



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN INGENIERÍA**

**“MEJORAMIENTO DE PROPIEDADES  
MECÁNICAS POR TRATAMIENTO TERMO-  
MECÁNICO DE COMPUESTOS  
POLIMÉRICOS PARA LA CONSTRUCCIÓN”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

**QUÍMICA - METALURGIA**

P R E S E N T A:

**ING. AGUSTÍN PARADA SORIA**

TUTOR:

**DR. ÁNGEL ROMO URIBE**

**2012**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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: Dr. Rafael Herrera Nájera

Secretario: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes

Vocal: Dr. Arturo Barba Pingarron

1<sup>er</sup> Suplente: Dr. Osvaldo Flores Cedillo

2<sup>do</sup> Suplente: Dr. Ángel Romo Uribe

Laboratorio de Nanopolímeros y Colides  
Instituto de Ciencias Físicas  
UNAM Campus Morelos

**TUTOR DE TESIS :**

**DR. ÁNGEL ROMO URIBE**

---

**Firma**

# Tabla de contenido

Introducción	05
Planteamiento del problema	07
Objetivos	07
Justificación	08
Capítulo 1. Materiales poliméricos	
1.1 Introducción	09
1.2 Historia de los polímeros	10
1.3 Clasificación de los polímeros	10
1.3.1 Termoplásticos	13
1.3.2 Termoestables	15
1.3.3 Elastómeros	16
1.4 Propiedades de los polímeros	16
1.4.1 Comportamiento esfuerzo-deformación	18
1.4.2 Fusión y fenómeno de transición vítrea	19
1.4.3 Viscoelasticidad	22
1.4.4 Fractura de polímeros	23
1.4.5 Resistencia al impacto	23
1.4.6 Fatiga	24
1.4.7 Resistencia a la torsión y dureza	25
1.5 Técnicas de conformación	25
1.6 Tipos de polímeros y aplicaciones	29
a) Polietileno de alta densidad (HDPE)	31
1.7 Conclusiones del capítulo	34
Capítulo 2. Contaminación del medio ambiente y reciclado de materiales	
2.1 Introducción	35
2.2 Contaminación del medio ambiente	35
2.2.1 Contaminación por materiales poliméricos	42
2.3 Importancia de reciclar	44
2.4 Tecnologías de reciclaje	45
2.4.1 Tratamiento primario	46
2.4.2 Tratamiento secundario	46
a) Vía térmica: Pirolisis, Gasificación, Cracking	
b) Vía catalítica: Hidrogenación, Hidrocracking, Cracking	
2.4.3 Tratamiento terciario	49
a) Polímeros de condensación: Hidrólisis, Metanólisis, Glicolisis	
2.4.4 Tratamiento cuaternario	49
2.5 ¿Qué materiales se reciclan?	50
2.6 ¿Qué materiales aun no se reciclan?	52
2.6.1 Tetrapack	53
2.7 Conclusiones del capítulo	54

### Capítulo 3. Reutilización y procesado de HDPE y Tetrapak: Estudios Previos

3.1 Introducción	55
3.2 Antecedentes y trabajos previos	55
3.3 Obtención de materiales y procesado para conformar el compuesto	56
3.4 Propiedades del compuesto	58
3.5 Resumen de resultados	72
3.6 Conclusiones del capítulo	73

### Capítulo 4. Mejoramiento de propiedades mecánicas

4.1 Introducción	74
4.2 Pruebas y mediciones experimentales al HDPE (unicolor)	74
4.2.1 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)	74
4.2.3 Microscopía óptica polarizada (POMP)	79
4.2.4 Difracción de luz a ángulo-pequeño (SALS)	79
4.4 Tratamiento termo-mecánico al HDPE (unicolor)	83
4.5 Pruebas y mediciones experimentales después del tratamiento	84
4.5.1 Pruebas de tensión	85
4.5.2 Microscopía óptica polarizada (POMP)	86
4.5.3 Difracción de luz a ángulo-pequeño (SALS)	87
4.6 Tratamiento termo-mecánico al compuesto DHPE - Tetra Pak	89
4.7 Pruebas y mediciones experimentales después del tratamiento al compuesto	
4.7.1 Pruebas de tensión	90
4.7.2 Pruebas de microscopía óptica	91
4.8 Conclusiones	92

### Capítulo 5. Conclusiones y trabajos complementarios

5.1 Introducción	94
5.2 Análisis Térmico	94
5.3 Pruebas microscopía óptica a placas unicolor	94
5.4 Difracción de luz a ángulo-pequeño (SALS)	95
5.5 Tratamiento termo-mecánico	95
5.6 Pruebas de tensión.	95
5.7 Pruebas microscopía óptica a placas multicolor	96
5.8 Beneficios obtenidos	97
5.9 Trabajos complementarios	97
5.10 Otros logros	97

Referencias	98	
Anexo I	Graficas de DSC	102
Anexo II	Graficas de SALS	108
Anexo III	Graficas de Instron	118
Anexo IV	Macrografías de microscopía óptica	122
Anexo IV	Macrografías de POM	124

# Mejoramiento de propiedades mecánicas por tratamiento termo-mecánico de compuestos poliméricos para la construcción.

## Introducción

Es bien sabido que el desarrollo y evolución del ser humano se encuentra estrechamente relacionado con la capacidad del hombre para producir los materiales necesarios para su vestimenta, transporte, comunicación, recreación y vivienda. Con el paso del tiempo, el hombre aprendió a manejar los materiales que se encuentran disponibles en la naturaleza, surgiendo así la edad de piedra y la edad de los metales, posteriormente descubrió técnicas para producir materiales con propiedades superiores a los materiales naturales, y aprendió que dichas propiedades se podían modificar y mejorar bajo ciertos tratamientos térmicos, mecánicos o por adición de algunas sustancias. También ha aprendido que el comportamiento de cada material y sus propiedades mecánicas están ligados con su estructura molecular. De este modo hoy en día tenemos una vasta gama de materiales cerámicos, metálicos, vidrios, fibras, plásticos, etc., todos ellos con características muy especiales para satisfacer las sofisticadas necesidades de la sociedad moderna.

Los materiales poliméricos al igual que otros materiales no fueron una creación del hombre, la misma naturaleza se ha encargado de producir y utilizar materiales poliméricos en diferentes procesos biológicos como es el caso de la seda, el algodón, la madera, los huesos, por mencionar algunos, y el hombre se ha visto beneficiado con el uso de estos materiales. Pero no fue sino hasta después de la inversión del petróleo que el hombre aprendió a fabricarlos de manera sintética y a producirlos en grandes cantidades, de tal modo que hoy en día podemos encontrar materiales poliméricos en una infinidad de aplicaciones cada vez más sofisticadas como en la aeronáutica, en la aviación, en la industria automotriz, en la industria médica, etcétera.

Por contraparte, el uso y desarrollo de los materiales poliméricos está generando una serie de problemas ambientales que, de no atenderse de manera rápida, pueden tener un gran impacto negativo en el medio ambiente, como la contaminación del aire, el agua, suelos y todos los recursos naturales de los que dispone el hombre. La razón de este impacto negativo es básicamente porque la materia prima de los polímeros es el petróleo, y una mala disposición de los residuos que son desechados por el hombre terminan contaminando los ecosistemas.

Ésta situación hace necesario el replanteamiento de la disposición y manejo de residuos plásticos que se generan a nivel mundial y el presente trabajo de investigación servirá para aportar una solución para el buen manejo y disposición de dichos residuos sólidos plásticos, específicamente los que provienen del polietileno de alta densidad. Para tal efecto ésta tesis se ha estructurado en cinco capítulos.

En el primer capítulo se presenta una descripción general de los materiales poliméricos, cómo es que se clasifican y las técnicas para procesarlos. También se hace una presentación de las características, propiedades y aplicaciones de los polímeros más comunes. De manera particular, se presentan a detalle las características, aplicaciones y propiedades del polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas en inglés).

En el segundo capítulo, se presentan los problemas y las consecuencias de la contaminación del medio ambiente y los recursos naturales, cuáles son los métodos utilizados para el manejo de los residuos sólidos y las tecnologías de reciclado disponibles para poder separar y reutilizar los desechos sólidos. Finalmente, en este capítulo se exponen los materiales que se pueden reciclar fácilmente como los materiales termoplásticos y los materiales que aun no se reciclan por su alto costo y complejidad. Teniendo bien identificados estos dos tipos de materiales, se pretende agregar valor al reciclaje de los polímeros termoplásticos añadiéndole, como relleno a la matriz polimérica, un material que no se está reciclando actualmente.

En el tercer capítulo se hace un análisis de trabajos de investigación anteriores que buscan, por un lado, reincorporar plásticos (que ya han sido utilizados) a la cadena de producción, y por otro reforzarlos con materiales diversos para conseguir nuevos y mejores productos. Se presentan los resultados de los trabajos de investigación previos, basados en la mezcla de Polietileno de Alta Densidad (HDPE) reciclado y Tetra Pak, los cuales marcan la pauta para el presente trabajo de investigación. También se presenta el procedimiento y procesado para la conformación del compuesto que se propone y el cual será analizado para la obtención de sus características y propiedades mecánicas. En este mismo apartado se hace la propuesta de mejoramiento de las propiedades físicas, por tratamiento termo mecánico y se indican las pruebas que se realizaron al compuesto para terminar de caracterizarlo.

Los resultados de las pruebas y mediciones realizadas al compuesto se presentan en el cuarto capítulo. Se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) para determinar la cristalización isotérmica del material a diferentes temperaturas. Se aplicó la técnica de dispersión de la luz a ángulo pequeño (SALS por sus siglas en inglés) para conocer la estructura interna del compuesto. La técnica de micrografía óptica polarizada se utilizó para observar la morfología del material. Las propiedades mecánicas tales como módulo de Young, límite elástico y resistencia a la tracción final se obtuvieron a partir de pruebas de deformación uniaxial.

Una vez realizadas las pruebas y obtenidos los resultados de éstas, en el capítulo cinco se presentan las conclusiones a las que se llegaron y las aportaciones obtenidas con el desarrollo de esta investigación. También se presenta un apartado de trabajos futuros o complementarios a la presente investigación, con el fin de seguir desarrollando nuevos materiales poliméricos con aplicaciones potenciales en la industria de la construcción y mobiliario que posean un alto valor agregado, gracias a la reincorporación a la cadena de producción tanto de polímeros reciclados, como materiales que actualmente nos se reciclan.

## **Planteamiento del problema**

A pesar de que los materiales poliméricos están ganando cada vez mas terreno en la ingeniería de materiales, por sus grandes ventajas y prestaciones, el uso de estos mismos materiales está generado una serie de problemas ambientales en cadena, que exigen la atención inmediata del ser humano, para detener el impacto negativo que tienen en el medio ambiente, como lo es la contaminación de nuestros recursos naturales. La razón de este impacto negativo es básicamente por dos factores, uno que para producir los materiales poliméricos, se genera contaminación por la quema de combustibles además de que se requiere una gran cantidad de energía eléctrica y agua, pues la materia prima de los polímeros es el petróleo y dos la mala disposición de los residuos que son desechados por el hombre y terminan contaminando los ecosistemas.

Debido a que la contaminación por materiales poliméricos va en aumento, se hace necesario el replanteamiento de la disposición y manejo de los residuos plásticos que se generan a nivel mundial. Tanto en México como en otros países del mundo, el reciclaje de plástico se ha convertido en una actividad muy importante en los últimos años. Esto no sólo por el interés comercial y económico, sino que se basa en las nuevas y estrictas normas ambientales de las grandes ciudades. En México el PET y el HDPE se encuentran entre los materiales más solicitados para el reciclaje por el alto volumen de consumo, lo que hace económicamente viable su reciclaje. La producción de plásticos post consumo se concentra principalmente en la Ciudad de México y las ciudades de Puebla, Monterrey y Guadalajara. Sin embargo, se estima que sólo 9% de este plástico se recicla en este país y el resto es arrojado a basureros, a tiraderos a cielo abierto y ríos, ocasionando problemas ambientales y sanitarios [15].

Actualmente, la mayoría de los plásticos recolectados en México son separados, prensados, embalados y enviados directamente al extranjero, para darles un nuevo uso o incluso para ser procesados y producir nuevos artículos, dejando poco o ningún beneficio a las personas y la industria que participan en esta actividad, sin mencionar la falta de regulaciones, así como la especulación de precios.

## **Objetivo General**

El objetivo general del presente trabajo de investigación es aportar una solución para un buen manejo de los residuos sólidos plásticos que se generan a nivel mundial, específicamente los que provienen del polietileno de alta densidad (HDPE), desarrollando un compuesto polimérico basado en HDPE y Tetra Pak, con aplicaciones potenciales en la industria de la construcción y mobiliario.

## **Objetivos Particulares**

Producir un material estructurado con ciertas propiedades físicas y mecánicas específicas, mediante la combinación de dos materiales, HDPE y Tetra Pak, teniendo al HDPE como la matriz polimérica y al Tetra Pak como un relleno.

Caracterizar el compuesto y hacer una propuesta de mejoramiento de las propiedades físicas, por tratamiento termo mecánico.

Realizar pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) para determinar la cristalización isotérmica del material a diferentes temperaturas.

Estudiar al compuesto con la técnica de dispersión de la luz a ángulo pequeño (SALS por sus siglas en inglés) para conocer la estructura interna compuesto.

Aplicar la técnica de micrografía óptica polarizada para observar la morfología del material.

Realizar pruebas de deformación uniaxial al material para obtener sus propiedades mecánicas como módulo de Young, límite elástico y resistencia a la tracción final.

Investigar las propiedades mecánicas y el comportamiento a la fractura en el compuesto, para conocer la influencia del procesado.

Establecer un procedimiento para la conformación y procesado del compuesto, que nos permita desarrollar un material de ingeniería de alto valor con aplicaciones específicas.

## **Justificación**

Al igual que día a día aumenta el uso y aplicaciones de los materiales poliméricos, también se incrementa y agrava la contaminación de nuestros recursos naturales. Esto nos lleva a replantear la disposición y uso final que se les esta dando en general a todos los residuos sólidos municipales, y en particular a los materiales poliméricos, buscando nuevas alternativas viables que nos permitan reincorporar plásticos (que ya han sido utilizados) a la cadena de producción y evitar que se continúen consumiendo grandes cantidades de petróleo para la producción de estos materiales.

Al momento de reforzar nuestra matriz polimérica con un material que actualmente no está siendo reciclado como el Tetra Pak (por el alto costo que ello implica y la dificultad de hacerlo), además de obtener un material con propiedades mecánicas mejoradas y alto valor agregado, también se disminuye la cantidad de recipientes, tanto de HDPE como de Tetra Pak, que terminan contaminando nuestros ecosistemas.

Adicionalmente, la solución que se presenta, para el buen manejo de los residuos sólidos plásticos, no esta limitada a atender un problema local, sino más bien un problema general que se presenta a nivel mundial.

# Capítulo I

## Materiales Poliméricos

### 1.1 Introducción

A lo largo de la historia la naturaleza se ha encargado de producir y utilizar materiales poliméricos en diferentes procesos biológicos como es el caso del algodón, la madera, los huesos, los cartílagos, etcétera, pero no fue sino hasta después de la invención del petróleo que el hombre aprendió a fabricarlos de manera sintética. Debido a que el presente trabajo de investigación se centra en la fabricación de un compuesto polimérico, en este capítulo se presenta la definición e historia de los polímeros y como es que se clasifican. También se presenta de manera general las características, propiedades y aplicaciones de los polímeros más comunes y de manera particular el polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas en Ingles).

### 1.2 Historia de los polímeros

A lo largo de cientos de años se han utilizado polímeros naturales procedentes de plantas y animales como la madera, el caucho, la lana el cuero y la seda. Otros polímeros naturales tales como las proteínas, las enzimas, los almidones y la celulosa tienen importancia en los procesos bioquímicos y fisiológicos de plantas y animales. Los seres humanos han aprovechado la versatilidad de polímeros durante siglos en forma de aceites, alquitranes, resinas y gomas. Sin embargo, no fue hasta la revolución industrial que la industria de los polímeros modernos comenzó a desarrollarse.

A finales de 1830, Charles Good Year tuvo éxito en producir una forma útil de caucho natural mediante un proceso conocido como "vulcanización". Unos 40 años después otro acontecimiento que contribuyó al desarrollo continuo de los polímeros, fue la modificación de la celulosa que permitió el surgimiento de las fibras sintéticas llamadas rayones (un plástico duro formado a partir de nitrocelulosa) las cuales se comercializaron con éxito. A pesar de estos avances, el progreso en ciencia de los polímeros fue lento hasta la década de 1930, cuando materiales como el vinilo, neopreno, poliestireno y el nylon se desarrollaron. Después de la Segunda Guerra Mundial el campo de los

materiales se vio revolucionado con la llegada de los polímeros y se produjo una explosión en la investigación de polímeros que todavía continúa hoy en día [21].

En los años 1950 el alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta desarrollaron los catalizadores de Ziegler-Natta y obtuvieron el Premio Nobel de Química en 1963. Otro Premio Nobel de Química fue concedido por sus estudios de polímeros a Paul J. Flory en 1974.

En los últimos 70 años, los polímeros han venido a revolucionar nuestras vidas. Su invención, producción y aplicación, ha contribuido enormemente al rápido crecimiento en la calidad de vida del hombre, por su bajo costo, su alta procesabilidad y excepcionales propiedades mecánicas, por lo que los polímeros han llegado a un número cada vez mayor de aplicaciones sofisticadas. Por ejemplo, se han obtenido polímeros que son tan rígidos como el aluminio mediante procesos de cristalización, reticulación, orientación de cadenas, etc.. Los nuevos métodos de procesamiento pueden conferir resistencia al calor y a la deformación mecánica, o incluso producir polímeros conductores, lo que ha dado pie a nuevos campos de aplicación para los polímeros, que ya han penetrado en gran medida en un mercado que solía estar dominado por los metales y materiales cerámicos.

### 1.3 Clasificación de los polímeros

Las propiedades de los polímeros, al igual que los metales y los cerámicos, están relacionadas con la estructura elemental del material y dicha estructura pueden ser lineal, formando polímeros por una única cadena de monómeros, o bien esta cadena puede presentar ramificaciones de mayor o menor tamaño formando polímeros ramificados. También se pueden formar entrecruzamientos provocados por el enlace entre átomos de distintas cadenas. En la Figura 1.0 se muestra la estructura de un polímero lineal y uno ramificado.

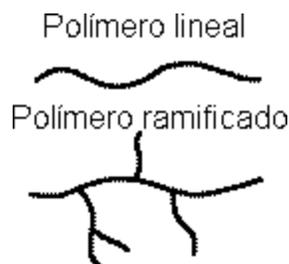


Figura 1.0 Estructura de un polímero lineal y uno ramificado

Existen diferentes formas de clasificar a los materiales poliméricos, una de ellas puede ser según su origen, dando lugar a los polímeros naturales, semi-sintéticos y sintéticos:

- Polímeros naturales. Existen en la naturaleza muchos polímeros y las biomoléculas que forman los seres vivos son macromoléculas poliméricas, un ejemplo de estos son las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como

la celulosa y la quitina), el hule o caucho natural, la lignina. En la Tabla 1.0 se describen los principales polímeros naturales.

- Polímeros semi-sintéticos. Estos se obtienen por medio de la transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho vulcanizado, etc.
- Polímeros sintéticos. En estos polímeros se ubican todos los que se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno, etc.

Tabla 1.0. Polímeros Naturales Genéricos

Polímero natural	Composición	Usos
Celulosa	$\left( \text{---C}_6\text{H}_9\text{O}_6 \text{---} \right)_n$ Cristalino	Armazón o estructura de todas las plantas, como el principal componente estructural en las paredes celulares.
Lignina	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ Amorfo	El otro componente de las paredes celulares en la plantas.
Proteínas	$\left( \begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{---HN---C---C---} \\   \quad    \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} \right)_n$ R es un Radical. Parcialmente cristalino.	Gelatina, lana, seda.

Otra clasificación de los polímeros esta basada en el mecanismo de reacción de polimerización a partir de los monómeros: polimerización por condensación, por adición, por pasos o polimerización en cadena. En cualquier caso, el tamaño de la cadena dependerá de parámetros como la temperatura o el tiempo de reacción, teniendo cada cadena un tamaño distinto y, por tanto, una masa molecular distinta, de ahí que se hable de masa promedio del polímero [22].

- Polimerización por condensación. En cada unión de dos monómeros se pierde una molécula pequeña, por ejemplo agua. Debido a esto, la masa molecular del polímero no es necesariamente un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero. De este modo los polímeros de condensación se dividen en dos grupos: Los Homopolímeros( Polietilenglicol y Siliconas) y los Copolímeros.( Baquelitas, Poliésteres y Poliamidas).
- Polimerización por adición. En este tipo de polimerización la masa molecular del polímero es un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero por lo que suele seguir un mecanismo en tres fases, con ruptura hemolítica: Iniciación, Propagación o crecimiento y Terminación (Los radicales libres de los

extremos se unen a impurezas o bien se unen dos cadenas con un terminal neutralizado).

- Polímeros formados por reacción en cadena. Se requiere un iniciador para comenzar la polimerización; un ejemplo es la polimerización de alquenos (de tipo radicalario). En este caso el iniciador reacciona con una molécula de monómero, dando lugar a un radical libre, que reacciona con otro monómero y así sucesivamente. La concentración de monómero disminuye lentamente. Además de la polimerización de alquenos, incluye también polimerización donde las cadenas reactivas son iones (polimerización catiónica y aniónica).
- Polímeros formados por reacción por etapas. El peso molecular del polímero crece a lo largo del tiempo de manera lenta, por etapas. Ello es debido a que el monómero desaparece rápidamente, pero no da inmediatamente un polímero de peso molecular elevado, sino una distribución entre dímeros, trímeros, y en general, oligómeros; transcurrido un cierto tiempo, estos oligómeros empiezan a reaccionar entre sí, dando lugar a especies de tipo polimérico. Esta categoría incluye todos los polímeros de condensación de Carothers y además algunos otros que no liberan moléculas pequeñas pero sí se forman gradualmente, como por ejemplo los poliuretanos.

Otra clasificación pertinente es según su composición química [14]:

- Polímeros orgánicos. Posee en la cadena principal átomos de carbono.
- Polímeros orgánicos vinílicos. La cadena principal de sus moléculas está formada exclusivamente por átomos de carbono. Dentro de ellos se pueden distinguir:
  - Poliolefinas, formados mediante la polimerización de olefinas (polietileno y polipropileno)
  - Polímeros estirénicos, que incluyen al estireno entre sus monómeros (poliestireno y caucho estireno-butadieno)
  - Polímeros vinílicos halogenados, que incluyen átomos de halógenos (cloro, flúor...) en su composición (PVC y PTFE)
  - Polímeros acrílicos. Como el PMMA.
- Polímeros orgánicos no vinílicos. Además de carbono, tienen átomos de oxígeno o nitrógeno en su cadena principal, algunas sub-categorías de importancia son las siguientes
  - Poliésteres
  - Poliamidas
  - Poliuretanos
- Polímeros inorgánicos. Basados en azufre como los polisulfuros o basados en silicio como la silicona.

Una clasificación más usual de los polímeros es la que se realiza según su respuesta mecánica frente a temperaturas, ya que es una de las formas empíricas más sencillas, consiste en calentarlos por encima de cierta temperatura e identificar y si el material funde y fluye o no, de este modo se diferencian dos tipos de polímeros: los termoplásticos y los termoestables [21].

## Los polímeros termoplásticos

Los polímeros termoplásticos se ablandan al calentarse (a veces funden) y se endurecen al enfriarse (estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse). Estos materiales normalmente se fabrican con aplicación simultánea de calor y de presión. A nivel molecular, a medida que la temperatura aumenta, la fuerza de los enlaces secundarios se debilita (porque la movilidad molecular aumenta) y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo. La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes. Los termoplásticos son relativamente blandos y dúctiles. La mayoría de los polímeros lineales y los que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles son termoplásticos.

El polietileno es el más común de los termoplásticos. A menudo se describen como polímeros lineales, es decir, que las cadenas no están reticuladas (aunque en ocasiones pueden presentar ramificaciones). Por eso se reblandece si se calientan; los enlaces secundarios que mantiene unidas las moléculas entre si se deshacen de manera que fluyen como un liquido viscoso. Las moléculas en los polímeros lineales tiene un intervalo de masas moleculares, y se empaquetan entre si en una variedad de configuraciones. Algunos, como el poliestireno, son generalmente amorfos; otros, como el polietileno, son parcialmente cristalinos. Este intervalo de masas moleculares y geométricas de empaquetamiento significa que los termoplásticos no tienen un punto de fusión definidos. En lugar de esto, sus viscosidades caen en un intervalo de temperatura, como ocurren en el caso de los vidrios inorgánicos.

Los termoplásticos se obtienen de la adición conjunta (polimerización) de subunidades (Monómeros) como la que se muestra en la Figura 1.1 para formar cadenas largas.

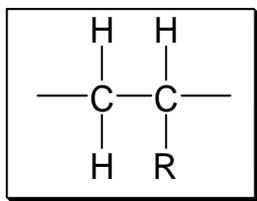


Figura 1.1 Unidad Monómerica.

El radical R puede ser simplemente hidrógeno (como e el polietileno),  $-\text{CH}_3$  (polipropileno) o  $-\text{Cl}$  (policloruro de vinilo). Unos pocos, como el nailon, son más complicados. Los polímeros formados de fibras y películas, como el poliacrilonitrilo (ACN) y el polietilentereftelato (PET, Terylene, Dacron, Mylar), son también termoplásticos. En la Tabla 1.1 se detallan los termoplásticos genéricos y se mencionan algunas de sus aplicaciones comunes.

Tabla 1.1. Termoplásticos genéricos

Termoplásticos	Composición	Usos
<b>Poliétileno</b> PE	$\left( \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{H} \end{array} \right)_n$ Parcialmente cristalino	Tubos, películas, botellas, aisladores eléctricos, embalajes.
<b>Polipropileno</b> PP	$\left( \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ Parcialmente cristalino	Mismo uso que el PE, pero más ligero, más rápido, más resistente a la luz solar.
<b>Politetrafluoroetileno</b> PTFE	$\left( \begin{array}{c} \text{F} \\   \\ -\text{C}- \\   \\ \text{F} \end{array} \right)_n$ Parcialmente cristalino	Teflón, polímero resistente a alta temperatura con bajas características de fricción y adhesión. Sartenes antiadherentes, cojinetes, selladores.
<b>Poliestireno</b> PS	$\left( \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$ Amorfo	Objetos modelados baratos. Más tenaces con la adición de butadieno para obtener el denominado Poliestireno de alto impacto (HIPS). Espumado con CO <sub>2</sub> para hacer el común Poliestireno expandido utilizado en embalajes.
<b>Policloruro de vinilo</b> PVC	$\left( \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ Amorfo	Usos en arquitectura (tuberías, marcos de ventanas, etc.), plastificados para hacer cuero artificial, mangueras, ropa.
<b>Polimetilmetacrilato</b> PMMA	$\left( \begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\   &   \\ -\text{C} & -\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$ Amorfo	Perspex, lucita. Láminas transparentes y piezas moldeada. Ventanas de aviones, parabrisas laminados.
<b>Nailon 66</b>	$\left( -\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}- \right)_n$ Parcialmente cristalino Cuando se estira	Textiles, cuerdas, piezas moldeadas.

## Los polímeros termoestables

Los polímeros termoestables se endurecen al calentarse y no se ablandan al continuar calentando. Al iniciar el tratamiento térmico se origina entrecruzamiento covalente entre cadenas moleculares contiguas. Estos enlaces dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas. Generalmente el entrecruzamiento es extenso: del 10 al 50% de las unidades monoméricas de las cadenas están entrecruzadas. Sólo el calentamiento a temperaturas excesivamente altas causa fractura de estos enlaces entrecruzados y degradación del polímero. Los polímeros termoestables generalmente son más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos y tienen mejor estabilidad dimensional.

La mayoría de los polímeros entrecruzados y reticulados, como el caucho vulcanizado, los epoxi y las resinas fenólicas y de poliéster, son termoestables. Los termoestables genéricos son la epoxi y los poliésteres (ambos utilizados como matrices en polímeros reforzados con fibras), y los plásticos basados en formaldehídos (ambos utilizados para moldear y superficies duras).

Otros plásticos de formaldehídos, que ahora reemplazan a la baquelita, son los de urea formaldehídos (utilizados para accesorios de electricidad y los de melanina-formaldehído (utilizado para mesas de trabajo). Los termoestables genéricos y sus aplicaciones se detallan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Termoplásticos genéricos

Termoestables	Composición	Usos
Epoxi	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ <p style="text-align: center;">Amorfo</p>	Fibras de vidrio, adhesivos.
Poliéster	$\left( \begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{CH}_2\text{OH} \\    \quad \quad    \quad \quad   \\ -\text{C}-\text{(CH}_2\text{)}_m-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right)_n$ <p style="text-align: center;">Amorfo</p>	Fibras de vidrio, laminados. Mas barato que las epoxi
Fenolformalehido	$\left( \begin{array}{c} \text{OH} \\    \\ -\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ <p style="text-align: center;">Amorfo</p>	Baquelita, Tufnol, Formica. Bastante más frágil

## Elastómeros

Los elastómeros o gomas son polímeros casi lineales con entrecruzamientos ocasionales, a temperatura ambiente, los enlaces secundarios ya se encuentran desechos. Los entrecruzamientos proporcionan la “memoria” del material para que pueda recuperar su forma original después de retirar la carga a la cual pudiera estar sometido. Las gomas comunes están basadas en la estructura simple que se muestra en la Figura 1.2.

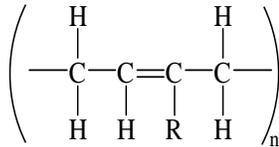


Figura 1.2. Unidad de elastómeros.

Con la posición R ocupada por H, CH<sub>3</sub> o Cl. En la Tabla 1.3. Se describen los principales elastómeros.

Tabla 1.3. Elastómeros Genérico.

Elastómero	Composición	Uso
Polisopreno	$\left( \begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} \\ &   & &   \\ - & \text{C} & - & \text{C} = \text{C} & - & \text{C} & - \\ &   & &   & &   \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{CH}_3 & & \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorfo excepto a altas deformaciones.</p>	Caucho natural.
Polibutadieno	$\left( \begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} \\ &   & &   \\ - & \text{C} & - & \text{C} = \text{C} & - & \text{C} & - \\ &   & &   & &   \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorfo excepto a altas deformaciones.</p>	Caucho sintético, neumáticos para coche.
Policloropreno	$\left( \begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} \\ &   & &   \\ - & \text{C} & - & \text{C} = \text{C} & - & \text{C} & - \\ &   & &   & &   \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{Cl} & & \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorfo excepto a altas deformaciones.</p>	Neopreno. Caucho resistente al petróleo utilizado como sellador.

## 1.4 Propiedades de los polímeros

Se debe ser particularmente cuidadoso a la hora de seleccionar y utilizar los datos de las propiedades de los polímeros. Las especificaciones para metales y aleaciones se definen de manera muy concreta, por ejemplo dos piezas de acero inoxidable

procedentes de dos fabricantes distintos no difieren mucho, pero esto no ocurre con los polímeros: un polietileno hecho por un fabricante puede ser muy diferente del de otro fabricante. Esto se debe a que todos los polímeros contienen una distribución de longitudes moleculares, y ligeras variaciones en el procesado pueden cambiar dicha distribución. También se debe a que las particularidades de cada proceso de polimerización son capaces de cambiar la extensión de la ramificación molecular y el grado de cristalinidad en el producto final, además de que las propiedades mecánicas pueden modificarse posteriormente por procesado mecánico (donde por variación de pocos grados, se pueden alinear las moléculas) y mediante la adición de cargas y aditivos específicos. Por todas estas razones, solo se puede disponer de datos aproximados, pues son los disponibles de recopilaciones de datos o datos reportados en libros. Para datos precisos se *deben* utilizar las hojas de especificaciones de los fabricantes, o realizar ensayos.[14]

Existen otros aspectos a tener en cuenta que también hacen que los datos de los polímeros difieran de los de los metales y los cerámicos. Los polímeros se mantienen juntos mediante dos tipos de enlaces: enlaces covalentes fuertes que forman los largos esqueletos de cadena, y enlaces secundarios débiles que mantienen unidas las cadenas entre si. A la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , que está siempre cerca de la temperatura ambiente, los enlaces secundarios se deshacen, dejando solamente los enlaces covalentes. Los módulos de los polímeros reflejan esto. Por debajo de  $T_g$  la mayoría de los polímeros tienen un modulo alrededor de 3 GPa (si el polímero se estira para generar fibras o laminas, las moléculas se alinean por el proceso de estirado, y el modulo en la dirección de deformación puede ser mayor). Pero incluso si la temperatura ambiente,  $T_{ambiente}$ , esta por debajo de  $T_g$ ,  $T_{ambiente}$  será todavía una fracción grande de  $T_g$ . Bajo carga, los enlaces secundarios permiten fluencia, y el modulo cae. [14]

Tabla 1.4. Propiedades de los polímeros más comunes

Material	Densidad	Módulo elástico [psi $\times 10^5$ (MPa $\times 10^2$ )]		Resistencia a la tracción [psi $\times 10^3$ (MPa)]		Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia al impacto <sup>a</sup> (ft-lb <sub>f</sub> /in.)
Polietileno (baja densidad)	0,917-0,932	0,25-0,41	(1,7-2,8)	1,2-4,6	(8,3-31,7)	100-650	No se rompe
Polietileno (alta densidad)	0,952-0,965	1,55-1,58	(10,6-10,9)	3,2-4,5	(22-31)	10-1200	0,4-4,0
Cloruro de polivinilo	1,30-1,58	3,5-6,0	(24-41)	5,9-7,5	(41-52)	40-80	0,4-22
Politetrafluoretileno	2,14-2,20	0,58-0,80	(4,0-5,5)	2,0-5,0	(14-34)	200-400	3
Polipropileno	0,90-0,91	1,6-2,3	(11-16)	4,5-6,0	(31-41)	100-600	0,4-1,2
Poliestireno	1,04-1,05	3,3-4,8	(23-33)	5,2-7,5	(36-52)	1,2-2,5	0,35-0,45
Poli(metacrilato de metilo)	1,17-1,20	3,3-4,7	(22-32)	7,0-11,0	(48-76)	2-10	0,3-0,6
Fenol-formaldehído	1,24-1,32	4,0-7,0	(28-48)	5,0-9,0	(34-62)	1,5-2,0	0,24-4,0
Nilón 66	1,13-1,15	2,3-5,5	(16-38)	11,0-13,7	(76-94)	15-300	0,55-2,1
Poliéster (PET)	1,29-1,40	4,0-6,0	(28-41)	7,0-10,5	(48-72)	30-300	0,25-0,70
Policarbonato	1,20	3,5	(24,0)	9,5	(60)	110	16

<sup>a</sup> Espesor de la probeta: 3,2 mm = 1/8 pulgada.

Fuente: *Modern Plastics Encyclopedia* 1988. Copyright 1987, McGraw-Hill Inc. Reproducida con autorización.

La tabla 1.4 ofrece un listado de los módulos para un tiempo de carga de 100 s a temperatura ambiente (20 °C); para un tiempo de carga de 1000 horas, el modulo puede caer hasta un tercio del correspondiente al ensayo realizado durante un tiempo

de carga menor (100 s). Y por encima de la  $T_g$  los enlaces secundarios se deshacen completamente: los polímeros lineales comienzan a ser líquidos viscosos y los polímeros reticulados comienzan a ser cauchos.[14]

#### 1.4.1 Comportamiento esfuerzo-deformación

Las propiedades mecánicas de los polímeros se especifican con los mismos parámetros utilizados para los metales: módulo elástico y resistencias a la tracción, al impacto y a la fatiga. El ensayo esfuerzo-deformación se emplea para caracterizar parámetros mecánicos de muchos materiales poliméricos. La mayoría de las características mecánicas de los polímeros son muy sensibles a la velocidad de deformación, a la temperatura y a la naturaleza química del medio (presencia de agua, oxígeno, disolventes orgánicos, etc.). En los materiales de alta elasticidad, como las gomas, conviene modificar las técnicas de ensayo o la forma de las probetas utilizadas para los metales.

Los materiales poliméricos presentan tres tipos distintos de comportamiento esfuerzo-deformación como se muestra en la Figura 1.3. La curva A de la Figura 1.3 corresponde al comportamiento esfuerzo-deformación de un polímero frágil, ya que se rompe cuando se deforma elásticamente. El comportamiento del material representado por la curva B de la Figura 1.3 es parecido al de los metales: después de la deformación elástica inicial el material fluye y luego se deforma plásticamente. Finalmente, el comportamiento descrito por la curva C de la Figura 1.3 es totalmente elástico. La elasticidad de la goma (grandes deformaciones recuperables producidas por pequeños esfuerzos) es propia de los polímeros denominados elastómeros [14].

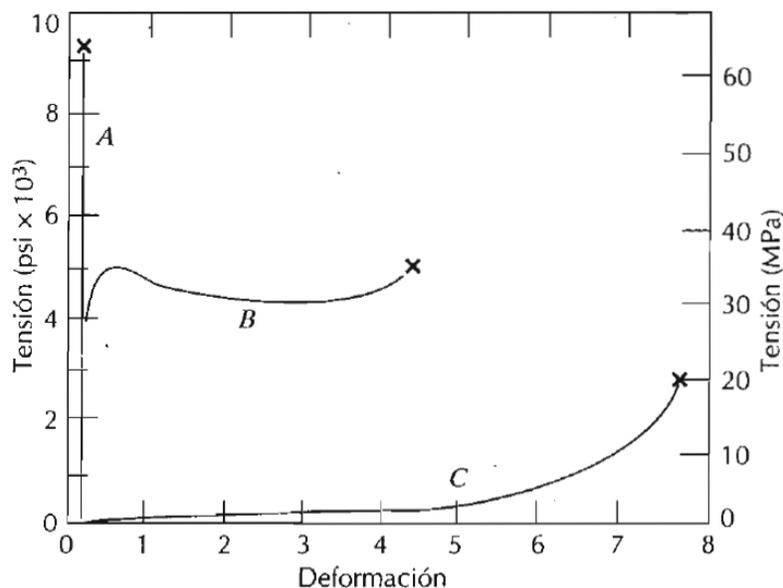


Figura 1.3. Comportamiento esfuerzo-deformación de los polímeros: frágil (curva A), plástico (curva B) y con elevada elasticidad (curva C)

El módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la ductilidad (en porcentaje de alargamiento) de los polímeros se determinan como en los metales. En la Tabla 1.4 se dan los valores de las propiedades de los polímeros más comunes [14].

Los polímeros son, en muchos aspectos, mecánicamente distintos de los metales. Por ejemplo, el módulo elástico de los polímeros de alta elasticidad es del orden de  $7 \text{ MPa}$  y el de los de baja elasticidad de  $4 \times 10^3 \text{ MPa}$ , mientras que en los metales los valores del módulo elástico son mayores y el intervalo de variación es menor: va de  $48 \times 10^3$  a  $410 \times 10^3 \text{ MPa}$ . La resistencia máxima a la tracción de los polímeros es del orden de  $100 \text{ MPa}$ , mientras que la de algunas aleaciones metálicas es  $4100 \text{ MPa}$ . La elongación plástica de los metales raramente es superior al  $100\%$ , mientras que algunos polímeros de alta elasticidad pueden experimentar elongaciones del  $1000\%$ . [14]

Las características mecánicas de los polímeros son mucho más sensibles a las variaciones de temperatura, en condiciones ambientales, que las de los metales. Al observar el comportamiento esfuerzo-deformación del poli(metacrilato de metilo) (Plexiglás) a temperaturas comprendidas entre  $4$  y  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  se aprecia (Figura 1.4) que el incremento de temperatura produce (1) disminución del módulo elástico, (2) disminución de la resistencia a la tracción y (3) aumento de la ductilidad: el polímero es totalmente frágil a  $4^\circ\text{C}$  mientras que a  $50$  y  $60^\circ\text{C}$  experimenta una considerable deformación plástica. [14]

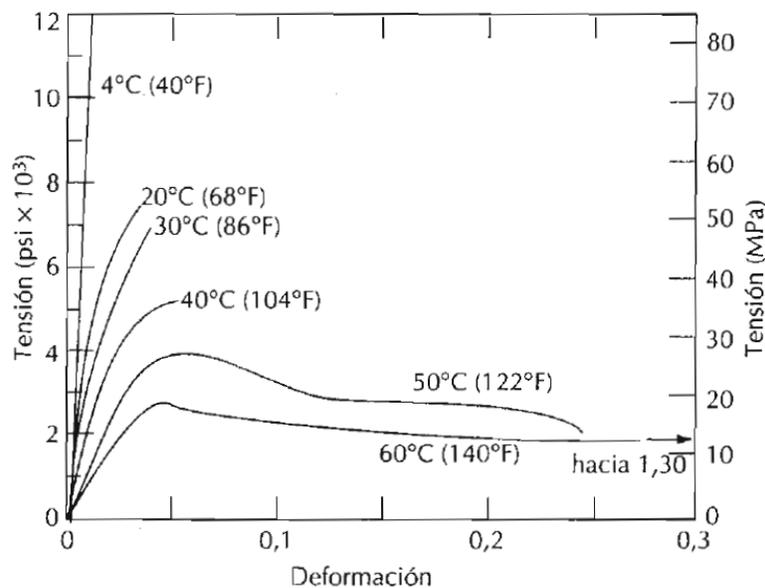


Figura 1.4 Influencia de la temperatura en las características esfuerzo deformación del poli (metacrilato de metilo)

La influencia de la velocidad de deformación puede también ser importante en el comportamiento mecánico. Generalmente la disminución de la velocidad de deformación tiene el mismo efecto que el aumento de la temperatura en el comportamiento esfuerzo-deformación, es decir, el material se comporta como más blando y más dúctil. [14]

#### 1.4.2 Fusión y fenómeno de transición vítrea

Puesto que las propiedades mecánicas de los polímeros dependen de los cambios de temperatura, a continuación se describen las características

térmicas y termomecánicas de estos materiales. La temperatura de fusión y/o la de transición vítrea de un polímero se determina, como en el caso de los materiales cerámicos, a partir de la gráfica del volumen específico frente a la temperatura. La Figura 1.5 es una gráfica de este tipo, en la cual las curvas A y C se refieren, respectivamente, a polímeros amorfos y cristalinos, y tienen la misma forma que las correspondientes a las cerámicas. En los materiales cristalinos aparece un cambio de volumen específico a la temperatura de fusión  $T_f$ . Los materiales completamente amorfos presentan variación continua de volumen específico al fundir pero, al enfriarse, la pendiente de la curva experimenta una ligera disminución cuando alcanzan la temperatura de transición vítrea  $T_g$ . Por debajo de  $T_g$  el material se considera un sólido amorfo; por encima de  $T_g$  es un sólido elástico y luego un líquido viscoso.[14]

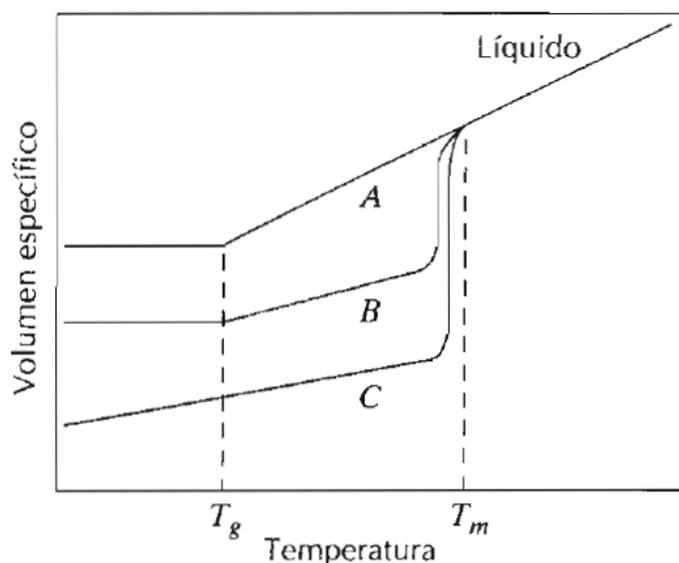


Figura 1.5 Volumen específico frente a la temperatura (enfriando el polímero en estado líquido) para un polímero totalmente amorfo (curva A), un polímero semicristalino (curva B) y un polímero cristalino (curva C).

Los polímeros semicristalinos (curva B) tienen un comportamiento intermedio, y presentan tanto temperatura de fusión como de transición vítrea;  $T_f$  y  $T_g$  son propiedades características de las fases cristalina y amorfa. Por regla general,  $T_g$  es del orden de  $2/3 T_f$  en unidades de temperatura absoluta.[14]

### Factores que influyen en las temperaturas de fusión y de transición vítrea.

La fusión de un polímero cristalino representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada de cadenas moleculares alineadas, en un líquido viscoso con una estructura al azar. A bajas temperaturas las vibraciones de los átomos tienen pequeñas amplitudes y son relativamente independientes. De este modo se genera gran número de enlaces secundarios o no covalentes entre cadenas adyacentes. Al aumentar la temperatura, las vibraciones incrementan su magnitud y se coordinan hasta tal punto que se

producen movimientos de traslación de cadenas que, a elevada temperatura, implica a muchos átomos de la cadena. A la temperatura de fusión el movimiento de las cadenas tiene tanta energía que es capaz de romper gran número de enlaces secundarios y generar una estructura molecular altamente desordenada. El valor de la temperatura de fusión de un polímero cristalino o semicristalino depende de los elementos estructurales que modifican la capacidad de las cadenas para formar enlaces de Van der Waals y/o de hidrógeno (grado de ramificación, peso molecular, etc.). Por ejemplo la ramificación de las cadenas disminuye la eficiencia de empaquetamiento y la capacidad de las cadenas para alinearse y enlazarse. Por consiguiente, la temperatura de fusión disminuye al aumentar el grado de ramificación de las cadenas. Por el contrario, la temperatura de fusión aumenta al aumentar el peso molecular o la longitud de las cadenas. Los extremos de las cadenas se mueven libremente como respuesta a los movimientos vibratorios. Al aumentar la longitud de las cadenas, el número de extremos disminuye. De este modo se necesita más energía a fin de generar el movimiento vibratorio suficiente para que se produzca la fusión. Este incremento de energía se aporta elevando la temperatura de fusión. En la Tabla 1.5 se muestran las temperaturas de fusión de algunos polímeros. [14]

Tabla 1.5. Temperatura de fusión y de transición vítrea de los polímeros mas comunes.

<i>Material</i>	<i>Temperatura de transición vítrea [°C(°F)]</i>	<i>Temperatura de fusión [°C(°F)]</i>
Polietileno (baja densidad)	-110 (-166)	115 (239)
Polietileno (alta densidad)	-90 (-130)	137 (279)
Cloruro de polivinilo	105 (221)	212 (414)
Politetrafluoretileno	-90 (-130)	327 (621)
Polipropileno	-20 (-4)	175 (347)
Poliestireno	100 (212)	
Nilón 66	57 (135)	265 (509)
Poliéster (PET)	73 (163)	265 (509)
Policarbonato	150 (302)	

La temperatura de transición vítrea de los polímeros amorfos corresponde (cuando se calientan) a la transformación de un sólido rígido en un sólido que tiene las características de la goma. La temperatura de transición vítrea también depende de la estructura de los componentes, la cual influye en la capacidad de las cadenas moleculares para vibrar y rotar a medida que la temperatura aumenta. Probablemente la flexibilidad de las cadenas ejerce la mayor influencia. Cuanto más rígida (o menos flexible) sea una cadena, la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación cuando la temperatura aumenta es menor y, por tanto, el valor de  $T_g$  es mayor. La flexibilidad de las cadenas disminuye cuando se les introducen átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular. Además, el entrecruzamiento o reticulación entre cadenas también disminuye la movilidad molecular y aumenta la  $T_g$  [14].

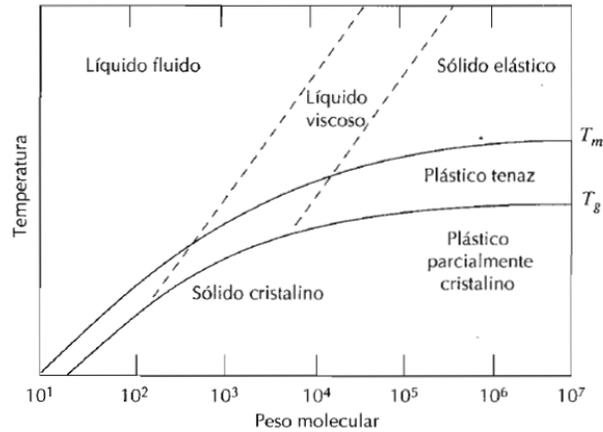


Figura 1.6 Temperaturas de fusión y temperatura de transición vítrea en función del peso molecular.

La Figura 1.6 muestra la dependencia de  $T_g$  y  $T_f$  con el peso molecular. Ambas temperaturas aumentan al aumentar el peso molecular, pero a pesos moleculares elevados son independientes del peso molecular. La Figura 1.6 también destaca la influencia de la temperatura y del peso molecular en la naturaleza del polímero. A temperaturas relativamente elevadas los materiales de bajo peso molecular están en estado de líquido fluido; mientras que para los de pesos moleculares intermedios y altos prevalecen los estados líquidos viscoso y sólido elástico, respectivamente. Los polímeros cristalinos aparecen a baja temperatura y a pesos moleculares bajos; al aumentar el peso molecular aumenta el carácter amorfo. [14]

### 1.4.3 Viscoelasticidad

Un polímero amorfo se comporta como un vidrio a baja temperatura, como un sólido gomoeelástico a temperaturas intermedias (por encima de la temperatura de transición vítrea) y como un líquido viscoso a temperaturas elevadas. Frente a deformaciones relativamente pequeñas, el comportamiento mecánico a bajas temperaturas es elástico y cumple la ley de Hooke:  $\sigma = E\varepsilon$ . A temperaturas muy elevadas prevalece el comportamiento viscoso o líquido elástico. A temperaturas intermedias aparece un sólido, como de goma, que presenta características mecánicas intermedias entre estos dos extremos: esta condición se denomina viscoelasticidad. [14]

La deformación elástica es instantánea; esto significa que la deformación total ocurre en el mismo instante que se aplica el esfuerzo (la deformación es independiente del tiempo). Además, al dejar de aplicar el esfuerzo la deformación se recupera totalmente: la probeta adquiere las dimensiones originales. Este comportamiento se representa en la figura 1.7b con la deformación frente al tiempo correspondiente a la curva carga instantánea - tiempo, mostrada en la Figura 1.7<sup>a</sup>.

Por el contrario, para el comportamiento totalmente viscoso, la deformación no es instantánea. Es decir, la deformación como respuesta a un esfuerzo aplicado,

depende del tiempo. Además, esta deformación no es totalmente reversible o completamente recuperable después de eliminar esfuerzo. Este fenómeno se ilustra en la Figura 1.7d.

En un comportamiento viscoelástico intermedio, la aplicación de un esfuerzo (Figura 17a) origina una deformación instantánea seguida de una deformación viscosa dependiente del tiempo, una forma de anelasticidad. Este comportamiento se muestra en la Figura 1.7c.

Un ejemplo de comportamiento viscoelástico es el polímero de silicona, conocido como "masilla tonta" (silly putty). Cuando a esta masilla se le da forma de bola y se la deja caer sobre una superficie horizontal, la bola rebota elásticamente (la velocidad de deformación durante el bote es muy rápida). Por otro lado, si la masilla se estira gradualmente con fuerza creciente, el material se alarga o fluye como un líquido muy viscoso. Para este y otros materiales viscoelásticos, la velocidad de deformación determina si la deformación es elástica o viscosa.[14]

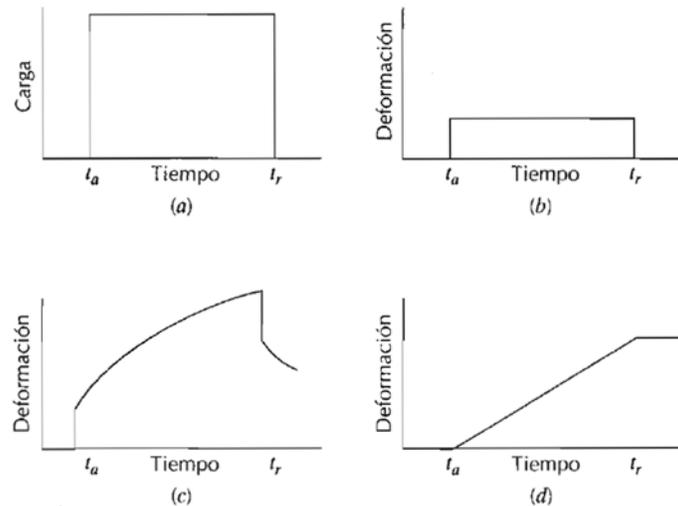


Figura 1.7 Carga frente al tiempo, donde la carga se aplica instantáneamente en el instante  $t_a$  y se elimina en el instante  $t_r$ . Comportamiento del ciclo carga-tiempo (a), respuesta deformación tiempo totalmente elástica (b), viscoelastica (c) y viscosa (d).

#### 1.4.4 Fractura de polímeros

La resistencia a la fractura de los materiales poliméricos es relativamente menor que la de los metales y cerámicas. Por regla general los polímeros termoestables presentan fractura frágil. La formación de grietas en la región donde se localizan las tensiones (p.ej., estrías, fisuras y cortes) está asociada con el proceso de fractura. Durante la fractura se rompen los enlaces covalentes de las estructuras entrecruzadas y reticuladas.[14]

Los polímeros termoplásticos presentan fractura dúctil y frágil, y muchos experimentan la transición dúctil-frágil. La baja temperatura, la alta velocidad de

deformación, la presencia de entallas agudas, el incremento del espesor de las muestras y las modificaciones de la estructura polimérica (química, molecular y/o microestructural) son factores que favorecen la fractura frágil. Los termoplásticos vítreos son frágiles a baja temperatura, pero se convierten en dúctiles al aumentar la temperatura y aproximarse a la temperatura de transición vítrea y presentan comportamiento plástico antes de romperse. [14]

Un fenómeno asociado a la fractura de algunos polímeros termoplásticos vítreos es la *microfisuración*. Las microfisuras constituyen una región tensionada asociada a fisuras, grietas, partículas de impurezas y heterogeneidades moleculares. Normalmente esta región se propaga perpendicularmente al eje del esfuerzo de tracción. Asociadas a las microfisuras existen regiones de deformación permanente localizada, que conducen a la formación de fibrillas (regiones con cadenas moleculares orientadas) y pequeños poros dispersos (microporos) e interconectados. El espesor de una microfisura suele ser de unos 5 micrometros o menos. [14]

Las microfisuras, a diferencia de las grietas, son capaces de soportar cargas transversales a la dirección de su propagación. Las cargas soportadas serán menores que las de un material sin microfisuras o sin grietas. Si se aplica un esfuerzo de tracción suficiente, a lo largo de las microfisuras se forman grietas por fractura de la estructura fibrilar y ensanchamiento de los huecos. A continuación la grieta se extiende por su extremo. [14]

La susceptibilidad de estos materiales a la fractura se puede expresar en términos de la tenacidad de fractura. La magnitud de  $K_{Ic}$  depende de las características del polímero (p.ej., peso molecular, porcentaje de cristalinidad, cte.), de la temperatura, de la velocidad de deformación y del ambiente.

#### **1.4.5 Resistencia al impacto**

En algunas aplicaciones de los materiales poliméricos es de gran interés conocer el grado de resistencia al impacto de probetas entalladas. Estos valores se obtienen mediante ensayos Izod o Charpy. Como los metales, los polímeros presentan fractura dúctil o frágil cuando se someten al impacto de una carga, dependiendo de la temperatura, del tamaño de la probeta, de la velocidad de deformación y del modo de aplicar la carga, como se discutió en la sección anterior. Tanto los polímeros cristalinos como los amorfos son frágiles a baja temperatura y tienen relativamente poca resistencia al impacto. Sin embargo, estos materiales experimentan transición dúctil-frágil en un estrecho intervalo de temperaturas. Desde luego, la resistencia al impacto decrece gradualmente a altas temperaturas, cuando el polímero empieza a reblandecerse. Ordinariamente, las dos características relacionadas con el impacto más solicitadas son elevada resistencia al impacto a temperatura ambiente y una temperatura de transición frágil-dúctil a temperatura inferior a la ambiental.[14]

### 1.4.6 Fatiga

Los polímeros pueden experimentar falla por fatiga en condiciones de esfuerzos cíclicos. Del mismo modo que en los metales, la fatiga ocurre a esfuerzos relativamente pequeños comparados con el límite elástico. Los ensayos de fatiga de los polímeros no duran tanto como en los metales; sin embargo, la representación gráfica de los resultados obtenidos con ambos materiales tiene forma parecida. Algunos polímeros presentan límite de fatiga (un nivel de esfuerzo por debajo del cual el esfuerzo para que se produzca el fallo se hace independiente del número de ciclos). Otros polímeros no parece que tengan tal límite. Como era de esperar, la resistencia a la fatiga y el límite de fatiga de los polímeros es mucho menor que el de los metales.[14]

### 1.4.7 Resistencia a la torsión y dureza

Otras propiedades mecánicas que a veces condicionan las aplicaciones de los polímeros son la resistencia a la torsión y la dureza. La resistencia a la torsión de algunos plásticos es de gran importancia, sobre todo la de las láminas o películas utilizadas para embalaje. La resistencia a la torsión es la energía requerida para torcer una probeta de una geometría normalizada. La magnitud de la resistencia a la torsión está relacionada con la resistencia a la tracción. Como en los metales, la dureza de un polímero representa la resistencia del material al rayado y a la penetración. La mayoría de los ensayos de dureza se realizan mediante técnicas de penetración similares a las descritas para los metales. [14]

## 1.5 Técnicas de conformación

En la conformación de materiales poliméricos se emplea una gran variedad de técnicas. El procedimiento utilizado para conformar un polímero específico depende de varios factores:

- 1) Si el material es termoplástico o termoestable
- 2) Si es termoplástico, de la temperatura de ablandamiento
- 3) La estabilidad atmosférica del material a conformar y
- 4) La geometría y el tamaño del producto acabado.

Hay numerosas similitudes entre las técnicas utilizadas en la conformación de materiales poliméricos y las utilizadas para la conformación de metales y cerámicas. La fabricación de materiales poliméricos normalmente se lleva a cabo a elevadas temperatura (normalmente de 100 a 350 °C) con aplicación de presión. Los termoplásticos se conforman a temperaturas superiores a la de transición vítrea, y la presión aplicada se debe mantener a medida que la pieza se enfría por debajo de  $T_g$  para que conserve la forma mientras permanece blanda y en estado plástico. Un significativo beneficio económico que se obtiene al utilizar termoplásticos es que éstos son reciclables: las piezas termoplásticas inservibles se vuelven a fundir y conformar.[14]

La conformación de los polímeros termoestables generalmente se realiza en dos etapas. En la primera se prepara un polímero lineal (a veces denominado prepolímero) en fase líquida, de bajo peso molecular, y se introduce en un molde de forma determinada. En la segunda etapa este material se endurece. Esta etapa, denominada "curado", puede ocurrir durante el calentamiento y/o por la adición de un catalizador, y frecuentemente bajo presión. Durante el curado ocurren, a nivel molecular, transformaciones químicas y estructurales: se forman estructuras entrecruzadas o reticuladas. Después del curado, el polímero termoestable se saca del molde aún caliente, ya que estos polímeros son dimensionalmente estables. Los termoestables no son reciclables, ya que no funden. Son más inertes químicamente que los termoplásticos y se utilizan a temperaturas de trabajo más elevadas que los termoplásticos. [14]

El **moldeo** es el procedimiento más común para conformar los polímeros plásticos. Las técnicas de moldeo son: por compresión, por transferencia, por soplado, por inyección y por extrusión. En cada una de estas técnicas, el plástico finamente granulado se fuerza, mediante temperatura y presión, a fluir dentro del molde, a llenarlo y a adoptar su forma. [14]

**Moldeo por compresión y por transferencia.** En el moldeo por compresión, una cantidad adecuada de mezcla de polímeros y aditivos se coloca entre las piezas superior e inferior del molde, como indica la Figura 1.8. Ambas piezas del molde se calientan pero sólo una se desplaza. El molde se cierra y el calor y la presión aplicados hacen que el material plástico se convierta en viscoso y adquiera la forma del molde. Antes del moldeo, la materia prima se puede mezclar y prensar en frío en forma de un disco denominado preforma. El precalentamiento de la preforma reduce el tiempo y la presión del moldeo, alarga la vida de los moldes y produce acabados más uniformes en las piezas. Esta técnica de moldeo se utiliza para conformar polímeros tanto termoplásticos como termoestables; sin embargo, el moldeo de termoplásticos necesita más tiempo y es más caro.

Una variación del moldeo por compresión es el moldeo por transferencia. Los componentes sólidos se funden en una cámara de transferencia calentada. Después el polímero fundido se inyecta dentro del molde y, al aplicar presión, éste se distribuye uniformemente sobre toda la superficie. Este procedimiento se utiliza para conformar polímeros termoestables y para obtener piezas de geometría compleja.

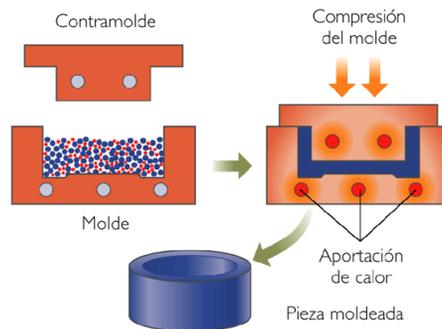


Figura 1.8 Esquema de un aparato de moldeo por compresión.

**Moldeo por inyección.** El moldeo por inyección de los polímeros, o a la cera perdida de los metales, es una técnica muy utilizada para conformar material termoplástico. La Figura 1.9 muestra una sección esquemática del aparato. Una cantidad adecuada de material granulado pasa desde la tolva de alimentación al cilindro por el movimiento del émbolo. Esta carga se arrastra hacia el interior de una cámara de calentamiento en la cual el material termoplástico funde dando un líquido viscoso. A continuación el plástico fundido se impulsa mediante el movimiento del émbolo a través de la boquilla para que entre en la cavidad del molde; se mantiene la presión hasta que la masa ha solidificado. Finalmente se abre el molde, se retira la pieza, se cierra el molde y se vuelve a repetir el ciclo completo. Probablemente la característica más sobresaliente de esta técnica es la velocidad de producción. Para los termoplásticos, la solidificación de la masa inyectada es casi inmediata y por consiguiente los periodos de este proceso son cortos (ordinariamente del orden de 10 a 30 s). Los polímeros termoestables también se pueden moldear por inyección; el curado se realiza mientras se mantiene el material bajo presión en el molde caliente y por este motivo la duración de los ciclos es mayor que en el caso de los termoplásticos.

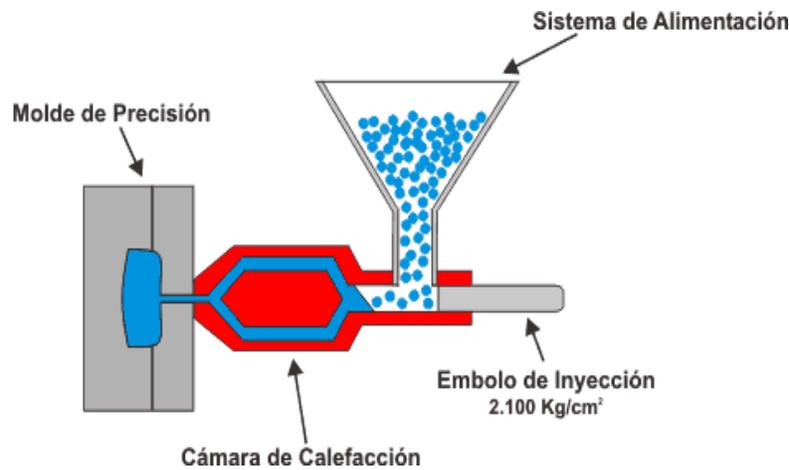


Figura 1.9 Esquema de un aparato de moldeo por inyección.

**Extrusión.** El proceso de extrusión es simplemente el moldeo por inyección de un termoplástico viscoso mediante una matriz abierta, similar a la extrusión de los metales (Figura 1.10). El tornillo mecánico impulsa a través de la cámara el material granulado que es sucesivamente compactado, fundido y transformado en una carga continua de fluido viscoso. La extrusión tiene lugar al forzar la masa fundida a través del orificio de la matriz. La solidificación del material extruido ocurre por enfriamiento mediante chorro de aire o agua justo antes de colocarlo encima del transportador. Esta técnica es especialmente indicada para conformar perfiles con sección transversal constante, como por ejemplo varillas, tubos, barras, láminas y filamentos.

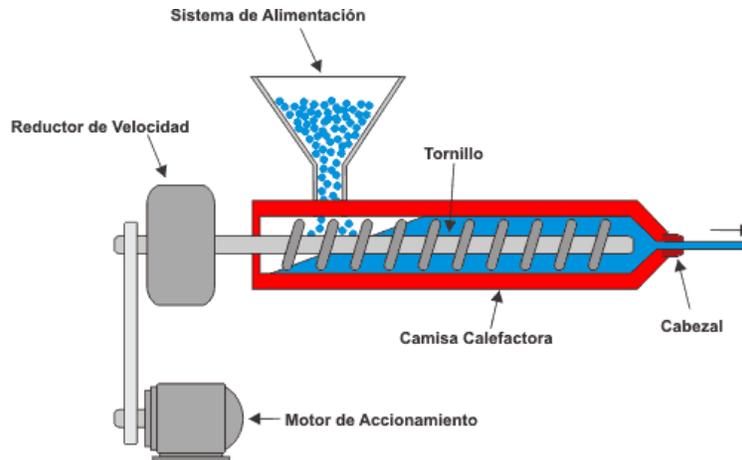


Figura 1.10 Esquema de un aparato de moldeo por extrusión.

**Moldeo por soplado.** El moldeo por soplado para la conformación de recipientes plásticos es similar al de botellas de vidrio, representado en la Figura 1.11. Primero se extruye una preforma, que es un trozo del polímero en forma de tubo. Mientras aún está en estado semifundido, la preforma se coloca dentro de las dos piezas del molde que tiene la forma deseada. Se cierra el molde y se inyecta aire o vapor a presión dentro de la preforma para que las paredes de ésta adquieran la forma del contorno del molde. La temperatura y la viscosidad de la preforma se deben controlar cuidadosamente.

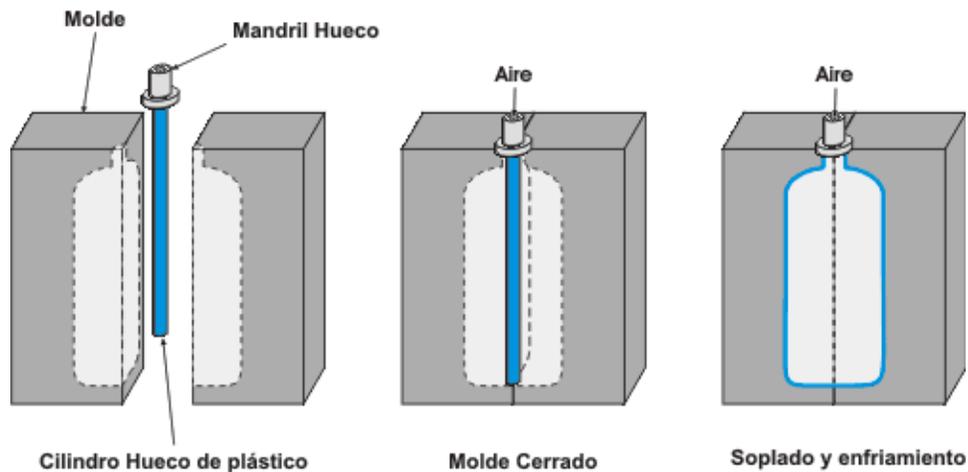


Figura 1.11 Esquema de un moldeo por soplado.

**Colada.** Los materiales poliméricos, al igual que los metales y las cerámicas, pueden conformarse por colada. Esto sucede cuando un material plástico fundido se coloca dentro de un molde y se deja solidificar. Tanto los materiales termoplásticos como los termoestables se pueden colar; sin embargo, el endurecimiento de los termoestables es el resultado del proceso de curado o de polimerización, que se realiza a temperaturas elevadas.

## 1.6 Tipos de polímeros y aplicaciones

Existen muchos tipos diferentes de materiales poliméricos que nos son familiares y que tienen gran número de aplicaciones, entre las que se incluyen plásticos, elastómeros (o cauchos), fibras, recubrimientos, adhesivos, espumas y películas. Dependiendo de sus propiedades, un polímero puede utilizarse en dos o más de estas aplicaciones. Por ejemplo, un plástico, si se entrecruza y se utiliza por debajo de su temperatura de transición vítrea, puede comportarse satisfactoriamente como un elastómero. Un material fibroso se puede utilizar como plástico si no está trefilado.[14]

En la categoría de plásticos se incluye, posiblemente, el mayor número de materiales poliméricos diferentes. Se clasifican como plásticos el polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, fluorocarbonos, epoxis, fenólicos y poliésteres. Los plásticos tienen una amplia variedad de combinaciones de propiedades. Algunos son muy duros y frágiles; otros son flexibles y presentan tanto elasticidad como plasticidad al estar sometidos a un esfuerzo, y, a veces, experimentan gran deformación antes de la fractura. Los polímeros clasificados como plásticos pueden tener cualquier grado de cristalinidad y todas las estructuras y configuraciones moleculares (lineal, ramificada, isotáctica, etc.). También normalmente suelen subdividirse en termoplásticos, termoestables y elastómeros. En la Tabla 1.6 se dan los nombres registrados, las características y las aplicaciones típicas de algunos polímeros.[14]

Tabla 1.6 Marcas registradas, características y típicas aplicaciones de algunos materiales plásticos.

Tipo de material	Marcas registradas	Características principales	Aplicaciones típicas
<b>Polímeros Termoestables</b>			
Epoxis	Epon, Epi-rez, Araldite	Excelente combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; dimensionalmente estables; buena adherencia; relativamente baratos; buenas propiedades eléctricas.	Enchufes, adhesivos, recubrimientos protectores, laminas reforzadas con fibra de vidrio.
Fenólicos	Bakelite, Durez, Resinox	Excelente estabilidad térmica hasta los 150°C; susceptible de formar materiales compuestos con muchas resinas, material de relleno, etc.; Barato.	Carcasas de motores, distribuidores de automóvil (DELCO), teléfonos, accesorios eléctricos.
Poliésteres	Selectron, Laminac, Paraplex	Excelentes propiedades eléctricas y barato; se puede utilizar a temperaturas ambiente o elevada; se suele reforzar con fibras.	Cascos, barcos pequeños, paneles de automóvil, sillas, ventiladores.
Siliconas	DC resins	Excelentes propiedades eléctricas; químicamente inerte, pero atacable por el vapor; extraordinaria resistencia al calor; relativamente económico.	Láminas y cintas aislantes a elevadas temperaturas.

Fuente Adaptado de C. A. Harper (editor), *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright 1975 por McGraw-Hill Inc. Autorizada la reproducción.

Tabla 1.6 Marcas registradas, características y típicas aplicaciones de algunos materiales plásticos.

Tipo de material	Marcas registradas	Características principales	Aplicaciones típicas
<b>Polímeros Termoplásticos</b>			
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Marbon, Cycolac, Lustran, Abson	Gran resistencia y tenacidad; resistente a la distorsión térmica; buenas propiedades eléctricas; inflamable y soluble en disolventes orgánicos.	Recubrimiento de interiores de frigoríficos; cortacéspedes y equipos de jardinería, juguetes y dispositivos de seguridad de carreteras.
Acrylicos [poli(metacrilato de metilo)]	Lucite, Plexiglas	Extraordinaria transmisión de la luz y resistencia a la degradación ambiental; propiedades mecánicas regulares.	Lentes, ventanas de avión, material para dibujar, letreros exteriores
Fluorocarbonos (PTFE o TFE)	Teflon TFE, Halon TFE	Químicamente inertes en la mayoría de los ambientes; excelentes propiedades eléctricas; bajo coeficiente de fricción; se pueden utilizar hasta los 260°C; nula o despreciable fluencia a temperatura ambiente.	Aislamientos anticorrosivos, tuberías y válvulas químicamente resistentes, cojinetes, recubrimientos antiadherentes, componentes eléctricos expuestos a altas temperaturas.
Nilones	Zytel, Plaskon	Buenas resistencias mecánica y a la abrasión y tenacidad; bajo coeficiente de fricción; absorbentes del agua y de otros líquidos.	Cojinetes, engranajes, levas, palancas y recubrimientos de alambres y cables.
Policarbonatos	Merlon, Lexan	Dimensionalmente estables; baja absorción del agua; transparencia; gran resistencia al impacto y ductilidad; extraordinaria resistencia química.	Cascos de seguridad, lentes, globos para alumbrado, bases para películas fotográficas.
Polietileno	Alathon, Petrothene, Hifax	Químicamente resistentes y eléctricamente aislantes; blandos y bajo coeficiente de fricción; baja resistencia mecánica y poca resistencia a la radiación ultravioleta.	Botellas flexibles, juguetes, vasos, carcasas de pilas, cubiteras, láminas para embalaje.
Polipropileno	Pro-fax, Tenite, Moplen	Resistencia a la distorsión térmica; excelentes propiedades eléctricas y resistencia a la fatiga; químicamente inerte; relativamente barato; poca resistencia a la radiación ultravioleta.	Botellas esterilizables, láminas para embalaje, televisores, maletas.
Poliestireno	Styron, Lustrex, Rexolite	Excelentes propiedades eléctricas y claridad óptica; buena estabilidad térmica y dimensional; relativamente económico.	Tejados, carcasas de pilas, electrodomésticos, juguetes, paneles de alumbrado doméstico.
Vinilos	PVC, Plivie, Sacan, Tygon	Materiales para aplicaciones generales y económicas; ordinariamente rígidos pero con plastificantes se vuelve flexible; a menudo copolimerizado; susceptible a la distorsión térmica.	Recubrimientos de suelos, tuberías, recubrimientos aislantes de hilos eléctricos, mangas de riego, discos fonográficos.
Poliéster (PET)	Mylar, Celanar, Dacron	Una de las películas plásticas más blandas; excelentes resistencias a la fatiga, a la torsión, a la humedad, a los ácidos, a los aceites y a los disolventes.	Cintas magnetofónicas, paños, encordado de neumáticos.

Fuente Adaptado de C. A. Harper (editor), *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright 1975 por McGraw-Hill Inc. Autorizada la reproducción.

Tipo de material	Marcas registradas	Características principales	Aplicaciones típicas
<b>Polímeros Elastómeros</b>			
Poliisopreno natural	Natural Rubber (NR)	Excelentes propiedades físicas; buena resistencia al corte, a la excavación y a la abrasión; baja resistencia al calor, al ozono y al aceite; buenas propiedades eléctricas.	Neumáticos para coches y tubos; tacones y suelas de zapatos; juntas.
Estireno butadieno (copolímero)	GRS, Buna S (SBR)	Buenas propiedades físicas; excelente resistencia a la abrasión; poco resistente a la degradación ambiental, al aceite o al ozono; buenas propiedades eléctricas pero no excepcionales.	Como el caucho natural.
Acrilonitrilo butadieno (copolímero)	Buna A, Nitrile (NBR)	Excelente resistencia a los aceites minerales, vegetales y animales; malas propiedades a baja temperatura; propiedades eléctricas no excepcionales.	Mangueras para aceite, gasolina y reactivos químicos líquidos; juntas herméticas y aros tóricos; tacones y suelas; juntas.
Cloropreno	Neoprene (CR)	Excelente resistencia al ozono, al calor y a la degradación ambiental; buena resistencia al aceite; excelente resistencia a la llama: en aplicaciones eléctricas es preferible el caucho natural.	Alambres y cables; recubrimientos internos de tanques para productos químicos; correas, mangueras, juntas y juntas herméticas.
Polisiloxano	Silicone (SIL)	Excelente resistencia a temperaturas altas y bajas; poca resistencia mecánica; excelentes propiedades eléctricas.	Aislantes para alta y baja temperatura; juntas herméticas, diafragmas; tubos para usos alimentarios y médicos.

Fuente Adaptado de C. A. Harper (editor), *Handbook of Plastics and Elastomers*. Copyright 1975 por McGraw-Hill Inc. Autorizada la reproducción.

Debido a que el presente trabajo se centra en la propuesta de un compuesto a base de polietileno de alta densidad a continuación se hace una descripción más amplia de dicho material.

### 1.6.1 Polietileno de alta densidad

El polietileno es un polímero termoplástico conformado por unidades repetitivas de etileno lo que lo hace químicamente el polímero más simple y se representa con su unidad monomérica  $(CH_2-CH_2)_n$ . Es químicamente inerte y se obtiene de la polimerización del etileno, puede ser producido por diferentes reacciones de polimerización, como por ejemplo: Polimerización por radicales libres, polimerización aniónica, polimerización por coordinación de iones o polimerización catiónica. Cada uno de estos mecanismos de reacción produce un tipo diferente de polietileno, para el caso de polietileno de alta densidad se emplean catalizadores tipo Ziegler-Natta, y el etileno es polimerizado a bajas presiones, mediante radicales libres.

El polietileno de alta densidad mejor conocido como HDPE (por sus siglas en inglés, *High Density Polyethylene*) o PEAD (por sus siglas en español, *polietileno de alta densidad*) se pueden encontrar en una gran cantidad de recipientes plásticos desechables. Por su alta producción y consumo a nivel mundial ya es considerado como un producto básico, que se puede encontrar sin mayor diferenciación.

El polietileno fue sintetizado por primera vez por el químico alemán Hans von Pechmann quien por accidente lo preparó en 1898 mientras se calentaba en la estufa diazometano. Cuando sus compañeros Eugen Bamberger y Friedrich Tschirner caracterizaron la sustancia grasosa y blanca que él creó, descubrieron largas cadenas compuestas por  $-CH_2-$  y lo llamaron polimetileno. El 27 de marzo de 1933 fue sintetizado como lo conocemos hoy en día, por Reginald Gibson y Eric Fawcett en Inglaterra, quienes trabajaban para los Laboratorios ICI. Esto fue logrado aplicando una presión de aproximadamente 1400 bar y una temperatura de 170 °C, donde en una Autoclave fue obtenido el material de alta viscosidad y color blanquecino que hoy en día se conoce.

La presión requerida para lograr la polimerización del etileno era demasiado alta, por ello es que la investigación sobre catalizadores realizada por el Alemán Karl Ziegler y el italiano Giulio Natta, que dio origen a los catalizadores Ziegler-Natta valió el reconocimiento del más famoso premio a la ciencia a nivel mundial, el premio Nobel en 1963 por su aporte científico a la química. Con estos catalizadores se logra la polimerización a presión normal.

Aunque el polietileno tiene un color lechoso translúcido de manera natural, este color puede ser modificado mediante algunos métodos, se puede añadir algún pigmento en polvo al PE antes de su procesamiento, se puede colorear todo el PE antes de su procesamiento o bien emplear un concentrado de color (conocido en inglés como masterbatch), el cual representa la forma más económica y fácil de colorear un polímero.

### **Usos y Aplicaciones del HDPE**

El HDPE se utiliza en diferentes tipos de productos finales y la forma en la que es procesado depende del uso final que se le dará al producto, algunos ejemplos comunes son los siguientes:

- Película, cables, hilos, tuberías, el proceso que se utiliza es el de extrusión
- Películas y láminas multicapa, el proceso que se utiliza es el de co-extrusión
- Partes en tercera dimensión con formas complicadas, el proceso que se utiliza es el de moldeo por inyección

- Botellas de diferentes tamaños, el proceso que se utiliza es el de inyección y soplado
- Bolsas o tubos de calibre delgado, el proceso que se utiliza es el de extrusión y soplado
- Botellas de diferentes tamaños, el proceso que se utiliza es el de extrusión y soplado de cuerpos huecos
- Depósitos y formas huecas de grandes dimensiones, el proceso que se utiliza es el de rotomoldeo

El polietileno puede formar una red tridimensional cuando éste es sometido a una reacción covalente de vulcanizado. El resultado es un polímero que presenta el fenómeno de efecto memoria. El Efecto memoria en el polietileno y otros polímeros consiste en que el material posee una forma estable o permanente y a cierta temperatura, conocida como temperatura de obturación, ya sea  $T_g$  o  $T_f$ , o una combinación, se puede obtener una forma temporal, la cual puede ser modificada simplemente al calentar el polímero a su temperatura de obturación. El efecto térmico de memoria en los polímeros es diferente del efecto térmico de memoria en los metales, encontrado en 1951 por Chang y Read en el cual hay un cambio en el arreglo cristalino por medio de un reacondo martensítico, en los polímeros este efecto se basa en fuerzas entrópicas y puntos de estabilidad física (nudos entre cadenas) o química (vulcanizado).[26]

En el caso del polietileno con efecto térmico de memoria, los usos más comunes son películas termoencogibles, aislantes y empaques. Otros polímeros que presentan el efecto térmico de memoria son: Poli (norborneno), poliuretanos, poliestireno modificado y casi cualquier polímero o copolímero que sea cristalino o amorfo que pueda formar una red tridimensional.

### **Características y Propiedades del HDPE**

Como se menciona en el apartado 1.4 los polímeros contienen una distribución de longitudes moleculares y las pequeñas variaciones que puedan darse a la hora del procesado influyen de manera directa en sus propiedades y características cambiando por ejemplo la densidad o el grado de cristalinidad en el producto final. Por esta razón, solo se puede disponer de datos aproximados y para datos precisos se deben utilizar las hojas de especificaciones de los fabricantes, o realizar ensayos. Algunas propiedades y características que presenta el HDPE son las siguientes:

Es Totalmente reciclable y fácil de procesar  
 Excelente resistencia térmica y química.  
 Es sólido, incoloro, translúcido, casi opaco.  
 Es flexible, aún a bajas temperaturas.  
 Es tenaz.

Es más rígido que el polietileno de baja densidad.  
Presenta dificultades para imprimir, pintar o pegar sobre él.  
Es muy ligero.  
Resistente al agua a 100°C  
No es atacado por los ácidos y a la mayoría de los disolventes ordinarios.  
Modulo elástico: 10.6 a 10.9 [MPa x 102]  
Resistencia a la tracción 22 a 31 [MPa]  
Alargamiento a la fractura: 10 a 1200 [%]  
Resistencia al impacto 0.4 a 4.0 [ft-lb/in]  
Cristalilidad del orden de 60 a 95 [%]  
Temperatura de transición vítrea -90 [°C]  
Temperatura de fusión 116 [°C]

## 1.7 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se presentó lo que son los materiales poliméricos y se observó que desde su invención y producción, los polímeros han venido transformando y revolucionando la vida del ser humano de manera constante, contribuyendo a una mejor calidad de vida y dejando atrás a los materiales cerámicos y metálicos por sus excepcionales propiedades mecánicas y grandes ventajas como lo es un bajo costo de producción y fácil procesabilidad, entre otras.

Hoy en día podemos encontrar a los materiales poliméricos fácilmente en envoltorios de comida, prendas de vestir, computadoras, autopartes y una infinidad de aplicaciones cada vez más sofisticadas. Sin embargo dicho desarrollo ha generado a su vez un serio impacto al medio ambiente, contaminando el aire, el agua y suelos dañando un sinnúmero de ecosistemas y poniendo en riesgo la vida de seres humanos, plantas y animales. Esta situación hace necesario el replanteamiento de la disposición y manejo de los residuos plásticos que se generan a nivel mundial.

El HDPE es uno de los polímeros que se produce y consume en mayor cantidad a nivel mundial, lo que exige a la sociedad la generación de nuevas y mejores tecnologías que permitan realizar un manejo responsable y sustentable de los residuos de este material. Por otro lado, una de sus principales características del HDPE, es que es un termoplástico reciclable, el cual permite que sea fundido y conformado nuevamente después de haber sido utilizado lo cual debe ser aprovechado y explotado.

En el siguiente capítulo se presentan los problemas de contaminación que han sido generados en gran parte por los materiales plásticos, también se presenta la importancia de su reciclado así como los métodos más utilizados para hacerlo

# *Capítulo II*

## **Contaminación del medio ambiente y reciclado de materiales**

### **2.1 Introducción**

En este capítulo se presenta la problemática y las consecuencias de la contaminación del medio ambiente y los recursos naturales a consecuencia de los residuos sólidos generados por el ser humano. Se verán los métodos utilizados actualmente para el manejo de los residuos sólidos y las tecnologías de reciclado disponibles para poder separar y reutilizar los desechos sólidos y finalmente se exponen los materiales que se pueden reciclar fácilmente y los materiales que aun no se reciclables.

### **2.2 Contaminación del medio ambiente**

El problema de la contaminación ambiental a nivel mundial no es un tema situacional o un tema de moda que en poco tiempo pasará al olvido, puesto que es un problema creciente que afecta todos los recursos naturales de los que dispone el ser humano y los cuales poco a poco se van reduciendo por diversos factores como la basura o residuos sólidos urbanos (RSU) generados por el ser humano.

El problema de los RSU, además de afectar el medio ambiente, generar otro tipo de problemas de salud e higiene que afectan por igual al ser humano, animales y plantas y a pesar de que es un problema que afecta de manera directa al hombre, es el mismo hombre quien genera este problema tras sus actividades cotidianas desarrolladas en sus hogares, oficinas, instituciones educativas, sitios públicos, demoliciones, construcciones, establecimientos comerciales, así como residuos industriales.

La generación de los RSU se inicia cuando un consumidor decide que un producto ya le resulta inservible o no deseable. Este momento varía con el criterio de cada individuo y de sus costumbres. Así mismo, la generación de residuos sólidos se encuentra sumamente ligada con el grado de desarrollo de una localidad, la densidad de población y el ingreso económico. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) el mayor número de desechos en kilogramos por habitante al día es mayor en una

localidad urbana, seguida por metropolitano, después semiurbano y por último los desechos de una localidad rural. [1]

Con la publicación de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos en México en mayo de 2003, lo que se conocía como residuos sólidos municipales, pasa a ser residuos sólidos urbanos y se refieren a la basura producida en las ciudades, la que incluye desechos generados en las casas habitación y en otras fuentes como son comercios, instituciones, lugares de recreación, industria y otros.

La SEMARNAT, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales de México, se encarga de realizar los estudios de generación de RSU siguiendo la metodología estipulada en las Normas Mexicanas existentes. A partir de 1997 las cifras se ajustan con base en estudios de generación per cápita. En los estudios realizados por la SEMARNAT se ha encontrado que en México la generación de RSU per cápita en promedio es del orden de 200 a 350 g. [25]

De acuerdo a datos estadísticos obtenidos por la Dirección General de Estadística e Información Ambiental de la SEMARNAT en el año 2011 se produjeron poco más de 41 millones de toneladas de RSU en México. En la Tabla 2.0 se muestra la Generación total de residuos sólidos urbanos en millones de toneladas por localidad. [25]

Localidad	Año										
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Zonas Metropolitanas	13,844.45	14,435.75	14,709.00	15,691.35	16,037.00	16,418.00	16,536.00	17,677.00	18,030.00	17,198.78	17,559.80
Ciudades medias	10,702.59	10,583.91	10,913.00	11,296.75	10,994.00	11,512.00	12,555.00	12,918.00	13,231.00	14,942.02	15,345.90
Ciudades pequeñas	2,620.70	2,379.80	2,501.00	2,649.90	3,048.00	3,117.00	2,753.00	2,460.00	2,503.00	3,278.36	3,452.50
Localidades rurales o semiurbanas	4,320.91	4,774.20	4,793.00	4,964.00	5,326.00	5,088.00	5,021.00	4,540.00	4,561.00	4,639.50	4,704.30
<b>TOTAL</b>	<b>31,488.65</b>	<b>32,173.66</b>	<b>32,916.00</b>	<b>34,602.00</b>	<b>35,405.00</b>	<b>36,135.00</b>	<b>36,865.00</b>	<b>37,595.00</b>	<b>38,325.00</b>	<b>40,058.66</b>	<b>41,062.50</b>

Tabla 2.0 Generación total de residuos sólidos urbanos en México.

Fuente: Base de datos estadísticos del SNIARN de la Dirección General de Estadística e Información Ambiental. <http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/badesniarn/Pages/badesniarn.aspx>

En el año 2004 la generación total de Residuos Sólidos Municipales (RSM)<sup>1</sup> en México alcanzo 34.6 millones de toneladas y los RSM se producen mayormente en la región Centro (50%), siguiéndole la región Norte (18%) y el Distrito Federal (13%), ver Figura 2.0. Durante el periodo 1997-2004, la zona Centro, la Frontera Norte y la zona Sur incrementaron de manera significativa su generación de residuos (24, 35 y 17% respectivamente), destacando la zona Centro que alcanzó una generación de 17 millones de toneladas de RSM en 2004, ver Figura 2.0. [2]

<sup>1</sup> A pesar de que la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos define claramente los residuos sólidos urbanos, en este apartado se hace referencia a los residuos sólidos municipales, debido a que la información fue generada con base en la Norma Mexicana NMX-AA-61-1985, que establece el método para la determinación de la generación de residuos sólidos municipales.



Figura 2.0 Generación de Residuos Sólidos Municipales en México 2004.

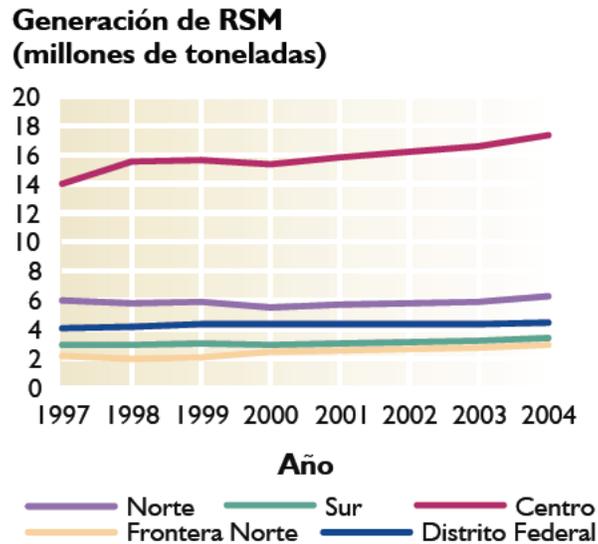
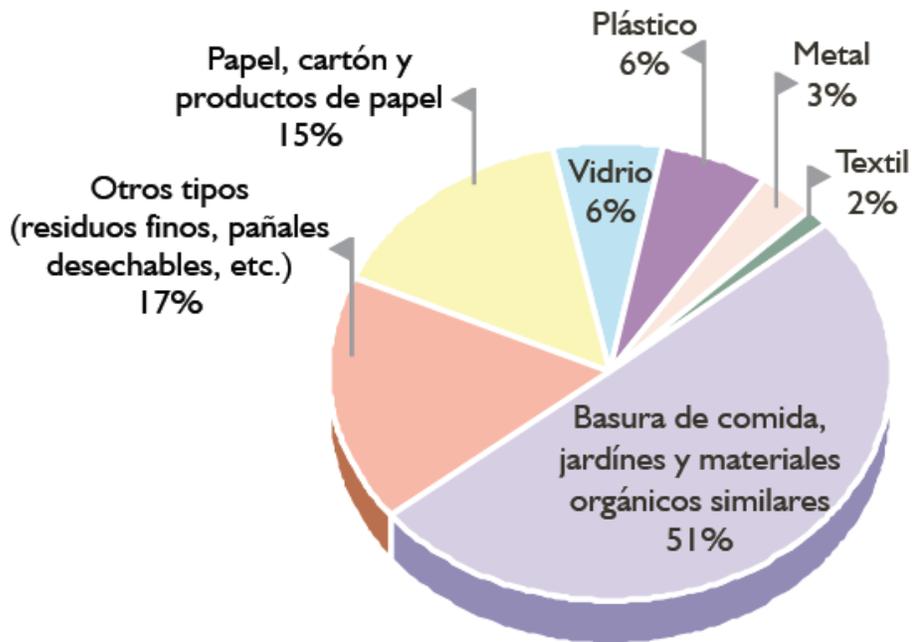


Figura 2.1 Tasa de Generación de Residuos Sólidos Municipales en México 2004.

De las 34.6 millones de toneladas de RSU que se produjeron en México en el año 2004 en la Figura 2.2 se muestra la composición de los mismos por tipos de residuos. De acuerdo a los datos estadísticos reportados se señala que del año 1997 al año 2004 no se han observado cambios importantes en la proporción relativa al tipo residuos generados. [2]



### Composición de los RSM, 2004

Figura 2.2 Distribución de RSM por tipo en México en 2004.

En la Figura 2.3 se muestra uno de los tiraderos más grande del mundo el relleno sanitario Bordo Poniente ubicado en la Ciudad de México. Este basurero operó 26 años y fue cerrado por el gobierno de la Ciudad de México de manera definitiva el 31 de diciembre de 2011 tras haber recibido en su última etapa alrededor de 72 millones de toneladas de residuos sólidos urbanos en una superficie de 375 hectáreas (ha), con un promedio diario de 12 mil 600 toneladas, siendo uno de los lugares para depositar desechos sólidos más grande del mundo que alcanzó 17 metros de altura, [12][13]. Este basurero llegó a albergar a 1,500 personas, que trabajaban como pepenadores, al igual que muchos otros tiraderos de basura a cielo abierto, los cuales se vuelven para muchas personas pobres, su principal fuente de ingresos. Sin embargo, la proximidad de diversos animales y personas a la basura conlleva numerosos riesgos para la salud de esos trabajadores y los propios animales.

Es un tanto difícil tener datos estadísticos actualizados por países y/o regiones a un determinado año y hacer comparativas directas, ya que cada país realiza sus censos y registros en determinados periodos y estos no coinciden unos con otros pero a continuación se muestran algunos datos para tener una idea de la cantidad de basura que se genera día a día en otras regiones del planeta.



Figura 2.3 Relleno Sanitario Bordo Poniente, Ciudad de México.

Cada año la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) emite un reporte acerca de la generación, reciclaje y disposición de los RSU. En su último reporte emitido en noviembre de 2011 indica que tan solo en Estados Unidos en los últimos 50 años la generación de RSM se ha incrementado más de un 300 % y en el año 2010 se produjeron cerca de 250 millones de toneladas de basura de las cuales solo 85 millones fueron recicladas, es decir; de toda la basura que se generó en 2010 solo el 34% de esta fue reciclada [3]. En la Figura 2.4 y 2.5 se muestra la tasa de generación y reciclaje de los residuos sólidos urbanos en EU.

De acuerdo al reporte de noviembre de 2011 de la USEPA en la Figura 2.6 se muestra la distribución de los RSM por grupo de productos de la cual se puede observar que más de la mitad de la basura generada corresponde a materiales orgánicos como papeles, cartón, residuos de comida y composta que en conjunto suman 55.8 % y 12.4 % corresponden a desperdicios plásticos que equivalen a 31 millones de toneladas. [3]

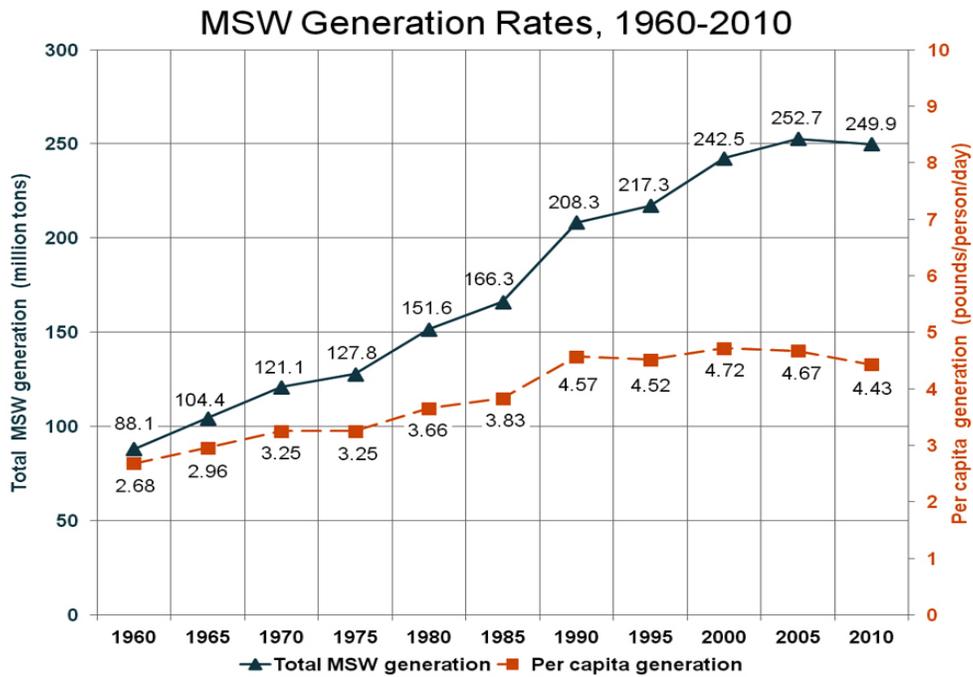


Figura 2.4 Tasa de Generación de Residuos Sólidos Municipales en EU.  
<http://www.epa.gov/osw/nonhaz/municipal/index.htm>

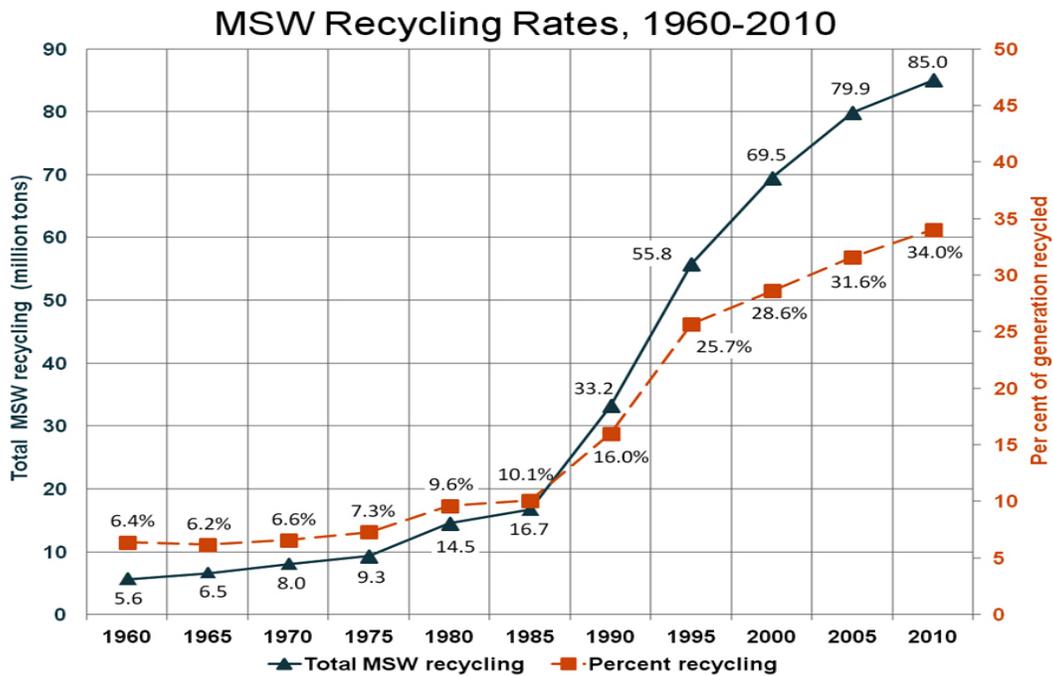


Figura 2.5 Tasa de Reciclaje de Residuos Sólidos Municipales en EU.  
<http://www.epa.gov/osw/nonhaz/municipal/index.htm>

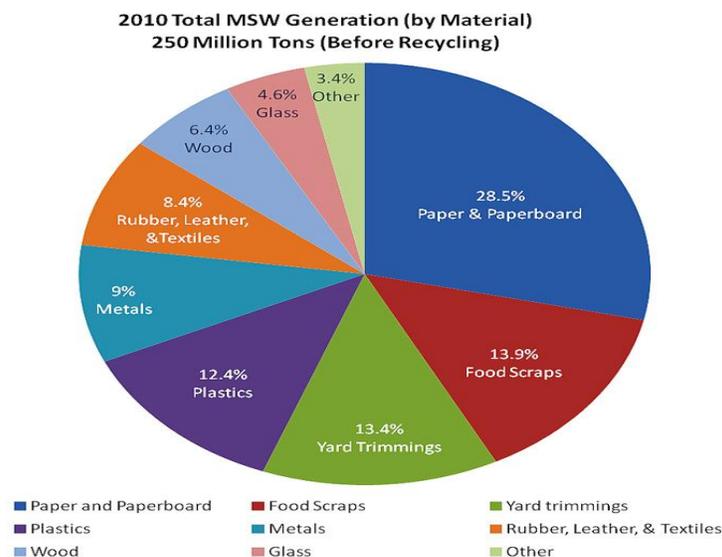


Figura 2.6 Generación total de RSU por tipo en EU en 2010.  
<http://www.epa.gov/osw/nonhaz/municipal/index.htm>

En la Tabla 2.1 se muestra la generación de RSM en EU por grupo de productos en los últimos 50 años, en esta tabla se puede observar que los materiales plásticos a diferencia de otros sectores se ha incrementado considerablemente debido a su demanda y grandes aplicaciones que tienen hoy en día; lamentablemente de las 31 millones de toneladas que se generan solo el 7.6% de estas son recicladas, lo que equivale a 2.3 millones de toneladas, ver Tabla 2.2.

**MATERIALS GENERATED\* IN THE MUNICIPAL WASTE STREAM, 1960 TO 2010**  
(In thousands of tons and percent of total generation)

Materials	Thousands of Tons									
	1960	1970	1980	1990	2000	2005	2007	2008	2009	2010
Paper and Paperboard	29,990	44,310	55,160	72,730	87,740	84,840	82,530	77,420	68,430	71,310
Glass	6,720	12,740	15,130	13,100	12,770	12,540	12,520	12,150	11,780	11,530
Metals										
Ferrous	10,300	12,360	12,620	12,640	14,150	15,210	15,940	15,960	15,940	16,900
Aluminum	340	800	1,730	2,810	3,190	3,330	3,360	3,410	3,440	3,410
Other Nonferrous	180	670	1,160	1,100	1,600	1,860	1,890	1,960	1,970	2,100
Total Metals	10,820	13,830	15,510	16,550	18,940	20,400	21,190	21,330	21,350	22,410
Plastics	390	2,900	6,830	17,130	25,530	29,250	30,740	30,070	29,830	31,040
Rubber and Leather	1,840	2,970	4,200	5,790	6,670	7,290	7,500	7,590	7,630	7,780
Textiles	1,760	2,040	2,530	5,810	9,480	11,510	12,170	12,710	13,020	13,120
Wood	3,030	3,720	7,010	12,210	13,570	14,790	15,190	15,400	15,590	15,880
Other **	70	770	2,520	3,190	4,000	4,290	4,550	4,670	4,710	4,790
<b>Total Materials in Products</b>	<b>54,620</b>	<b>83,280</b>	<b>108,890</b>	<b>146,510</b>	<b>178,700</b>	<b>184,910</b>	<b>186,390</b>	<b>181,340</b>	<b>172,340</b>	<b>177,860</b>
Other Wastes										
Food Scraps	12,200	12,800	13,000	23,860	29,810	31,990	32,610	33,340	34,290	34,760
Yard Trimmings	20,000	23,200	27,500	35,000	30,530	32,070	32,630	32,900	33,200	33,400
Miscellaneous Inorganic Wastes	1,300	1,780	2,250	2,900	3,500	3,690	3,750	3,780	3,820	3,840
Total Other Wastes	33,500	37,780	42,750	61,760	63,840	67,750	68,990	70,020	71,310	72,000
<b>Total MSW Generated - Weight</b>	<b>88,120</b>	<b>121,060</b>	<b>151,640</b>	<b>208,270</b>	<b>242,540</b>	<b>252,660</b>	<b>255,380</b>	<b>251,360</b>	<b>243,650</b>	<b>249,860</b>

Tabla 2.1 Generación total de RSM por tipo en EU en los últimos 50 años.  
<http://www.epa.gov/osw/nonhaz/municipal/index.htm>

**RECOVERY\* OF MUNICIPAL SOLID WASTE, 1960 TO 2010**  
(In thousands of tons and percent of generation of each material)

Materials	Thousands of Tons									
	1960	1970	1980	1990	2000	2005	2007	2008	2009	2010
Paper and Paperboard	5,080	6,770	11,740	20,230	37,560	41,960	44,480	42,940	42,500	44,570
Glass	100	160	750	2,630	2,880	2,590	2,880	2,810	3,000	3,130
<b>Metals</b>										
Ferrous	50	150	370	2,230	4,680	5,030	5,280	5,300	5,270	5,710
Aluminum	Neg.	10	310	1,010	860	690	730	720	690	680
Other Nonferrous	Neg.	320	540	730	1,060	1,280	1,300	1,360	1,370	1,480
<b>Total Metals</b>	<b>50</b>	<b>480</b>	<b>1,220</b>	<b>3,970</b>	<b>6,600</b>	<b>7,000</b>	<b>7,310</b>	<b>7,380</b>	<b>7,330</b>	<b>7,870</b>
<b>Plastics</b>	<b>Neg.</b>	<b>Neg.</b>	<b>20</b>	<b>370</b>	<b>1,480</b>	<b>1,780</b>	<b>2,110</b>	<b>2,140</b>	<b>2,140</b>	<b>2,360</b>
Rubber and Leather	330	250	130	370	820	1,090	1,140	1,130	1,140	1,170
Textiles	50	60	160	660	1,320	1,840	1,920	1,910	1,910	1,970
Wood	Neg.	Neg.	Neg.	130	1,370	1,830	2,020	2,110	2,200	2,300
Other **	Neg.	300	500	680	980	1,210	1,240	1,300	1,310	1,410
<b>Total Materials in Products</b>	<b>5,610</b>	<b>8,020</b>	<b>14,520</b>	<b>29,040</b>	<b>53,010</b>	<b>59,300</b>	<b>63,100</b>	<b>61,720</b>	<b>61,530</b>	<b>64,780</b>
<b>Other Wastes</b>										
Food Scraps	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	680	690	810	800	850	970
Yard Trimmings	Neg.	Neg.	Neg.	4,200	15,770	19,860	20,900	21,300	19,900	19,200
Miscellaneous Inorganic Wastes	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
<b>Total Other Wastes</b>	<b>Neg.</b>	<b>Neg.</b>	<b>Neg.</b>	<b>4,200</b>	<b>16,450</b>	<b>20,550</b>	<b>21,710</b>	<b>22,100</b>	<b>20,750</b>	<b>20,170</b>
<b>Total MSW Recovered - Weight</b>	<b>5,610</b>	<b>8,020</b>	<b>14,520</b>	<b>33,240</b>	<b>69,460</b>	<b>79,850</b>	<b>84,810</b>	<b>83,820</b>	<b>82,280</b>	<b>84,950</b>

Tabla 2.2 Reciclado de RSM por tipo en EU en los últimos 50 años.  
<http://www.epa.gov/osw/nonhaz/municipal/index.htm>

## 2.2.1 Contaminación por materiales poliméricos.

Como se puede apreciar en la Tabla 2.1, el espectacular aumento en el consumo de los plásticos en la sociedad moderna, se ha producido en paralelo con el desarrollo tecnológico de estos materiales, cuyo uso se ha extendido además de en el campo ya convencional de los envases, en la fabricación de componentes en las industrias: automotriz, vivienda, vestido y todo tipo de bienes de consumo. Así el consumo mundial de materiales plásticos ha pasado de los 10 M de Tm en 1978 hasta los 60 M de Tm en el año 2000 de los cuales el 50% corresponde a USA y el resto se reparte por igual entre Europa y Japón. El consumo de plásticos en España por ejemplo en el 2000 fue de 2,0 M de Tm.[4]. En México en los últimos 10 años el consumo de los materiales plásticos se ha aumentado y duplicado. En la tabla 2.3 se muestran los valores del consumo de los materiales plásticos en México, así mismo en la figura 2.7 se muestran estos mismo datos de manera grafica.

Sin embargo, el éxito en el desarrollo tecnológico no ha llevado emparejada la previsión de reciclado de los productos, política de reciente actualidad y que condiciona ya la propia filosofía de fabricación [5]. Se estima que se recupera o recicla menos del 15% de los materiales plásticos residuales producidos. Los plásticos contenidos en los residuos sólidos urbanos (RSU) son mayoritariamente polietileno (PE) y polipropileno (PP) (alrededor del 60%) y en menor proporción están el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), polietilentereftalato (PET), poliestireno-butadieno (PS-BD), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), etc. .[4]

Tabla 2.3 Generación total de residuos sólidos plásticos en México.

Fuente: Base de datos estadísticos del SNIARN de la Dirección General de Estadística e Información Ambiental. <http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/badesniarn/Pages/badesniarn.aspx>

Periodo	Composici!	Fuente de !	Zona geog!	Tipo de Lo!	Valor
1992	Plásticos	Total	Total	Total	962.18
1993	Plásticos	Total	Total	Total	1,230.32
1994	Plásticos	Total	Total	Total	1,290.89
1995	Plásticos	Total	Total	Total	1,336.32
1996	Plásticos	Total	Total	Total	1,399.82
1997	Plásticos	Total	Total	Total	1,282.13
1998	Plásticos	Total	Total	Total	1,338.11
1999	Plásticos	Total	Total	Total	1,355.70
2000	Plásticos	Total	Total	Total	1,346.11
2001	Plásticos	Total	Total	Total	1,379.20
2002	Plásticos	Total	Total	Total	1,409.20
2003	Plásticos	Total	Total	Total	2,014.40
2004	Plásticos	Total	Total	Total	2,115.80
2005	Plásticos	Total	Total	Total	2,161.80
2006	Plásticos	Total	Total	Total	2,208.00
2007	Plásticos	Total	Total	Total	2,223.00
2008	Plásticos	Total	Total	Total	4,094.10
2009	Plásticos	Total	Total	Total	4,173.60
2010	Plásticos	Total	Total	Total	4,362.40
2011	Plásticos	Total	Total	Total	4,471.71

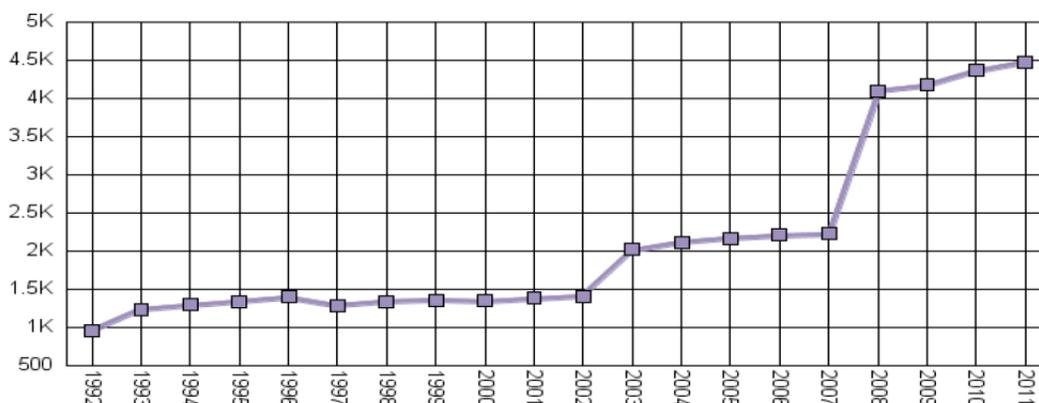


Figura 2.7 Generación total de residuos sólidos plásticos en México.

Fuente: Base de datos estadísticos del SNIARN de la Dirección General de Estadística e Información Ambiental. <http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/badesniarn/Pages/badesniarn.aspx>

Una rápida reflexión sobre la situación actual en el aprovechamiento de los plásticos nos lleva a las siguientes conclusiones: Los plásticos, por su composición y su origen derivado del petróleo y por tanto de una materia prima agotable, son un residuo de alto valor, relativamente fácil de recuperar y abundante (tanto o más que el vidrio en los residuos domésticos y creciente entre los residuos industriales). Paradójicamente no ha sido objeto de una recogida selectiva y prácticamente la mayoría del que se ha recuperado procede de las plantas de tratamiento de residuos domésticos. En conjunto, el porcentaje de recuperación del plástico utilizado en diferentes sectores industriales es muy bajo.

La explicación de esta situación se debe a varios motivos:

- El envase plástico no es retornable como las botellas de vidrio (por ejemplo, las experiencias de retornos con el plástico de PET llevado a cabo en Alemania se han abandonado por su ineficacia y coste).
- Su baja densidad eleva el coste de transporte, haciendo imprescindible su trituración (picado) para facilitar su transporte a los centros de reciclaje.
- La diversidad de materiales plásticos, de diferente composición, exige una separación en familias antes de ser reciclado, complicando la recogida selectiva.

La reutilización directa de los materiales plásticos está limitada actualmente al 1-2%, debido a los cada vez más elevados requerimientos de calidad de los productos. Así, el plástico reciclado obtenido de los envases de alimentos y embalajes, con el que se obtiene un triturado de buena calidad, no se puede volver a emplear en la fabricación de nuevos envases para alimentos por razones sanitarias, y debe usarse para otro tipo de aplicaciones. Además, gran parte del plástico presente en la basura doméstica es del tipo film, muy difícil de recuperar. El deterioro de la calidad y también del aspecto físico del producto ha ido acompañado en las dos últimas décadas de una reducción del coste de las materias primas, siempre derivadas del petróleo.

Sin embargo, la paradoja es evidente, las dificultades de reutilización directa de estos residuos acrecientan el interés por su recuperación, debido a su creciente uso, elevado precio y los problemas de eliminación que presentan. Estos aspectos son más pronunciados precisamente en los plásticos no reutilizables (como los envases y envoltorios de alimentos).

El valor de los materiales plásticos de desecho debe contemplarse también estratégicamente más allá de la situación actual del mercado de crudos petrolíferos, el cual está sujeto a complejos avatares socioeconómicos. Para la fabricación de productos plásticos de base se parte del crudo de petróleo, que en último término produce plásticos (un 4%) y carburantes (el 96% restante). Contemplando ambos mercados en competencia, el aumento de la producción de plásticos implica producir menos combustibles o aumentar la importación y destilado del petróleo bruto. Por ejemplo, en el caso del polietileno, el plástico de uso doméstico más común, hace falta destilar 18,7 Tm de petróleo bruto para obtener 3,74 Tm de nafta, de las que finalmente se producirá una tonelada del polímero.[4]

## **2.3 Importancia de reciclar.**

Al momento de crear nuevos productos es necesario también buscar que los recursos materiales empleados sean recurso renovable, es decir; que puedan ser renovados mediante un manejo sustentable y puedan no sólo ser conservado, sino mejorado y/o modificado para nuevas aplicaciones, esta es la principal diferencia entre reciclar y reutilizar materiales.

Como se ha visto en los apartados anteriores el gran incremento en la producción de basura a nivel mundial exige al hombre desarrollar planes y/o tecnologías que permitan reducir la cantidad de RSU que se generan así como reutilizar, en la medida de los posible, todas aquellos materiales y/o desechos que ya no son útiles para el objetivo que fueron diseñados inicialmente.

De manera paralela y en conjunto con la generación de basura a nivel mundial, la producción, consumo y desecho de materiales plásticos está en constante crecimiento desde hace algunos años y es por ello que hoy en día reciclar el plástico cobra dimensiones antes inexistentes, pues ayudaría considerablemente no solo a limpiar los basureros y calles de las ciudades sino también ríos, mares, lagos y con ello se eliminarían los problemas que esto genera.

Una alternativa al problema de la contaminación por materiales plásticos sería minimizar y/o eliminar el uso de ellos, sin embargo las propiedades y grandes ventajas que nos brindan estos materiales hacen que día a día tomen un mayor posicionamiento en las actividades industriales, comerciales, domésticas, y de oficina, entre otras, lo que nos obliga a buscar formas de reciclaje más efectivas y eficientes, aprovechando sus propiedades y sus características como lo es la del reciclaje, pues la mayoría de los materiales poliméricos permiten ser reciclados fácilmente y ser reutilizados para que en un futuro sean empleados en nuevas aplicaciones.

## **2.4 Tecnologías de reciclaje de polímeros**

Todavía existen muchos artículos plásticos que son arrojados a la basura sin haber tenido un desgaste significativo o después de un simple uso, es decir; son desechados sin haber tenido un gran uso y poco tiempo después de haberlos adquirido como las bolsas del supermercado o las botellas de agua por ejemplo y re-utilizar los plásticos es preferible que reciclarlos ya que se usa menos energía y menos recursos tanto para producir nuevos artículos como para reciclar los existentes. Para poder producir un plástico se utiliza del 4-8% de la producción mundial de petróleo; un 4% como materia prima y el 4% durante la conversión.[7]

No todos los materiales plásticos pueden ser tratados y reciclados juntos de la misma manera ya que existe una gran variedad de ellos con diferentes composiciones, características y propiedades, por lo que requieren de un manejo distinto para su reciclaje. Antes de reciclar los plásticos necesitan pasar por un proceso de recolección y clasificación y no importa que tan eficiente sea el reciclaje, la clasificación es el paso más importante en el círculo del reciclaje, por lo que se han desarrollado un sin número de técnicas para la separación y clasificación, algunas de ellas son manuales y otras automatizadas.

Después de la clasificación uno de los principales problemas que enfrentan los recicladores es la eliminación de la suciedad, los pegamentos y sobre todo las pinturas de los plásticos, pues estos elementos afectan directamente las propiedades mecánicas de los plásticos reciclados las cuales en ocasiones pueden verse comprometidas y modificadas considerablemente.

Para eliminar las pinturas de los plásticos se emplean diferentes técnicas y métodos, como lo es la abrasión que consiste en realizar un pulido ligero sobre las superficies. Otro método distinto es aplicar solvente sobre las superficies o bien realizar una inmersión de la cubierta de plástico en un solvente para liberar el revestimiento. Este método es uno de los que se aplica para la eliminación del revestimiento de los discos compacto por ejemplo [8].

Para poder tratar y reciclar los materiales plásticos existen 4 métodos, denominados: Primario, secundario, terciario y cuaternario los cuales se exponen a continuación.

### 2.4.1 Tratamiento primario

El tratamiento primario, mejor conocido como re-extrusión, consiste en un tratamiento mecánico para obtener un producto de características similares al producto original mediante la extrusión del mismo. Este reciclado se aplica para poder reutilizar los materiales así como aprovechar los recortes de las plantas de producción y transformarlos nuevamente en productos. Es importante mencionar que este método solamente puede aplicarse a los termoplásticos, que son aquellos que funden por la acción de la temperatura debido a que se presenta dos problemas fundamentalmente; El primero es que el plástico ya utilizado pierde parte de sus propiedades lo que obliga a emplearlos en la fabricación de otro tipo de productos con menos exigencias. El segundo es la dificultad para separar los distintos tipos de plásticos.

Un ejemplo típico de este método es la producción de cajas de polietileno las cuales se elaboran y al momento de evaluarlas si no cumplen con las especificaciones simplemente se regresan al inicio del proceso de extrusión, en la Figura 2.8 se esquematiza este proceso. El tratamiento primario también puede ser aplicado a plásticos que ya fueron utilizados por los consumidores ya que los hogares son la fuente principal del flujo de residuos, pero los materiales deben estar limpios.

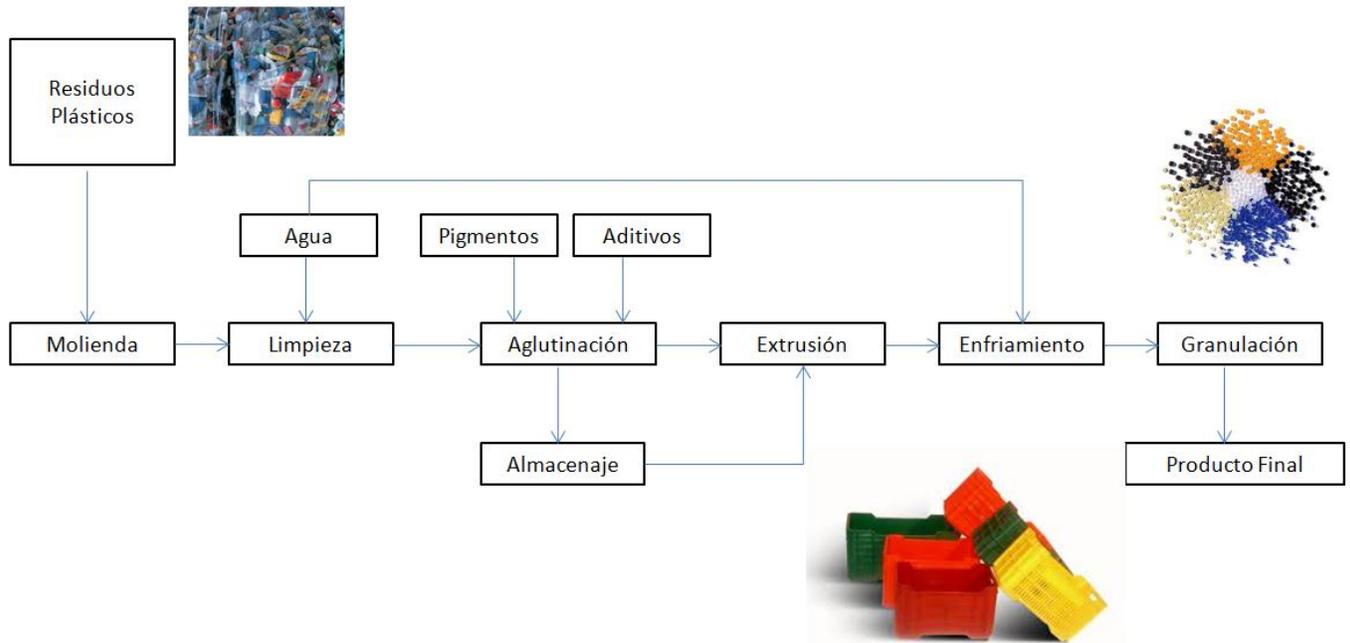


Figura 2.8 Esquema del método de reciclaje mecánico.

### 2.4.2 Tratamiento secundario

En el tratamiento secundario, consistente en la fusión, los desechos son convertidos en productos de diferentes formas y con mayor espectro de aplicaciones, las cuales son diferentes a las del plástico original, en un proceso evolutivo "en cascada" hacia prestaciones inferiores. Esta es la tecnología más usada hasta ahora, particularmente en la industria automotriz, y se estima que sólo el 20% de los plásticos se pueden ser reciclados de esta forma [4]

Este tratamiento se utiliza cuando el plástico está muy degradado o es imposible aislarlo de la mezcla en que se encuentra. Se define como la reacción reversible de la polimerización hacia la recuperación de las materias primas. Según el tipo de polímeros se distinguen dos clases de procesos:

Para el caso de los polímeros de adición se siguen dos procedimientos diferentes:

- Vía térmica.
  - Pirólisis.
  - Gasificación.
  - Cracking.
- Vía catalítica.
  - Hidrogenación.
  - Hidrocracking.
  - Cracking.

Para el caso de los polímeros de condensación se aplican los siguientes procedimientos:

- Hidrólisis.
- Metanólisis.
- Glicólisis.
- Otros.

El método termolítico de descomposición es necesario para la fractura de las cadenas de los polímeros de adición como los vinílicos, acrílicos, fluoroplásticos y poliolefinas. Este método tiene mayor diversidad y flexibilidad que otros porque comprende tratamientos a altas temperaturas como el caso de la pirólisis y gasificación y otros procesos que son habituales en refinería, generalmente con intervención de catalizadores sólidos: Craqueo térmico, hidrogenación catalítica y craqueo catalítico. Los polímeros son convertidos a monómero, a combustibles gaseosos y líquidos, y a compuestos de base en la petroquímica.

Algunas opciones de descomposición térmica tienen la ventaja de disponer parcialmente de infraestructura en las refinerías con tecnologías contrastadas. Los inconvenientes se centran en: 1) El coste de la necesaria separación y clasificación de plásticos. 2) La alimentación al equipo de tratamiento, preferiblemente en una corriente fluida. 3) La eliminación de contaminantes como el cloro y el nitrógeno. Estando resueltos los mayores problemas tecnológicos de estos métodos, el reto es hacer interesante la economía de estos tratamientos, cuya competitividad dependerá siempre del precio del barril de petróleo.

**La hidrogenación** catalítica es una vía más avanzada comercialmente. La planta de Veba Oel en Alemania procesa 400 Tm/año de plásticos (acepta hasta un 10 % de PVC). Opera a 150-300 bar y 470 °C en atmósfera de hidrógeno, dando un producto con un 60% de parafinas, 30% de nafta, 9% de aromáticos y 1% de olefinas. La rentabilidad de la planta exige una tasa de 120 USD/Tm de plástico tratado. BP Petrochemical está creando un consorcio para comercializar un proceso de hidrogenación catalítica y han hecho ensayos con poliolefinas.

En la última década se ha impuesto la opinión de que la termólisis por degradación térmica de los plásticos es la tecnología más interesante para el desarrollo de un proceso a gran escala, y en el que se traten conjuntamente plásticos de diferente naturaleza sin forzar un elevado rendimiento en la separación selectiva de las materias primas. Además un proceso de craqueo, bien térmico o

catalítico puede integrarse en la operación de una refinería con el consiguiente ahorro de inmovilizado. [4]

La compañía química alemana BASF ha construido una planta de transformación de desechos plásticos en Ludwigshaffen. En el proceso, los plásticos mezclados y aglomerados son fundidos. El cloruro de hidrógeno que expulsan se absorbe y se extrae, para que la materia que resta sea despolimerizada en lecho fluidizado a 400 °C y transformada en un producto líquido en un porcentaje del 60% y en gas 20%. La unidad es rentable gracias a la subvención del organismo encargado de la gestión de las actividades de transformación de desechos de los embalajes de la zona del Rin. DSD ofrece una prima de 144 euros por cada tonelada de desechos de plásticos tratados en la nueva planta. Esta cifra representa la diferencia entre el coste del producto y el valor de los compuestos extraídos. Además, no es más que una pequeña parte de las ayudas, ya que hay que contar con una cifra similar para la preparación de desechos y cerca de 25 euros por tonelada para su transporte. [4]

Amoco y Chevron han realizado ensayos en laboratorios y plantas piloto con diferentes alternativas de **pirólisis** y de conversión de plásticos disueltos en otras alimentaciones de la refinería. Chevron ha ensayado la mezcla de la corriente de plásticos con la alimentación al *coker*, obteniendo un producto que es un 15% más valioso que la alimentación convencional al *coker*. [6]

**La gasificación** y la pirólisis no necesitan integrarse en una refinería o complejo petroquímico, lo que tiene como contrapartida a la no disponibilidad de la tecnología de las refinerías, la ventaja de poder establecer unidades en lugares estratégicos respecto a la recogida y clasificación de los plásticos. Estos métodos han sido desarrollados industrialmente en el pasado desde la perspectiva de tratar conjuntamente todos los residuos sólidos urbanos sin separar el plástico y otros materiales de desecho, como neumáticos usados y lodos activados

La gasificación, desarrollada por diferentes empresas como la Shell Chemicals, Texaco y Ewivk se realiza en condiciones más severas que las de la pirólisis, 960 °C y 60 bar, para obtención de gas de síntesis convertible en metanol.

En USA y en Europa se han desarrollado procesos de **pirólisis térmica** en reactores rotatorios y de lecho fluidizado. Esta última es la tecnología más desarrollada [4] debido a que los lechos fluidizados ofrecen condiciones muy adecuadas para este proceso: 1) Elevada capacidad de transporte de calor y de materia entre fases, lo que reduce la energía requerida en un proceso que es fuertemente endotérmico. 2) Régimen isotermo y como consecuencia uniformidad de temperatura. 3) Tiempos cortos de contacto de los productos primarios de pirólisis (entre varios segundos y 1,5 min frente a los 20 min de los reactores rotatorios), lo que minimiza las reacciones secundarias de los productos primarios de la pirólisis ofreciendo como consecuencia una mayor uniformidad del producto.

También puede destacarse la versatilidad de los equipos de lecho fluidizado para el tratamiento del conjunto de los materiales plásticos. Téngase en cuenta la heterogeneidad de este material y que la separación de los plásticos procedentes de uso doméstico ofrece un 57% de poliolefinas, 14% de policloruro de vinilo (PVC), 19% de poliestireno, 5% de otros plásticos o papel, junto con un 5% de materiales inorgánicos tales como la arena y sales. [4]

También es combinable el proceso de pirólisis con la valorización energética del producto. Un proceso suizo trata los residuos sólidos urbanos compactándolos, desgasificándolos y pirolizándolos en una etapa a 600 °C de donde los gases producidos son alimentados a un horno de incineración a 2000 °C. Siemens KWU también tiene otro proceso en el que los residuos son pirolizados en un horno rotatorio a 450 °C. Cada Tm de residuos genera 655 kg de gas y 345 kg de sólidos y el gas se

alimenta en un incinerador a 1300 °C. El coste es de 208 \$/Tm, un 30% menos que los costes de incineración en Alemania [4]

Centrándonos en los estudios realizados en la pirólisis de plásticos en lecho fluidizado, los resultados de la pirólisis de polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, poliestireno y cloruro de polivinilo dan a 480 °C tres grandes grupos de productos: 75-80% de un destilado con la viscosidad y potencia calorífica del combustible del nº 2, 15- 20% de un corte más ligero y un 5% restante de un gasóleo pesado. En este proceso el propio gas producido actúa como combustible y además obtienen energía calorífica. Operando alrededor de 700 °C se obtiene una corriente mayoritaria de gas con un 40% de etileno, 27% de metano, 17% de hidrógeno y otras fracciones. [4]

La estrategia perseguida en la pirólisis térmica es la optimización del proceso para conseguir los productos más rentables, recuperando los monómeros tales como etileno, propileno, estireno, y obteniendo un elevado rendimiento de aromáticos: benceno, tolueno, xilenos. Los elevados requerimientos energéticos de la pirólisis, debido a la baja capacidad calorífica de los materiales plásticos y a la necesidad de calentar el nitrógeno, llevan a la necesidad de la combustión parcial de los plásticos, de forma que la pirólisis se puede mantener autotérmicamente en el intervalo 600-800 °C. [4]

### **2.4.3 Tratamiento terciario**

El reciclado terciario, o "reciclado químico", persiguen el aprovechamiento integral de los elementos constitutivos del plástico, por transformación del mismo en hidrocarburos, los cuales pueden ser materias primas integrables bien nuevamente en la ruta de obtención de plásticos o en otras rutas de la industria petroquímica. Los métodos pueden ser químicos o térmicos, dependiendo del tipo de polímero. [4]

La ruta química de reciclado terciario es la solvólisis o descomposición química, la cual se puede realizar por diferentes vías: metanólisis, glicólisis, hidrólisis y aminólisis. La solvólisis, ruta más desarrollada industrialmente que la térmica, es aplicable solamente a polímeros de condensación (poliésteres, nylon y poliuretanos), los cuales tienen grupos funcionales unidos por enlaces débiles que son susceptibles de disociación por ataque con determinados agentes químicos. Según el agente utilizado las vías de tratamiento son: Metanólisis, glicólisis e hidrólisis. [4]

Es de destacar que los procesos de metanólisis (con metanol) y glicólisis (con etilenglicol) eliminan impurezas de los plásticos y los compuestos obtenidos se pueden dedicar a la fabricación de artículos con restricciones de calidad como los de envasado de alimentos. En USA hay varias plantas de reciclado por metanólisis y glicólisis. Du Pont de Nemours, Eastman Kodak y Goodyear han perfeccionado la recuperación de politereftalato de etileno (PET) para obtener tereftalato de dimetilo (DMT) y etilenglicol (EG). En Francia, Technochim obtiene ácido tereftálico por saponificación de PET. En Alemania, la Hoesch está trabajando para reciclar poliacetal, usado en los coches y accesorios eléctricos. Se recuperan los monómeros, trioxano y formaldehído, tratando el plástico con un ácido mineral fuerte [4]

### **2.4.3 Tratamiento cuaternario**

El reciclado cuaternario consiste en la incineración de materiales plásticos para producción de energía, es planteada de manera general para todos los desechos plásticos y de manera particular para minimizar los residuos sólidos municipales, aunque actualmente es un tema muy cuestionado socialmente por los problemas medioambientales que esto puede generar, pues en ocasiones supone que la baja eficiencia de algunos sistemas da como resultado que la recuperación de la energía

derrocha más energía de la que realmente se recupera además de ser un método que al final produce nuevamente desperdicios.

No obstante que este método no es bien visto cada día se investiga y se continua trabajando para desarrollar nuevas tecnologías más eficientes en el proceso de incineración, extracción y producción de energía de este método dado que los plásticos son materiales provenientes del petróleo y por lo tanto su valor energético es similar al de este último. El PP, por ejemplo, tiene 46 MJ/kg, mientras que la leña tiene 16 MJ/kg. La energía de los residuos orgánicos no llega sino al 10% de la que contienen los plásticos. Otra aplicación la podemos ver en los hornos cementeros donde los residuos plásticos son empleado como combustible. Así pues, la recuperación de la energía de los plásticos reduce la cantidad de material depositado en los vertederos y contribuye a la conservación de los combustibles clásicos.

## 2.5 Que materiales se reciclan

Reciclar un artículo es un proceso donde los materiales que lo componen son transformados en materias primas o en otros productos, los cuales pueden ser utilizados o comercializados nuevamente. La mayoría de los desechos y desperdicios que genera el hombre pueden ser reciclados pero el proceso debe ser económicamente viable para que se lleve a cabo su reciclado, de lo contrario no serán reciclados y lo mejor que se puede hacer en estos casos es reutilizar los materiales en alguna otra aplicación distinta para la que fueron diseñados en un inicio.

Los objetivos del reciclaje en primera instancia son la disminución del volumen de residuos que se generan, protección del medio ambiente, conservación y ahorro tanto de recursos naturales como de energía. De manera directa al momento de llevar a cabo un reciclaje responsable se podrá disminuir la contaminación del medio ambiente, evitar la deforestación, ahorrar energía y alargar la vida de los materiales buscándoles diferentes usos.

Como se vio en el apartado anterior son muchos los productos que se pueden reciclar pero antes de reciclar un material es necesario realizar su recolección y correcta clasificación para que después puedan ser procesados adecuadamente, dentro de las clasificaciones más comunes se encuentran las de los materiales plásticos, orgánicos, papel y cartón, vidrio, maderas, telas y metales. Todos ellos son reciclados y procesados con diferentes técnicas y procedimientos para generar nuevos artículos o materias primas.

En cuestión de materiales poliméricos, todos los productos pueden ser reciclados, algunos de manera muy sencilla por tratamiento mecánico o térmico pero algunos otros requieren de un tratamiento más complejo y costoso como es el caso de los termofijos a los cuales se les añaden algunos químicos como el tetrabromoetano para poder trabajarlos, sin embargo esto ocasiona la contaminación del plásticos recuperado. [7]

Algunos ejemplos de materiales poliméricos que pueden ser reciclados se muestran a continuación:

Por tratamiento Mecánico:

- Polietileno - PE
- Polietileno de baja densidad - LDPE
- Polietileno de alta densidad - HDPE

Por tratamiento térmico:

Polietileno - PE  
Polipropileno - PP  
Poliestireno - PS  
Poliuretano – PU  
Cloruro de polivinilo - PVC  
Tereftalato de polietileno PET

Por tratamiento químico: (Pirolisis, Gasificación, Hidrogenación)

Nailon 6  
Polietileno – PE  
Poliestireno – PS  
Policloruro de vinilo - PVC  
Tereftalato de polietileno PET  
Polimetil metacrilato PMMA  
Polietileno de baja densidad - LDPE  
Polietileno de alta densidad – HDPE

En algunos países en vías de desarrollo, reutilizar algunos recipientes plásticos es más atractivo que reciclarlos. Por ejemplo en la ciudad de Medellín, Colombia los envases de PET son rellenos con residuos y envolturas varias para ser empleados posteriormente en la construcción de casas habitación sustituyendo a los ladrillos convencionales. En la Figura 2.9 se muestra cómo es que se emplean los envases de PET para construir y levantar muros, es un método muy similar a levantar muros con tabique convencional y cemento [10].



Figura 2.9 Utilización de envases de PET como tabiques.

## 2.6 Que materiales aun no se reciclan

Cuando se habla de materiales que no se reciclan es importante aclarar que no se hace referencia a materiales que físicamente no permiten su reciclado. En realidad no hay materiales que no puedan ser reciclados, todos los materiales que existen pueden ser reciclados para ser transformados en nuevos productos o materias primas, sin embargo la dificultad del proceso de hacerlo o el costo que implica su reciclado no resulta atractivo para el hombre y por lo tanto no se lleva a cabo su reciclaje.

Otros productos que no son reciclados hoy en día son aquellos en los que su proceso de reciclado daña y contaminan el medio ambiente, productos que no tienen un uso práctico o bien productos que antes de ser desechados estuvieron en contacto con sustancias peligrosas y/o radioactivas. A continuación se detallan algunos ejemplos de productos que difícilmente son reciclados.

### **Neumáticos**

Los neumáticos de los automóviles son un claro ejemplo de productos que difícilmente se reciclan a nivel mundial por la dificultad que ello representa, el impacto que genera al medio ambiente y el costo de hacerlo. Las llantas están compuestas no sólo de hule, sino también de acero, nylon y carbón, esta es la razón por la cual realizar su reciclado se complica y encarece.

En ocasiones los neumáticos son utilizados en la generación de energía; se queman en hornos para fabricar cemento, vidrio y ladrillo, pero cuando las llantas se queman, sus componentes liberan compuestos en forma de nubes de gases y partículas sólidas muy tóxicas para el ambiente y la salud del ser humano. Asimismo, estos gases contienen partículas microscópicas que alteran el equilibrio atmosférico al reaccionar con el oxígeno existente y generan una mayor absorción de energía calorífica que eleva la temperatura. El hollín o las cenizas producidas por la quema de los neumáticos generan además residuos que son arrastrados por el viento y la lluvia hacia las aguas subterráneas y superficiales, por lo que las capas superiores del suelo reducen su fertilidad.

Por otro lado, si los neumáticos no se queman el problema va mas allá de la saturación del paisaje por cerros de llanta. Las llantas captan agua de lluvia y almacenan calor, con lo cual se crean las condiciones ideales para que proliferen ratas e insectos, transmisores de rabia, dengue y paludismo siendo un latente riesgo a la salud.

Por lo antes expuesto es necesario buscar e implementar nuevos mecanismos que permitan separar sus diversos componentes y hacer un reciclado responsable. En el Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM por ejemplo, se está desarrollando un método químico para degradar el hule de llantas usadas que, de aplicarse a nivel industrial, en el futuro permitiría erradicar los cementerios de neumáticos. Pues con este método se puede obtener materia prima para fabricar llantas nuevas y otros productos comerciales. El reciclado se lleva a cabo mediante una degradación catalítica, es un método eficaz que brinda la posibilidad de controlar el peso molecular y la estructura de los productos finales, y de llevar a cabo la reacción química con un alto rendimiento y sin reacciones secundarias además de no producir contaminación porque no se emplean disolventes, y se requiere el mismo equipo (reactores) usado en la industria hulera [27].

### **Lámparas**

Actualmente existen en el mercado una extensa variedad de lámparas, algunas de ellas funcionan por incandescencia y otras por descarga. Algunos elementos empleados para la fabricación de

lámparas incandescentes son el carbono y el tungsteno, y para el caso de las lámparas de descarga se utiliza el vapor de mercurio y el vapor de sodio. Dependiendo de las aplicaciones y a las situaciones que serán expuestas el fabricante emplea diversos materiales en su construcción como puede ser materiales metálicos, cerámicos y diferentes plásticos.

Todos los elementos que conforman una lámpara, por separado, pueden ser reciclados fácilmente, sin embargo hacer la separación y reciclaje de cada uno de los elementos que integran una lámpara es muy complicado y costoso y tampoco es posible darles un tratamiento único a todas ellas por el mismo hecho de estar elaboradas con diferentes y diversos materiales.

Al momento que deja de funcionar una lámpara, por ejemplo, en la casa u oficina, intuíamos que su lugar no es el bote de basura pero aun no existen programas sólidos o compañía a nivel mundial que se encarguen de realizar una recolección y reciclado efectivo de ellas y terminan por caer en tiraderos sin posibilidad de recibir un reciclaje. Sin embargo ya existen algunas asociaciones en el mundo dedicadas al reclutamiento, recolección y reciclaje de todo tipo de lámparas y bombillas convencionales como es el caso de AMBIOLAM, una asociación europea sin fines de lucro, que tiene como objetivo reciclar lámparas para preservar el medio ambiente y lograr una gestión óptima de los residuos en Europa.

### **Tetra Pak**

El Tetra Pack es un producto que posee una superficie mayor de impresión a la hora de envasar un producto y que repele completamente la luz y sus efectos perjudiciales en la conservación del contenido. Esto se logra por medio de capas de plástico, papel y aluminio unidas tan bien que es un problema para su posterior reciclado.

Existen diversos métodos de reciclado de este producto pero la mayoría de ellos carece de efectividad por la complejidad de separar las diferentes capas que componen al recipiente.

Por parte de la misma compañía Tetra Pak se han estado haciendo grandes esfuerzos por reciclar sus mismos envases y obtener materias primas; una de las tecnologías más recientes que se empezó a implementar en el reciclado de este material se ubica en Piracicaba, Brasil, esta planta comenzó a operar en el 2008 y utiliza tecnología de plasma. Otra planta que utiliza pirólisis a baja temperatura comenzó a funcionar en Barcelona, España en 2009. Ambas tecnologías permiten la producción de aceites parafínicos y aluminio de alta calidad. Estas nuevas tecnologías complementan las plantas de reciclado mecánicas que existen en todo el mundo, y una planta de gasificación que comenzó a funcionar en Finlandia en año 2000, que produce energía y polvos de aluminio secundarios.[11]

La selección del mejor método y tecnología de gestión de residuos depende, en gran medida, de las condiciones locales (distancias de traslado, sistemas de recolección, mercados para el material recuperado, legislación, etc.). En algunos países los envases de cartón son requeridos por su valor energético (por ejemplo en Dinamarca). Esa es la ventaja de ser una forma renovable de energía debido a la composición del envase, bajo en carbono, y a la eficacia en términos de recolección. En otros países, las normas de recolección son dictadas tanto por la ley (por ejemplo en Alemania) como por la cultura misma (por ejemplo en India). Sin embargo, en muchos países no hay infraestructura para administrar el residuo local en forma útil, por lo que es entonces depositado en basureros. [11]

La forma más común de reciclar envases de bebidas de cartón es mediante la recuperación de la fibra en plantas de reciclado de papel. Estas plantas toman papel y cartón y los colocan en un gran tanque de agua, donde se los hace girar. Esta acción de girar frota y separa las fibras ayudando al

papel a "disolverse" fácilmente. Las fibras absorben el agua y se transforman en una gran pasta de fibra acuosa. Cualquier elemento que no sea papel (por ejemplo el plástico) flotará o se hundirá y podrá ser recogido, raspado o colado. Este proceso normalmente requiere de alrededor de 15 a 30 minutos y recupera la mayor parte de la fibra. Las fibras recuperadas pueden luego ser utilizadas para fabricar papel de impresión, bolsas de papel, papel de seda, material para cajas de cartón corrugado, etc. [11]

El aluminio y el polietileno recuperados del proceso de repulpeo pueden también reciclarse en una variedad de formas: [11]

- En **Alemania**, el polietileno y el aluminio son utilizados como catalizadores para hornos de cemento. La mezcla de polímeros y aluminio es ingresada a los hornos como una alternativa de combustible, generalmente reemplazando al carbón. El proceso de generación de energía deja al aluminio oxidado. El óxido del aluminio es también el resultado de calentar la bauxita, un componente necesario en la fabricación de cemento. Esto ahorra otras materias primas.
- La compañía **finlandesa** Corenso recupera cada parte del envase de bebidas de cartón: la máquina de repulpeo recupera la parte de papel, mientras una planta de gasificación recupera el papel de aluminio y produce energía. Corenso se especializa en la producción de tubos de papel, que se usan en gran medida tanto en la industria papelera como en la textil. Si bien producir aluminio virgen a partir de la bauxita requiere de mucha energía, reciclar aluminio requiere de una porción de la energía. Como resultado, nuevos productos de aluminio pueden elaborarse a un menor costo. El plástico es utilizado para generar energía, que produce vapor para la fábrica de papel y energía para la ciudad de Varkaus.
- En **Brasil** han patentado equipos para limpiar el polietileno y el aluminio del proceso de reciclado del papel. Este equipo permite una mayor efectividad en la recuperación de fibras y al mismo tiempo provee granulados de mayor calidad para moldeo de inyección. Las propiedades combinadas de los polímeros y del aluminio permiten la obtención de tablas condensadas para la producción de material de bajo costo para viviendas.

## 2.6 Conclusiones

La importancia de este capítulo radica en el conocimiento de la urgente necesidad que tiene la sociedad en general de minimizar los residuos sólidos que produce día a día, así como de reciclarlos adecuadamente y de manera responsable para preservarlos y tenerlos disponible en futuras generaciones.

Encontramos que los materiales poliméricos por su alto valor y propiedades cada vez se vuelven más atractivos para ser reciclados y aún queda mucho por hacer, ya que la cantidad y porcentaje de materiales plásticos reciclados aun es muy bajo, alrededor del 15% de lo que se produce. Al igual que en los materiales poliméricos requieren de aumentar su cantidad y porcentaje de reciclaje existen muchos otros productos y artículos que difícilmente se reciclan por la complejidad que ello representa y para darle un alto valor agregado al reciclaje de los polímeros se propone el reciclado de un material polimérico junto con un materiales que no es posible reciclar o que actualmente no se está reciclando como es el caso de los envases de Tetra Pak.

# *Capítulo III*

## **Reutilización y procesado de HDPE y Tetra Pak: Estudios Previos**

### **3.1 Introducción**

En este capítulo se presentan los resultados de los trabajos de investigación previos que se basan en la mezcla de polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en ingles) y Tetra Pak reciclado. Los cuales marcan la pauta para el presente trabajo de investigación. También se presenta el procedimiento y procesado que se llevo a cabo para la conformación del compuesto HDPE-Tetra Pak, así como sus características y propiedades térmicas y mecánicas.

### **3.2 Antecedentes y trabajos previos**

Debido a que los materiales poliméricos ofrecen muchas ventajas en comparación con otras alternativas, en los últimos años se ha incrementado notablemente su uso por encima de la problemática y el impacto ambiental que generan. Por esa razón se están iniciando trabajos de investigación para producir polímeros "verdes", es decir, que sean biodegradables y/o que sean reciclables, y poder evitar la contaminación de nuestro medio ambiente además de agregarles valor a estos materiales.

Al igual que se trabaja para producir polímeros biodegradables y reciclables, también se están realizando grandes esfuerzos a lo largo del mundo para reincorporar plásticos que ya han sido utilizados a la cadena de producción y eventualmente al usuario final. Para estos fines se utilizan principalmente termoplásticos como es el caso del polietileno que ha sido considerado en diferentes partes del mundo para ser reciclado, incorporándoles diversas fibras para modificar sus propiedades. Se han realizado trabajos de investigación conformando compuesto de polietileno con Madera[28], con fibras naturales de abeto[29], con las partículas de ceniza que es un subproducto de las centrales térmicas [30], con fibras vegetales para producir espumas verdes [31], incluso con residuos de yute caddies[32]

Otro polímero que también ha sido reciclado incorporándole fibras de refuerzo es el cloruro de polivinilo (PVC), reforzado con caucho de acrilonitrilo butadieno y partículas

de cenizas volátiles [33]. Por otro lado, el HDPE también está siendo reciclado con Madera, encontrándose que una concentración optima es del 5% g/g antes de que las propiedades mecánicas se deterioren.[34]

La introducción de fibras y rellenos reforzantes en termoplásticos y termofijos ha sido un buen remedio en la industria de los polímeros para producir materiales compuestos con propiedades mecánicas mejoradas. Dentro de las fibras utilizadas, las fibras de vidrio han demostrado ser un buen refuerzo para la producción de materiales capaces de soportar las tensiones en materiales expuestos a la intemperie, ya que ofrecen alta resistencia a la tracción, un módulo de Young alto, alta resistencia al calor, la producción a partir de materias primas fácilmente disponibles, y sobre todo bajo costo. Debido a la versatilidad, la facilidad de producción y la capacidad de reciclaje del PP se están desarrollando nuevos materiales compuestos incorporando fibras naturales hecha por el hombre y los resultados obtenidos hasta ahora han demostrado que estos microrrellenos mejoran la velocidad de cristalización del PP, bajo condiciones isotérmicas y no isotérmicas.[35]

Por otro lado, la utilización de nanofibras ha producido recientemente una nueva clase de materiales poliméricos con propiedades físicas mejoradas. Los nanocompuestos poliméricos se pueden construir con dispersión de nanofibras en una matriz polimérica, para ello se han utilizado diferentes tipos de nanofibras como por ejemplo nanoarcillas, nanosilica, nanotubos de carbono, nanofibras de polímeros, nanopartículas e híbridos orgánico-inorgánicos como el polyhedral oligosiloxane – POSS por ejemplo.[36][37][38] Por otra parte, también han comenzado a surgir algunos nanocompuestos poliméricos inteligentes. [39] [40]

En cada uno de los casos anteriores el objetivo es producir materiales estructurados con ciertas propiedades mecánicas, ópticas, térmicas, barreras eléctrica, iónica de gas, y otras propiedades físicas mediante la combinación de dos materiales; una matriz polimérica y un micro o nanorelleno. Debido a que la conformación de un compuesto, (con un material polimérico como base) es una alternativa viable para producir nuevos materiales compuestos con propiedades físicas mejoradas, el Laboratorio de Nanopolimeros y Coloides del Instituto de Ciencias Físicas en colaboración con la Universidad de Guanajuato, elaboró un compuesto de HDPE y Tetra Pak reciclado con el objetivo de proponer un proceso alternativo y simple para producir un compuesto con valor agregado con aplicaciones potenciales en la industria de la construcción y/o mobiliario. Para la conformación del compuesto se reunieron hojuelas trituradas tanto de Tetra Pak como de HDPE, se mezclan en seco, posteriormente se calentaron juntas y finalmente se prensaron. Una vez conformado el compuesto en placas cuadradas de 30x30 cm se realizaron algunas pruebas para conocer sus propiedades mecánicas y el comportamiento a la fractura.

### **3.3 Obtención de los materiales y procesado para conformar el compuesto.**

Para la conformación del compuesto HDPE - Tetra Pak, la matriz principal del compuesto se conformó por envases de HDPE y el relleno por envases de Tetra Pak.

Los recipientes de HDPE utilizados fueron recolectados de tiraderos de residuos sólidos municipales (RSM) y provenían de diferentes productos como aceite de motor, shampoo, detergentes y otros más, todos ellos con diferentes colores. Después de haber realizado la recolección de dichos recipientes se lavaron con agua para retirar toda la suciedad e impurezas y se mezclaron físicamente. Los recipientes de Tetra Pak también fueron recolectados de basureros y provenían de diferentes productos de comida, jugos, leche y otras bebidas. Después de haber realizado la recolección de dichos recipientes se lavaron con agua para retirar toda la suciedad e impurezas y se mezclaron físicamente.

Ambos recipientes (HDPE – Tetra Pak) fueron cortados en pequeños trozos de 12 mm<sup>2</sup>, se lavaron, se dejaron secar, se mezclaron físicamente y después fueron colocados en un molde de acero (la mezcla fue preparada variando la concentración de las hojuelas de Tetra Pak). Se metieron en un horno a una temperatura de entre 200 y 250°C y se mantuvieron ahí durante 40 minutos para permitir que el HDPE fundiera ( $T_f = 125^\circ\text{C}$ ) y se mezclara perfectamente con el Tetra Pak. El moldeo de las placas se produjo con una prensa aplicando una tonelada de presión para moldear el material, produciendo así placas con un espesor de 5 mm.

En la tabla 3.0 se enlistan las muestras que fueron elaboradas y los parámetros de los procesos. La placa etiquetada como M0 en la tabla 3.0 no se reforzó con Tetra Pak para efectos comparativos y con el objetivo de comparar la influencia de la temperatura de procesamiento, dos muestras que contienen 3% en peso y 5% en peso de Tetra Pak se prepararon a 200 y 250 ° C.

Tabla 3.0. Placas elaboradas variando la temperatura y la concentración de hojuelas de Tetra Pak.

HDPE-Tetrapack recycled composites	HDPE (wt%)	Tetrapack (wt%)	Processing Temperature (°C)	Heating time (min)
M0	100	0	250	40
M1	95	5	250	40
M2	97	3	250	40
M3	95	5	200	40
M4	97	3	200	40

En la Figura 3.0 se muestra una de las placas producidas a partir de la mezcla de HDPE de colores y hojuelas Tetra Pak.



Figura 3.0. Placa moldeada de HDPE y hojuelas de Tetra Pak.

### 3.4 Propiedades del compuesto

Para poder conocer las propiedades físicas y mecánicas del compuesto se realizaron varias pruebas utilizando diversas técnicas. A continuación se presentan las técnicas que fueron empleadas y los resultados obtenidos con cada una de ellas.

#### Propiedades Mecánicas de placas multicolor

Las propiedades mecánicas fueron investigadas mediante una máquina universal de ensayo Instron modelo 4208 y las pruebas para obtener el *módulo de Young*, *límite elástico* y *último esfuerzo a la fractura* se obtuvieron a partir de ensayos de esfuerzo de deformación uniaxial a temperatura ambiente (25°C).

Para poder estudiar las propiedades mecánicas y el comportamiento a la fractura del compuesto se maquinaron las placas de acuerdo a la norma ASTM D638 [41]. En la figura 3.1 se muestra un ejemplo de las probetas tipo “dog bone” utilizadas para realizar los ensayos de esfuerzo de deformación uniaxial.



Figura 3.1. Probetas tipo “dog bone” para ensayos de esfuerzo de deformación uniaxial

La Figura 3.2 muestra la curva de esfuerzo-deformación obtenida bajo tensión uniaxial, a temperatura ambiente de las placas de HDPE - Tetra Pak. Los ensayos se llevaron a cabo al menos por triplicado, utilizando una muestra fresca para cada prueba. Las huellas corresponden a las placas que se muestran en la Tabla 3.0: (a) M0, 0%, (b) M1 [5% a 250 ° C], (c) M2 [3% a 250 ° C] (d) M3 [5% de 200 ° C], y (e) M4 [3% de 200 ° C]. El recuadro muestra las curvas esfuerzo-deformación trazando únicamente la zona elástica.

Las curvas esfuerzo-deformación dentro de la zona elástica claramente muestran el efecto significativo del reforzamiento de las hojuelas de Tetra Pak, pero al 3% de concentración en peso, y una temperatura de prensado de 200 ° C (grafica e). El

módulo de Young aumentó a 880 MPa y el UTS aumentó a 16 MPa, esto significa un aumento del 40% aproximadamente en el módulo de Young y 60% de aumento en el UTS relativos a la placa de HDPE puro.

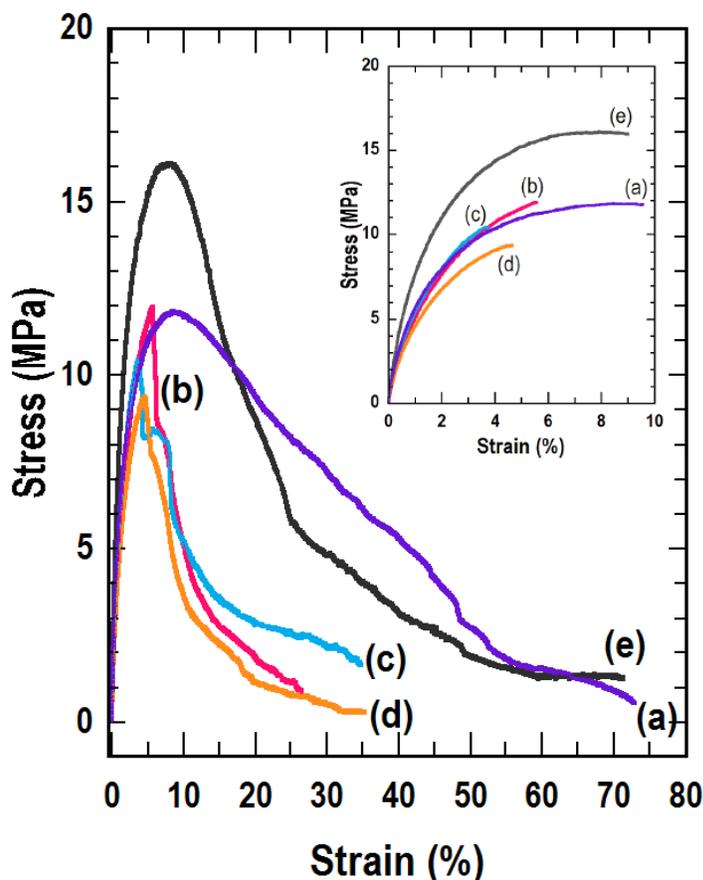


Figura 3.2. Curva esfuerzo-deformación de placas HDPE-Tetra Pak multicolor: (a) M0, (b) M1, (c) M2 (d) M3 y (e) M4.

Por otro lado, las graficas de esfuerzo-deformación muestran también que a 5% en peso de las concentraciones de hojuelas de Tetra Pak no hay mejora en las propiedades mecánicas, independientemente de la temperatura de prensado (grafica B y D). Prensando a 250 ° C (grafica b) se produjo un módulo de Young de 600 MPa y UTS de 11,4 MPa, mientras que el prensado a una temperatura de 200 ° C (traza d) produjo un módulo de Young de 650 MPa y UTS de 10,5 MPa. Estos valores de propiedades mecánicas son exactamente los mismos que los obtenidos para la muestra pura M0, dentro del error experimental. Además, a una temperatura de prensado de 250 ° C y 3% de concentración en peso de hojuelas de Tetra Pak (grafica c) no mostró ninguna mejora en las propiedades mecánicas.

La adición de hojuelas de Tetra Pak produjo una reducción en deformación a la fractura. Por lo tanto, los resultados esfuerzo-deformación obtenidos bajo tensión uniaxial, sugieren que el compuesto de HDPE - Tetra Pak tienen una concentración óptima de 3% en peso de hojuelas de Tetra Pak, y una temperatura de prensado de 200

° C. Los valores de las propiedades mecánicas de tensión para las placas multicolor se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores de las propiedades mecánicas de placas Tetra Pak-HDPE multicolor

HDPE-Tetrapack recycled composites	UTS (MPa)	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_{fracture}$ (%)
M0	11.5	640	6	9.7
M1	11.4	600	5.4	5.6
M2	9.4	460	5.7	4.7
M3	10.5	650	5.4	5.0
M4	16	880	7.9	7.8

La Figura 3.3 muestra las fotografías de un comportamiento de falla típico de los compuestos Tetra Pak HDPE multicolores bajo tensión uniaxial. En particular, se observa que en algunas regiones el compuesto fracturó y en otras regiones del compuesto se presentaron fibrilación o desgarros. Estos resultados sugieren una mala adhesión entre los diferentes HDPE por lo que el mecanismo de falla podría estar asociado con cada color en particular de HDPE.

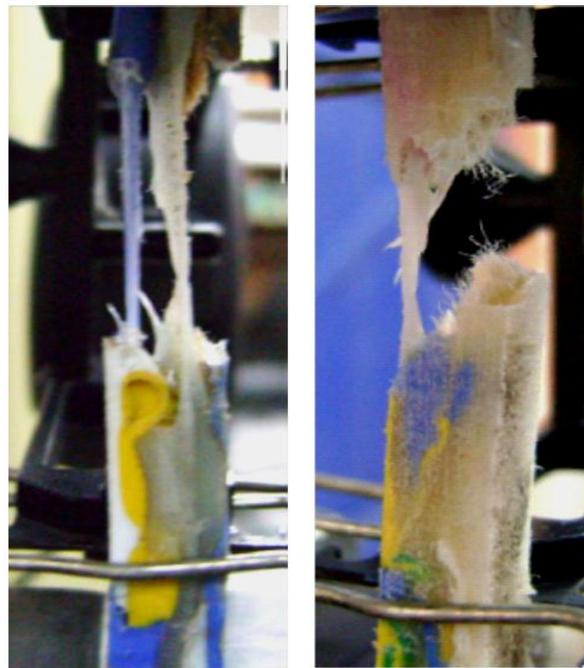


Figura 3.3. Falla de una placa Tetra Pak-HDPE multicolor

## Microscopía electrónica de barrido y óptica

La evaluación de la adhesión del relleno al HDPE y el modo de fractura en las superficies fracturadas se llevó a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un SEM modelo JEOL 5900 LV y para ello las superficies de fractura de las muestras se recubrieron con oro y paladio (Au/Pd) por un proceso de pulverización catódica. Con esta técnica se observó que la fractura del compuesto ocurría principalmente por la falta de adhesión entre la matriz del polímero y el relleno. Por otra parte, un umbral de percolación se alcanzó a alrededor del 5% g/g de concentración de hojuelas de Tetra Pak, más allá de comprometer seriamente las propiedades mecánicas.

La Figura 3.4 muestra las micrografías de fractura del SEM (a) M0, 0%, (b) M1 [5% a 250 ° C], (c) M2 [3% a 250 ° C] (d) M3 [5% de 200 ° C], y (e) M4 [3% de 200 ° C]. En general, los resultados muestran que la fractura se asocia a una mezcla de fractura frágil y dúctil, además, las regiones más frágiles se han identificado como las interfaces de los diferentes colores de polietileno de alta densidad.

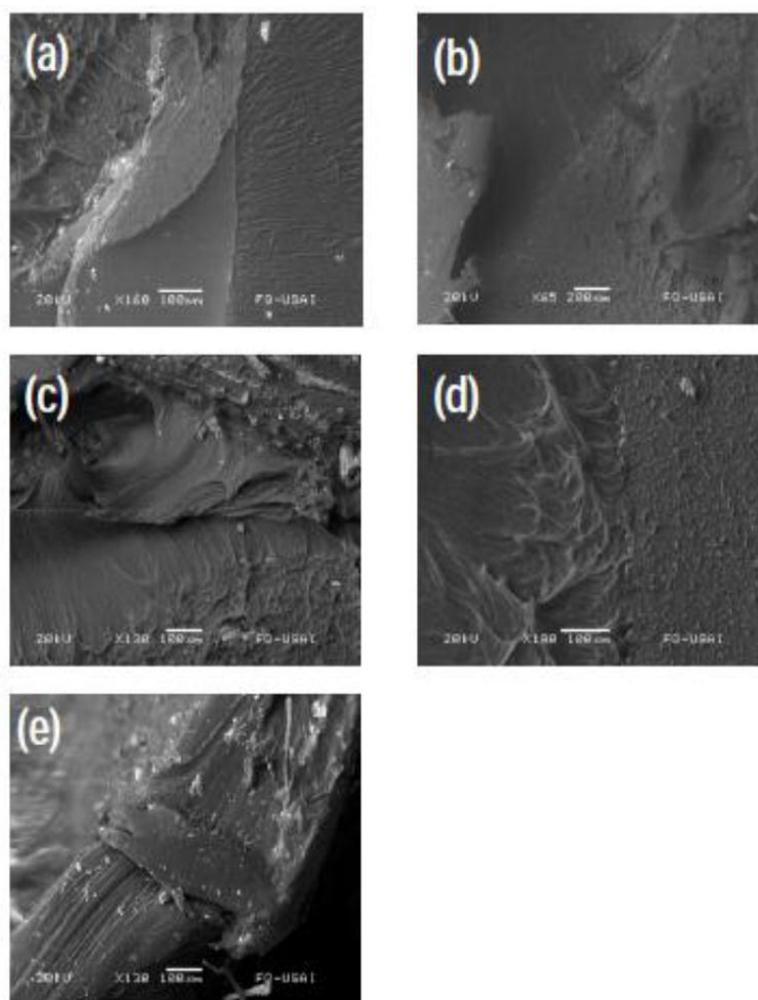


Figura 3.4. Micrografías de fractura del compuesto TetraPak-HDPE multicolor: (a) M0, (b) M1, (c) M2 (d) M3 y (e) M4.

Los análisis de las muestras fracturadas llevadas a cabo a través de SEM mostraron que las hojuelas de Tetra Pak actúan como concentradores de esfuerzos, y eventualmente conllevan a la fractura. Por lo tanto, una mayor concentración de agente de relleno Tetra Pak sería perjudicial para las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

Las muestras fracturadas también fueron observadas utilizando un microscopio Leitz light modelos Laborlux. En la figura 3.5 se muestra imágenes estereoscópicas de las muestras fracturadas en las que se puede observar que la falla mecánica está asociada con la deformación plástica. Sin embargo, también hay límites claros entre los diferentes colores de polietileno de alta densidad, donde predominó una fractura frágil. Por lo tanto, estas observaciones también sugieren una mala adherencia entre los colores de polietileno de alta densidad.

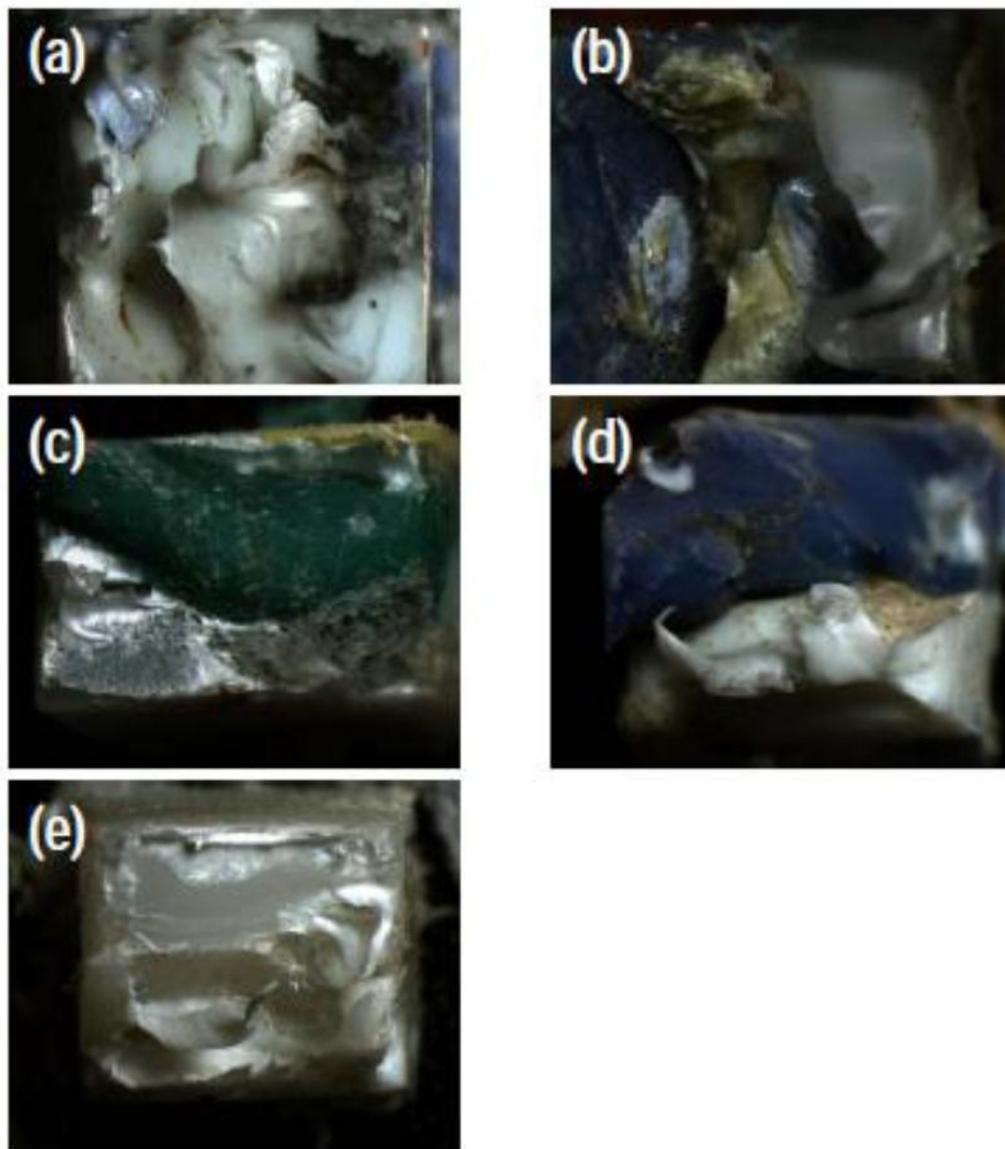


Figura 3.5. Imágenes estereoscópicas de las muestras fracturadas: (a) M0, (b) M1, (c) M2 (d) M3 y (e) M4.

Con los resultados de las pruebas mecánicas y el análisis de las zonas fracturadas se encontró que el compuesto de HDPE - Tetra Pak tienen una concentración óptima de 3% en peso de hojuelas de Tetra Pak, con una temperatura de prensado de 200 ° C, pero se observó que existe una mala adherencia entre los HDPE de colores, por lo que no es posible obtener resultados contundentes que expliquen claramente el comportamiento a la fractura con relación a la temperatura de procesamiento y la concentración del relleno.

Por tal motivo bajo el mismo procedimiento que se conformaron las placas de HDPE – Tetra Pak multicolor también se elaboraron ocho placas distintas de HDPE unicolor y Tetra Pak para analizarlas por diferentes técnicas y realizarles pruebas de tensión ya que posiblemente el color del HDPE este influyendo fuertemente tanto en las propiedades del compuesto como en el comportamiento a la fractura. En la Figura 3.6 se muestran algunas de las placas moldeadas, producidas a partir de la mezcla de HDPE unicolor y hojuelas de Tetra Pak.



Figura 3.6. Placas moldeadas de HDPE y hojuelas de Tetra Pak.

### Caracterización Molecular

Para conocer la composición química de los HDPE unicolor se recurrió inicialmente a un análisis de dispersión de rayos X (EDX, por sus siglas en Inglés) y los resultados se muestran en la Figura 3.7. Los análisis químicos mostraron la existencia de titanio, carbono y aluminio que sugiere la presencia de dióxido de titanio  $TiO_2$ , grafito (carbono), y óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) como probables pigmentos inorgánicos. Por otro lado, hay calcio presente, probablemente utilizado como un agente nucleante en la cristalización del HDPE.

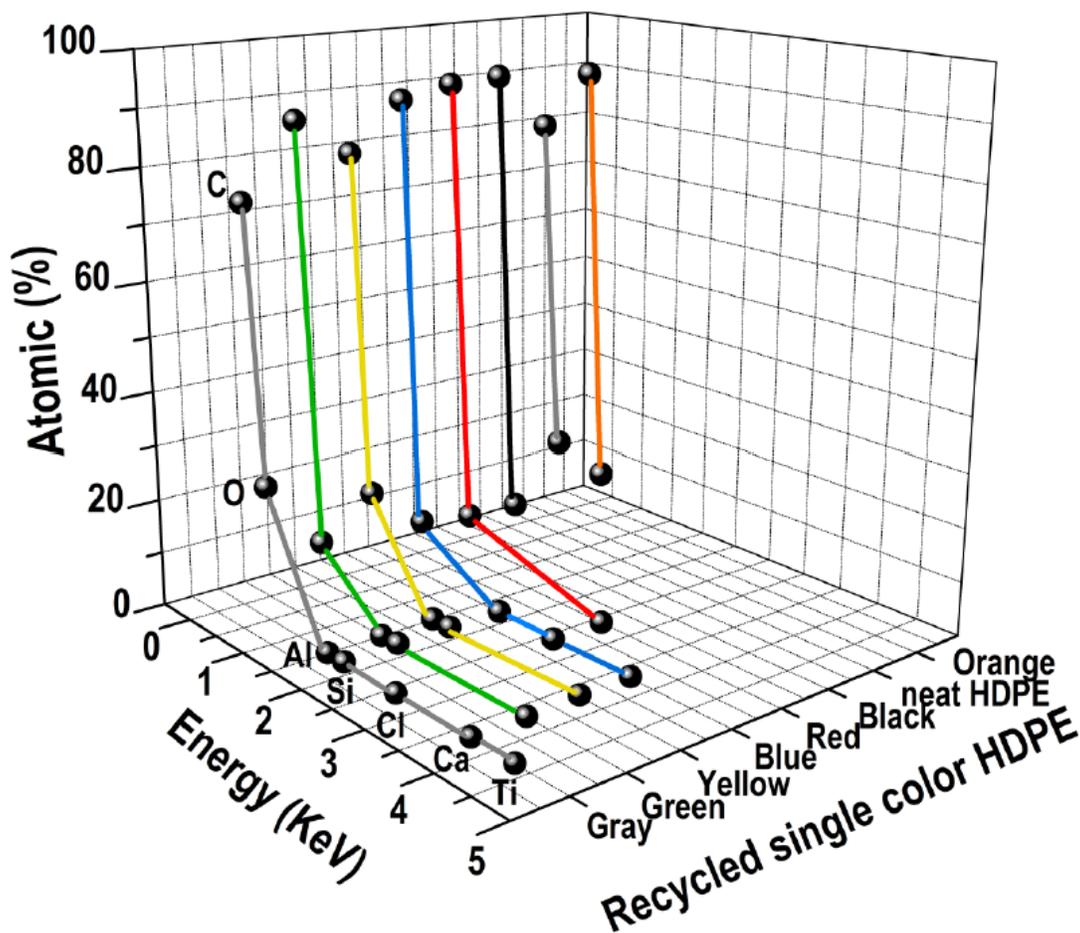


Figura 3.7. Análisis por dispersión de rayos X (EDX) al compuestos Tetra Pak-HDPE unicolor

Debido a que no fue posible realizar la identificación de pigmentos orgánicos con la técnica EDX. La identificación molecular del polietileno de alta densidad reciclado de un solo color se realizó usando un FTIR Spectrum 100 con el Universal ATR accessory de Perkin-Elmer y los espectros se registraron en 10 reflectancias totalmente atenuada (Spectra were recorded in 10 attenuated total reflectance). Las pequeñas muestras de colores individuales del HDPE se colocaron en el cristal del ATR sin ser necesaria alguna preparación especial de la muestra para la obtención de los espectros. Todos los espectros fueron adquiridos entre  $4,000$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, obteniendo 64 exploraciones por espectro, y con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Con esta técnica se observó que los espectros son muy similares, con la banda de vibración característica del polietileno de alta densidad correspondiente a la C=C grupo a  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Hay, sin embargo, diferencias interesantes para HDPE gris y el negro en el intervalo de  $1750$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , en relación con el éster carbonilo. Además, en el intervalo de  $1250$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , los colores gris y negro, no presentan bandas de vibración, contrariamente a los otros colores. Esta gama de vibración está asociada a

grupos de nitrógeno y puede estar asociada a los pigmentos presentes en otros colores, pero no en gris y el negro. Los espectros FTIR se muestran en la Figura 3.8 y en la tabla 3.2 se resumen los resultados de espectroscopía.

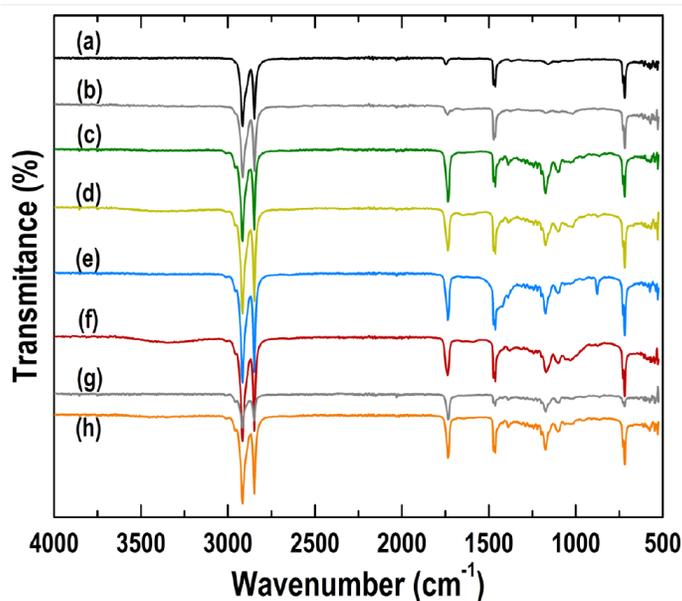


Figura 3.8. Espectros de FTIR para los compuestos Tetra Pak-HDPE unicolor

HDPE recycled samples	Infrared bands from HDPE (cm <sup>-1</sup> )		Infrared bands from compounds inside matrix of HDPE (cm <sup>-1</sup> )				
	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-OH	-C=O	-C=C-	-C-O	C-O-C
	$\nu_{as}$	$\nu_s$		$\nu$	$\nu$	$\nu$	$\nu_{as}$
Black	2,915	2,848	-	1,747	-	1158	-
Gray	2,914	2,847	-	1,736	1,642	1,160	-
Green	2,916	2,848	-	1,735	1,640	1,173	1,103
Yellow	2,916	2,848	3,385	1,736	1,646	1,170	1,100
Blue	2,915	2,848	-	1,735	1,640	1,173	1,104
Red	2,916	2,849	3,345	1,736	1,640	1,171	1,100
neat	2,916	2,849	-	1,734	1,640	1,172	1,100
Orange	2,915	2,848	3,360	1,735	1,640	1,173	1,103

Tabla 3.2 Resumen de resultados de espectroscopía infrarroja.

## Transición Térmica

Las propiedades y transiciones térmicas de cada uno de los HDPE unicolor se determinaron mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) utilizando un calorímetro DSC6000™ fabricado por Perkin Elmer (Connecticut, EE.UU.). La temperatura y la calibración de entalpía se llevaron a cabo utilizando indio ( $T_f = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y las correcciones fueron hechas por el instrumento 'baseline'. Las transiciones térmicas se determinaron a una velocidad de calentamiento de  $20 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ . En la Figura 3.9 se muestran los resultados. La temperatura de fusión van desde  $132$  hasta  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ , que están de acuerdo con otros informes (Wunderlich, 1990). Los resultados muestran un efecto significativo del tipo de pigmento en la entalpía de fusión  $\Delta H$ . Los mayores valores de entalpía se obtuvieron para el polietileno de alta densidad lechoso, gris y amarillo. Por otro lado, el menor valor de  $\Delta H$  se obtuvo para el HDPE verde. Estos resultados muestran que el tipo de pigmento utilizado, ya sea orgánico o inorgánico, influye en la entalpía de fusión, y por lo tanto en el grado de cristalinidad de polietileno de alta densidad (la entalpía de fusión es directamente proporcional al grado de cristalinidad de los polímeros semicristalinos, Wunderlich, 1990). Por los resultados obtenidos, se sugiere que cada pigmento tiene diferente capacidad de nucleación y cristalización.

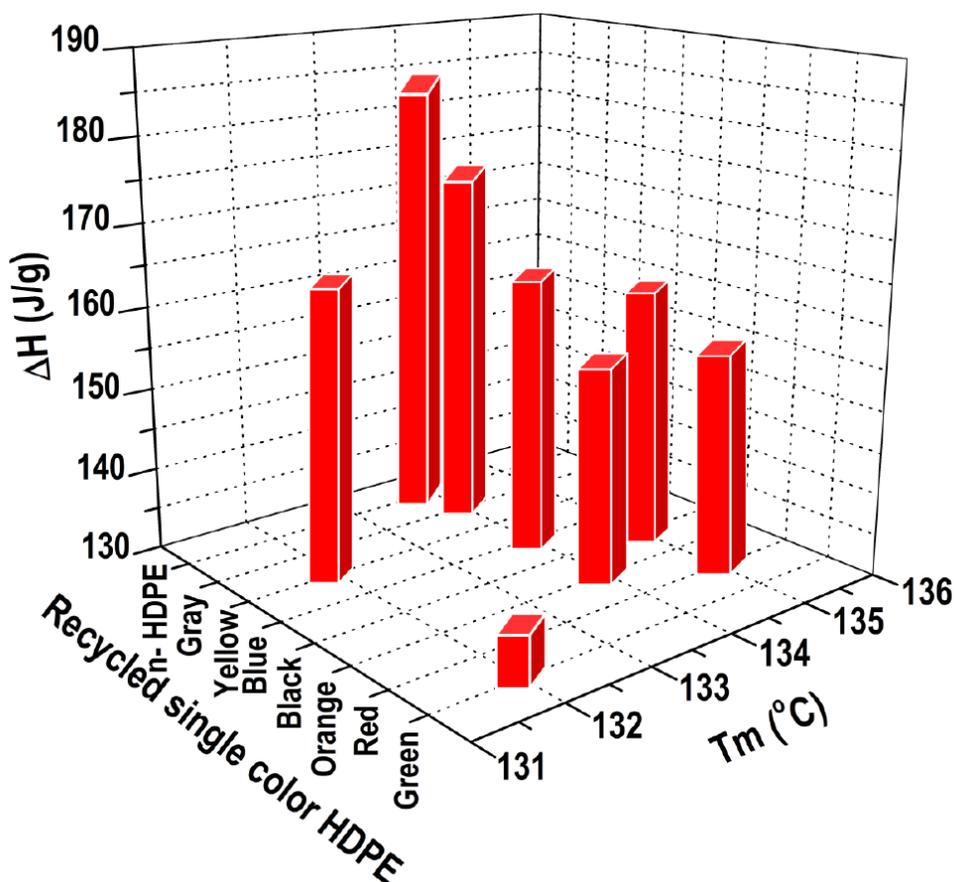


Figura 3.9. Transiciones térmicas de los compuestos Tetrapak-HDPE unicolor

El hecho de que cada pigmento utilizado para cada color en HDPE tiene una fuerte influencia en la entalpía de fusión (y el grado de cristalinidad) sugiere una influencia directa sobre las propiedades mecánicas tanto para cristales como para microrrellenos reforzando así la matriz del polímero (Ward, 1977).

La influencia de los pigmentos en las propiedades mecánicas se investigó realizando ensayos de tracción uniaxial, a temperatura ambiente. En la Tabla 3.3 se muestran las propiedades mecánicas para cada una de las placas HDPE –Tetra Pak unicolor. Las curvas de tensión-deformación se muestran en la Figura 3.10 y el recuadro muestra las trazas de tensión-deformación dentro del régimen elástico. La traza de tensión-deformación muestra una influencia notable del tipo de pigmento utilizado, donde el módulo de Young, E, varía de 1180 MPa (por gris HDPE) a 400 MPa (HDPE negro), una diferencia triple. El impacto del tipo de pigmento utilizado es aún más dramática de la UTS en el que va de 18,6 MPa (HDPE gris) a 2,3 MPa (HDPE negro), ocho veces la diferencia. Nótese que el HDPE amarillo, un pigmento orgánico, mostró la mayor tensión a la fractura con respecto a los HDPEs pigmentadas inorgánicos. Así, la deformación a la fractura sugiere un mecanismo de fallo basado en la pérdida de adherencia entre la matriz de HDPE y los pigmentos inorgánicos.

Tabla 3.3 Resumen de resultados de espectroscopía infrarroja.

recycled HDPE hot-pressed plaques	UTS (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{fracture}}$ (%)
Black	2.3	400	20.7
Gray	18.6	1180	16.5
Green	10.5	600	21.4
Yellow	11.5	700	33
Blue	8	500	11.2
Red	7	700	28
neat	8	470	27
Orange	4.4	400	13.2

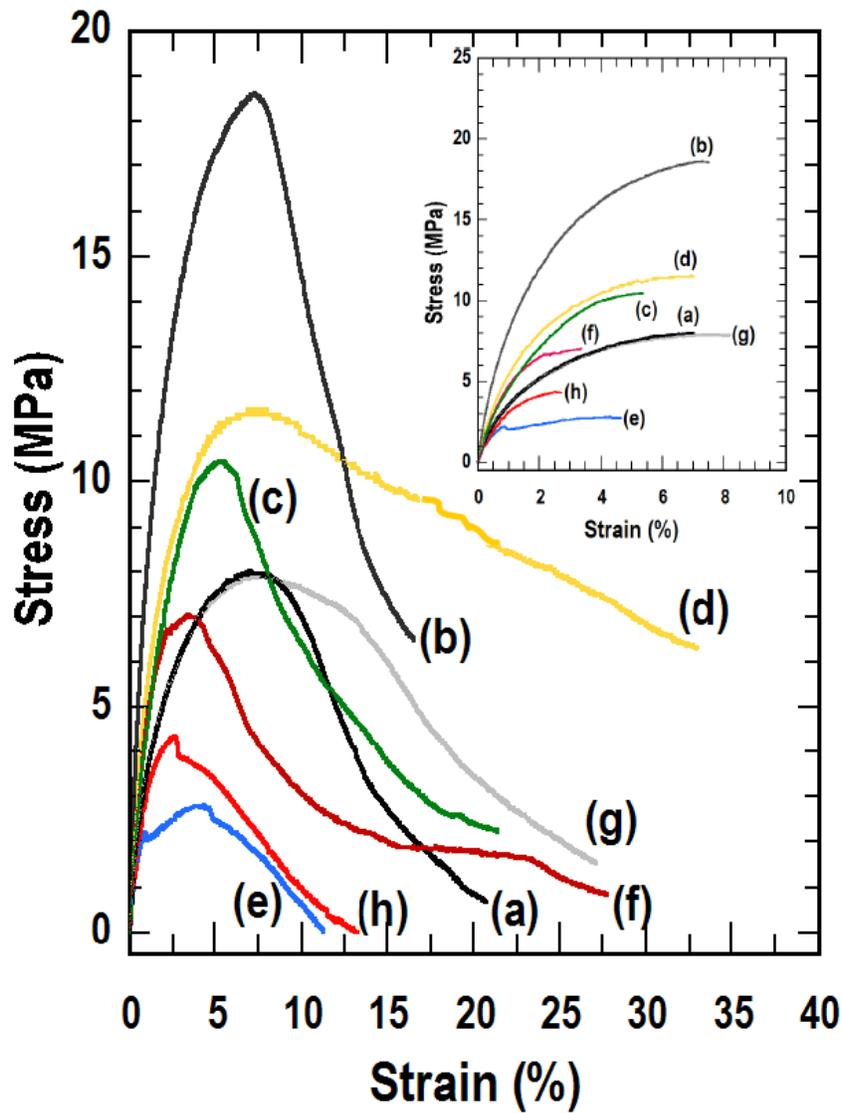


Figura 3.10. Curvas de tensión-deformación de los compuestos Tetra Pak-HDPE unicolor

Después de haber realizado las pruebas de tensión a las probetas unicolor de HDPE - Tetra Pak, las superficies de fractura fueron investigadas a través de la técnica SEM, en la Figura 3.11 se muestran las micrografías correspondientes. Se observa que hay dos tipos de modos de fractura, las muestras de color azul y las lechosas (figuras 3.11e y 3.11g) exhiben una textura granular, mientras que el resto muestran una textura fibrilar. Además, la Figura 3.12 muestra imágenes macroscópicas de las superficies de fractura tomadas en el estereoscopio. En estas macrografías se puede identificar una cierta deformación plástica en las muestras de polietileno de alta densidad gris, amarillo y lechosa (Figuras 3.12 b, d, g), y una fractura "frágil" en las muestras de color verde, azul, rojo y naranja (Figuras 3.12 c, e, f y h).

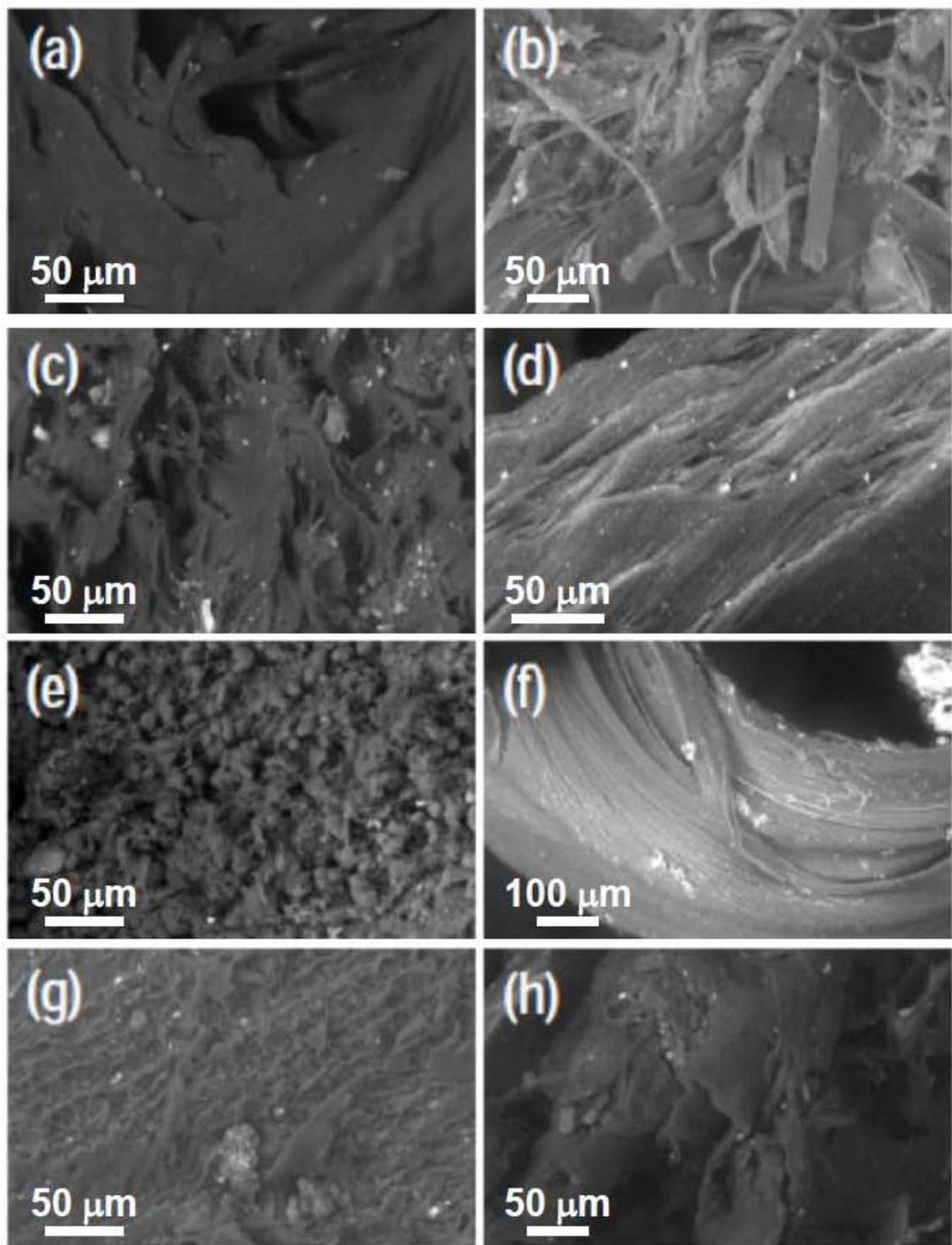


Figura 3.11. Micrografías de fractura del compuesto Tetra Pak-HDPE unicolor

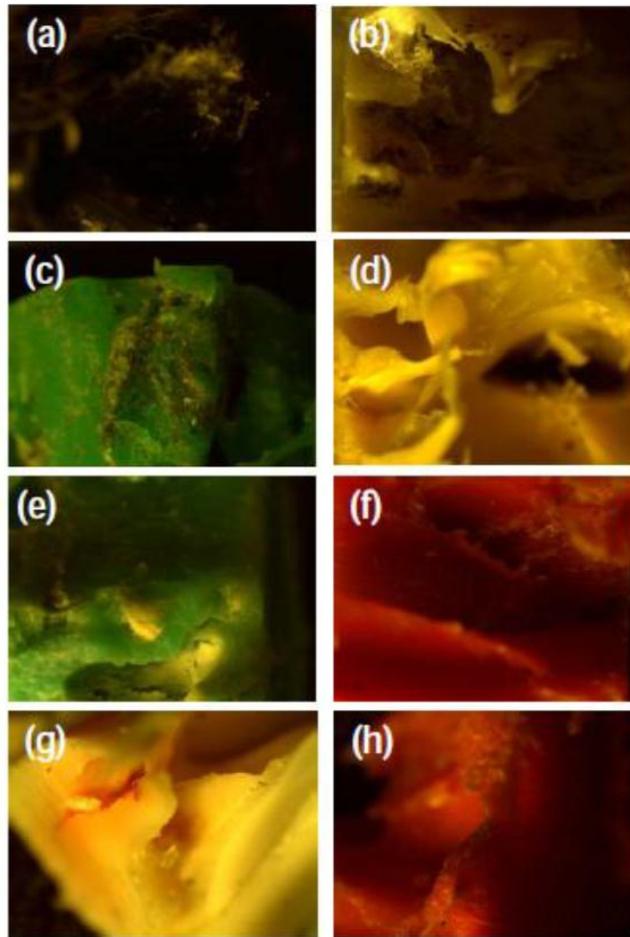


Figura 3.12. Imágenes macroscópicas de las superficies de fractura de las muestras Tetra Pak-HDPE unicolor.

Finalmente las propiedades mecánicas se correlacionaron con el grado de cristalinidad (medida por la entalpía de fusión  $\Delta H$ ) y composición química de los pigmentos. La figura 3.13(a) muestra un diagrama de módulo de Young como una función de la entalpía de fusión y composición de pigmento. Se observa que el HDPE gris tiene mayor módulo que el HDPE puro a pesar de tener menos grado de cristalinidad. Por lo tanto, se sugiere que el calcio y el compuesto de titanio añadido para producir el color gris están teniendo una importante contribución a la rigidez del HDPE. La influencia de los componentes de pigmentos inorgánicos se hace más evidente para el color verde, donde la entalpía es la más baja, pero su módulo de Young es mayor que el HDPE puro y otros HDPEs de color. Por lo tanto, estos resultados muestran que el polietileno de alta densidad que contiene pigmentos inorgánicos tiene mayor módulo de Young. El mismo resultado se observa para los resultados de UTS como una función de la composición química y la entalpía en la Figura 3.13 (b). Por lo tanto, se sugiere que los inorgánicos están actuando como microrrellenos y su contribución al módulo compensa la entalpía inferior (y el grado de cristalinidad). Por último la Figura 3.13 (c) muestra el diagrama de la deformación a la fractura como una función de la entalpía y la composición química. Estos resultados son complejos ya que no hay una clara correlación entre la deformación a la fractura y la composición química. Aunque el compuesto HDPE rojo (pigmento orgánico) y HDPE puro (sin pigmento) muestran una gran

deformación a la fractura, el HDPE amarillo, que contiene sustancias inorgánicas como Si, Ca y Al, mostró deformación a la fractura todavía mayor. Lo que hace necesario una investigación mas detallada sobre el comportamiento a fractura de estos materiales.

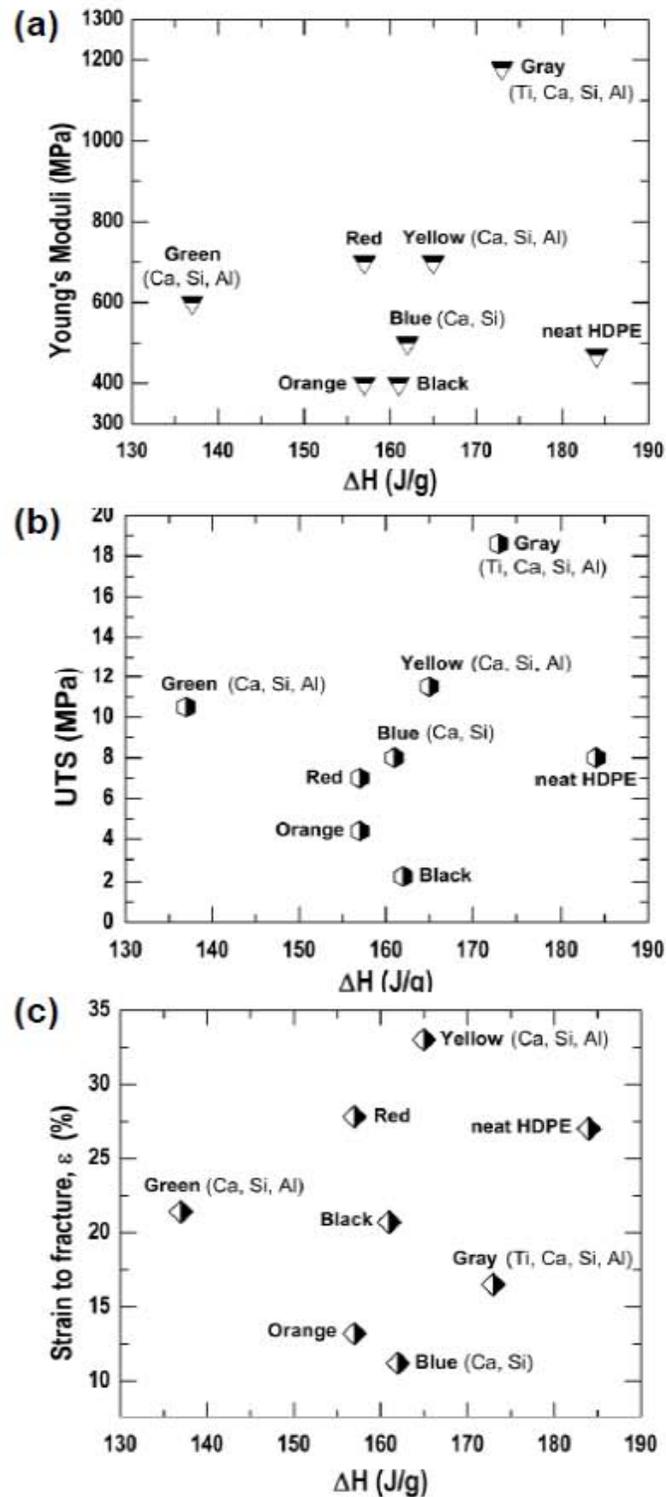


Figura 3.13. Correlacionaron de propiedades mecánicas con el grado de cristalinidad y composición química de los pigmentos

### 3.5 Resumen de resultados

Como fue señalado en el apartado de antecedentes de este capítulo, cada vez existen más casos en los que se busca producir materiales estructurados con ciertas propiedades físicas y mecánicas específicas, mediante la combinación de dos materiales (una matriz y un micro o nano-relleno). Para lo cual es esencial conocer a detalles las propiedades tanto del material que conforman la matriz como el que se utilizará de relleno, y poder identificar que aportaciones tiene cada elemento en el compuesto.

Para el caso del compuesto de HDPE y Tetra Pak desarrollado en este trabajo de investigación, teniendo al HDPE como la matriz polimérica y al Tetra Pak como relleno, se realizaron pruebas de tensión y posteriormente las probetas fracturas fueron analizadas por diferentes técnicas para conocer sus propiedades:

Con todos los resultados de las pruebas de esfuerzo-deformación obtenidos bajo tensión uniaxial, se observó que el compuesto de HDPE-Tetra Pak tiene una concentración óptima de 3% en peso de hojuelas de Tetra Pak con una temperatura de prensado de 200 ° C, las hojuelas de Tetra Pak reforzaron al HDPE eficientemente, aumentando su módulo de Young y el Yiel Stress, sin embargo también se encontró que el relleno actúa como un concentrador de esfuerzos que conlleva a la falla, es decir; las fallas mecánicas inician donde se ubican la hojuelas de Tetra Pak. Por lo tanto, una mayor concentración de hojuelas Tetra Pak sería perjudicial para las propiedades mecánicas de los materiales compuestos.

Con la técnica de microscopia (SEM), se analizaron las regiones en las que se presentaron las fallas del compuesto y se encontró que había fibrilación o desgarres, también se observó en las micrografías de fractura del SEM que la fractura se asocia a una mezcla de fractura frágil y dúctil, identificándose como las regiones más frágiles las interfaces de los diferentes colores del HDPE, ya que la fractura del compuesto ocurría principalmente por la falta de adhesión entre la matriz del polímero y el relleno. Con estos resultados se encontró que el color de los copos del HDPE en el compuesto juega un papel importante para la determinación de las propiedades mecánicas. Estos son los resultados que se tomaron como base para desarrollar las placas de HDPE-Tetra Pak unicolor, e investigar la morfología, las propiedades térmicas y mecánicas de las placas producidas a partir de cada color en particular.

Bajo el mismo procedimiento que se conformaron las placas de HDPE-Tetra Pak multicolor, también se elaboraron ocho placas distintas de HDPE unicolor y Tetra Pak, para realizarles pruebas de tensión y posteriormente las probetas fracturas fueron analizadas por diferentes técnicas para conocer sus propiedades:

Los análisis de dispersión de rayos X mostraron la existencia de titanio, carbono y aluminio que sugiere la presencia de dióxido de titanio  $TiO_2$ , grafito (carbono), y óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) como probables pigmentos inorgánicos. Por otro lado, hay calcio presente, probablemente utilizado como un agente nucleante en la cristalización del HDPE. Posteriormente se realizó la identificación molecular del HDPE mediante la técnica de espectroscopia infrarroja.

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se determinaron las propiedades y transiciones térmicas de las placas de HDPE unicolor, encontrándose que el tipo de pigmento utilizado, ya sea orgánico o inorgánico, influye en la entalpía de fusión, y por lo tanto en el grado de cristalinidad del HDPE, lo que sugiere que cada pigmento tiene diferente capacidad de nucleación y cristalización.

Realizando ensayos de tracción uniaxial al HDPE unicolor se encontró una notable influencia sobre el módulo de Young y el UTS lo que nuevamente corrobora un mecanismo de fallo basado en la pérdida de adherencia entre la matriz de HDPE y los pigmentos inorgánicos.

Las micrografías de las probetas HDPE-Tetra Pak unicolor fracturadas muestran una cierta deformación plástica en las muestras de HDPE gris, amarillo y puro y una fractura frágil en las muestras de color verde, azul, rojo y naranja.

Las propiedades mecánicas se correlacionaron con el grado de cristalinidad (medida por la entalpía de fusión  $\Delta H$ ) y composición química de los pigmentos y los resultados muestran que el HDPE que contiene pigmentos inorgánicos tiene mayor módulo de Young. El diagrama de la deformación a la fractura como una función de la entalpía no muestra una clara correlación entre la deformación a la fractura y la composición química lo que hace necesario una investigación más detallada sobre el comportamiento a fractura de estos materiales.

### **3.8 Conclusiones del capítulo**

A pesar de que las placas fueron procesadas bajo las mismas condiciones y se siguió un mismo protocolo y procedimiento para su conformación, con los resultados de las pruebas de esfuerzo-deformación obtenidos y el análisis con la técnica SEM, realizado a las probetas fracturadas, se concluyó que las fallas estaban asociadas a la pigmentación de los HDPEs y se decidió hacer un estudio del HDPE por color, sin embargo los resultados obtenidos también sugieren una investigación más detallada que indique si la mala adhesión entre el HDPE y el Tetra Pak se debe a los diferentes pigmentos utilizados en el HDPE, a las hojuelas de relleno Tetra Pak o se asocia al proceso de conformación y prensado

Otro aspecto muy importante a investigar es la cinética de cristalización en condiciones isotérmicas, la cual se deberá investigar para cada uno de los colores del HDPE aunque los pigmentos no tienen ninguna influencia sobre la temperatura de fusión.

En el siguiente capítulo se estudia la mala adhesión entre el HDPE y el TetraPak para identificar su causa, también se mostraran los resultados de las pruebas de cinética de cristalización en condiciones isotérmicas para cada uno de los colores de HDPE. Y con los resultados obtenidos de estas pruebas se realizara la presentación de una propuesta que permita reforzar el compuesto mediante un tratamiento termomecánico.

# *Capítulo IV*

## **Mejoramiento de propiedades mecánicas**

### **4.1 Introducción**

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas realizadas de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en ingles) para determinar la cristalización isotérmica del compuesto desarrollado a base de HDPE y Tetra Pak a diferentes temperaturas, se presentan los resultados de difracción de luz a ángulo-pequeño (SALS) para conocer la estructura interna del compuesto, de micrografía óptica polarizada, con la cual se pudo observar la morfología del material. También se presentan los resultados de las pruebas de deformación uniaxial realizadas para obtener las propiedades mecánicas tales como módulo de Young, límite elástico y resistencia a la tracción final.

### **4.2 Pruebas y mediciones experimentales al HDPE (unicolor)**

#### **4.2.1 Análisis Térmico - Calorimetría de barrido diferencial**

El análisis térmico y calorimétrico de un material se puede llevar a cabo por diferentes métodos y técnicas, todas ellas basadas en la medición y control tanto de calor como de temperatura para estudiar los cambios físicos y químicos que se presentan en los materiales ante estos dos factores.

La calorimetría de barrido diferencial o DSC por sus siglas en ingles (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica termo-analítica que mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia como una función de la temperatura. Debido a que los cambios físicos y químicos de un material traen asociados un intercambio de calor, con esta técnica se pueden determinar la magnitud energética y las temperaturas a las cuales ocurren dichos cambios.

El calorímetro DSC6000 de Perkin Elmer que se utilizó en el desarrollo del presente trabajo de investigación opera con una purga de nitrógeno y consta de dos celdas. En una de ellas se coloca una cápsula cerrada de aluminio con el material a ensayar y en

la otra una cápsula igual, pero vacía, que sirve como referencia. En la Figura 4.0 se muestra un esquema del instrumento.

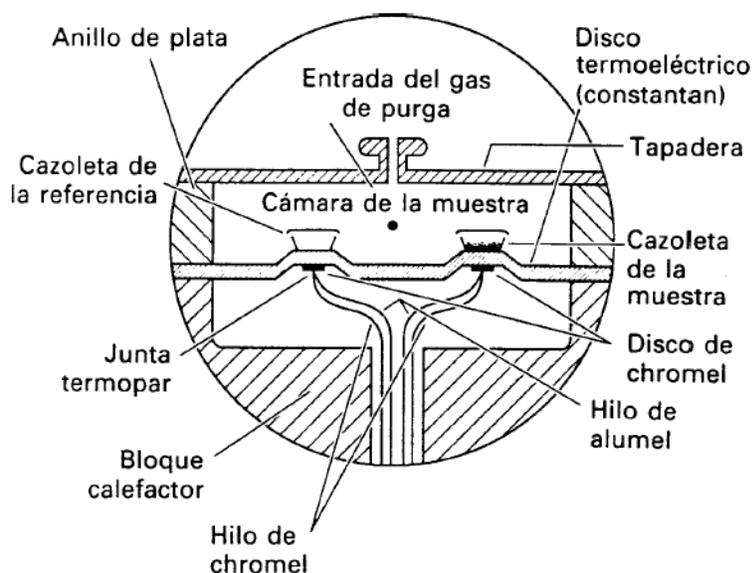


Figura 4.0 Diagrama esquemático de un DSC

La curva experimental que se obtiene de un calorímetro DSC se conoce como termograma. El calorímetro se calibra en temperatura y energía mediante la fusión de patrones metálicos de indio ( $T_f = 429,75 \text{ K}$ ,  $H_m = 3,267 \text{ kJ/mol}$ ).

Para realizar el análisis térmico se varía la temperatura a una velocidad determinada y el flujo de calor se mide como una función de la temperatura teniendo en cuenta que, en todo momento, se debe mantener la igualdad de temperaturas entre la celda con la muestra y la de referencia. Cuando la muestra experimenta un cambio como una transición de fase por ejemplo, los calefactores requieren suministrar mayor energía al material para mantener el equilibrio térmico entre la muestra y la referencia y esto es lo que se registra. De esta manera, el termograma obtenido muestra el flujo de calor o entalpía frente al tiempo. Como la velocidad de calentamiento o enfriamiento es constante, el termograma equivale a una representación del flujo de calor frente a la temperatura.

En el caso de los materiales poliméricos, las transiciones térmicas más importantes que pueden aparecer en un termograma son la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de fusión ( $T_f$ ) y la temperatura de cristalización ( $T_c$ ). Una calorimetría suele constar de cuatro fases:

**Calentamiento.** Realizado normalmente a una velocidad de  $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . En él se obtiene información acerca de la **fusión de la muestra**. Ésta se manifiesta en un pico endotérmico con subida más o menos gradual y regular según la naturaleza e historia térmica de la muestra, y bajada brusca hasta recobrar la línea base. Si ésta se mantiene tras la fusión, puede decirse que el material es estable para ser procesado por fusión. Lo contrario es indicio de descomposición y debe estudiarse con más

detalle, por ejemplo, mediante análisis termogravimétricos. A veces pueden aparecer varios picos de fusión o bien un pico muy ancho. Esto ocurre cuando el material no es homogéneo, de manera que cada uno de los sistemas poliméricos que lo constituyen funde a una temperatura diferente.

**Enfriamiento lento de la muestra.** Iniciado inmediatamente después de la fusión, su velocidad es de 10°C/min. Permite observar la **cristalización del fundido**. En este caso se observa un pico exotérmico correspondiente a la cristalización del material, cuya posición y área indican el subenfriamiento necesario y la cristalización alcanzada para esta velocidad de enfriamiento.

**Segundo calentamiento.** Realizado a 20 °C/min. Sirve para **verificar** la fusión de una muestra cristalizada a partir del fundido y la **reproducibilidad** de las fusiones observadas. A continuación, se somete la muestra a un **enfriamiento rápido** a la máxima velocidad que permite el calorímetro, lo que corresponde a un “quenching” moderado, con el fin de obtener el polímero amorfo.

**Tercer calentamiento.** Su velocidad suele ser de 20 °C/min. Permite determinar la temperatura de **transición vítrea** del material. Sin embargo, en algunas ocasiones la velocidad del enfriamiento previo no es suficiente como para obtener el polímero amorfo, por lo que, en esos casos, la  $T_g$  es difícil de observar. En los polímeros amorfos la  $T_g$  aparece como un cambio abrupto de la línea base. Por otra parte en los muy cristalinos la  $T_g$  es difícil de observar debido a la baja proporción de parte amorfa en el polímero.

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se determinaron las propiedades y transiciones térmicas de las placas de HDPE unicolor, utilizando un calorímetro DSC6000 <sup>TM</sup> fabricado por Perkin Elmer (Connecticut, EE.UU.). La temperatura y la calibración de entalpía se llevaron a cabo utilizando indio ( $T_f = 156,6$  ° C) y las correcciones fueron hechas por el instrumento ‘baseline’. Las transiciones térmicas se determinaron a una velocidad de calentamiento de 20 ° C / min.

El HDPE puro tiene una temperatura ideal de cristalización de 119°C y para poder conocer la temperatura de cristalización ideal para cada uno de los HDPE unicolor se calentaron las muestras a 160°C y posteriormente se fueron enfriando de manera controlada para llevarlos a una determinada temperatura (de 119°C a 125°C) y conocer la velocidad de cristalización a una temperatura específica. Los termogramas obtenidos para cada HDPE unicolor se presentan de la figura 4.1 a 4.8 en el Anexo 1. En la figura 4.9 se muestra un diagrama con el concentrado del tiempo medio de cristalización isotérmica a diferentes temperaturas.

### **Temperatura de Transición Vítrea**

Mediante DSC podemos averiguar mucho más que la capacidad calorífica de un polímero. Cuando calentamos el polímero, luego de una cierta temperatura, nuestra curva dará un brusco salto hacia arriba, como se muestra esquemáticamente en la figura 4.9

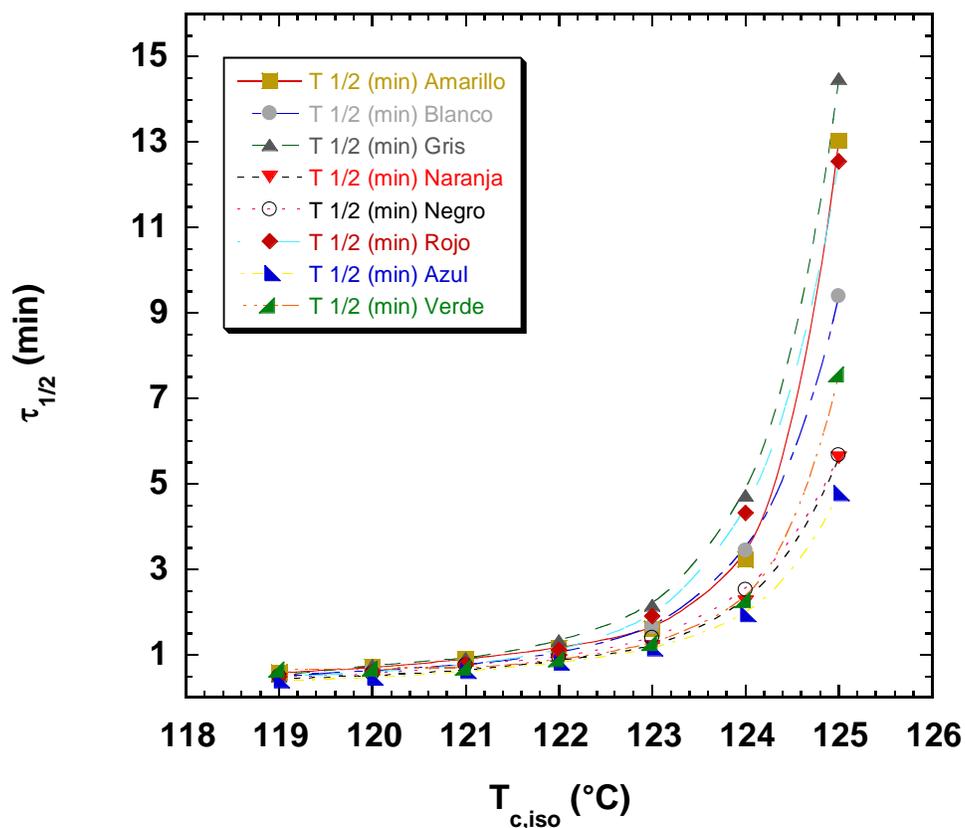


Figura 4.9 Tiempo medio de cristalización para cada HDPE unicolor a diferentes temperaturas

Con los termogramas obtenidos para cada HDPE unicolor que se presentan en el Anexo 1, se observa que el menor tiempo de cristalización se obtiene a una temperatura de 119°C, es decir, a una temperatura de 119°C el tiempo de cristalización del HDPE es de 2 minutos aproximadamente. Por el contrario a una temperatura de 125°C la cristalización del compuesto requiere de mayor tiempo, de 12 a 24 minutos.

### Teoría de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami

La teoría de Avrami fue diseñada para estudiar el comportamiento y transformación de los materiales metálicos y posteriormente fue aplicada a los polímeros. En su concepción, fue ideada para describir la cinética de los procesos de cristalización, partiendo de una fase líquida hasta una fase sólida cristalina aunque el modelo teórico descrito por la teoría es aplicable a otros cambios de fase en materiales, a reacciones químicas e incluso en análisis de sistemas biológicos, en nuestro caso será utilizado para poder describir la cinética del proceso de cristalización del compuesto.

La teoría, a veces abreviada como teoría KJMA o teoría de Avrami, fue inicialmente desarrollada por el matemático y físico Andrei Kolmogorov en 1937 para explicar la

cinética de la recristalización de metales. Prácticamente a la par, y de manera independiente, William Johnson y Robert Mehl publicarían en 1939 una teoría pareja a la de Kolmogorov, aplicada en este caso a los procesos de solidificación basados en nucleación y crecimiento. Sin embargo, la teoría fue popularizada por Melvin Avrami, quien entre 1939 y 1941 publicaría en el Journal of Chemistry tres trabajos seminales muy ampliamente difundidos sobre ella, debido a lo cual suele considerarse como el autor principal de la misma. A partir de los trabajos de Avrami, la teoría se ha convertido en el modelo estándar para analizar todo proceso de transformación basado en la nucleación y el crecimiento.

En nuestro caso la Teoría de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami será utilizada para poder describir la cinética del proceso de cristalización de las muestras de HDPE unicolor a diferentes temperaturas partiendo de la fase líquida a la fase cristalina.

La ecuación de Avrami se expresa de la siguiente manera:  $f = 1 - e^{-Kt^n}$

Donde “K” es la constante de Avrami, “n” es el llamado exponente de Avrami y “t” es el tiempo de cristalización. Tanto la constante “K” como “n” dependen de la tasa de nucleación y de la de crecimiento. De este modo la teoría de Avrami describe la geometría del proceso de nucleación y crecimiento, su interpretación se basa en el valor de n tal y como se indica a continuación.

- Para el caso de una nucleación sobre partículas esféricas en tres dimensiones, el exponente de Avrami “n” es igual a 3
- Para el caso de una nucleación sobre partículas en formas de discos en dos dimensiones, el exponente de Avrami “n” es igual a 2
- Para el caso de una nucleación sobre partículas en forma lineal en dos dimensiones, el exponente de Avrami “n” es igual a 1

De las graficas exotérmicas de cristalización anteriores (Figura 4.1 a 4.8) para cada una de las muestras en el Anexo I de la Figura 4.10 a 4.17 se describe la transformación de fase con la ecuación de Avrami, Como se observa en la figura 4.18 el valor de n para todos los HDPE pigmentados siguen la ecuación de avrami con un valor muy cercano a 1, lo que nos indica que los cristales del HDPE se ordenan en una geometría lineal.

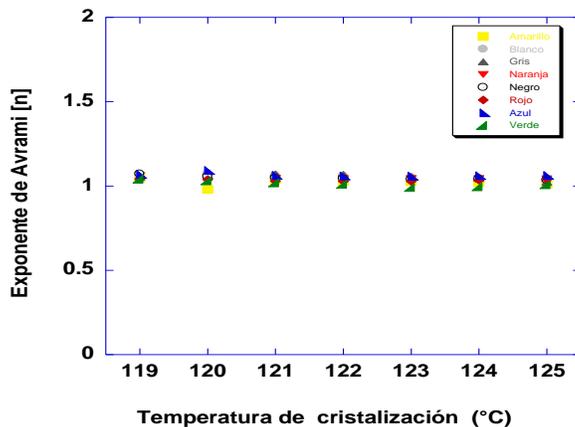


Figura 4.18 Grafica del exponente de Avrami “n” para las muestras de HDPE unicolor

Con la técnica de calorimetría de barrido diferencial también es posible identificar el porcentaje o el grado de cristalización con respecto al tiempo, es decir, se puede conocer el tiempo que tarda cada HDPE en pasar de una fase líquida a una fase sólida cristalina, consiguiendo el 100 % de cristalización. De la Figura 4.19 a la 4.26 del Anexo I se muestran los resultados del grado de cristalización obtenido para cada uno de los HDPE unicolores a diferentes temperaturas (de 119°C a 125°C).

#### 4.2.2 Pruebas de microscopía óptica

Para poder conocer la microestructura del material, las probetas unicolor fueron observadas mediante un microscopio óptico Leitz light modelos Laborlux utilizando la técnica de polarizadores cruzados. En la figura 4.27 se muestra una macrografía representativa de las muestras observadas. De la figura 4.28 a la 4.35, presentadas en el anexo V, se muestran todas las macrografías de las muestras de HDPE unicolor.

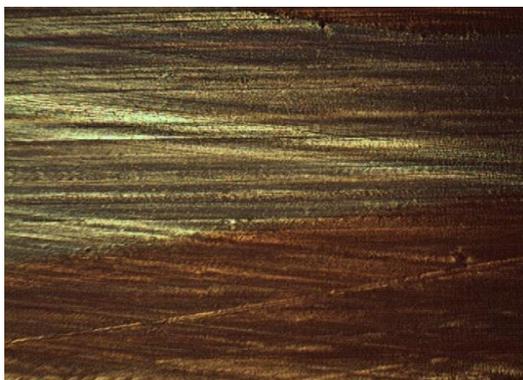


Figura 4.27 Macrografía tomada a 4x, probeta rojo

Como se puede apreciar en la figura anterior en la estructura del material se presentan un ordenamiento periódico y lineal, el cual se repite para todas las probetas.

#### 4.2.3 Difracción de luz a ángulo-pequeño (SALS)

Tanto la teoría como la técnica de dispersión de luz (LS) se desarrolló inicialmente para caracterizar soluciones de polímeros y suspensiones coloidales, tomando el peso molecular y el radio de giro como las propiedades físicas claves a tratar [1, 2] aunque en un inicio no se tenían disponibles instrumentos comerciales para las mediciones de dispersión de luz, por lo que la responsabilidad del diseño y construcción de este instrumento se basó en los propios científicos [3-5]. Esta técnica consiste en escanear un amplio rango de ángulo de dispersión (típicamente 90 °), por lo que los instrumentos fueron equipados generalmente con un fotómetro en un goniómetro de ángulo amplio. Después de los desarrollos de más de medio siglo, hoy en día esta técnica está muy bien desarrollada y se denomina dispersión de luz a ángulo grande (WALS). [6, 7].

Hoy en día los instrumentos comerciales también están equipados con un autocorrelators que permite realizar mediciones dinámicas para determinar

coeficientes de difusión de las cadenas poliméricas en solución [8]. A lo largo de estos desarrollos, desde la década de los 1960's Stein y sus colaboradores fueron pioneros en investigar, con la técnica de dispersión de luz, las estructuras más ordenadas en los sistemas condensados, especialmente la microestructura de esferulitas de polímeros parcialmente cristalinos [9,10], la microestructura de las muestras de polietileno deformes [11], y la influencia de un tratamiento térmico sobre la microestructura cristalina del polímero [12]. El valor de la técnica fue reconocido rápidamente y fue aplicada con éxito para investigar la micro-estructura de polímeros en laboratorios industriales [13]. Con el fin de investigar la estructura ópticamente anisotrópica se empleó una técnica de dispersión de luz despolarizada (DPLS), es decir, un polarizador y un analizador se insertan a lo largo de la trayectoria del haz de luz antes y después de la muestra. Para la medición de estructuras altamente ordenadas, un rango de dispersión a ángulo pequeño es escaneado en comparación con la técnica anterior, WALIS. Por lo tanto, este tipo de técnica de dispersión de la luz se denomina dispersión de la luz a ángulo pequeño (SALS).

La técnica SALS fue implementada inicialmente utilizando una lámpara de arco como fuente de luz y una película fotográfica como detector de la luz dispersada [9-12]. Con el fin de producir un haz de luz paralelo y monocromático se utilizó una luz blanca divergente, una lente y un dispositivo con un agujero (filtros monocromáticos) [9,10]. Con el fin de llevar a cabo un análisis cuantitativo de perfil angular se empleó un tubo fotomultiplicador en un goniómetro de ángulo pequeño y una película fotográfica. Más tarde se presentó un láser de He-Ne como fuente de luz [13] alimentando aún más el desarrollo de esta técnica. Con el desarrollo de la electrónica se hizo posible la construcción de una matriz de fotodiodos para medir el perfil angular y por primera vez medir la resolución temporal [30]. De la misma manera se desarrolló un dispositivo de carga acoplada (CCD) y sensores de imagen para grabar patrones de SALS bidimensionales sustituyendo la película fotográfica. Debido a que el área de exposición del sensor de imagen CCD suele ser muy pequeña se ha utilizado un lente condensador para enfocar la luz dispersada en el plano del CCD [31,32] y en algunos otros casos, el patrón de dispersión es proyectado sobre una pantalla blanca que se graba por una cámara CCD equipado con una lente de imagen [14, 25, 26].

Una gran ventaja en el método anterior es que la luz dispersada puede ser directamente introducida al plano del CCD sin pérdida de intensidad. Sin embargo, con el fin de obtener el patrón de dispersión en el plano del CCD, la distancia de la muestra y del condensador y la distancia de lente condensador al plano CCD debe estar bien distribuida según la longitud focal (F) del lente condensador. Es decir, no hay flexibilidad en la longitud de la geometría de la cámara de dispersión. Por otro lado, la formación de imágenes de los patrones de dispersión en una pantalla es un método flexible porque permite ajustar la longitud de la cámara sin comprometer la óptica del instrumento. Sin embargo hay un precio que pagar y es la pérdida de brillo y la resolución debido al efecto de manchas en la pantalla cuando la luz dispersada se proyecta, sin embargo, los factores de corrección son insignificantes para la dispersión de ángulos menos de  $2\theta = 15^\circ$  [33].

La utilidad de la técnica SALS está muy bien establecida se utiliza rutinariamente para investigar la materia condensada blanda, así como los fluidos complejos. Por ejemplo, SALS se ha utilizado para investigar el comportamiento del flujo capilar en

micelas con forma de gusano [14], la dinámica de separación de fases en mezclas binarias de fluidos [15], la cinética de separación de fases en mezclas poliméricas [16, 17], el comportamiento de la orientación de las soluciones de poli ( $\gamma$ -bencil-L-glutamato) en un campo eléctrico [18], el engrosamiento de la textura dominante en polímeros termotrópicos [19], la cinética de agregación durante el secado de las partículas monocapas [20], y la cinética de polimerización inducida por separación de fases [21]. También hay un gran número de aplicaciones de esta técnica en sistemas biológicos para estudiar la córnea humana [22] y células biológicas por ejemplo [23].

Debido a la versatilidad de esta técnica y los avances en la instrumentación, se han llevado a cabo estudios in-situ de cómo es que fluyen ciertos fluidos complejos, incluyendo la orientación de texturas por inducción de flujo en cristales líquidos poliméricos liotrópicos [24] y termotrópicos [25] transición de fases por inducción de flujo en polímeros termotrópicos [26], coalescencia por deformación inducida en las mezclas de polímeros [27], y la cristalización inducida por deformación en poliolefinas [28, 29].

### **Descripción del equipo a utilizar**

Para estudiar la microestructura de las placas de HDPE del presente trabajo de investigación se utilizó un instrumento de que fue diseñado y construido en el laboratorio de Nanopolímeros y coloides del Instituto de Ciencias Físicas, el cual es un equipo sencillo pero que tiene la ventaja de una rápida detección y presentación del patrón de difracción de ángulo-pequeño completo. El equipo utiliza un detector CCD con un rango amplio del vector de difracción y a pesar del bajo costo de los componentes utilizados, las características del instrumento han permitido obtener datos de alta calidad de difracción de luz e incluso ha sido utilizado en otros trabajos de investigación de sistemas de materia suave.

El dispositivo está especialmente adaptado para el estudio de sistemas con difracción débil y/o con evolución de la microestructura dependiente del tiempo en una gama espacial amplia con resolución de sub-micras.

En la Figura 4.36 (a) se muestra un diagrama esquemático del equipo de difracción de luz a ángulo pequeño desarrollado para las mediciones de SALS. Los componentes ópticos fueron montados en una mesa óptica fabricada por Edmund Optics Co. (Nueva Jersey, EE.UU.). La fuente de luz es un laser vertical polarizado de He-Ne (longitud de onda  $\lambda = 632.8$  nm) de 0,8 mW de potencia (modelo 1500 fabricado por JDS Uniphase Corp., Santa Rosa, California, EE.UU.). Inmediatamente después del laser se encuentran diafragmas de iris con aberturas ajustables que funcionan como cámaras estenopeicas. La función de la cámara estenopeica es colimar el haz principal de tal manera que a las reflexiones parásitas se les impide llegar a la muestra. La intensidad de estas reflexiones es atenuada mediante el uso de filtros de densidad neutra (Edmund Optics Co.). La dirección de polarización del haz incidente fue establecido por un polarizador (P) con el eje de polarización fijado verticalmente.

La luz polarizada incide en la muestra (S) y la luz incidente y la dispersada pasa a través de un polarizador de 40 mm de diámetro, cuyo eje de polarización se encuentra a  $90^\circ$ , esto es lo que se conoce como el analizador (A). La orientación de  $0^\circ$  y  $90^\circ$  del

polarizador y el analizador establecen la condición de polarización HV. La luz dispersada cae sobre una placa difusora (sandblasted glass, fabricado por Edmunds Óptica Co.) colocada a 126 mm de la muestra. La función principal de la placa difusora es actuar como una pantalla de transferencia de imagen sobre la cual puede ser enfocado el dispositivo de detección de luz. Un *beam stop* circular de espuma color negro de 8,5 mm de diámetro se utiliza para hacer incidir el haz de luz directamente en el detector. El dispositivo de carga acoplada para grabar las imágenes es una cámara CCD, modelo PC-23C, Super circuits, Taiwán, con un anillo montado (C) y un lente de ángulo grande fabricado por Computar, Japón. El CCD tiene una resolución de 200  $\mu\text{m}/\text{píxel}$ . El CCD se encuentra a 50 cm por detrás de la placa difusora.

Cuando se activa el CCD captura una imagen de dos dimensiones que cubre el ángulo de dispersión  $2\theta$  entre 2 y 15 grados. Los patrones de dispersión se muestra en un monitor de color de una PC y se registran a través de un IMAQ frame grabber (modelo PCI-1405, National Instruments, EE.UU.) utilizando un software de National Instruments. El análisis de imágenes se llevó a cabo utilizando el software de ImageTool v.3, para Windows XP - basado en una aplicación desarrollada por la Universidad de Texas Health Science Center en San Antonio (EE.UU.). Todo el instrumento se encuentra dentro de un gabinete color negro de acrílico. En la Figura 4.36 (b) se muestra el instrumento completo sin el gabinete que lo recubre.

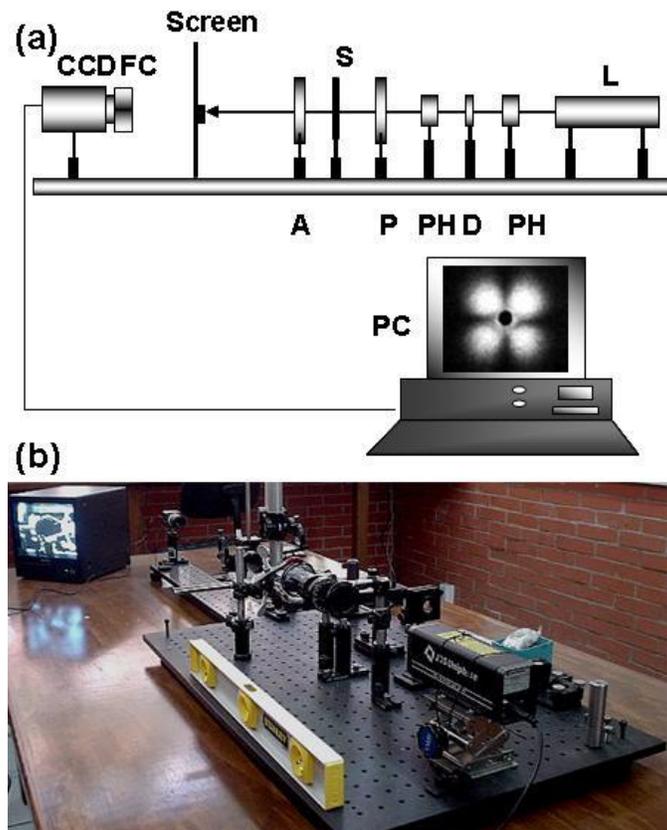


Figura 4.36 (a) Diagrama esquemático del equipo de difracción de luz a ángulo pequeño desarrollado para las mediciones de SALS; L: laser, PH: cámara estenopeica, D: filtro de densidad neutra, P: polarizador, A: analizador, CCD: detector de imágenes, FC: lente de enfoque, PC: ordenador. (b) Fotografía del equipo completo sin gabinete.

En la figura 4.37 se muestra uno de los patrones representativos de difracción de SALS con condiciones de polarización Hv del HDPE rojo antes del tratamiento. En el anexo II de la figura 4.38 a la 4.45 se muestran todos los patrones de SALS con condiciones de polarización Hv obtenido para cada una de las probetas de HDPE unicolor antes del tratamiento. Es importante mencionar que para cada probeta se realizaron ensayos por triplicado de diferentes zonas, es decir se realizaron tres tomas en diferentes áreas para cada probeta, con el fin de obtener datos confiables.

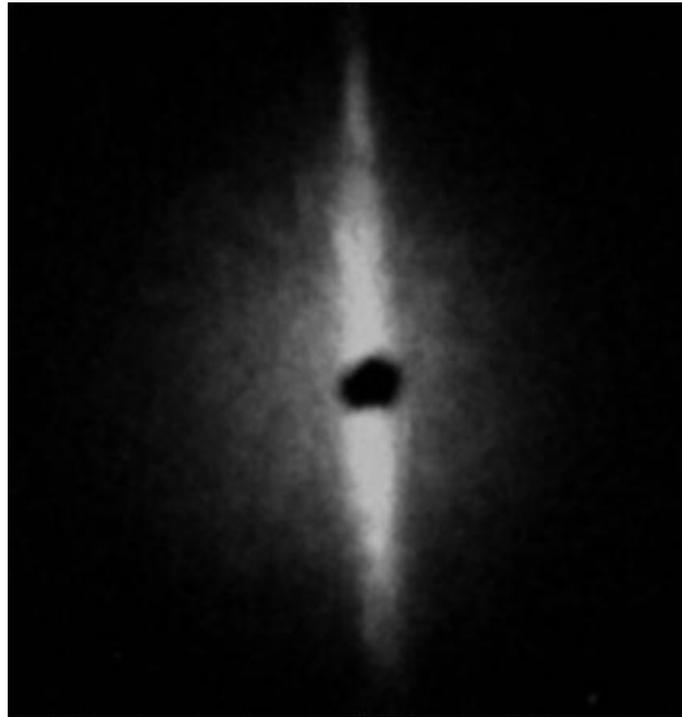


Figura 4.37 Patrón de SALS con condiciones de polarización Hv del HDPE rojo antes del tratamiento

Para cada probeta se realizaron ensayos por triplicado de diferentes zonas y se encontró que existe homogeneidad en el material, antes y después del tratamiento termo mecánico.

También se observó que después de haber tratado las muestras termo mecánicamente el material se volvió isotrópico.

#### 4.4 Tratamiento termo-mecánico al HDPE (unicolor)

Al estudiar el comportamiento a la falla presentado por las placas HDPE y Tetra Pak, se encontró que no existía una buena adhesión entre las distintas fases de HDPE, por lo que se propuso someter al compuesto de HDPE y Tetra Pak a un tratamiento termo-mecánico en aire para fortalecer los enlaces de unión entre cadenas poliméricas y con ello mejorar las propiedades mecánicas del compuesto.

El tratamiento termo mecánico en aire que se le dio al compuesto HDPE-Tetra Pak para aumentar sus propiedades mecánicas consistió en dos fases; inicialmente fue sometido a un tratamiento térmico y posteriormente a un tratamiento mecánico de compresión.

Previo al tratamiento térmico no fue necesaria ninguna preparación especial del compuesto, únicamente se cortaron tres probetas de cada placa, se ingresaron en un horno marca Impalab a una temperatura de 250°C y se dejaron las probetas ahí durante 15 minutos para permitir que el HDPE fundiera ( $T_f = 125^\circ\text{C}$ )

Después del calentamiento las placas fueron moldeadas prensándolas con una fuerza de 23K Pascales y se enfriaron a una tasa de enfriamiento de 1.2 grados por minuto. En la figura 4.46 se muestra la grafica de la tasa de enfriamiento en aire. Con este proceso se obtuvieron tres probetas de cada color de 0.15 mm de espesor, 3 mm de ancho y 40 mm de largo

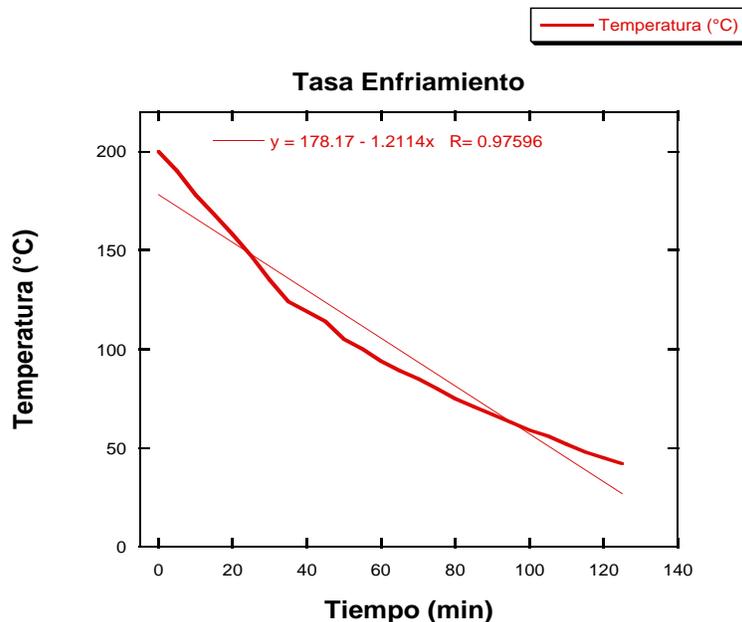


Figura 4.46 Tasa de enfriamiento en aire de las probetas unicolor

## 4.5 Pruebas y mediciones experimentales después del tratamiento HDPE (Unicolor)

### 4.5.1 Pruebas de tensión

Las pruebas de tensión es el ensayo más común para estudiar las propiedades mecánicas de un material, obteniendo por ejemplo las curva de esfuerzo deformación de las cuales se puede obtener, el modulo de Young, deformación elástica, deformación plástica, último esfuerzo a la tensión.

Las propiedades mecánicas del compuesto fueron investigadas mediante una máquina universal de ensayo Tensile Testing Stage TST 350 LinKam. Las pruebas para obtener

el *módulo de Young*, *límite elástico* y *último esfuerzo a la fractura* se obtuvieron a partir de ensayos de esfuerzo de deformación uniaxial a temperatura ambiente (25°C). Para poder estudiar las propiedades mecánicas y el comportamiento a la fractura del compuesto se maquinaron las placas de acuerdo a la norma ASTM D638 (ASTM Standard D 638-03. Tensile Properties of Plastics; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, 2003). La velocidad de deformación que fue utilizada fue de 83.4 um/s equivalente a 5 milímetros por segundo.

La Figura 4.47 muestra las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas bajo tensión uniaxial, a temperatura ambiente, para los HDPE unicolor tratados térmicamente. Los ensayos se llevaron a cabo por triplicado con muestras frescas y en los tres casos los HDPE unicolor presentaron un mismo comportamiento, sin embargo de un color a otro si existen diferencias. La Figura 4.47 muestra una curva de esfuerzo-deformación representativa para cada uno de los HDPE unicolor.

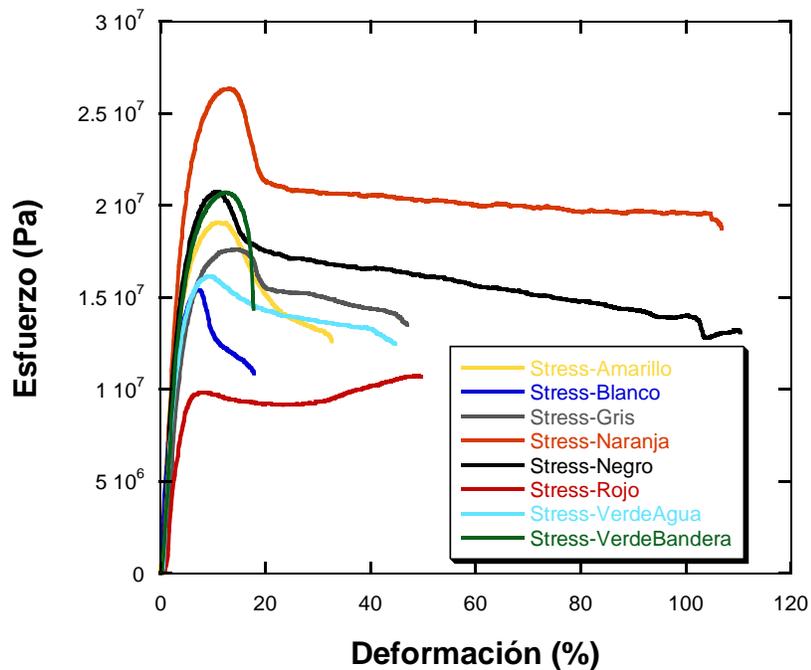


Figura 4.47 Curva esfuerzo-deformación de placas de HDPE unicolor.

De la Figura 4.48 a la 4.55 (incluidas en el anexo III) se muestran las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas con las pruebas de tensión uniaxial realizadas a las placas de HDPE unicolor de las cuales se obtienen los parámetros del último esfuerzo a la tensión (UTS, por sus siglas en inglés) y porcentaje de elasticidad ( $\epsilon_f$  %) así como el módulo de Young (E) el cual se obtiene de la pendiente de la zona elástica de la grafica esfuerzo-deformación. En la figura 4.56 se presentan una curva representativa para la obtención del módulo de Young (E).

En la Tabla 4.3 se muestra una comparativa de los valores obtenidos con las pruebas de tensión uniaxial realizadas a las placas HDPE unicolor antes y después de haber sido tratadas termo-mecánicamente

Tabla 4.3 Valores de la pruebas de tensión uniaxial antes y después del tratamiento termomecánico

Probeta	Sin Tratamiento			Con Tratamiento		
	UTS [MPa]	E [MPa]	$\epsilon_f$ (%)	UTS [MPa]	E [MPa]	$\epsilon_f$ (%)
Amarilla	11.5	700	33.0	19.06	427	33.0
Blanco	8	470	27	15.4	489	17.3
Gris	18.6	1180	16.5	17.6	419	47.0
Naranja	4.4	400	13.2	26.35	433	107.3
Negro	2.3	400	20.7	20.76	418	103.6
Rojo	7	700	28	9.8	246	49.3
Azul	8	500	11.2	16.16	323	44.6
Verde	10.5	600	21.4	20.71	441	17.6

Con los resultados que se aprecian en la tabla 4.3 se puede observar que existe una mejora significativa en las propiedades mecánicas del compuesto después de haberlo tratado termo-mecánicamente, el último esfuerzo a la tensión (UTS) se incremento casi al doble en algunas placas como la blanca, la amarilla y la azul, en el caso de la placa naranja el aumento fue casi de un 500% y en el caso de la placa negra el aumento fue de un 800%.

El modulo de Young por ejemplo se mantuvo en algunos casos como en la placa blanca, naranja y negra pero en otras placas como la amarilla, la azul y la verde disminuyó casi a la mitad. Para el caso del gris y el rojo la disminución de modulo de Young fue casi a una tercera parte.

Después del tratamiento la elasticidad de los materiales también aumento significativamente en todos los casos e incluso en placas como la naranja o la negra el aumento fue todavía mucho mayor, lo cual corresponde también con el aumento que se dio en el ultimo esfuerzo a la tensión.

#### 4.5.2 Pruebas microscopía óptica

Para poder conocer la microestructura del material después de haberlo tratado térmica y mecánicamente, las probetas unicolor fueron observadas nuevamente mediante un microscopio óptico Leitz light modelos Laborlux utilizando la técnica de polarizadores cruzados. En la figura 4.57 se muestra una macrografía representativa de las muestras observadas. De la figura 4.58 a la 4.65, presentadas en el anexo V, se muestran todas las macrografías de las muestras de HDPE unicolor después de haberlas tratado térmica y mecánicamente.

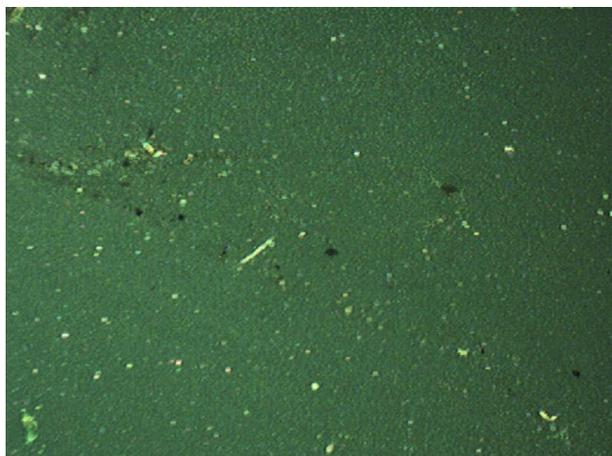


Figura 4.57 Macrografía tomada a 4x, probeta verde

Haciendo una comparativa directa de una probeta antes y después del tratamiento se puede observar que existe un cambio significativo en la estructura del material teniendo ahora un material más compacto y homogéneo, en la figura 4.66 se presenta dicha comparativa

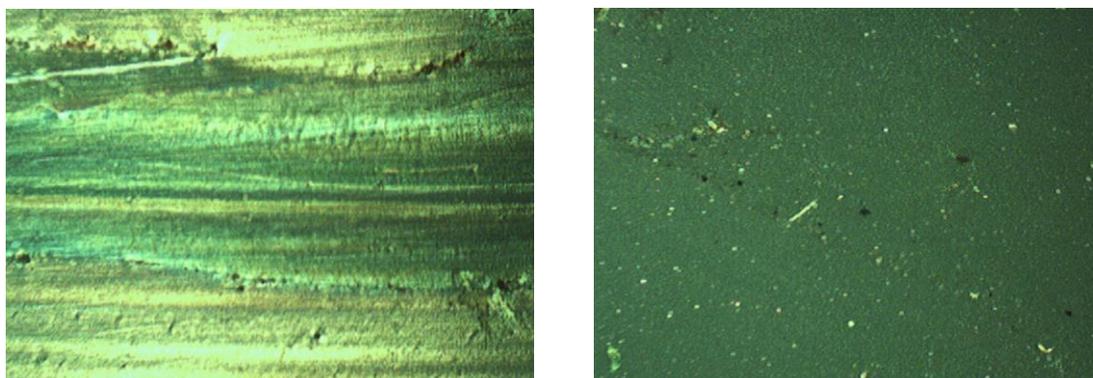


Figura 4.66 Macrografía tomada a 4x, probeta verde antes del tratamiento (izquierdo) y después del tratamiento (derecho)

### 4.5.3 Difracción de luz a ángulo-pequeño (SALS)

Después de haber tratado termo-mecánicamente las placas de HDPE unicolor se estudio su microestructura mediante la técnica de difracción de luz a ángulo-pequeño o SALS, por sus siglas en inglés (small-angle light scattering) utilizando el instrumento descrito en el apartado 4.2.3 y el cual fue diseñado y construido en el Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides del Instituto de Ciencias Físicas

El la figura 4.67 se muestra uno de los patrones de difracción de SALS con condiciones de polarización Hv del HDPE rojo después del tratamiento. En el anexo II de la Figura 4.68 a la 4.75 se muestran todos los patrones de SALS con condiciones de polarización Hv obtenido para cada una de las probetas de HDPE unicolor después del tratamiento. Es importante mencionar que para cada probeta se realizaron ensayos por triplicado

de diferentes zonas, es decir se realizaron tres tomas en diferentes áreas para cada probeta.

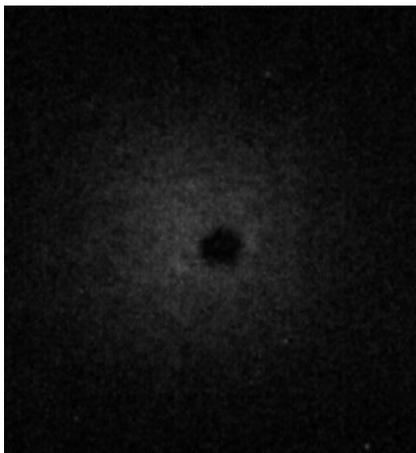


Figura 4.67 Patrón de SALS con condiciones de polarización Hv del HDPE rojo después del tratamiento

A continuación en la figura 4.76 y 4.77 se muestra una comparativa directa de los patrones de difracción de SALS con condiciones de polarización Hv del HDPE rojo antes y después del tratamiento.

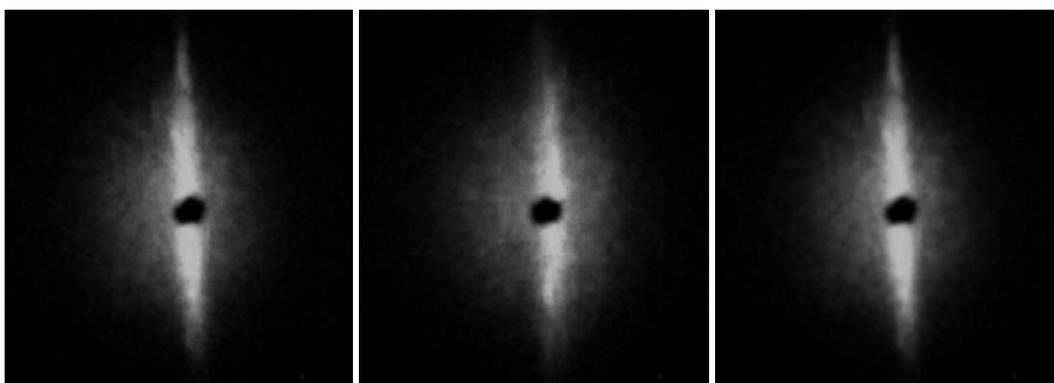


Figura 4.76 Patrones de SALS con condiciones de polarización Hv de diferentes zonas del HDPE rojo antes del tratamiento

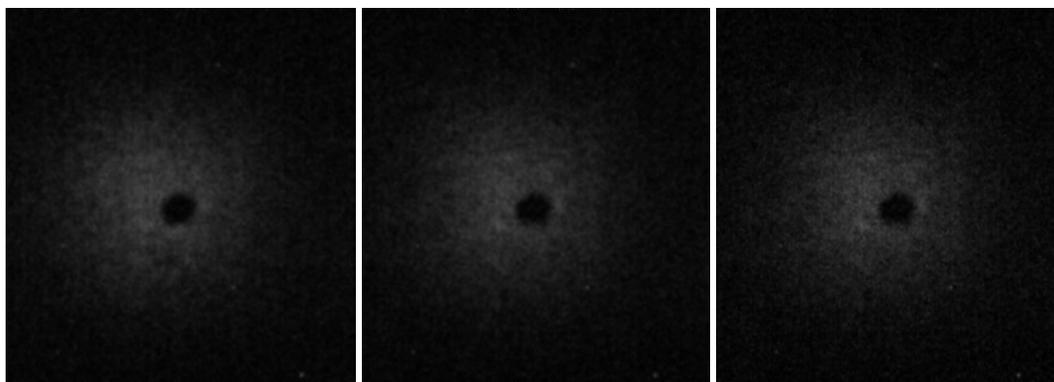


Figura 4.77 Patrones de SALS con condiciones de polarización Hv de diferentes zonas del HDPE rojo después del tratamiento

En estas imágenes se puede apreciar claramente que existe cierta homogeneidad en el material ya que los tres patrones de difracción de diferentes zonas del material son muy similares así mismo se aprecia que después de haber tratado termo mecánicamente las muestras unicolor su estructura se modificó notablemente y el material se volvió isotrópico

## 4.6 Tratamiento termo-mecánico al compuesto HDPE-TetraPak M2

De igual forma que se realizó el tratamiento termo mecánico a las probetas de HDPE unicolor, el tratamiento termo mecánico en aire que se le dio al compuesto multicolor HDPE-Tetram Pak M2 para aumentar sus propiedades mecánicas consistió en dos fases, una de tratamiento térmico y posteriormente una de compresión o prensado.

Previo al tratamiento térmico no fue necesaria ninguna preparación especial del compuesto, únicamente se cortaron cuatro probetas de la placa M2, se ingresaron en un horno marca Impalab a una temperatura de 200°C y se dejaron las probetas ahí durante 15 minutos para permitir que el HDPE fundiera ( $T_f = 125^\circ\text{C}$ ).

Después del calentamiento las placas fueron moldeadas prensándolas con una fuerza de 50K y se enfriaron a una tasa de enfriamiento de 20 grados por minuto. Con este proceso se obtuvieron cuatro probetas M2 de cada color de 5 mm de espesor, 10mm de ancho y 80 mm de largo. En la figura 4.78 se muestra la gráfica de la tasa de enfriamiento en aire.

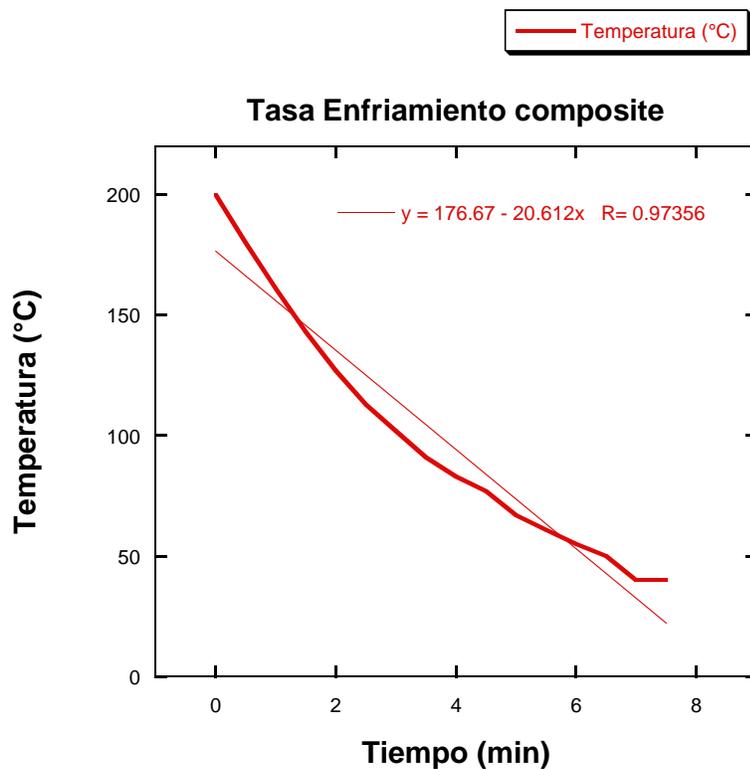


Figura 4.78 Tasa de enfriamiento en aire de las probetas unicolor

## 4.7 Pruebas y mediciones experimentales después del tratamiento al compuesto Tetra Pak – HDPE multicolor M2

### 4.7.1 Pruebas de tensión

Después de haber realizado el tratamiento termomecánico en aire a las placas unicolor y corroborar que el tratamiento tuvo consecuencias positivas en el aumento de sus propiedades mecánicas se realizó el mismo procedimiento para las placas HDPE-Tetra Pak multicolor M2 las pruebas mecánicas fueron investigadas mediante una máquina universal de ensayo Instron modelo 4208 que nos permitiera hacer una comparativa directa con los datos obtenidos inicialmente con este equipo. Las pruebas para obtener el *módulo de Young*, *límite elástico* y *último esfuerzo a la fractura* se obtuvieron a partir de ensayos de esfuerzo de deformación uniaxial a temperatura ambiente (25°C).

Para poder estudiar las propiedades mecánicas y el comportamiento a la fractura del compuesto se maquinaron las placas de acuerdo a la norma ASTM D638 (ASTM Standard D 638-03. Tensile Properties of Plastics; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, 2003).

De la Figura 4.79 a la 4.82 (incluidas en el anexo III) se muestran las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas con las pruebas de tensión uniaxial realizadas a las placas de HDPE Tetra Pak multicolor M2 después de haberla tratado térmica y mecánicamente. Con estas graficas es posible obtener los parámetros del último esfuerzo a la tensión (UTS) y porcentaje de elasticidad ( $\epsilon_f$  %) así como el modulo de Young (E).

En la Tabla 4.5 se muestra una comparativa de los valores obtenidos con las pruebas de tensión uniaxial realizadas a las placas HDPE Tetrapak multicolor M2 antes y después de haber sido tratadas termo-mecánicamente

Tabla 4.5 Valores de la pruebas de tensión uniaxial antes y después del tratamiento termomecánico

Probeta	UTS [MPa]	E [MPa]	$\sigma_y$ [MPa]	$\epsilon_f$ (%)	
M2	9.4	460	5.7	4.7	Sin Tratamiento
M2	10.6	544	10	5.7	Con Tratamiento
M2	14.3	541	14	4.5	Con Tratamiento
M2	9.6	571	9.2	17.1	Con Tratamiento
M2	11.9	566	10.8	4.4	Con Tratamiento
Prom.	11.6	556	11	8	Con Tratamiento

Con los resultados que se aprecian en la tabla 4.5 se puede observar que existe una mejora significativa en las propiedades mecánicas del compuesto después de haberlo

tratado termo-mecánicamente, el último esfuerzo a la tensión (UTS) se incremento en promedio un 23%, el modulo de Young en promedio aumento un 20 % y la elasticidad de los materiales también aumento significativamente, en promedio un 70%

#### 4.7.2 Pruebas de microscopía óptica

Después de haber realizado las pruebas de tensión a las placas HDPE Tetra Pak multicolor M2 la zona de la fractura fue estudiada y observada mediante un microscopio óptico Leitz light modelos Laborlux. De la figura 4.83 a la 4.91 (incluidas en el anexo IV) se muestran las Imagen macroscópica de las probetas fracturadas

Como se observa en la figura 4.92 la interface HDPE-Tetra Pak fue la que fallo a la hora de de hacer las pruebas de tensión, pero también se muestra una fractura laminar entre el aluminio del Tetra Pak, el mismo Tetra Pak y el polietileno. Aunque el material ya había fracturado aun quedaban algunos eslabones de polietileno que presentaron una deformación plástica.



Figura 4.92 Imagen macroscópica de la zona de fractura de la placa HDPE Tetrapak multicolor M2

Es importante resaltar que a la hora de analizar las probetas fracturadas se presentaron tres tipos de fractura distinta; fractura laminar, fractura por falta de adhesión entre HDPE's y fracturas entre la interface HDPE-Tetra Pak. La figura 4.93 muestra una fractura frágil que se presento en las distintas uniones entre HDPE's debido a una mala adhesión entre HDPE's.



Figura 4.93 Imagen macroscópica de la zona de fractura de la placa HDPE Tetrapak multicolor M2

## 4.8 Conclusiones del capítulo

Con los resultados mostrados en este capítulo se dan a conocer las propiedades de cada uno de los HDPE unicolor así como el comportamiento de compuesto, corroborando que hubo una mejora significativa de los materiales después de haberlos tratado termo mecánicamente. En el siguiente capítulo se muestran las conclusiones de cada una de las pruebas realizadas y las conclusiones generales del presente trabajo de investigación.

# *Capítulo V*

## **Conclusiones y trabajos complementarios**

### **5.1 Introducción**

En este capítulo se presentan las conclusiones a las que se llegó con las pruebas mecánicas y los resultados obtenidos después de haber realizado el tratamiento termo mecánico propuesto, se presenta la solución a los objetivos planteados al inicio de este documento, los beneficios y los trabajos a futuro, así como los logros obtenidos con el desarrollo de esta investigación.

### **5.2 Análisis Térmico**

A partir de los resultados obtenidos del análisis térmico de las muestras de HDPE se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Las condiciones de cristalización del HDPE óptimas son:  $T=119^{\circ}$  y  $t=2$  min. Condiciones para lograr el 100% de cristalización en el menor tiempo posible.
- El pigmento utilizado si afecta el tiempo cristalización Para temperaturas mayores a  $119^{\circ}$  el tipo de pigmento presente en el HDPE incrementa el tiempo de cristalización.
- La temperatura de fusión del HDPE no se modifica como es el caso de la temperatura de cristalización.
- Durante el proceso de nucleación y cristalización se observó que los cristales del HDPE se ordenan en una geometría lineal bidimensional.

### **5.3 Pruebas de microscopía óptica a placas unicolor**

Al observar la microestructura del material con la técnica de polarizadores cruzados se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- En todas las placas se presenta un ordenamiento periódico y lineal, lo cual concuerda con los valores obtenidos con la teoría de Avrami.
- Después del tratamiento termo-mecánico aplicado se observa que existe un cambio significativo en la estructura del material.
- Después del tratamiento el material se volvió más compacto y homogéneo.

#### **5.4 Difracción de luz a ángulo-pequeño (SALS)**

A partir de los resultados obtenidos con la técnica de SALS se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Se corrobora que existe homogeneidad en el material, antes y después del tratamiento termo mecánico.
- Después de haber tratado las muestras termo mecánicamente el material se volvió isotrópico.

#### **5.5 Tratamiento termo-mecánico**

Para realizarle el tratamiento termo mecánico en aire al compuesto HDPE-Tetra Pak se tomaron en cuenta los parámetros ya reportados. Primero se llevó a cabo tratamiento térmico por 15 minutos a 250°C y posteriormente un tratamiento mecánico de compresión, dejando que el material enfriara a una tasa de enfriamiento de 1.2 grados por minuto. Y se observó que el acabado del material depende mucho de la superficie de placa de prensado, es decir, mientras más fina es la placa de prensado el material toma un acabado más limpio y menos rugoso.

#### **5.6 Pruebas de tensión.**

Con los resultados obtenidos de las pruebas de tensión se realizó una comparativa con los valores obtenidos antes y después de haber sido tratadas las placas termo-mecánicamente y se encontró que con el tratamiento termo mecánico propuesto hay una mejora significativa en las propiedades mecánicas obteniendo las siguientes conclusiones:

- El último esfuerzo a la tensión se incrementó casi al doble en algunas placas como la blanca, la amarilla y la azul, en el caso de la placa naranja el aumento fue casi de un 500% y en el caso de la placa negra el aumento fue de un 800%.
- El módulo de Young por se mantuvo en algunos casos como en la placa blanca, naranja y negra pero en otras placas como la amarilla, la azul y la verde

disminuyó casi a la mitad. Para el caso del gris y el rojo la disminución de modulo de Young fue casi a una tercera parte.

- La elasticidad de los materiales también aumento significativamente en todos los casos después del tratamiento, e incluso en placas como la naranja o la negra el aumento fue todavía mucho mayor, lo cual corresponde también con el aumento que se dio en el último esfuerzo a la tensión.

Al igual que en las placas unicolor, para el caso de la placa multicolor también se realizó una comparativa con los valores obtenidos de las pruebas de tensión antes y después de haber sido tratadas termo-mecánicamente obteniendo las siguientes conclusiones:

Después del tratamiento si hay una mejora significativa en las propiedades mecánicas del compuesto.

- El último esfuerzo a la tensión se incremento en promedio un 23%.
- El modulo de Young aumento en promedio un 20 %
- La elasticidad de los materiales también aumento en promedio un 70%.

## **5.7 Pruebas de microscopía óptica a placas multicolor**

Al observar la microestructura de la zona fracturada del material con la técnica de microscopía óptica se pueden establecer las siguientes conclusiones:

Se presentan tres tipos de fractura distinta; fracturas de forma laminar, fracturas por falta de adhesión entre HDPE's y fracturas entre la interface HDPE- Tetra Pak.

La interface HDPE-Tetra Pak fue la primera que fallo a la hora de hacer las pruebas de tensión, pues aunque el materia ya había fracturado aun quedaba eslabone de polietileno que comenzaron a presentar una deformación plástica.

En la interface de aluminio y Tetra Pak se presento una fractura laminar entre el aluminio del tetrapak, y el polietileno.

Debido a los tipos de fractura y como es que se presentaron se puede concluir que si el tamaño de la partícula, del relleno, es menor, se podría disminuir la probabilidad de fallas asociadas a la interface HDPE y Tetra Pak

Entre las uniones de los distintos HDPE's se presento una fractura frágil lo cual se puede asociar a los pigmentos empleados o bien a una falta de calor que permita una fundición mas uniforme del polietileno, es decir, lo que se puede aumentar es el tiempo de exposición a la calor para asegurar que las cadenas de polietileno fundan por completo y a la hora de cristalización asegurar uniones mas fuertes entre los distintos HDPE's.

## **5.8 Beneficios obtenidos**

Una de las aportaciones obtenidas con esta investigación, y posiblemente la mas importante, es el desarrollo de un nuevo material polimérico estructurado con un alto valor agregado que impacta de manera positivo al medio ambiente, minimizando la cantidad de HDPE y Tetrapack que están contaminando nuestros recursos naturales, y abriendo la posibilidad de reincorporar estos dos materiales a la cadena de producción, recordando que el Tetra Pak es un material que no se recicla actualmente por el alto costo y la complejidad que ello representa.

La propuesta que se presenta, además de aportar una solución para el buen manejo de los residuos sólidos plásticos, es una propuesta que puede ser implementada de manera general en diversos países por que el procesado y conformación del compuesto no implica un proceso complejo. De manera particular, esta propuesta también tiene un impacto social y económico positivo en nuestro país, ya que se minimizaría la exportación del HDPE, para ser procesado y comercializado ahora en nuestro país, o bien exportarlo, pero ya como un producto final con valor y no como desecho plástico sin valor.

Con los resultados obtenidos con esta investigación fue posible conocer las propiedades de cada uno de los HDPE unicolor así como el comportamiento del compuesto, corroborando que hubo una mejora significativa de los materiales después de haberlos tratado termo mecánicamente, lo cual nos permite presentarlo como una propuesta concreta para aplicaciones en la industria de la construcción y elaboración de muebles diversos.

## **5.9 Trabajos complementarios**

Se propone investigar mas a detalle el tamaño de las partículas del relleno con el objetivo de correlacionar, el tamaño de la partícula con la fractura y conocer el tamaño ideal que deberán tener las partículas para minimizar las fallas asociadas a la interface HDPE y Tetra Pak.

Investigar la compatibilidad de los distintos pigmentos empleados en la coloración de los HDPE's, para minimizar las fracturas que se presentan entre las uniones de los distintos HDPE's.

Mejorar el acabado de las placas a la hora del procesado, de tal forma que no sea necesario darle un acabado especial después del tratamiento termomecánico.

## **5.10 Otros logros**

Con los resultados obtenidos a partir de este trabajo de tesis se presento un trabajo en la modalidad de poster en el XXI International Materials Research Congress, y se realizo la publicación de un artículo: "Recycled HDPE-Tetra Pak Composites. Thermal And Mechanical Properties".

# Referencias Bibliográficas

- [1] Jiménez Cisneros, Blanca E., “La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada” Ed. Limusa, México, 2001.
- [2] Centro de Información y Comunicación Ambiental de Norte América, A. C., “Generación de residuos sólidos no peligrosos” México 2005. <http://www.ciceana.org.mx/contenido.php?cont=167>.
- [3] U.S. Environmental Protection Agency, Office of Resource Conservation and Recovery, “Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States” Tables and Figures for 2010, November 2011.
- [4] José M Arandes, Javier Bilbao, Danilo López Valerio “Reciclado de Residuos Plásticos” Revista Iberoamericana de Polímeros, Marzo de 2004, Vol. 5(1).
- [5] Claus Molgaard, Environmental impacts by disposal of plastic from municipal solid waste. Resources, Conservation and Recycling, 1995, Volume 15, I 1, P. 51–63.
- [6] Shelley S; Fouhy K; Moore S, Plastics reborn - diminishing returns, Chemical Engineering, 1992 V 99 (7)
- [7] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, “Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review”, Ed. Elsevier, Waste Management, Vol. 29, I 10, October, 2009, P. 2625-2643.
- [8] Biddle, M., “An Overview of Recycling Plastics from Durable Goods: Challenges and Opportunities”. Indentiplast II, Belgium.1999
- [9] Veit, H.M., Pereira, C., Bernardes, A.M., 2002. Using mechanical processing in recycling printed wiring board. Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, V 54 (6), P 45–47.
- [10] Felipe Rrague Velez, Bio-onstrucción Medellín, Colombia 2010 <http://www.ereciclaje.com/>
- [11] Tetra Pak Global Site / Environment /, Recycling and recovery / Recycling technologies, <http://www.tetrapak.com>.
- [12] Inventario de residuos sólidos del Distrito Federal 2006, Gobierno del Distrito Federal, Secretaria del Medio Ambiente. <http://www.df.gob.mx>.
- [13] Gaceta Oficial del Distrito Federal, 19 de diciembre de 2011, Órgano de Difusión del Gobierno del Distrito Federal. <http://www.df.gob.mx>.
- [14] William. D. Callister. Jr. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales. Ed. Reverté, University of Utah, USA, May 31, 1998.

- [15] A Romo-Uribe, B Alvarado-Tenorio, L E. Sanchez-Cadena, B Campillo and O Flores, "Hot-pressed boards based on recycled HDPE-Tetrapack. Mechanical Properties and fracture behavior" submitted to Waste Management. Cancun, México 2012.
- [16] A Romo-Uribe, HF Yao, "Recycling PET in Mexico: Adding value to waste", Petroleum Chemistry (2011), in the press.
- [17] B Alvarado-Tenorio, A Romo-Uribe, L E. Sanchez-Cadena, B Campillo and O Flores, "Recycled hdpe-tetrapack composites", Petroleum Chemistry (2011), in the press.
- [18] A. Romo-Uribe\*, B. Alvarado-Tenorio, M. E. Romero-Guzmán A Small-Angle Light Scattering Instrument To Study 1 Soft Condensed Matter. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2010.
- [19] Shante, Vks, Kirkpatr. S , Introduction to Percolation Theory, Taylor y Francis, London, 1971 Vol 20, I 85.
- [20] Grimmett, Geoffrey, Percolation, Geoffrey Grimmett 2nd edition, Springer-Verlag, New York, USA. 1999 Vol. 321.
- [21] L.H. Sperling, Lehigh University, "Introduction to Physical Polymer Science - 4th ed." Ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006
- [22] Anil Kumar & Rakesh K. Gupta, "Fundamentals of polymer Engineering – 2nd ed." Ed. Marcel Dekker, New York , 2003
- [23] Zehev Tadmor & Costas G. Gogos , "Principles of Polymer Processing – 2nd ed." Ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006
- [24] D.J. David & Ashok Misra, "Relating Materials Properties to Structure" Ed. Technomic Publishing Company, Pennsylvania, 1999
- [25] Dirección General de Estadística e Información Ambiental de la Secretaria de Medio ambiente y recursos naturales de México. El ambiente en números. Selección de estadísticas ambientales para consulta rápida. 2011. <http://www.semarnat.gob.mx>
- [26] K Otsuka & CM Wayman, Shape Memory Materials, Cambridge University Press 1998
- [27] Boletín UNAM-DGCS-262, Crean en la UNAM, Método para reciclar llantas, Mexico, D.F. 23 de Abril de 2008, [http://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2008\\_262.html](http://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2008_262.html)

- [28] A. Nourbakhsh, B.V. Kokta, A. Ashori, A. Jahan-Latibari, Effect of a novel coupling agent, polybutadiene isocyanate, on mechanical properties of wood-fiber polypropylenecomposites, *Journal of Reinforced Plastics And Composites*, Vol. 27 (16–17) (2008), pp. 1679–1687
- [29] T. Quynh Truong Hoang, Natural Fiber-Reinforced Recycled Polypropylene: Microstructural and Mechanical Properties, *Journal of Reinforced Plastics And Composites*, January 2010; vol. 29, 2: pp. 209-217
- [30] Das,Keya; Ray,Dipa; Adhikary,Kuntal; Bandyopadhyay,N.R.; Mohanty,A.K.; Misra,Manjusri, Development of Recycled Polypropylene Matrix Composites Reinforced with Fly Ash, *Journal of Reinforced Plastics And Composites*, February 2010; vol. 29, 4: pp. 510
- [31] Ardanuy M, Antunes M, Velasco JI. Vegetable fibres from Agricultural Residues as thermo-mechanical reinforcement in recycled polypropylene-based green foams, *Waste Management*, Volume 32, Issue 2, February 2012, pp. 256-263
- [32] Das,Keya; Ray,Dipa; Adhikary,Kuntal; Bandyopadhyay,N.R., Development of Recycled Polypropylene Matrix Composites Reinforced with Waste Jute Caddies, *Journal of Reinforced Plastics And Composites*, January 2010; vol. 29, 2: pp. 201
- [33] Ismail,H.; Kheong,O.W. The Effect of Bis-(3-Triethoxysilylpropyl)- Tetrasulfide, Si69 on Properties of Recycled Poly (Vinyl chloride)/Acrylonitrile-Butadiene Rubber/Fly Ash (PVCr/NBR/FA) Composites, *Journal of Reinforced Plastics And Composites*, October; Vol. 27, 15: pp. 1649
- [34] Omar Faruk, Laurent M. Matuana, Nanoclay reinforced HDPE as a matrix for wood-plastic composites, *Journal Composites Science and Technology*, July 2008, Vol. 68, I 9, , pp 2073–2077
- [35] López Manchado et al; 2000, Ying et al; 2008, Bogoeva-Gaceva et al; 2001, Valerio-Cardenas et al, 2012
- [36] Mukul Biswas and Suprakas Sinha Ray, Recent Progress In Synthesis And Evaluation Of Polymer-Montmorillonite Nanocomposites. *Advances in Polymer Science*, 2001, Vol. 155/2001, pp. 167-221
- [37] Giannelis, Emmanuel P."Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications." *Applied Organometallic Chemistry* Oct-1998, Vol. 12(10-11): 675-680.
- [38] Romero-Guzmán ME, Romo-Uribe A, A. E. González AE, Cruz-Silva R. Melt Rheology of Polypropylene Reinforced with Polyaniline-Coated Short Glass Fibers. *J Appl Polym Sci*. 2008; Vol. 109(4): pp. 2207-2218.

- [39] Bonifacio Alvarado-Tenorio, Angel Romo-Uribe, Patrick T. Mather, Microstructure and Phase Behavior of POSS/PCL Shape Memory Nanocomposites, June 2011, *Macromolecules* vol. 44, no14, pp. 5682-5692
- [40] Kim, Min Seok; Jun, Jae Kyung; Jeong, Han Mo Shape memory and physical properties of poly(ethyl methacrylate)/Na-MMT nanocomposites prepared by macroazoinitiator intercalated in Na-MMT, *Journal Composites Science and Technology*, Elsevier – Jun 2008, Vol. 68 (7)
- [41] ASTM Standard D 638-03. Tensile Properties of Plastics; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, 2003
- [42] Li, T.Q.; Wolcott, M.P., Rheology of HDPE–wood composites. I. Steady state shear and extensional flow, *Journal Composites: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier – March, 2004 Vol. 35 (3)
- [43] Liu, H.; Wu, Q.; Zhang, Q., Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene (HDPE)/Nylon-6 blends, *Journal Bioresource Technology*, Elsevier – December 2009, Vol. 100 (23)
- [44] Lei, Yong; Wu, Qinglin; Yao, Fei; Xu, Yanjun, Preparation and properties of recycled HDPE/natural fiber composites, *Journal Composites: Applied Science and Manufacturing*, Elsevier – July 2007, Vol. 38 (7)
- [45] Zou, Peng; Xiong, Hanguo; Tang, Shangwen, Natural weathering of rape straw flour (RSF)/HDPE and nano-SiO<sub>2</sub>/RSF/HDPE composites, *Journal Carbohydrate Polymers*, Elsevier – August 2008 Vol. 73 (3)

# Anexo I

## Graficas de DSC

### Graficas de cristalización

De la figura 4.1 a la 4.8 se muestran los resultados de tiempo de cristalización para cada uno de los HDPE unicolores a diferentes temperaturas (de 119°C a 125°C). En cada caso para cada temperatura se puede observar un pico exotérmico correspondiente a la cristalización del material, cuya posición y área indican el sub-enfriamiento necesario y la cristalización alcanzada para cada temperatura.

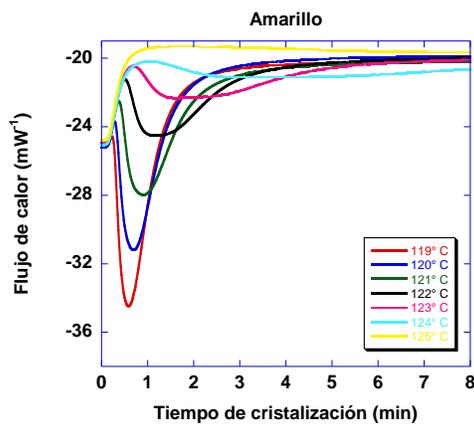


Figura 4.1 Tiempo de cristalización HDPE amarillo

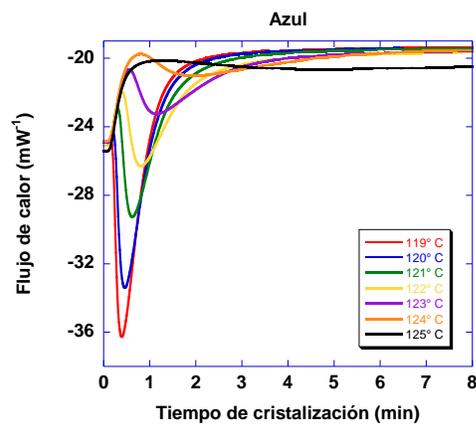


Figura 4.2 Tiempo de cristalización HDPE azul

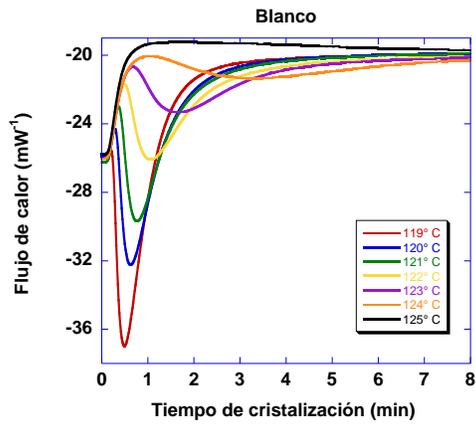


Figura 4.3 Tiempo de cristalización HDPE blanco

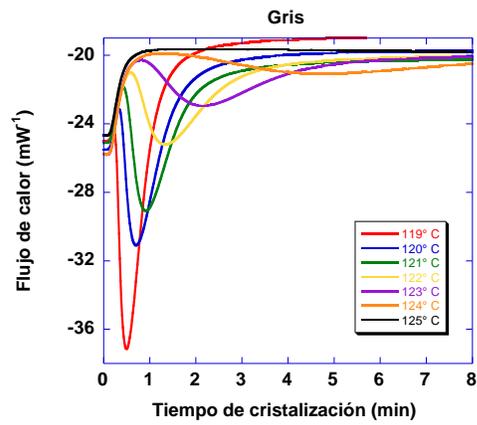
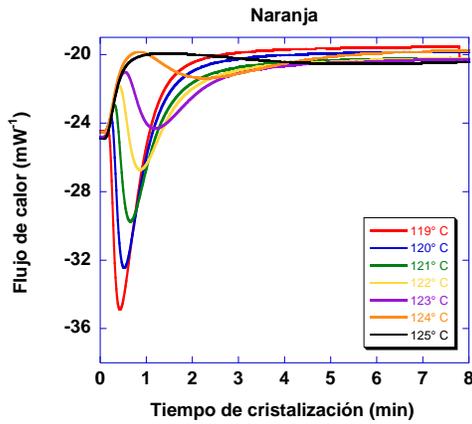


Figura 4.4 Tiempo de cristalización HDPE gris



gris

Figura 4.5 Tiempo de cristalización HDPE naranja

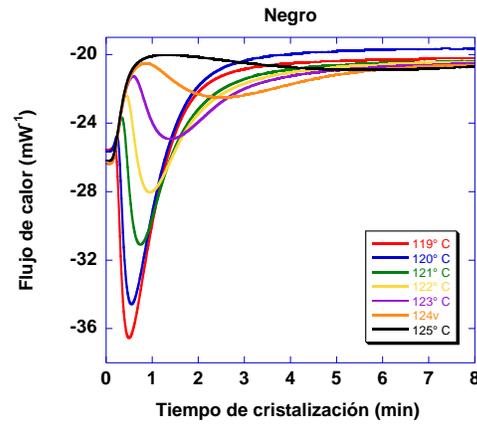


Figura 4.6 Tiempo de cristalización HDPE negro

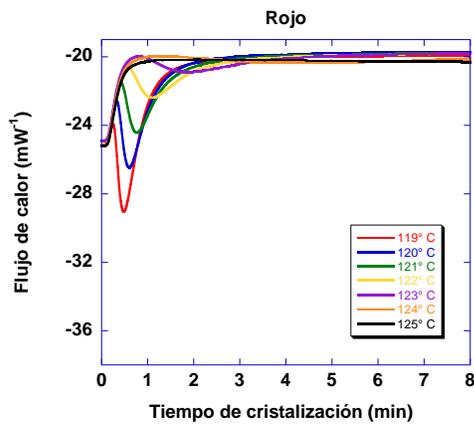


Figura 4.7 Tiempo de cristalización HDPE rojo

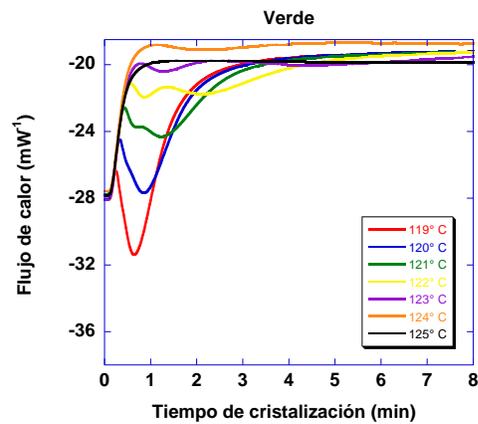


Figura 4.8 Tiempo de cristalización HDPE verde

## Diagramas de Avrami

De las graficas exotérmicas de cristalización anteriores (Figura 4.1 a 4.8) a continuación para cada una de ellas se describe la transformación de fase con la ecuación de Avrami, Figura 4.10 a 4.17 .

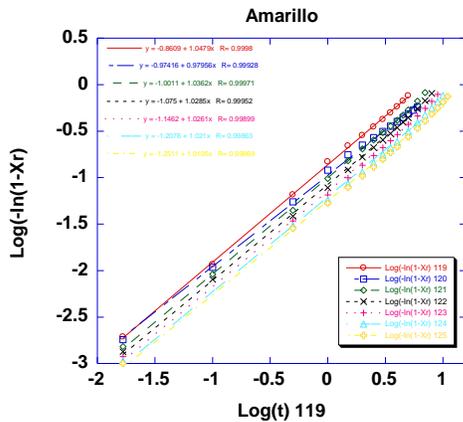


Figura 4.10 Grafica de Avrami HDPE amarillo

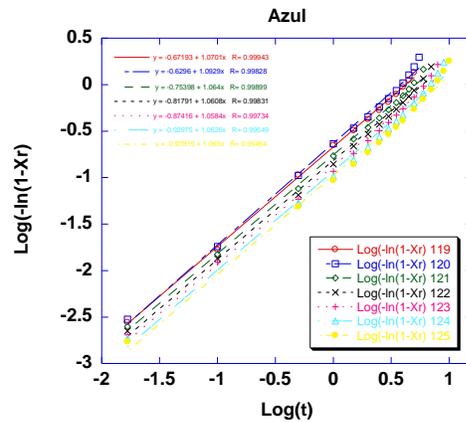


Figura 4.11 Grafica de Avrami HDPE azul

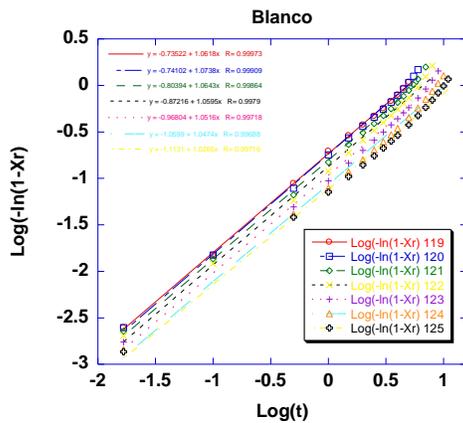


Figura 4.12 Grafica de Avrami HDPE blanco

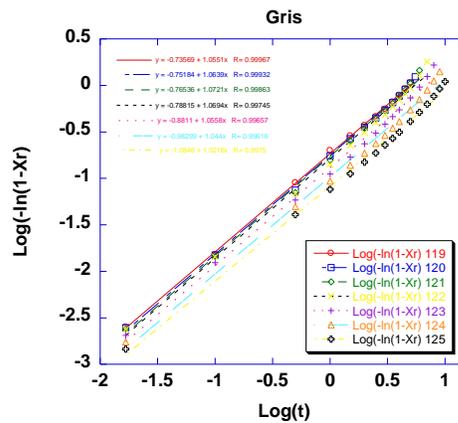


Figura 4.13 Grafica de Avrami HDPE gris

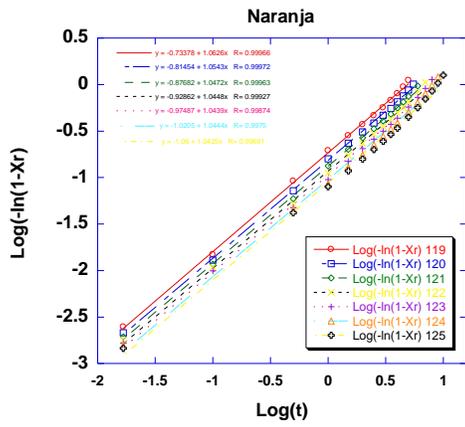


Figura 4.14 Grafica de Avrami HDPE naranja

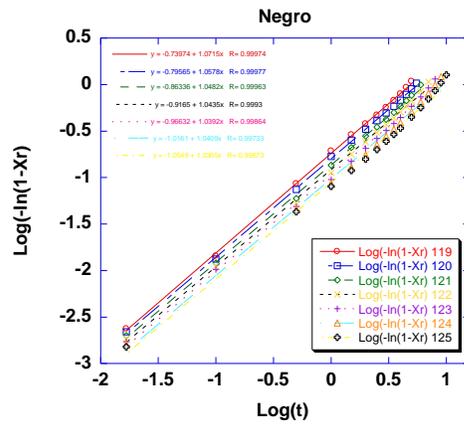


Figura 4.15 Grafica de Avrami HDPE negro

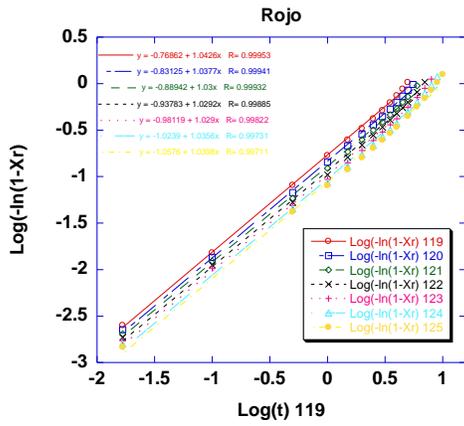


Figura 4.16 Grafica de Avrami HDPE rojo

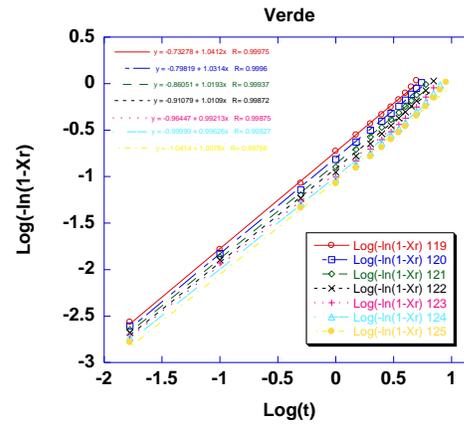


Figura 4.17 Grafica de Avrami HDPE verde

## Diagramas de grado de cristalización

De la Figura 4.19 a la 4.26 se muestran los resultados del grado de cristalización para cada uno de los HDPE unicolores obtenido a diferentes temperaturas (de 119°C a 125°C).

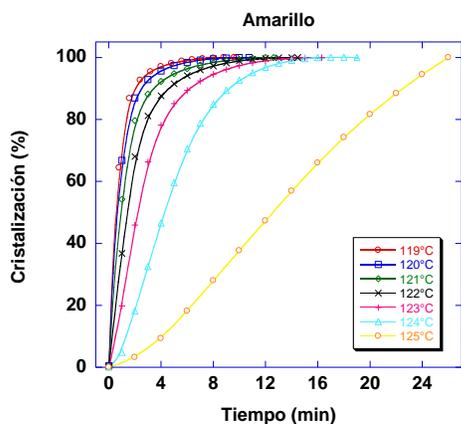


Figura 4.19 Grado de cristalización, HDPE amarillo

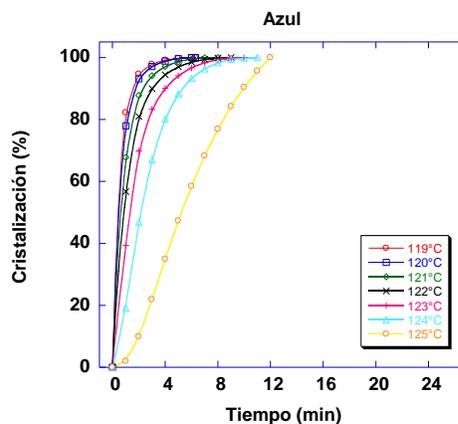


Figura 4.20 Grado de cristalización, HDPE azul

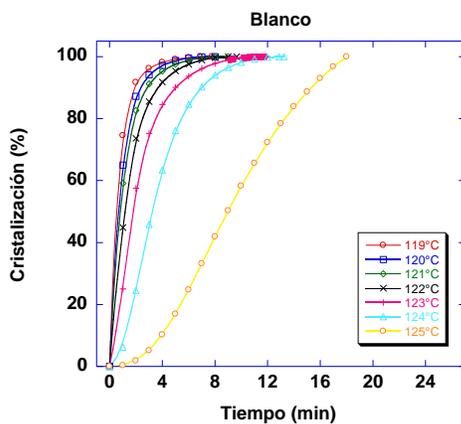


Figura 4.21 Grado de cristalización, HDPE blanco

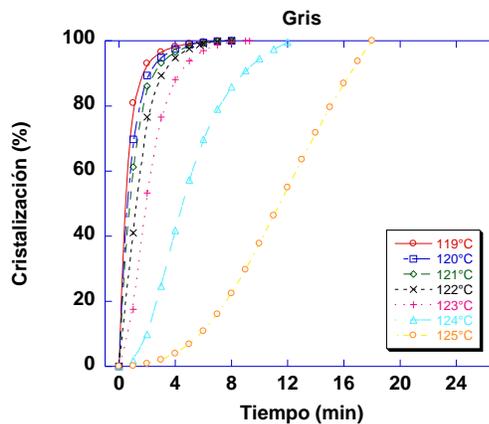


Figura 4.22 Grado de cristalización, HDPE gris

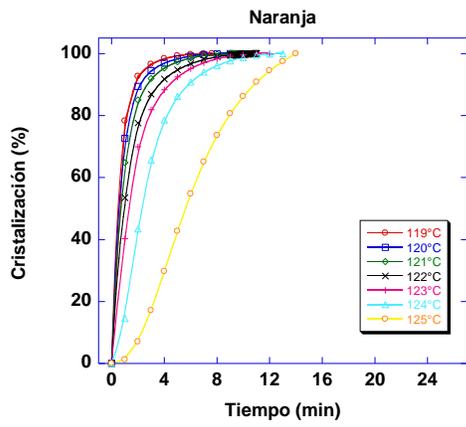


Figura 4.23 Grado de cristalización, HDPE naranja

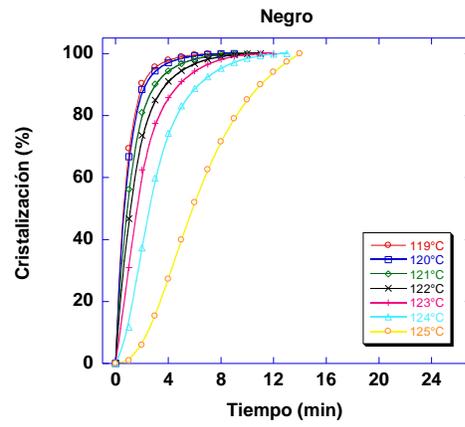


Figura 4.24 Grado de cristalización, HDPE negro

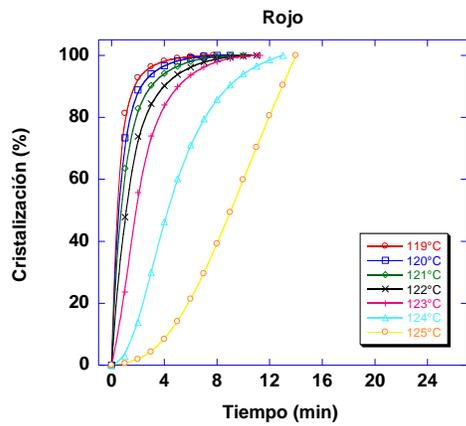


Figura 4.25 Grado de cristalización, HDPE rojo

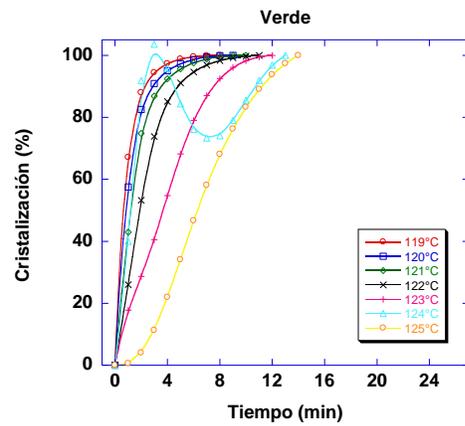


Figura 4.26 Grado de cristalización, HDPE verde

# *Anexo II*

## **Patrones de SALS**

### **Patrones de SALS de las probetas unicolor**

De la figura 4.38 a la 4.45 se muestran los patrones de SALS con condiciones de polarización  $H_v$  tomados a las probetas de HDPE unicolor antes del tratamiento. Para cada probeta se realizaron ensayos por triplicado de diferentes zonas, es decir se realizaron tres tomas diferentes para cada probeta. El instrumento utilizado fue diseñado y desarrollado en el Laboratorio de Nanopolímeros y coloides del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM

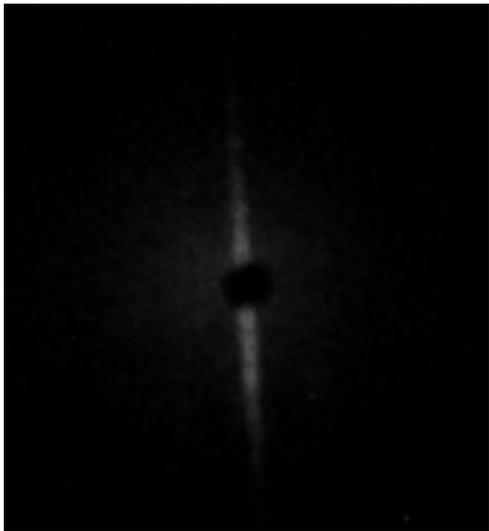
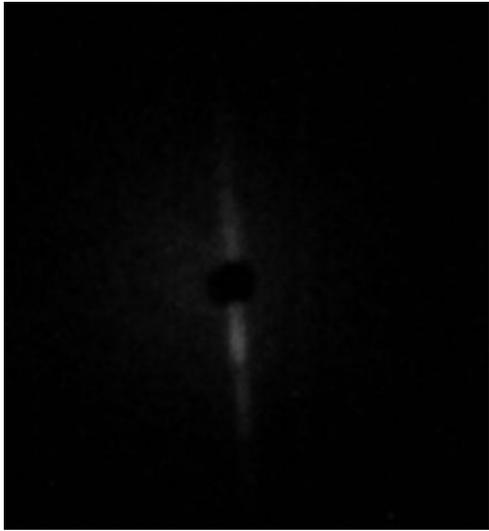
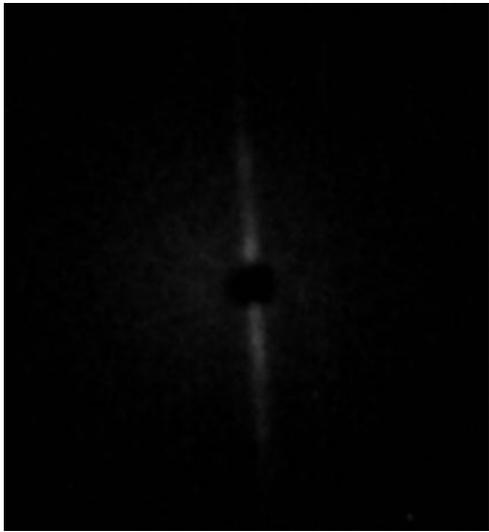


Figura 4.38 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE amarillo antes del tratamiento

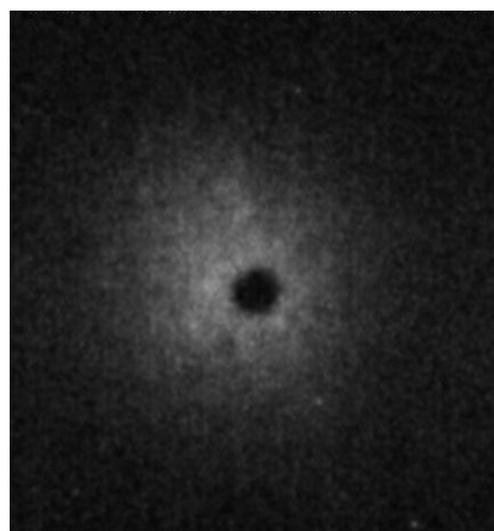
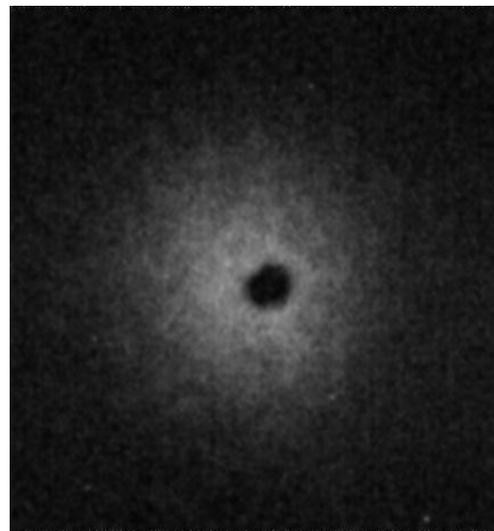
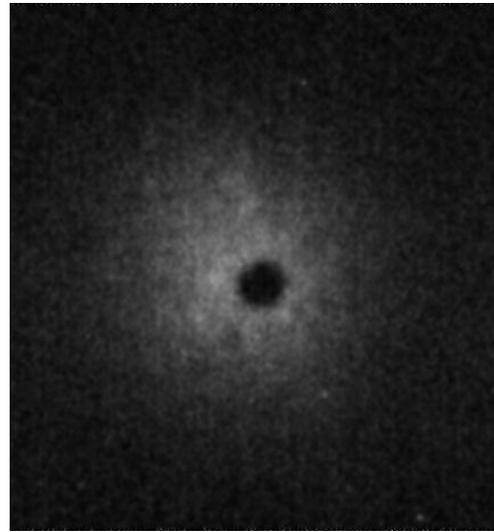


Figura 4.39 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE azul antes del tratamiento

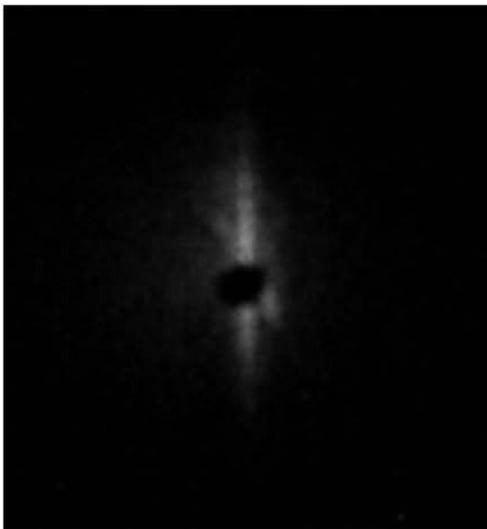
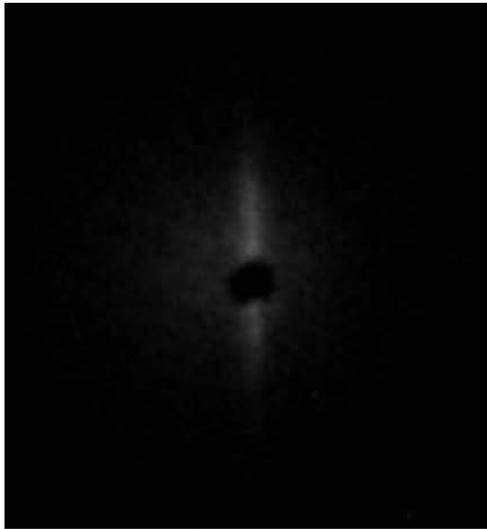
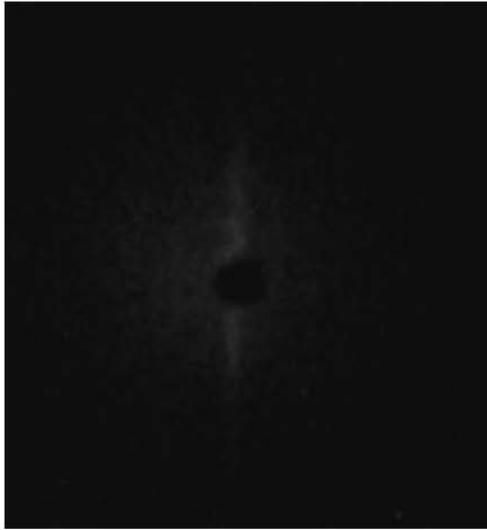


Figura 4.40 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE blanco antes del tratamiento

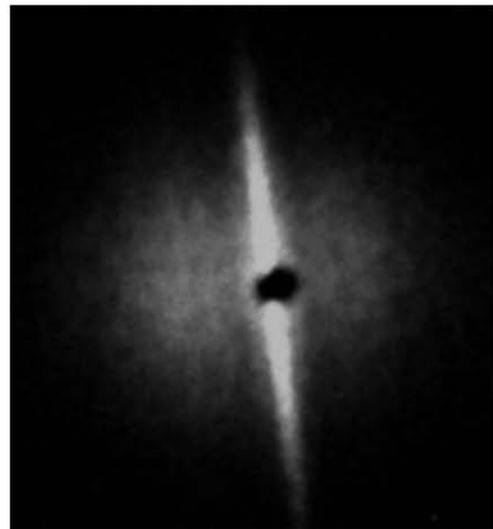
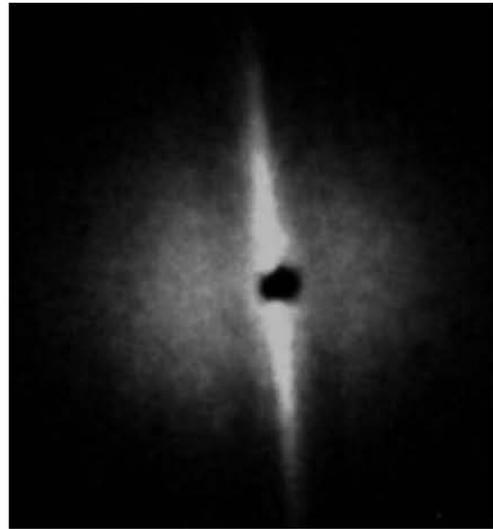
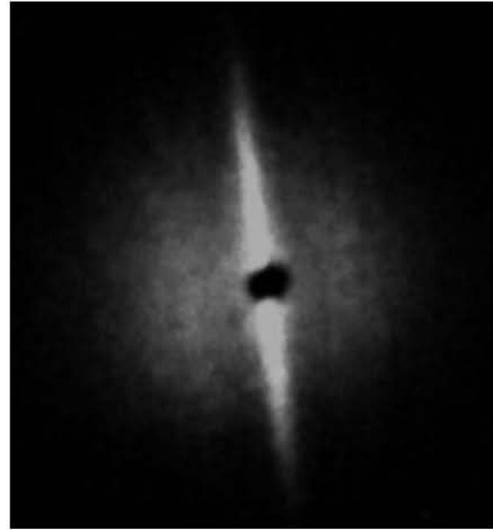


Figura 4.41 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE gris antes del tratamiento

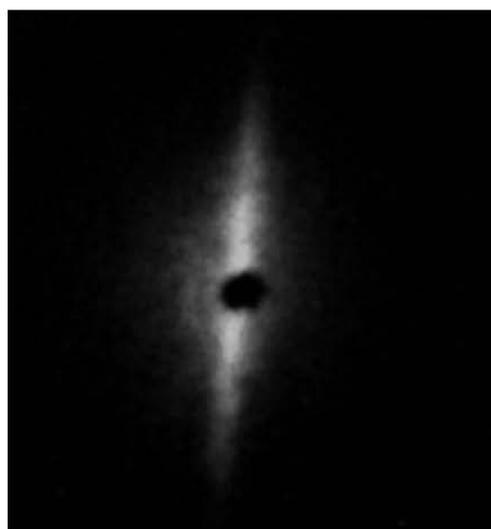
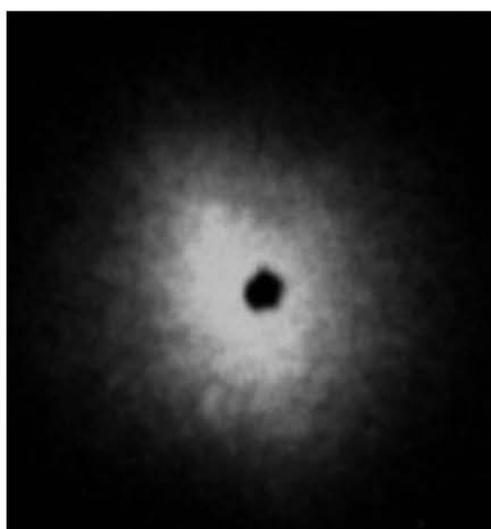
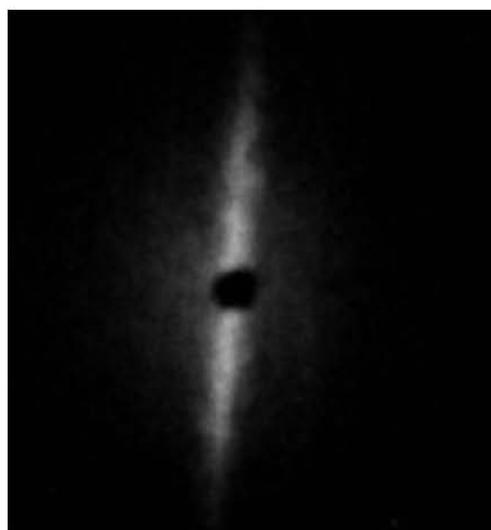
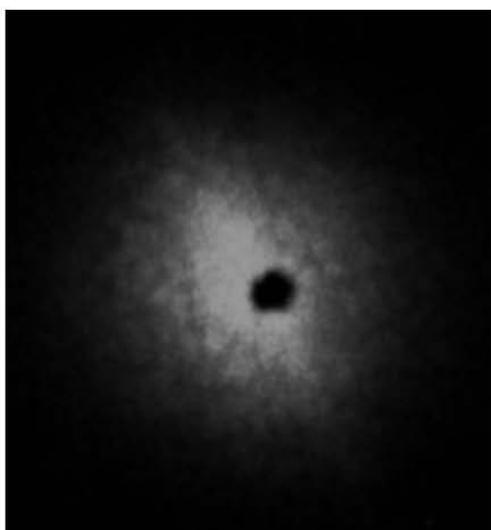
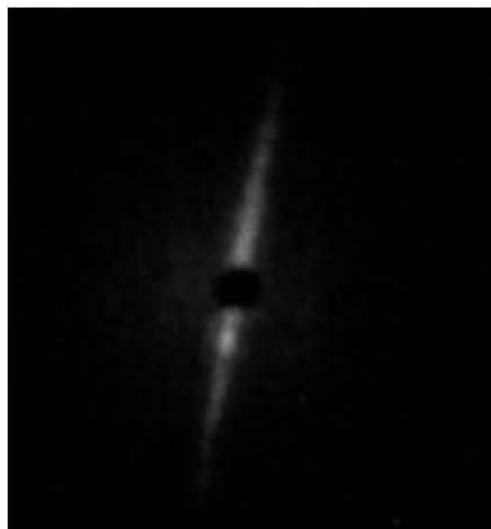
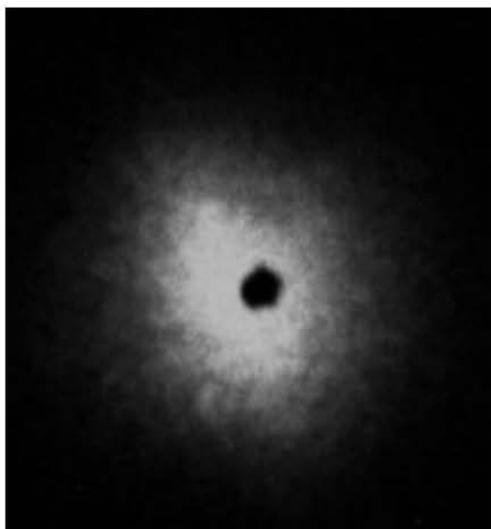


Figura 4.42 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE naranja antes del tratamiento

Figura 4.43 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE negro antes del tratamiento

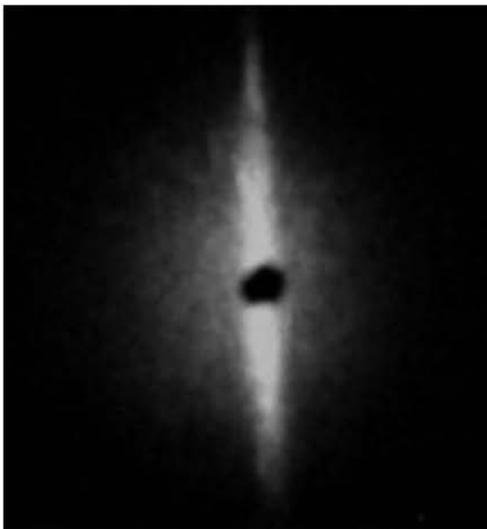
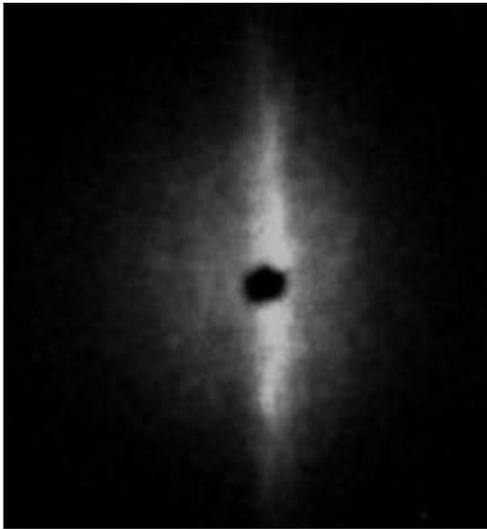
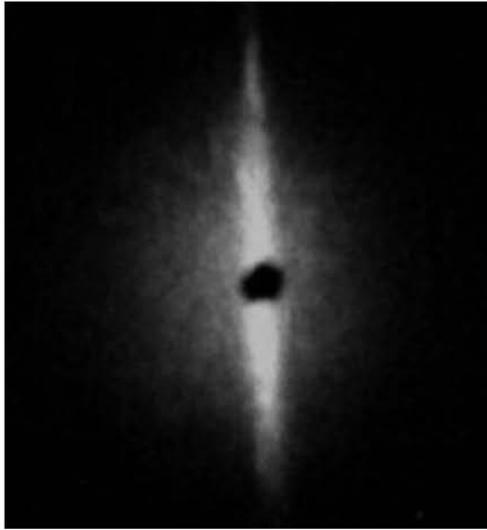


Figura 4.44 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE rojo antes del tratamiento

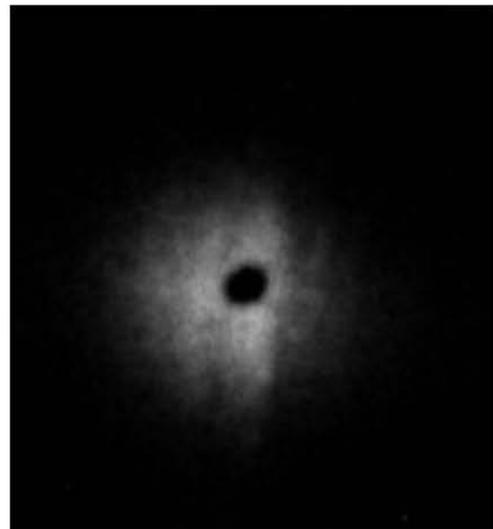
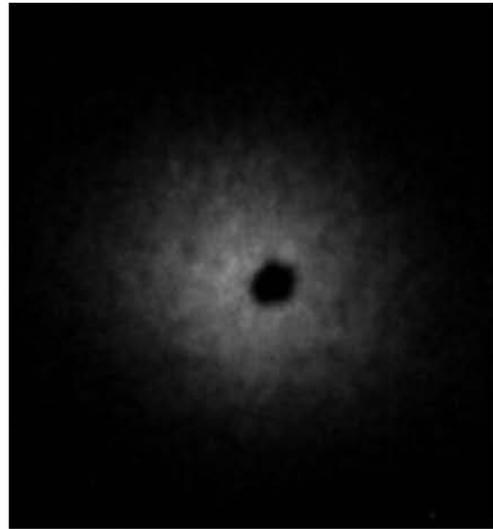
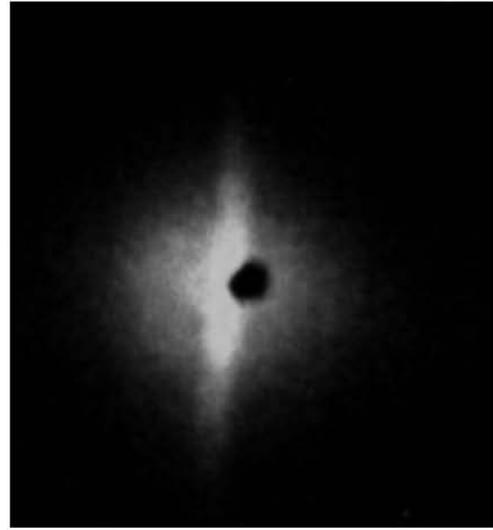


Figura 4.45 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE verde antes del tratamiento

## **Patrones de SALS de las probetas unicolor con tratamiento**

De la figura 4.68 a la 4.75 se muestran los patrones de SALS obtenidos de las probetas de HDPE unicolor después de haberlas tratado térmica y mecánicamente. Para cada probeta se realizaron ensayos por triplicado de diferentes zonas, es decir se realizaron tres tomas diferentes para cada probeta. El instrumento utilizado fue diseñado y desarrollado en el Laboratorio de Nanopolímeros y coloides del Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM

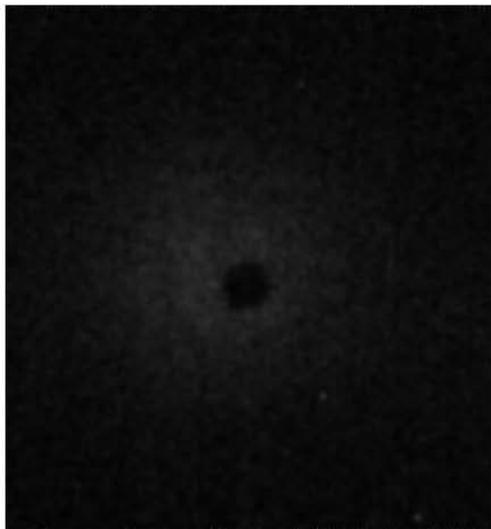
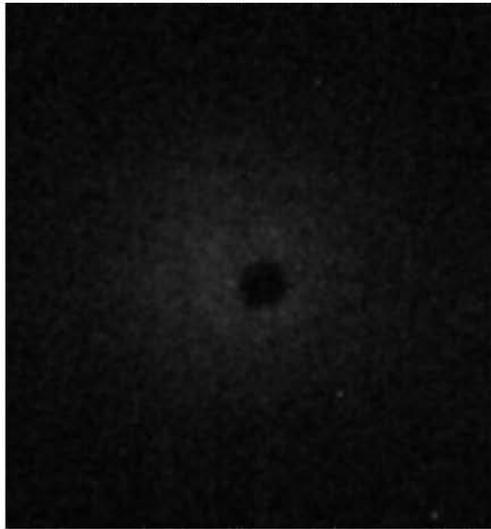
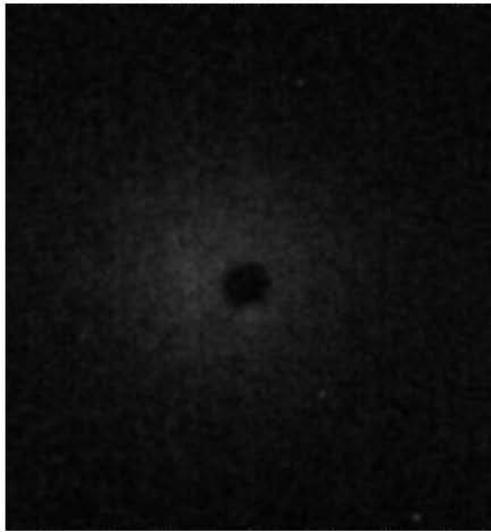


Figura 4.68 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE amarillo después del tratamiento

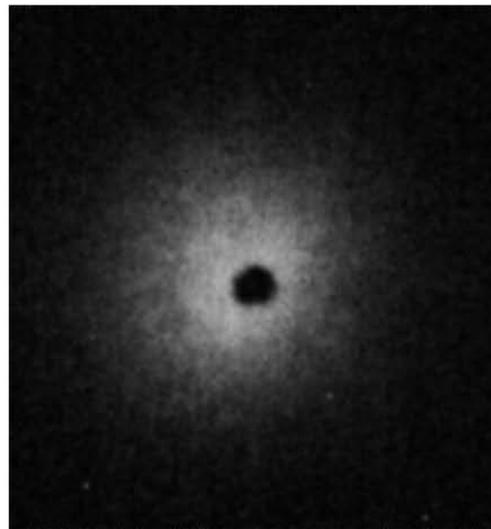
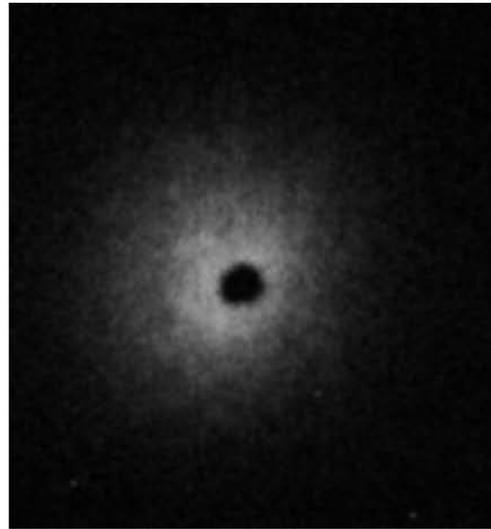
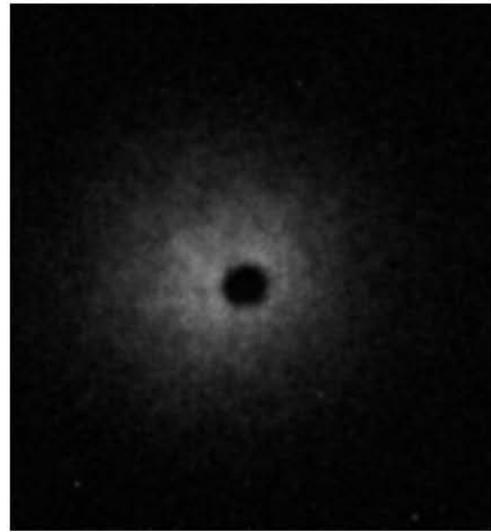


Figura 4.69 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE azul después del tratamiento

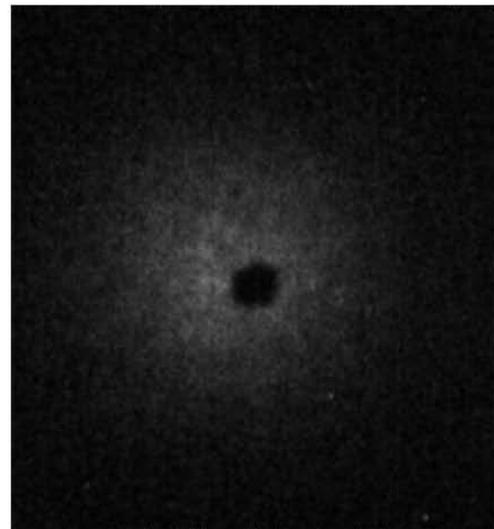
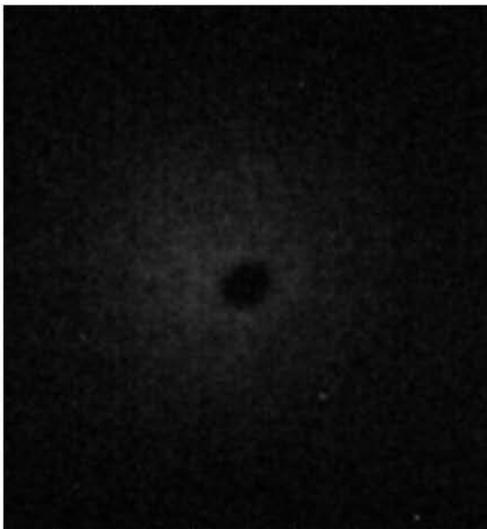
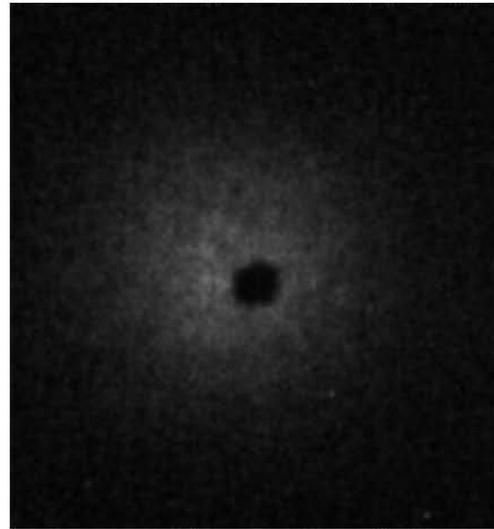
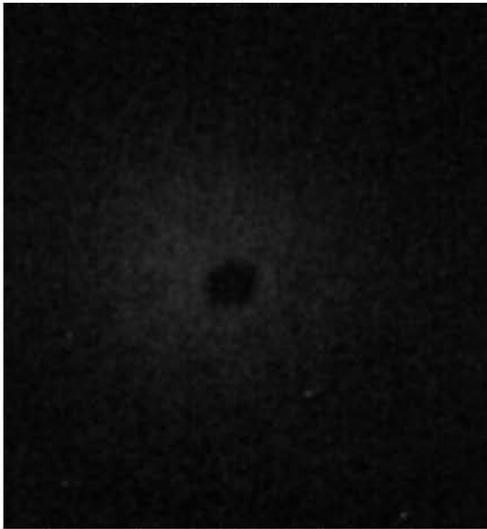
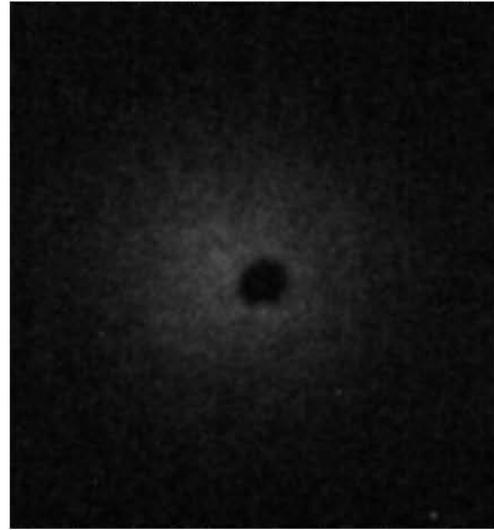
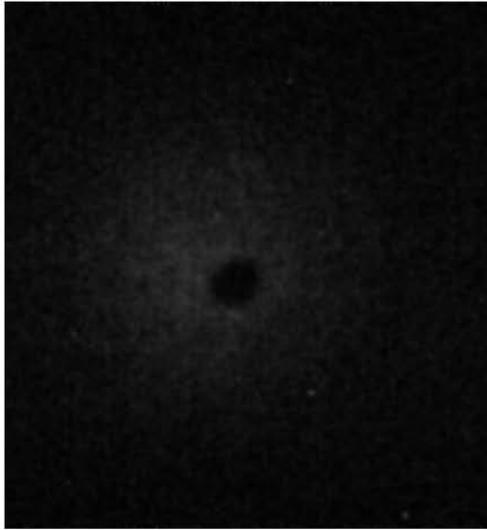


Figura 4.70 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE blanco después del tratamiento

Figura 4.71 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE gris después del tratamiento

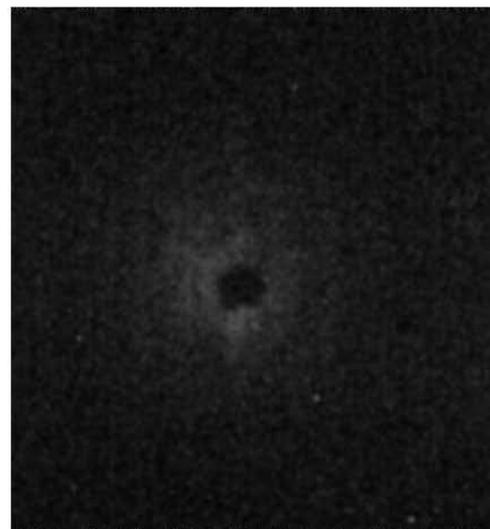
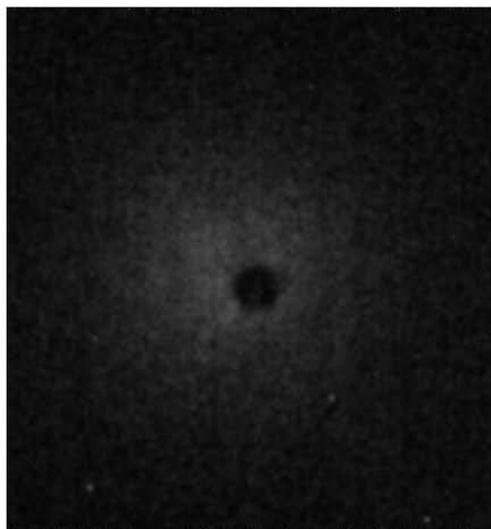
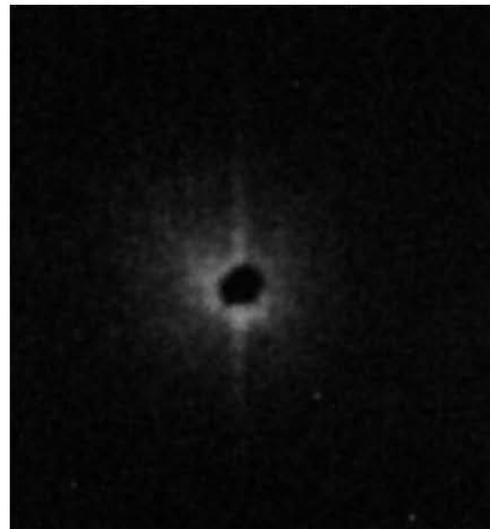
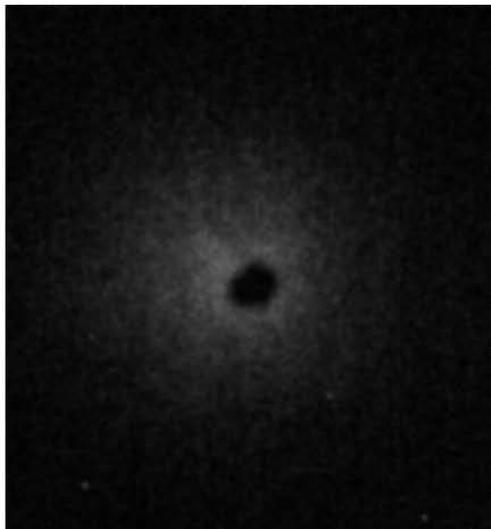
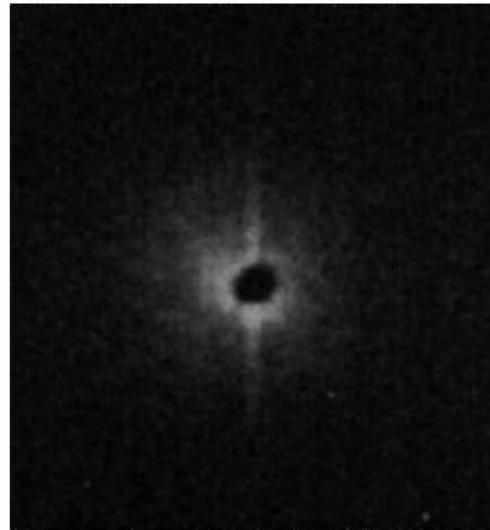
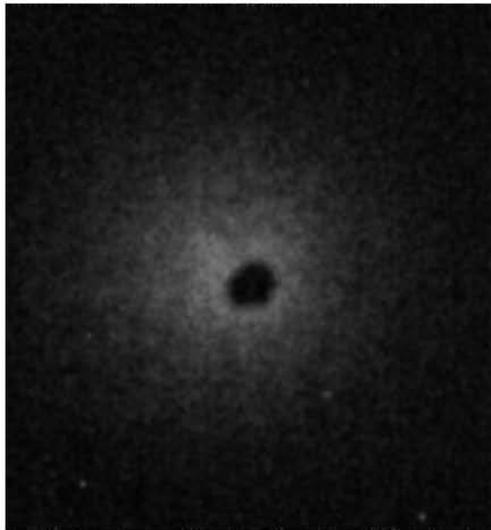


Figura 4.72 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE naranja después del tratamiento

Figura 4.73 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE negro después del tratamiento

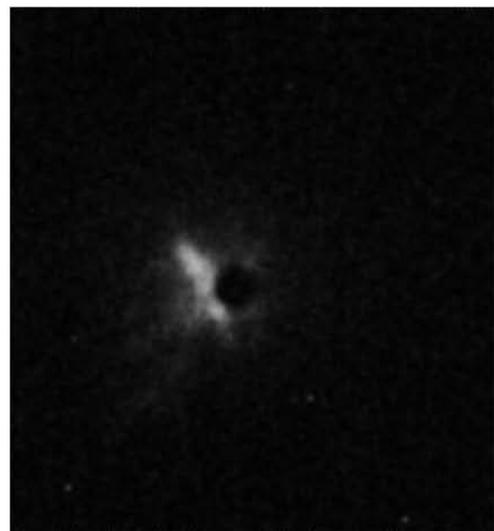
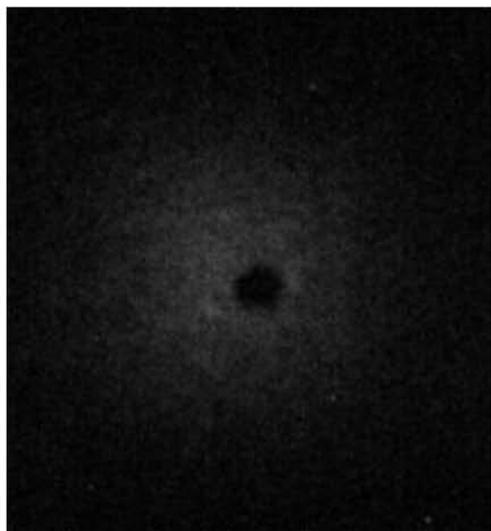
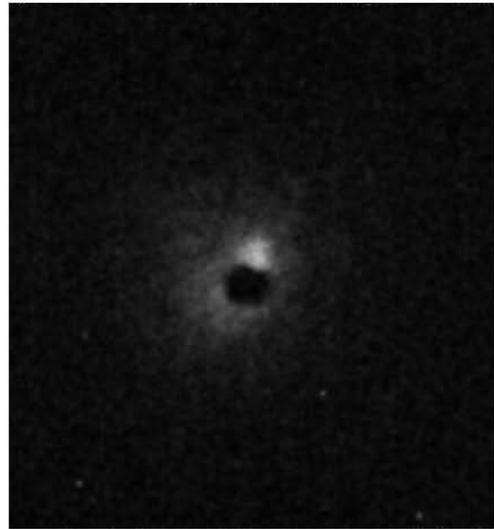
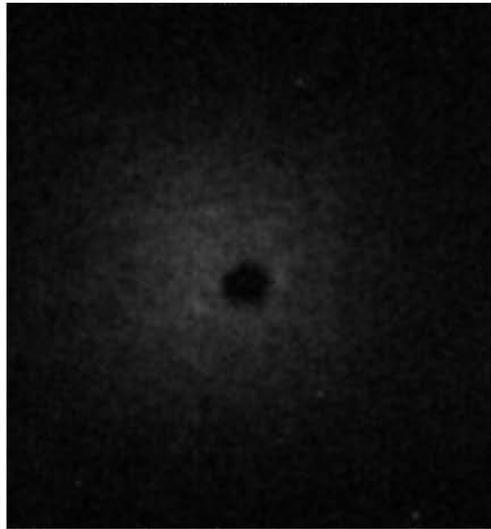
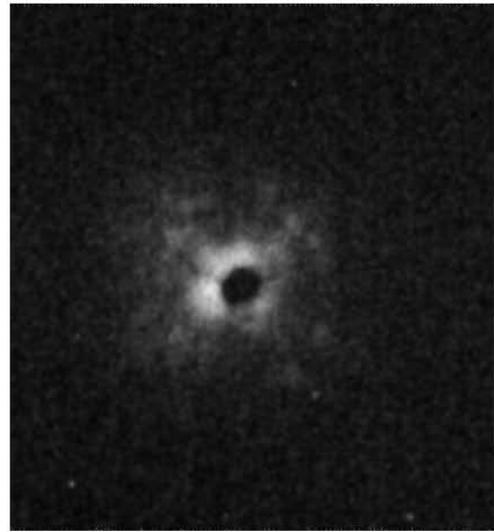
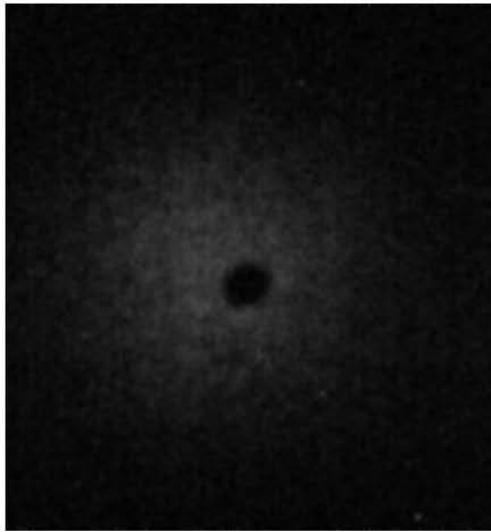


Figura 4.74 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE rojo después del tratamiento

Figura 4.75 Patrones de SALS de diferentes zonas del HDPE verde después del tratamiento

# Anexo III

## Graficas de pruebas de tensión

### Curvas esfuerzo-deformación de las probetas unicolor

De la figura 4.48 a la 4.55 se muestran las curvas de esfuerzo deformación obtenidas con las pruebas de tensión uniaxial, realizadas a las placas de HDPE unicolor después de haberlas tratado térmica y mecánicamente. Con estas graficas es posible obtener los parámetros del último esfuerzo a la tensión (UTS) y porcentaje de elasticidad ( $\epsilon_f$  %) así como el modulo de Young (E) el cual se obtiene de la pendiente de la zona elástica de la grafica esfuerzo-deformación. En la figura 4.56 se presentan una curva representativa para la obtención del modulo de Young (E).

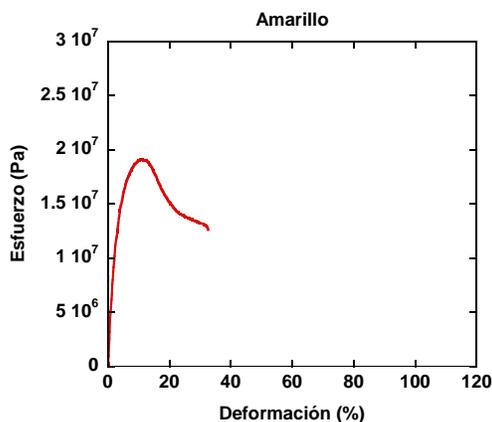


Figura 4.48 Curva esfuerzo-deformación, HDPE amarillo

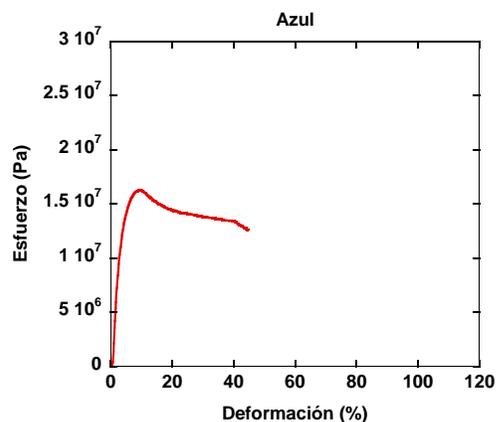


Figura 4.49 Curva esfuerzo- deformación, HDPE azul

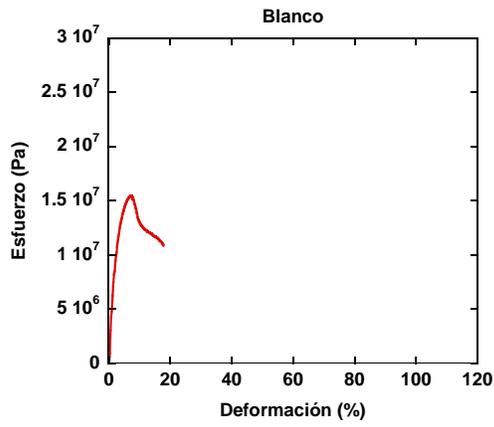


Figura 4.50 Curva esfuerzo-deformación, HDPE blanco

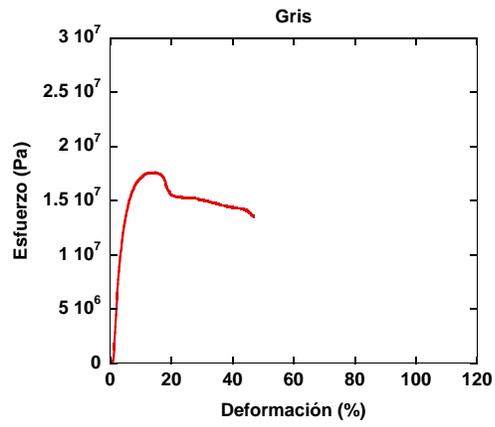


Figura 4.51 Curva esfuerzo- deformación, HDPE gris

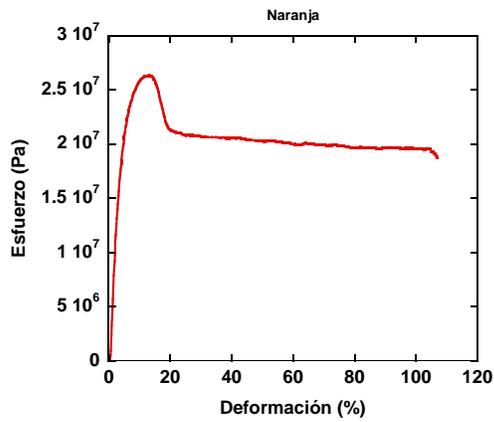


Figura 4.52 Curva esfuerzo-deformación, HDPE naranja

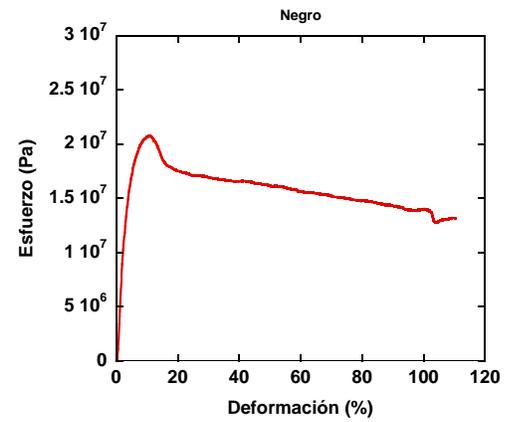


Figura 4.53 Curva esfuerzo- deformación, HDPE negro

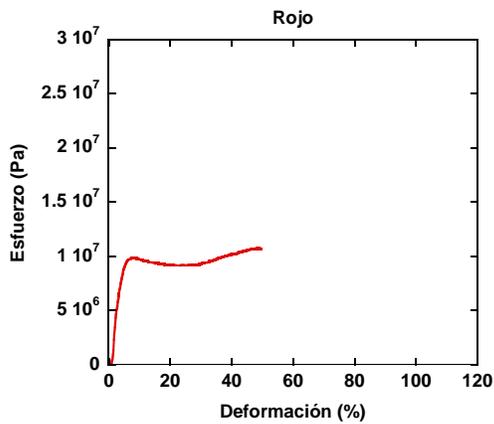


Figura 4.54 Curva esfuerzo-deformación, HDPE rojo

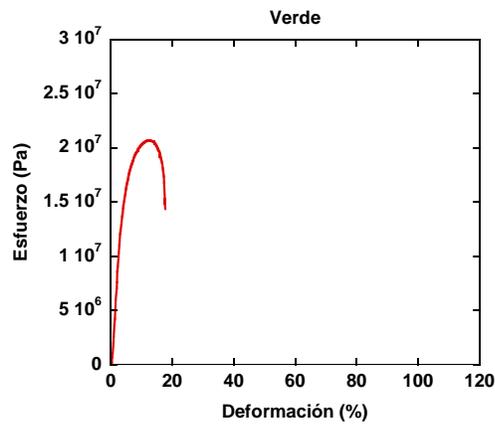


Figura 4.55 Curva esfuerzo- deformación, HDPE verde

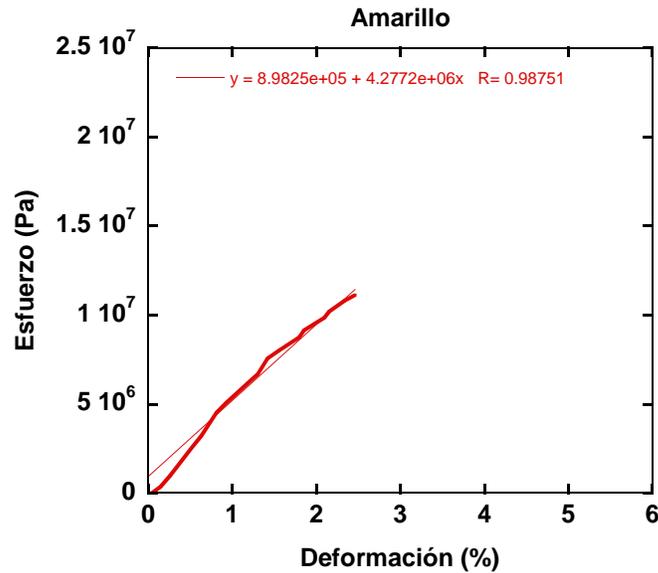


Figura 4.56 Curva de modulo de Young, HDE amarillo

### Curvas esfuerzo-deformación de la placa M2

De la figura 4.79 a la 4.83 se muestran las curvas de esfuerzo deformación obtenidas con las pruebas de tensión uniaxial realizadas a la placa M2 después de haberla tratado térmica y mecánicamente. Con estas graficas es posible obtener los parámetros del último esfuerzo a la tensión (UTS) y porcentaje de elasticidad ( $\epsilon_f$  %) así como el modulo de Young (E).

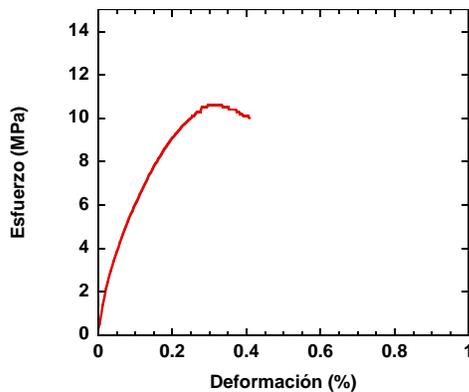


Figura 4.79 Curva esfuerzo-deformación, M2 test1

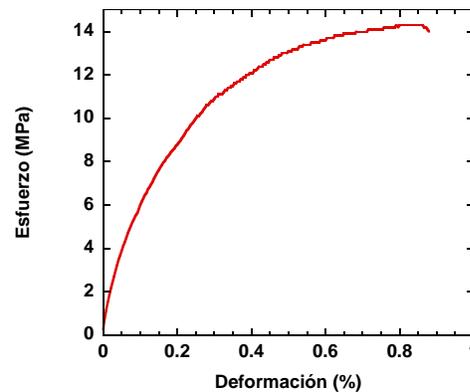


Figura 4.80 Curva esfuerzo- deformación, M2 test2

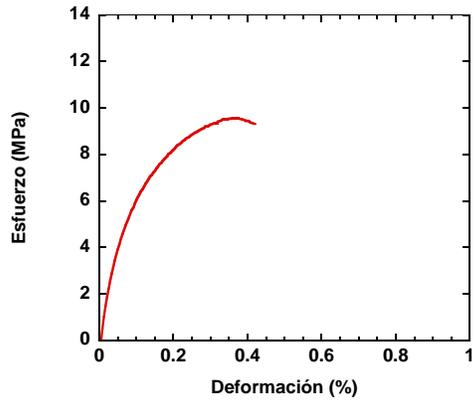


Figura 4.81 Curva esfuerzo-deformación, M2 test3

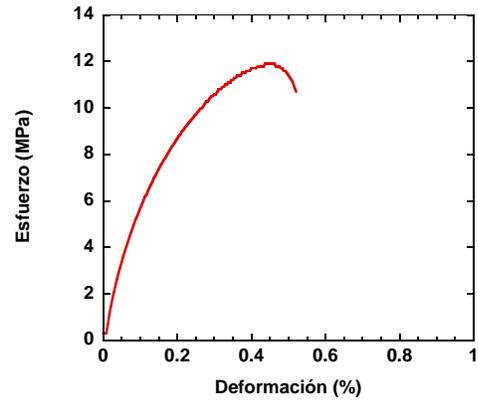


Figura 4.82 Curva esfuerzo- deformación, M2 test4

# *Anexo IV*

## Pruebas de microscopía óptica

Después de haber realizado las pruebas de tensión a las placas HDPE - Tetra Pak multicolor M2 la zona de la fractura fue estudiada y observada mediante un microscopio óptico Leitz light modelos Laborlux. De la figura 4.83 a la 4.97 se muestran las imágenes macroscópicas de las probetas fracturadas

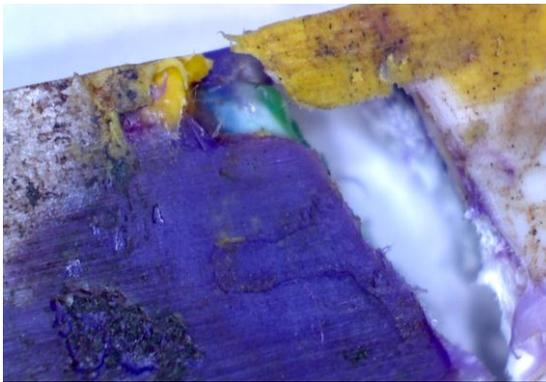


Figura 4.83 Imagen macroscópica de probetas fracturadas HDPE – Tetra Pak multicolor M2



Figura 4.85 Imagen macroscópica de probetas fracturadas HDPE – Tetra Pak multicolor M2

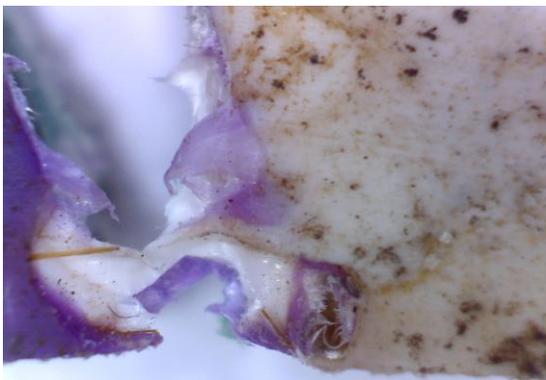


Figura 4.84 Imagen macroscópica de probetas fracturadas HDPE – Tetra Pak multicolor M2



Figura 4.86 Imagen macroscópica de probetas fracturadas HDPE – Tetra Pak multicolor M2



Figura 4.87 Imagen macroscópica de probetas fracturadas HDPE – Tetra Pak multicolor M2



Figura 4.90 Imagen macroscópica de probetas fracturadas HDPE – Tetra Pak multicolor M2



Figura 4.88 Imagen macroscópica de probetas fracturadas HDPE – Tetra Pak multicolor M2



Figura 4.91 Imagen macroscópica de probetas fracturadas HDPE – Tetra Pak multicolor M2



Figura 4.89 Imagen macroscópica de probetas fracturadas HDPE – Tetra Pak multicolor M2

# *Anexo V*

## Pruebas de microscopía óptica con polarizadores cruzados

Para poder conocer la microestructura del material, las probetas unicolor fueron observadas mediante un microscopio óptico Leitz light modelos Laborlux utilizando la técnica de polarizadores cruzados. De la figura 4.28 a la 4.35 se muestran las macrografías de cada una de las muestras de HDPE unicolor.



Figura 4.28 Macrografía tomada a 4x, probeta azul



Figura 4.29 Macrografía tomada a 4x, amarilla

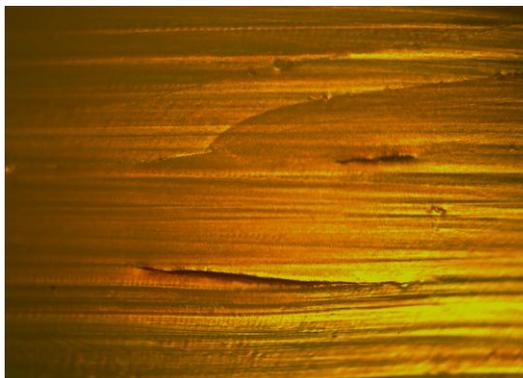


Figura 4.30 Macrografía tomada a 4x, probeta blanco

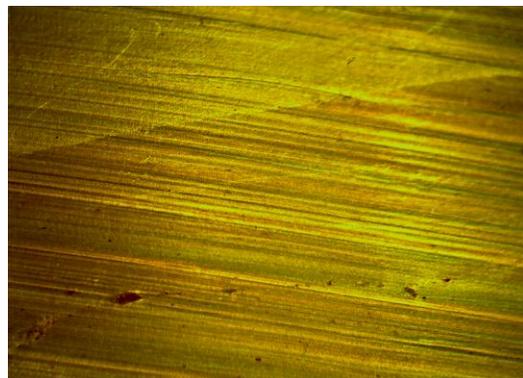


Figura 4.31 Macrografía tomada a 4x, gris

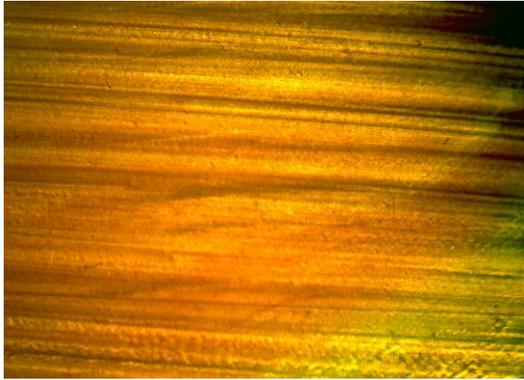


Figura 4.32 Macrografía tomada a 4x, probeta naranja

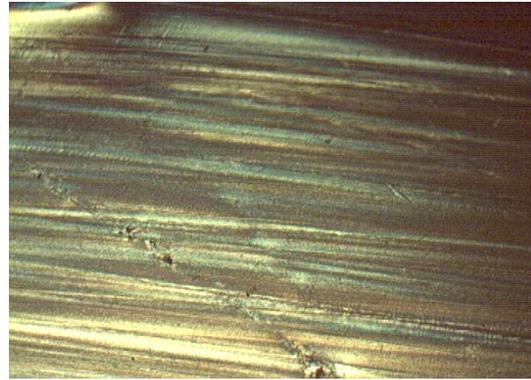


Figura 4.33 Macrografía tomada a 4x, negro

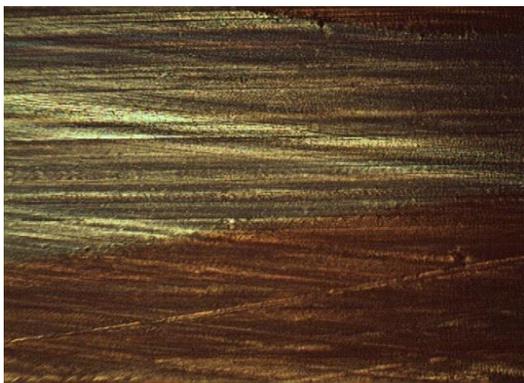


Figura 4.34 Macrografía tomada a 4x, probeta rojo

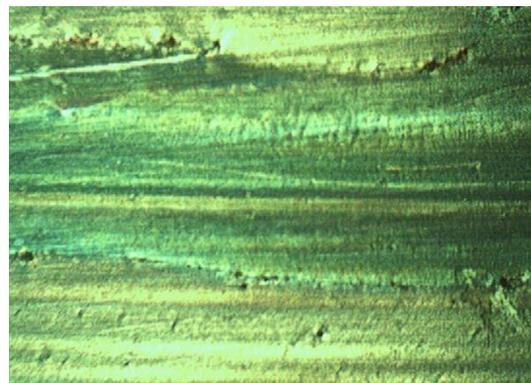


Figura 4.35 Macrografía tomada a 4x, probeta verde

Como se puede apreciar en las figuras anteriores en todas las placas se presentan un ordenamiento periódico y lineal. De la figura 4.65 a la 4.72, se muestran las microfotografías de las muestras de HDPE unicolor después de haberlas tratado térmica y mecánicamente.

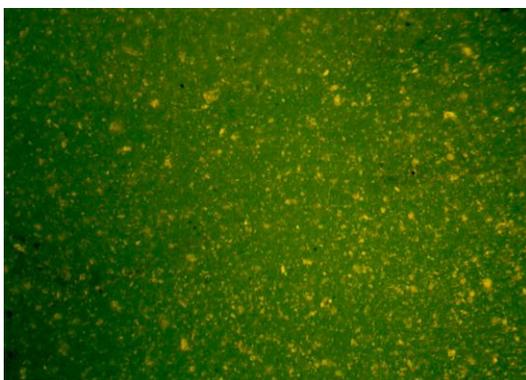


Figura 4.58 Macrografía tomada a 4x, probeta azul



Figura 4.59 Macrografía tomada a 4x, amarilla



Figura 4.60 Macrografía tomada a 4x, probeta blanco

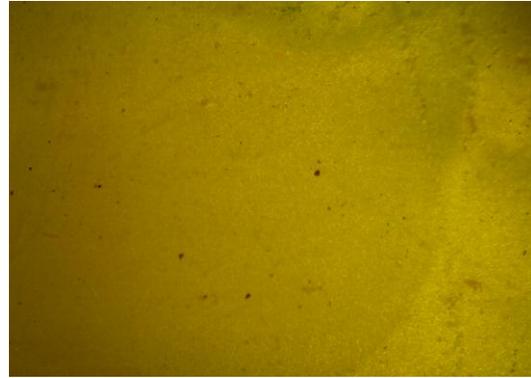


Figura 4.61 Macrografía tomada a 4x, gris



Figura 4.62 Macrografía tomada a 4x, probeta naranja

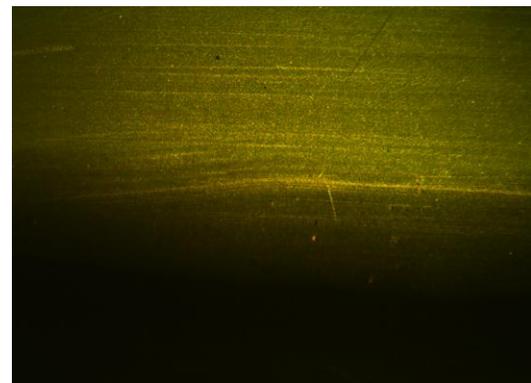


Figura 4.63 Macrografía tomada a 4x, negro



Figura 4.64 Macrografía tomada a 4x, probeta rojo

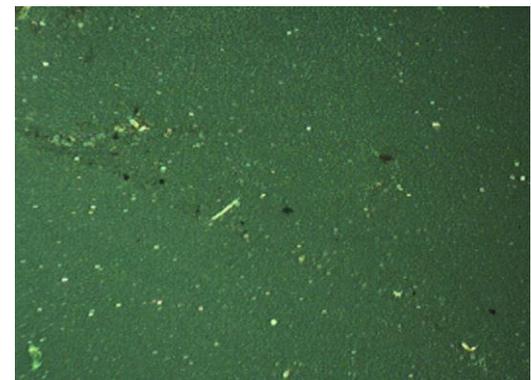


Figura 4.65 Macrografía tomada a 4x, probeta verde