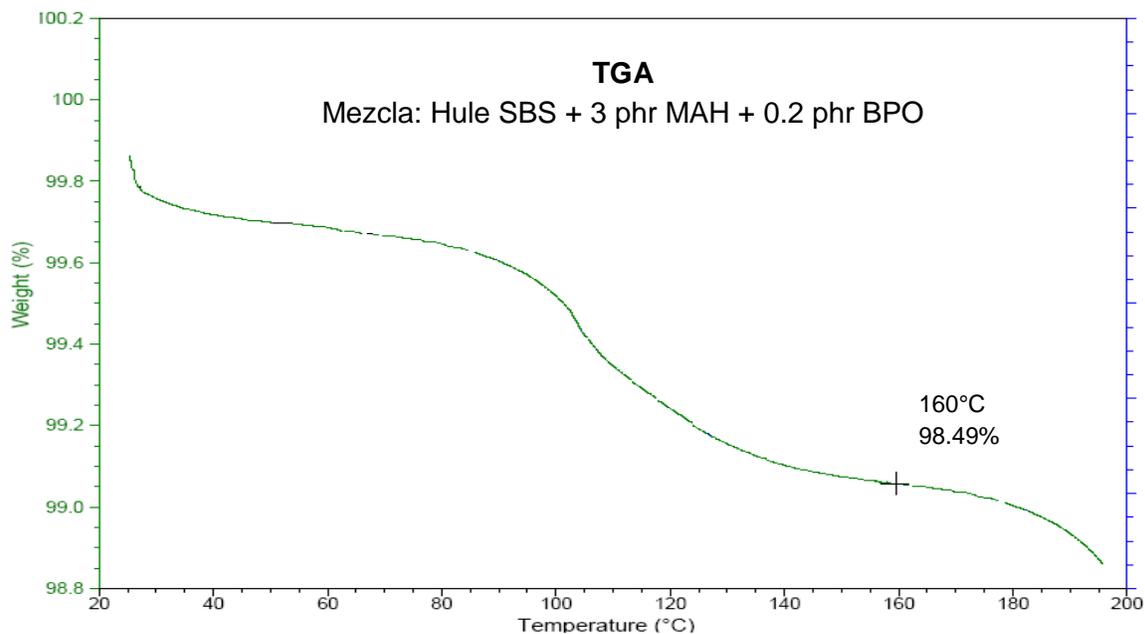


Figura 8.2 Análisis TGA para el extendedor de matriz de hule SBS (estireno-butadieno-estireno) + 3 phr de anhídrido maleico (MAH) + 0.2 phr de peróxido de benzoílo (BPO).

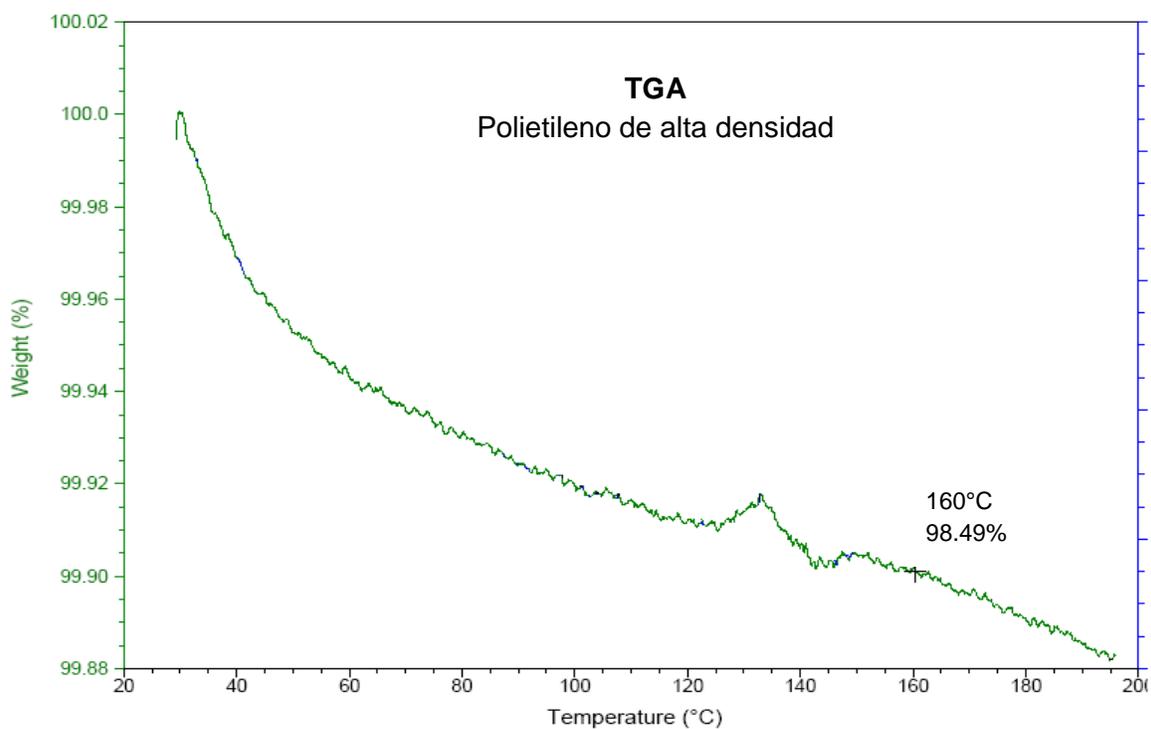


Figura 8.3 Análisis TGA para el Polietileno de alta densidad (PEAD), que muestra la pérdida de peso y el intervalo de temperatura.

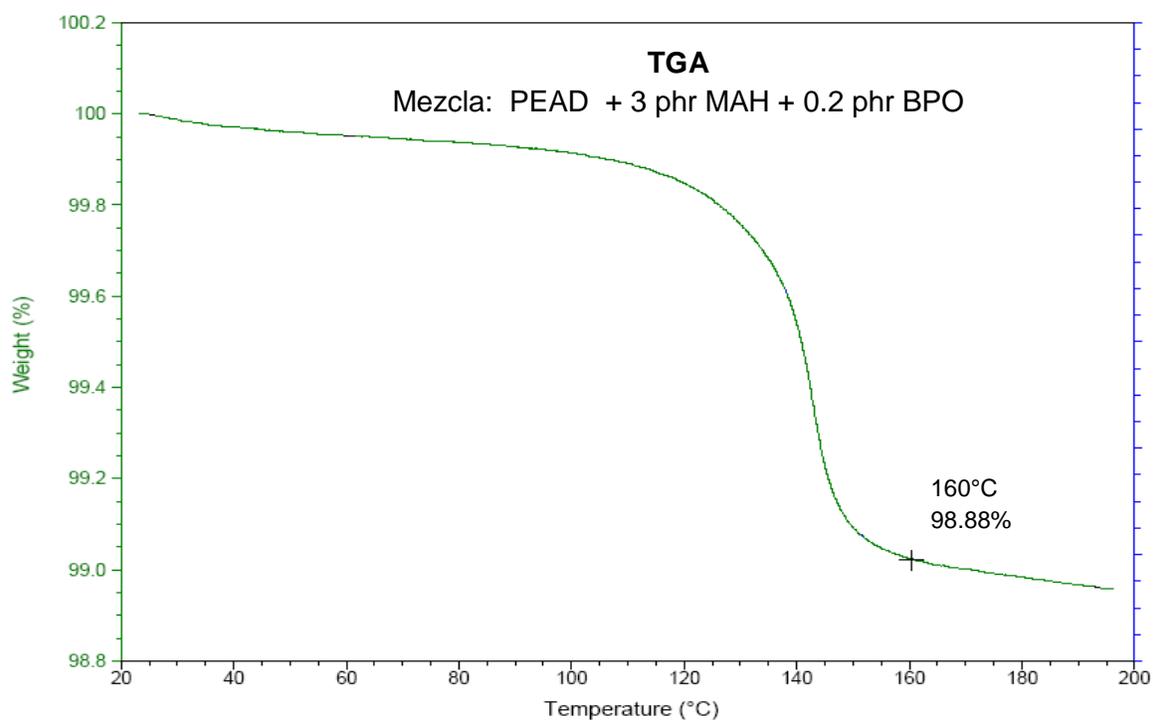


Figura 8.4 Análisis TGA para el extendedor de matriz de Polietileno de alta densidad (PEAD) + 3 phr de anhídrido maleico (MAH) + 0.2 phr de peróxido de benzoílo (BPO).

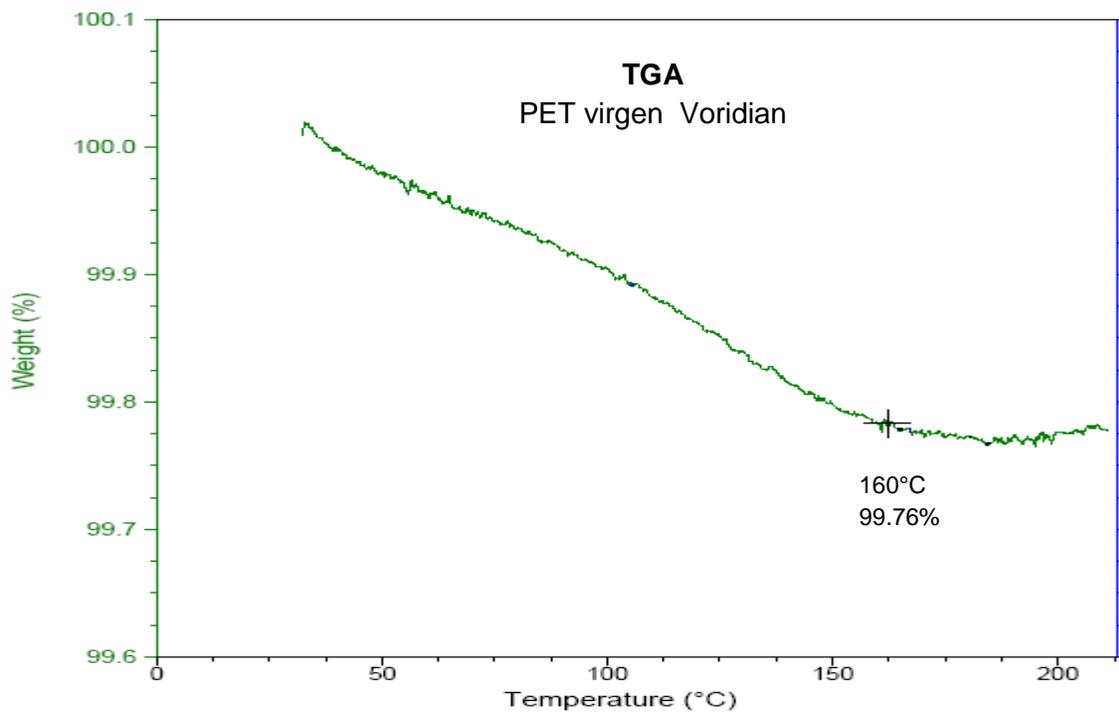


Figura 8.5 Análisis TGA para el PET virgen Voridian en forma de gránulos, que muestra la pérdida de peso y el intervalo de temperatura.

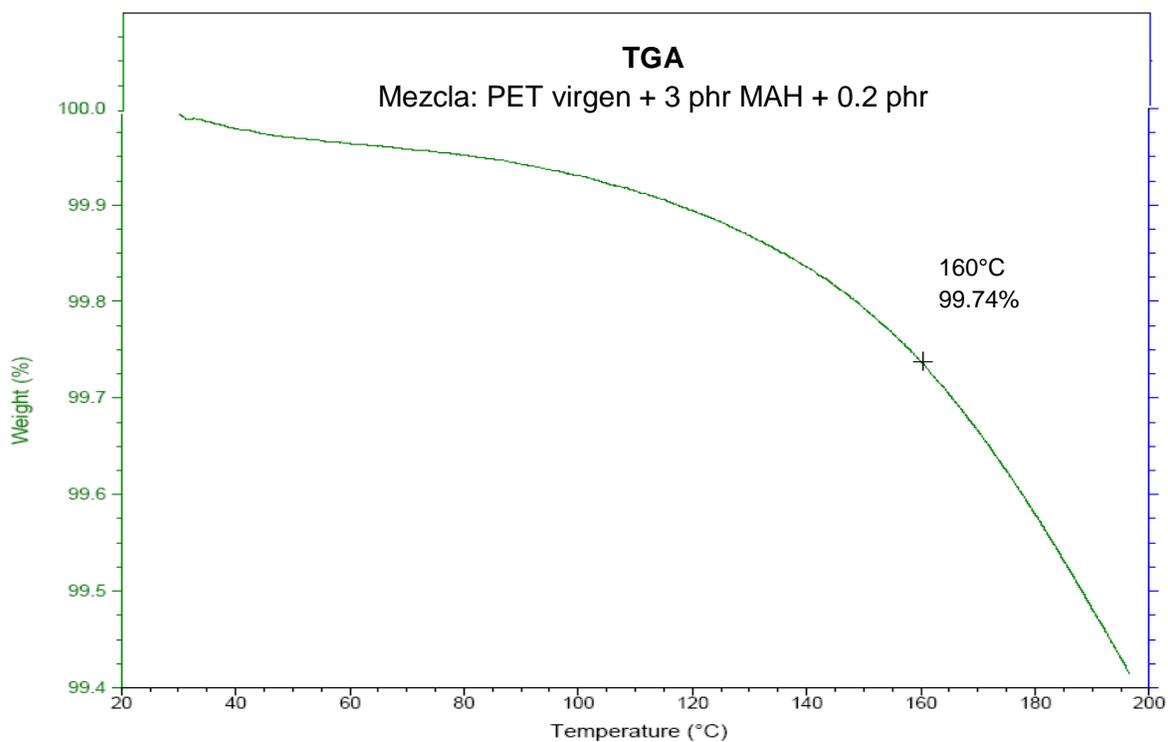


Figura 8.4 Análisis TGA para el extendedor de matriz de Polietileno de alta densidad (PEAD) + 3 phr de anhídrido maleico (MAH) + 0.2 phr de peróxido de benzoílo (BPO).

MEZCLAS PARA DETERMINAR EL EXTENDEDOR DE CADENA (Aditivo 2,3 y 4)							
	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Mejora deformación %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET reciclado hojuela	55.2	23.1	1137	157	0	38	93
PET-r + 0.5 phr aditivo 2	52.3	26.0	1117	256	63	60	147
PET-r + 1.0 phr aditivo 2	54.1	19.3	1116	275	75	62	153
PET-r + 1.5 phr aditivo 2	54.4	18.0	1088	300	91	68	166
PET-r + 2.0 phr aditivo 2	54.6	18.0	1127	153	-3	35	87
PET-r + 3.0 phr aditivo 2	53.9	18.2	1114	106	-32	25	63
Aditivo 2: PE alta densidad + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO							

	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Mejora deformación %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET-r + 0.5 phr aditivo 3	55.2	23.1	1137	157	0	38	93
PET-r + 1.0phr aditivo 3	52.3	26.0	1117	256	63	60	147
PET-r + 1.5 phr aditivo 3	54.1	19.3	1116	275	75	62	153
PET de botellas de coca-cola molidas sin secar, con 0.6 % de humedad en peso Aditivo 3: PE baja densidad (DOW plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO							

	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Mejora deformación %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET-r-crist	55.7	24.8	1147	396	0	101	246
PET-r-crist + 0.5 phr aditivo 4	55.4	26.3	1117	497	26	126	308
PET-r-crist + 1.0 phr aditivo 4	56.2	28.0	1142	493	24	126	309
PET-r-crist + 1.5 phr aditivo 4	57.6	23.0	1176	456	15	118	289
PET-r-crist + 2.0 phr aditivo 4	57.1	24.1	1168	359	-9	91	224
PET-r-crist + 3.0 phr aditivo 4	57.3	22.7	1177	304	-23	78	190
PET reciclado de preformas y cristalizado en un horno. Aditivo 4: PET virgen voridian + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO							

MEZCLAS PARA DETERMINAR EL EXTENDEDOR DE CADENA (Aditivo 1, 4 y repetición con aditivo 3)							
	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Mejora deformación %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET-r-crist + 0.5 phr aditivo 1	50.6	20.3	1048	481	21	114	285
PET-r-crist + 1.0 phr aditivo 1	53.3	19.5	1071	396	0	96.5	248
PET-r-crist + 1.5 phr aditivo 1	53.2	22.1	1079	405	2	99	254
PET-r-crist + 2.0 phr aditivo 1	52.6	22.1	1067	489	23	90.7	304
PET-r-crist + 3.0 phr aditivo 1	54.9	21.4	1076	449	13	110	284
PET reciclado de preformas y cristalizado en un horno. Aditivo 1: Hule SBS + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO							

REPETICION PARA ADITIVO 3	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Mejora deformación %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET-r-crist + 0.5 phr aditivo 3	51.8	20.2	1060	338	-15	82.5	213
PET-r-crist + 1.0 phr aditivo 3	53.9	18.2	1032	85	-79	20.4	52.8
PET-r-crist + 1.5 phr aditivo 3	54.2	21.4	1054	477	20	116	299
PET-r-crist + 2.0 phr aditivo 3	54.6	19.7	1036	396	0	97	250
PET-r-crist + 3.0 phr aditivo 3	53	21.2	1031	457	15	110	285
Aditivo 3: PE baja densidad (DOW plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO							

	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Mejora deformación %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET-r-crist	55.7	24.8	1147	396	0	101	246
PET-r-crist + 0.5 phr aditivo 4	50.7	17.9	1052	185	-53	43	110
PET-r-crist + 1.0 phr aditivo 4	51.9	18.9	1047	408	3	98	252
PET-r-crist + 1.5 phr aditivo 4	52.4	20.0	1042	467	18	116	300
PET-r-crist + 2.0 phr aditivo 4	53	20.4	1046	515	30	126	326
Aditivo 1b: Hule SBS + 6 phr MAH + 0.4 phr BPO, Aditivo 2b: PEAD + 6 phr MAH + 0.4 phr BPO Aditivo 3b: PEBD + 6 phr MAH + 0.4 phr BPO, Aditivo 4b: PET virgen + 6 phr MAH + 0.4 phr BPO							

Mezclas: Aditivo 3 + Cargas (primera parte)						
	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET virgen pellets, inyectado	52.7	21.3	1124	410	103	93
PET + 1.5 phr aditivo 3	53.4	24.3	1130	485	122	147
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 2 phr CaCO3	40.8	40.8	1315	3.4	0.7	64.99
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 5 phr CaCO3	36.1	36.1	1309	3	0.5	60.64
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 10 phr CaCO3	35.5	35.5	1344	2.9	0.5	55.06
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 12 phr CaCO3	43.3	43.3	1384	3.6	0.8	67.37
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr CaCO3	53.8	24.5	1287	17.7	6.2	87.43
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 20 phr CaCO3	53.5	53.5	1414	5.1	1.6	93.06
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 30 phr CaCO3	52.1	52.1	1523	5.2	1.3	73.01
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 1 phr mica	56.1	21.4	1180	28.4	8.7	100
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 2 phr mica	52.5	33.1	1166	12.6	4.2	83.06
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 4phr mica	54.9	34.4	1172	18	5.5	89.27
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 6 phr mica	53.9	29.3	1213	10.1	3.7	56.89
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 8 phr mica	55.1	28.8	1244	11.1	4.2	95.57
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 10 phr mica	55	44.9	1276	7.8	2.8	75.52
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr mica	51.4	51.4	1453	6.6	1.6	44.13
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 30 phr mica	47.2	47.2	1788	3.5	0.9	42.28
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 1 phr aserrín	52.5	45.3	1112	7.4	2.3	123.09
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 2 phr aserrín	43.8	43.8	1159	4.4	1	54.45
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 4 phr aserrín	45	45.0	1179	4.4	1	66.19
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 6 phr aserrín	40.3	40.3	1251	3.6	0.7	45.95
Aditivo 3: PE baja densidad (DOW plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO						

Mezclas: Aditivo 3 + Cargas (segunda parte)						
	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 1 phr arcilla	37.7	37.7	1165	3.7	0.8	77.48
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 2 phr arcilla	40.8	40.8	1121	4.2	0.9	72.46
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 4 phr arcilla	27.9	27.9	1195	2.6	0.3	27.40
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 1 phr arcilla-lys	44.8	44.8	1158	4.6	1.2	47.75
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 2 phr arcilla-lys	30.7	30.7	1163	2.9	0.4	23.16
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 5 phr arcilla-lys	24.6	24.6	1209	2.2	0.2	29.14
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 2 phr atapulgita	27.8	27.8	1176	2.6	0.3	49.56
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 4 phr atapulgita	23.0	23.0	1191	2.1	0.2	21.98
PET + 1.5 phr aditivo 3 + 6 phr atapulgita	11.1	7.0	1258	2	0.1	24.97
Aditivo 3: PE baja densidad (DOW plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO						

Aditivo comercial + Cargas (tercera parte)						
	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET + 1.5 phr aditivo comercial	51.6	18.1	1041	273	66.8	146.12
PET + 1.5 phr aditivo com + 12 phr CaCO3	54.2	20.5	1177	32.0	9.4	95.57
PET + 1.5 phr aditivo com + 15 phr CaCO3	53.7	20.3	1248	25.0	7.5	123.60
PET + 1.5 phr aditivo com + 18 phr CaCO3	54.0	21.6	1294	17.6	5.7	113.51
PET + 1.5 phr aditivo com + 20 phr CaCO3	53.6	21.7	1277	17.2	5.6	122.96
PET + 1.5 phr aditivo com + 12 phr mica	51.5	27.6	1203	11.2	3.7	150.66
PET + 1.5 phr aditivo com + 15 phr mica	50.5	50.0	1380	6.1	1.8	117.20
PET + 1.5 phr aditivo com + 18 phr mica	49.4	49.4	1382	6.1	1.8	121.68
PET + 1.5 phr aditivo com + 20 phr mica	49.1	49.1	1391	6.1	1.8	92.48
Aditivo comercial: PE alta densidad con grupos epóxicos de la compañía Dupont						

Mezcla de extendedores (Ad3 y Ad com) + PET virgen	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET + 1.5 phr adtvo 3 + 0.5 phr adtvo com +15 phr CaCo3	51.4	17.9	1181	19.7	5.51	158.10
PET + 1.5 phr adtvo 3 + 1.0 phr adtvo com +15 phr CaCo3	52.3	19.7	1203	19.0	5.46	86.77
PET + 1.5 phr adtvo 3 + 1.5 phr adtvo com +15 phr CaCo3	50.7	18.8	1173	14.6	4.28	118.61
PET + 1.5 phr adtvo 3 + 0.5 phr adtvo com +15 phr mica	48.8	48.8	1263	6.3	1.8	147.60
PET + 1.5 phr adtvo 3 + 1.0 phr adtvo com +15 phr mica	46.5	46.5	1274	6.0	1.66	154.68
PET + 1.5 phr adtvo 3 + 1.5 phr adtvo com +15 phr mica	47.2	47.2	1294	6.1	1.73	114.67
[PET + 1.5 phr aditivo 3] procesado	53.4	24.3	1130	485.7	122.3	191.43
Aditivo comercial: PE alta densidad con grupos epóxicos de la compañía Dupont						
Aditivo 3: PE baja densidad (DOW plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO						

Mezcla de extendedores (Ad3 y Ad com) + PET reciclado-hojuela	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET r-hoj + 1.5 phr adt 3 + 1.5 phr adt com +15 phr CaCO3	22.4	22.4	1361	2.1	0.22	45.99
[PET r-hojuela + 1.5 phr aditivo 3] procesado	54.1	19.3	1116	275	62.00	153.00
[PET r-hoj + 1.5 phr adt 3]proc + 1.5 phr adt com +15 phr CaCO3	22.3	22.3	1369	2.1	0.21	30.90
PET r-hoj + 1.5 phr adt 3 + 1.5 phr adt com +15 phr mica	44.4	44.4	1391	5.4	1.41	55.27
Aditivo comercial: PE alta densidad con grupos epóxicos de la compañía Dupont						
Aditivo 3: PE baja densidad (DOW plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO						

PET reciclado-hojuela + Aditivo 3 + carga	Resistencia tensión (Mpa)	Res. Tens. Fractura (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)	Deformación Fractura %	Tenacidad (Mpa)	Energía Fractura (J)
PET r-hoj + 1.5 phr adt 3 + 15 phr CaCO3	28.3	28.3	1081	3.3	0.4	66.30
PET r-hojuela + 1.5 phr aditivo 3 + 15 phr mica	47.8	47.8	1030	7.4	2.1	47.29
Aditivo 3: PE baja densidad (DOW plastics 150-E) + 3 phr de MAH + 0.2 phr BPO						