



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES**

## **TESIS DOCTORAL**

**Investigación de las variables limitantes en la  
recuperación de residuos de poliestireno  
procedentes del sector envase.**

**Autor:**

Francisco J. Parres García

**Dirigida por:**

Dr. Juan López Martínez  
Dr. Rafael Balart Gimeno

Mayo 2005



**A Elena.**



## Agradecimientos.

Deseo expresar mi agradecimiento a mis dos directores de Tesis el Dr. Juan López Martínez y el Dr. Rafael Balart Gimeno por sus inestimables consejos y aportaciones que han hecho posible la mejora del trabajo realizado.

A la Dra. Lourdes Sánchez Nácher y al Dr. David García Sanoguera, por su ayuda y los estímulos recibidos durante la realización de la tesis.

A José Enrique Crespo Amorós por su apoyo en este viaje en común.

Al personal del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia, por el apoyo técnico que me ha prestado en la utilización de sus instalaciones.

A la empresa ACTECO, productos y servicios, S.L. y especialmente a Francisco Colomina por el material y la información aportada.

A toda mi familia por su apoyo y comprensión durante los últimos meses.

Y en general a todas aquellas personas que han hecho posible este trabajo.



# **«Investigación de las variables limitantes en la recuperación de los residuos de poliestireno procedentes del sector envase. »**

## **Resumen**

Durante los últimos años se han implantado sistemas de calidad que controlan los procesos y el material en la empresa; en este sentido las empresas recicladoras ya han impuesto la misma filosofía de calidad, al igual que en los materiales vírgenes, de tal modo que las empresas recuperadoras con un mínimo de proyección futura ya expenden los materiales con determinada certificación. Por el contrario, no existen datos que den a entender que las empresas recuperadoras apliquen la misma filosofía sobre los residuos que recuperan.

En el presente trabajo se ha planteado el análisis de las diferentes variables que intervienen en el proceso de recuperación de los residuos estirénicos procedentes del sector envase; diferenciando las variables que dependen del propio material de las variables consecuencia del proceso de recuperación. Tras la identificación de estas se analizan por separado haciendo uso de diversas técnicas de análisis, tales como calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), y cromatografía de gases – espectroscopia de masas (GC-MS) con el fin de conocer que variaciones sufre el poliestireno frente a ciertas condiciones, bien sea de temperatura o bien sea por la acción de agentes externos (radiación UV); además de estudiar el comportamiento del HIPS en presencia de bajos contenidos de impurezas (PP).

El estudio realizado sobre el poliestireno de alto impacto ha permitido conocer la influencia de las diferentes variables sobre el comportamiento mecánico, térmico,...; así como las diversas herramientas válidas para la observación de dichas variaciones. Estos estudios han sentado las bases para poder establecer los pasos a seguir para realizar el control de calidad en la recepción del material en la planta de recuperación, y sobre el material final obtenido. De este modo será posible con mayor facilidad la expedición de un certificado de calidad sobre el poliestireno de alto impacto recuperado.



# **«Investigació de les variables limitants en la recuperació dels residus de poliestirè procedents del sector envàs. »**

## **Resum**

Durant els últims anys s'han implantat sistemes de qualitat que controlen els processos i el material en l'empresa; en aquest sentit les empreses recicladores ja han imposat la mateixa filosofia de qualitat, igual que en els materials verges, de tal manera que les empreses recuperadores amb un mínim de projecció futura ja expenen els materials amb determinada certificació. Al contrari, no hi ha dades que donen a entendre que les empreses recuperadores apliquen la mateixa filosofia sobre els residus que recuperen.

En el present treball s'ha plantejat l'anàlisi de les diferents variables que intervenen en el procés de recuperació dels residus estirènics procedents del sector envàs; diferenciant les variables que depenen del propi material de les variables conseqüència del procés de recuperació. Després de la identificació d'aquestes s'analitzen per separat fent us de diverses tècniques d'anàlisi, com ara anàlisi calorimètrica diferencial (DSC), espectroscòpia infraroja (FTIR), anàlisi termogravimètric (TGA), i cromatografia de gasos – espectroscòpia de masses (GC-MS) a fi de conèixer que variacions pateix el poliestirè enfront de certes condicions, bé de temperatura o bé per l'acció d'agents externs (radiació UV); a més d'estudiar el comportament del HIPS en presència de baixos continguts d'impureses (PP).

L'estudi realitzat sobre el poliestirè d'alt impacte ha permès conèixer la influència de les diferents variables sobre el comportament mecànic, tèrmic,...; així com les diverses ferramentes vàlides per a l'observació de les dites variacions. Aquests estudis han assentat les bases per a poder establir els passos a seguir per a realitzar el control de qualitat en la recepció del material en la planta de recuperació, i sobre el material final obtingut. D'aquesta manera serà possible amb major facilitat l'expedició d'un certificat de qualitat sobre el poliestirè d'alt impacte recuperat.



# **«Research on the limiting parameters of the upgrading process for polystyrene wastes coming from packing industries.»**

## **Abstract**

During the last years many companies have implanted quality systems to ensure quality for both materials and processes; this new philosophy has arrived to recycling industry on which quality considerations are of maximum relevance. So, some recycling companies, with minimum enterprise projection, have developed quality systems that ensure certain quality levels for materials they offer. Otherwise, we have no data to think about the use of this philosophy to material reception.

In the present work, we analyse the different variables that take part on the upgrading process for polystyrene wastes coming from packing industry; we make a differentiation between those parameters related with the material structure and those related with processing conditions. Once we have identified these critical variables they are individually investigated by using different analytical techniques such as differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The use of these techniques has allowed to identify changes on polystyrene characteristics when subjected to certain conditions such as temperature, environmental agents action (mainly UV radiation), presence of small amounts of impurities (mainly PP).

This study about high impact polystyrene has allowed to know much more about the critical variables influencing on its characteristics (mechanical, thermal,...). Furthermore, we have used and optimized different techniques to evaluate changes on its behaviour. All these studies have established the main aspects to be considered to develop a rigorous quality control process also for material reception and for final material. This study will help recycling companies to define the basis to obtain a quality certificate for upgraded high impact polystyrene.



<b>Resumen</b> .....	<b>4</b>
<b>I. Introducción</b> .....	<b>11</b>
1 Poliestireno (PS) .....	13
1.1 Introducción histórica.....	13
1.2 Producción y consumo.....	14
1.3 Estructura del PS.....	17
1.4 Síntesis del PS.....	18
1.5 Aditivos del PS.....	21
1.6 Rellenos y refuerzos.....	22
1.7 Propiedades del PS.....	22
1.8 Aplicaciones del PS.....	24
2 Derivados de estireno.....	27
2.1 Copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN).....	27
2.2 Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).....	32
2.3 Poliestireno de alto impacto (HIPS-SB).....	37
2.4 Acrilonitrilo-estireno-acrilato.....	41
3 Residuos poliméricos.....	43
3.1 Introducción histórica.....	43
3.2 Problemática actual.....	52
3.3 Factores particulares de la recuperación de los plásticos.....	56
4 Sistemas de recuperación.....	65
4.1 Métodos para la clasificación de residuos plásticos.....	65
4.2 Métodos para la adecuación de residuos plásticos preseleccionados.....	70
4.3 Reciclado químico.....	75
4.4 Degradabilidad de los plásticos.....	79
5 Estado del arte.....	83
5.1 Fuentes de información consultadas.....	83
5.2 Palabras clave de búsqueda.....	84
5.3 Estudio estadístico por año de publicación.....	87
5.4 Estudio estadístico por tipo de publicación.....	87
<b>II. Objetivos</b> .....	<b>91</b>
1 Objetivos.....	93
2 Planificación de la investigación.....	95
2.1 Caracterización de los materiales recuperados.....	95
2.2 Caracterización del HIPS expuesto a la radiación solar.....	95
2.3 Caracterización del HIPS procesado a diferentes temperaturas.....	97
2.4 Caracterización del HIPS en presencia de PP.....	99
2.5 Estudio de la presencia de otras impurezas.....	101

<b>III. Experimental</b> .....	<b>103</b>
1 Técnicas experimentales .....	105
1.1 Técnicas de análisis térmico (TA).....	105
1.2 Espectrofotometría infrarroja (FTIR).....	118
1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	122
1.4 Pirólisis – cromatografía de gases – espectrometría de masas.....	124
1.5 Otras técnicas y ensayos .....	131
<b>IV. Resultados y discusión</b> .....	<b>135</b>
1 Estudio de la calidad de residuos estirénicos.....	139
1.1 Estudio de la materia prima .....	143
1.2 Caracterización del material recuperado .....	146
1.3 Caracterización térmica del material recuperado de estireno .....	155
1.4 Análisis térmico de material recuperado de baja calidad.....	164
1.5 Efecto del polibutadieno (BR).....	170
1.6 Conclusiones parciales.....	180
2 Efecto de la radiación solar sobre el comportamiento del HIPS .....	183
2.1 Caracterización mecánica .....	183
2.2 Determinación del grado de degradación mediante técnicas analíticas .....	190
2.3 Caracterización espectroscópica infrarroja (ATR-FTIR) .....	209
2.4 Análisis cromatográfico .....	214
2.5 Conclusiones parciales.....	231
3 Influencia de la temperatura de procesado sobre las propiedades del HIPS....	235
3.1 Influencia de la temperatura de procesado en las características mecánicas .....	236
3.2 Características térmicas del HIPS procesado a diferentes temperaturas .....	245
3.3 Estudio espectroscópico.....	253
3.4 Características microscópicas.....	259
3.5 Conclusiones parciales.....	270
4 Influencia de la presencia de PP en las propiedades del HIPS .....	275
4.1 Predicción del comportamiento mecánico .....	278
4.2 Comportamiento mecánico.....	286
4.3 Estudio morfológico .....	299
4.4 Comportamiento térmico .....	309
4.5 Caracterización espectroscópica.....	318
4.6 Conclusiones parciales.....	325
5 Presencia de otras impurezas .....	329
5.1 Análisis del material de partida.....	329
5.2 Cuantificación de los materiales sobre diversos envases.....	338
5.3 Estudio del proceso de recuperación .....	339
5.4 Conclusiones parciales.....	344
<b>V. Conclusiones</b> .....	<b>345</b>

<b>VI. Referencias. ....</b>	<b>351</b>
<b>VII. Apéndices.....</b>	<b>367</b>

## Resumen.

### Justificación.

Desde la aparición del primer polímero hasta nuestros días, el campo de los materiales poliméricos ha sufrido un elevado avance tecnológico. Éste ha sido tal, que las propiedades conseguidas con los plásticos han permitido su aplicación en diversos sectores desplazando a metales e incluso a materiales cerámicos.

Un sector donde cabe realizar especial mención es el sector del envase y embalaje, donde diferentes plásticos han sustituido al vidrio, botellas de leche, envases de yogurt, botellas para refrescos,... La importancia de este sector radica en la corta vida de los productos, se trata de productos de un solo uso y rápidamente pasan a ser un residuo; de este modo se generan grandes cantidades de material que es necesario tratar. La relación volumen-peso tan elevada en éste tipo de residuo hace que la eliminación en vertederos no sea la idónea; por otro lado, la revalorización de dichos residuos con la combustión para la obtención de energía lleva consigo la generación de gases tóxicos desprendidos durante el proceso, con los problemas medio ambientales que ello ocasiona. Es por ello que el reciclado y la recuperación de materiales poliméricos adquieran especial interés en la sociedad actual.

La Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA), está situada en una zona donde la actividad económica gira en torno a diversos sectores, aunque cabe destacar el sector de la transformación de plásticos. El elevado incremento en este sector ha provocado la aparición de una serie de residuos de distinta naturaleza. La aparición de estos supuso la creación de empresas recuperadoras con la finalidad de revalorizar dichos residuos. Las diferentes empresas del sector, tanto las transformadoras como las empresas recuperadoras, han necesitado el apoyo técnico debido a diversos problemas referentes al procesado, así como los debidos al propio material.

El “Grupo de Investigación de Procesado y Caracterización de Materiales Plásticos” cuenta entre sus líneas de investigación la recuperación de materiales plásticos <sup>(1)</sup>, en un principio orientado a la caracterización de materiales poliméricos. Aunque en la actualidad se está trabajando en la formulación y procesado de materiales plásticos a partir de residuos <sup>(2,3,4)</sup> de distinta naturaleza. El poliestireno es uno de los materiales en los que más experiencia se tiene dentro del grupo de investigación, ya que su transformación es muy importante para los sectores de la zona de influencia de la EPSA (juguete, menaje, envase y embalaje).

El poliestireno (PS), fue precisamente el primer material con el que nuestro grupo empezó a trabajar dentro del campo del reciclado <sup>(5)</sup>, debido fundamentalmente a la ubicación de una empresa en la zona de influencia de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA) dedicada en sus inicios a la recuperación de perchas.

La fabricación de este tipo de producto, así como el de la mayoría de productos poliméricos genera una cierta cantidad de residuos durante el proceso de fabricación, además la empresa recuperaba las perchas que retiraba el cliente; estas en su gran mayoría procedían de grandes almacenes. Debido a la relación existente con la empresa y por la necesidad de solucionar diversos problemas puntuales que aparecían en la empresa, se planteó la realización del presente estudio. Para ello se realiza un estudio sistemático de los factores que influyen en el proceso de recuperación.

Básicamente la investigación se centró en el concepto de calidad en el propio residuo, considerando este como una materia prima, ya que en la bibliografía este concepto está poco referenciado.

Mientras en el material reciclado ya se ha impuesto la filosofía de calidad, al igual que los materiales vírgenes; las empresas recuperadoras con un mínimo de proyección futura ya expenden los materiales con determinada certificación. En cambio, no hay datos que den a entender que estas empresas apliquen la misma filosofía sobre los residuos que recuperan.

En el presente estudio se pretende averiguar que factores intervienen en la calidad del residuo, diferenciando los debidos al propio material de los que intervienen en el proceso de recuperación.

## Objetivos

El principal objetivo de esta investigación es la mejora de la calidad de los materiales reciclados a partir de residuos estirénicos.

De forma general, el proceso de reciclado es un proceso donde influyen diversos factores relacionados con el material y con el propio proceso de recuperación. El presente trabajo centra su estudio en el material procedente del sector envase y otros productos desechables.

La información existente sobre este tema analiza el comportamiento del PS es distintas situaciones, así como las diversas reacciones que tienen lugar en el material,

pero en pocos casos se analiza la influencia de las condiciones de uso y vida del producto en su comportamiento sobre material recuperado, ni la influencia que tienen frente a su recuperación.

En el presente trabajo se dividen los factores que pueden afectar a la calidad del material obtenido en factores de dos tipos:

- ◆ Los diferentes ciclos de procesado que normalmente sufre el residuo durante su transformación y su recuperación, afectan de distinta manera a la fase estirénica y a la fase butadiénica, provocando la degradación térmica del material. Por otro lado, debido a los pasos previos que deben seguirse para la recuperación de los residuos estirénicos, estos quedan expuestos a la radiación UV procedente del sol.
- ◆ Otra de las dificultades que aparecen a la hora de recuperar los residuos estirénicos es la presencia de impurezas. El uso de diversos materiales para la fabricación de productos de similares características genera que durante el proceso de recuperación aparezcan de forma conjunta, comprometiendo la calidad del material final.

A partir de estas hipótesis, y con el fin de conseguir el objetivo principal se van a alcanzar objetivos parciales que marquen el peso relativo de cada factor en la calidad fundamental del material. Estos objetivos parciales son:

- ◆ Caracterización de los materiales reciclados con el objeto de conocer los cambios que aparecen en el poliestireno de alto impacto.
- ◆ Determinar la influencia de la radiación UV procedente de la luz solar para establecer el tiempo máximo de exposición sin que exista pérdida de propiedades.
- ◆ Determinar el grado de degradación térmica que sufre el HIPS con la observación de variaciones en el comportamiento del material a distintas temperaturas de procesado, con el fin de establecer las temperaturas idóneas de procesado del material recuperado.
- ◆ Caracterizar el comportamiento del HIPS con la presencia de bajos contenidos de PP, con el fin de establecer el porcentaje máximo de PP presente en el proceso de recuperación.
- ◆ Determinación de la composición del material de partida, de tal modo se establecerá el proceso previo para su recuperación.

## Experimental

Los materiales utilizados para la realización del estudio ha sido poliestireno de alto impacto reciclado, por otro lado, para la realización de los diferentes apartados se ha utilizado poliestireno de alto impacto virgen, así como polipropileno virgen para la realización de las mezclas.

En cuanto a la realización de las mezclas de HIPS y PP, así como el estudio de la influencia de la temperatura de proceso se ha utilizado la máquina de inyección.

## Resultados

El ensayo de tracción y el análisis calorimétrico de barrido han sido utilizados para la realización de los estudios previos y observar diferencias entre el comportamiento mecánico de los residuos de estireno y los presentados por un material virgen; y de este modo obtener las variables que influyen en la calidad de los residuos estirénicos.

Para la determinación del grado de degradación sufrido por el material tras la exposición a la radiación UV, se han utilizado técnicas de análisis térmico (DSC-TGA), técnicas de espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR), y la combinación entre pirólisis, cromatografía de gases y espectrometría de masas (Pirólisis-CG-MS). La radiación UV no afecta por igual a todos los materiales poliméricos, los efectos producidos sobre el polipropileno eran cuantificados mediante el uso de la técnica DSC, en cambio los cambios producidos en el HIPS no permite observar variaciones significativas con el uso de esta técnica. Por otro lado, el uso de la técnica de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) ha permitido analizar las superficies de las muestras ya que éstas son las que sufren la radiación UV de forma directa. Los resultados obtenidos con el uso de esta técnica indican diferencias entre la cara expuesta y la cara sin exponer durante las primeras horas de exposición; en cambio para tiempos relativamente elevados de exposición solar no existen diferencias entre la cara expuesta y cara sin exponer. La técnica es válida para realizar el control del material y conocer si éste ha sufrido o no exposición UV. Hasta el momento las diferentes técnicas no han permitido obtener una relación entre la pérdida de propiedades mecánicas y los resultados obtenidos con las distintas técnicas; la radiación UV provoca roturas entre las cadenas poliméricas produciéndose en mayor número a medida que aumenta el tiempo de exposición. La combinación entre pirólisis, cromatografía de gases y espectrometría de masas (Pirólisis-CG-MS) permite analizar los compuestos generados durante la pirólisis. La evolución de los compuestos generados es distinta en función del tiempo de exposición, la relación entre los compuestos generados a partir de la pirólisis del poliestireno de alto impacto indica un descenso lineal de los relacionados por la

presencia de poliestireno, por el contrario, la relación con los compuestos debidos al butadieno muestran un descenso pronunciado en las primeras horas de exposición, de igual modo que se observaba con la pérdida de propiedades mecánicas.

Por otro lado, el análisis de la influencia de la temperatura de proceso indica un leve descenso de las propiedades mecánicas, siendo más acusadas en las propiedades dúctiles representadas por el alargamiento a la rotura. Las variaciones de las distintas transiciones térmicas se han analizado mediante la técnica DSC, en la cual se ha observado un descenso de la energía liberada consecuencia del entrecruzamiento de cadenas por la rotura del doble enlace carbono = carbono. Este mismo efecto es observado con el uso de la técnica espectroscópica infrarroja (FTIR), las distintas bandas de absorción asociadas al doble enlace de carbono presente en la fase butadiénica, indican un descenso de su intensidad frente a otras bandas de absorción asociadas a otros enlaces menos susceptibles de sufrir cambios. Al igual que el estudio anterior la rotura de cadenas provocadas por el uso de elevadas temperaturas genera compuestos de menor tamaño tras la pirólisis; los resultados obtenidos indican un descenso de la relación de los compuestos tanto los referentes al poliestireno como al butadieno.

La calidad del material recuperado no depende únicamente de las variaciones que sufre el material, también puede verse afectada por el propio proceso de recuperación. En este caso la presencia de impurezas es debida a una incorrecta separación de los residuos iniciales, así como de la dificultad de eliminar por completo ciertos materiales condicionados por el proceso de recuperación. El análisis de los residuos mediante la técnica DSC ha permitido identificar dichas impurezas, detectándose la presencia de impurezas de carácter poliolefínico. Por otro lado, el análisis de los materiales de partida que llegan a la planta de recuperación ha permitido conocer los diferentes materiales que conforman el envase en sí, su identificación ha sido llevada a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido y mediante la combinación de la cromatografía de gases y la espectroscopia de masas.

Los modelos de predicción de comportamiento de mezclas como es el caso del modelo de cajas equivalentes (EBM) han sido aplicados con éxito sobre diferentes mezclas de polímeros. En una de sus variantes para el cálculo de la tensión de rotura de la mezcla, el modelo incluye un parámetro de interacción "A" el cual es obtenido posteriormente a la realización de toda la caracterización mecánica; el valor de "A" indica la interacción de los elementos siendo buena cuando el valor se acerca a la unidad y mala cuando el valor tiende a cero. El parámetro de solubilidad " $\delta$ " es utilizado para predecir el comportamiento de un polímero frente a un disolvente de manera que para valores de " $\delta$ " muy próximos el disolvente actúa perfectamente sobre el polímero. La combinación del EBM y los parámetros de solubilidad han permitido a

partir de estudios anteriormente realizados obtener una ecuación donde se obtiene el valor de "A" a partir de los valores de " $\delta$ " de los polímeros que forman la mezcla. La aplicación del modelo sobre la mezcla HIPS/PP indica un valor de "A" bajo, indicativo de una mala interacción de los elementos; la posterior sustitución de "A" en el modelo EBM y comparando con los resultados obtenidos de la caracterización mecánica, indican un buen ajuste de los valores experimentales con los valores teóricos del modelo.

La observación de la superficie de la fractura obtenida aporta información complementaria sobre el comportamiento del material, en ellas se puede observar la inmiscibilidad del poliestireno de alto impacto y el polipropileno, la falta de interacción entre los elementos dificulta la transmisión de tensiones por la sección de la probeta y como consecuencia un descenso de propiedades mecánicas. La presencia de PP afecta también a otras propiedades como las térmicas, así como propiedades directamente relacionadas con la procesabilidad del material.

La presencia de diferentes materiales dificulta el proceso de recuperación, la eliminación de cada uno de ellos requiere de diversas etapas donde el control de los parámetros es fundamental para alcanzar una excelente calidad en el material recuperado.

## Aportaciones propias

Esta investigación ha permitido analizar las variables que afectan a la calidad de los residuos estirénicos procedentes del sector envase, tanto los que afectan de forma directa al material como los debidos al propio proceso de recuperación. Las diversas técnicas utilizadas para los diferentes apartados han permitido conocer cuales son válidas para la realización del control de los residuos de poliestireno.

- ◆ El estudio de la influencia de la radiación UV sobre el material mediante diversas técnicas de análisis ha permitido establecer en primer lugar, una relación entre la pérdida de propiedades mecánicas y los valores obtenidos del estudio mediante cromatografía de gases y espectroscopia de masas; y en segundo lugar, establecer las herramientas válidas para el control del HIPS.
- ◆ La combinación del modelo de cajas equivalentes (EBM) junto con el parámetro de solubilidad (Ley de Small) ha permitido desarrollar un modelo para la predicción del valor de "A" indicativo de la buena o mala interacción de los elementos que forman una mezcla. Además de establecer el porcentaje

máximo de presencia de polipropileno donde las pérdidas de propiedades no son tan acusadas.

En la actualidad la empresa ACTECO productos y servicios, S.L. (Alcoy – Alicante) está llevando a cabo una revisión de los procesos de control que aplica sobre el material de partida, con el fin de mejorar la calidad del material tras el proceso de recuperación.

- (1) López, J., Balart, R., Sánchez, L., and Nadal, A. (2000). "Application of thermal analysis to the study of recycled polymer materials in blends and degradation." *Polymer Analysis and Degradation*, Nova Science Publishers Inc., New York.
- (2) Balart, R. (2003). "Investigación del sistema ABS/PC a partir de material reciclado procedente del sector eléctrico y electrónico. Caracterización y optimización de mezclas industriales", Universidad Politécnica de Valencia, Alcoy.
- (3) Nadal, A. (2004). "Investigación del reciclado de neumáticos a requisitos elastoméricos por técnicas de termocompresión." Universidad Politécnica de Valencia, Alcoy.
- (4) García D. (2005). "Investigación de los mecanismos de compatibilización de materiales reciclados de Policloruro de Vinilo procedentes de láminas flexibles con materiales estirénicos, para aplicaciones en conducciones hidrosanitarias." Universidad Politécnica de Valencia, Alcoy.
- (5) López, J., Balart, R., Sánchez, L. and Jiménez, A. (2003). "Recyclability of polystyrene in solids wastes." *New Developments in Chemistry and Biochemistry*, Nova Science Publishers Inc., New York.

## **I. Introducción.**



# 1 Poliestireno (PS)

## 1.1 Introducción histórica.

El poliestireno (PS) es hoy en día uno de los polímeros de uso más común junto con otros tipos de materiales poliméricos como el Polietileno (PE) en sus diferentes estados de cristalinidad, el polipropileno (PP), y el policloruro de vinilo (PVC).

El descubrimiento del monómero de estireno es atribuido a Newman allá por el año 1786. Newman fue capaz de obtener el monómero a partir de la destilación del ámbar, resina procedente de una familia de árboles de origen californiano. Inicialmente la resina de dichos árboles era ampliamente utilizada en cosmética y medicina, debido principalmente al olor que desprendía, el cual tenía cierto aroma a vainilla.

No fue hasta el año 1839 cuando Edgard Simon, farmacéutico berlinés, realizó el primer intento para polimerizar el poliestireno, no llegando a un buen fin. Se siguió intentando haciendo uso de nuevas rutas, pero no se obtuvo el éxito hasta que no se dispuso del craqueo del etilbenceno.

Con este nuevo proceso fue posible la obtención del monómero en grandes cantidades a un coste aceptable. Dos empresas líderes del sector en aquel momento fueron las impulsoras del desarrollo comercial del poliestireno, no obteniendo el mismo resultado. En 1925 la Naugatuck Chemical Company, empresa norteamericana, no consiguió desarrollar comercialmente el poliestireno; en cambio sobre las mismas fechas y cruzando el Atlántico, y más concretamente en Alemania, la I.G. Farbenindustrie consiguió con éxito la comercialización del poliestireno.

Posteriormente la Dow Chemical Company entre 1930 y 1938 consiguió optimizar el proceso a través del craqueo del etilbenceno con la adición de los inhibidores necesarios para el proceso industrial. Estos fueron años previos a la Segunda Guerra Mundial donde las necesidades de abastecimiento se incrementaron. Es durante este periodo donde Dow Chemical Company junto con otras compañías, Koppers, Monsanto y Carbide and Carbon, produjeron grandes cantidades de estireno utilizado en un 95 % en la fabricación de GRS, material estratégico en el conflicto armado del momento ([1] Horta, A. et al., 2000).

## 1.2 Producción y consumo.

El poliestireno ocupa el sexto lugar en el ranking de consumo de plásticos comerciales en España; al igual que el resto de materiales que forman parte de los plásticos comunes ha sufrido en los últimos años un incremento en su producción. Aunque en el año 1999 sufrió un descenso importante, a partir del año 2000 esta se ha recuperado de manera considerable alcanzando un incremento del 20% en el año 2002 (Figura I. 1-1) ([2] ANAIP, 2003).

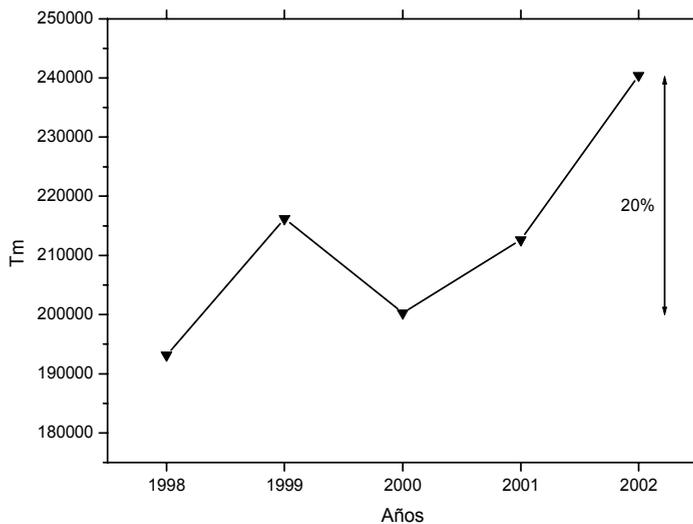


Figura I. 1-1. Evolución de la producción de PS durante los últimos años.

La producción de Poliestireno en España está concentrada fundamentalmente en Cataluña, con las plantas de producción de Tarragona y el Prat del Llobregat, quedando relegada a un segundo lugar la producción de la planta de Vizcaya localizada en la población de Axpe – Erandio (Tabla I. 1-1).

Tabla I. 1-1. Principales productores de Poliestireno (PS) en España.

Productor	Ubicación	Capacidad productiva [Tn]
BASF ESPAÑOLA, S.A.	Tarragona	40.500
DOW CHEMICAL IBÉRICA, S.A.	Axpe – Erandio (Vizcaya)	67.000
ATOFINA ESPAÑA, S.A.	Prat de Llobregat (Barcelona)	95.000

Son diversos los sectores donde se utiliza el poliestireno como materia prima, cabe destacar la importancia en el sector de la producción de envases, el cual consume el 42 % de la producción, el resto (58 %) queda distribuido en otros sectores, como las planchas de aislamiento, la línea blanca, electrónica y otros productos de inyección (Figura I. 1-2).

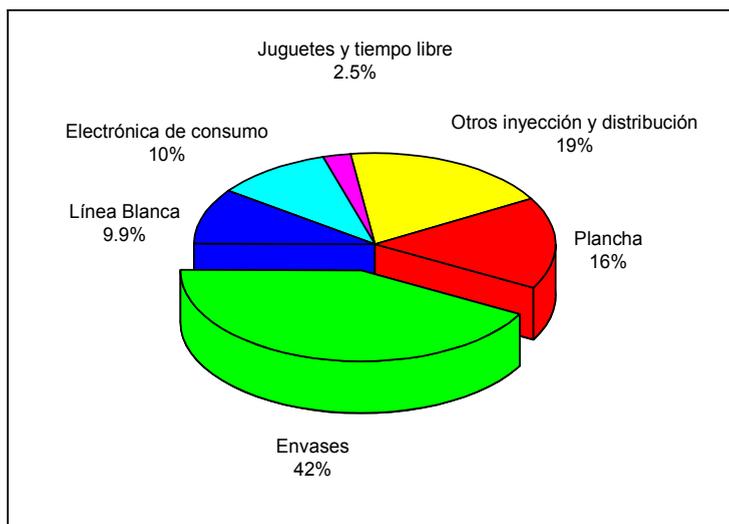


Figura I. 1-2. Principales sectores de consumo de PS en España.

El análisis por sectores indica un uso mayoritario de poliestireno en forma de lámina extruída para la fabricación de platos y vasos de un solo uso, así como de la

fabricación de envases para productos lácteos. El siguiente sector por orden de importancia es la fabricación de planchas destinadas al aislamiento en la construcción, teniendo en este caso un competidor directo en esta aplicación, como son las espumas de poliuretano. Pero es el sector de la fabricación de electrodomésticos (línea blanca) donde el poliestireno adquiere gran importancia ya que domina el sector por encima del resto de materiales con un 35 %, sin tener en cuenta materiales derivados del estireno como el ABS y el SAN que alcanzan un 10 % del sector.

En lo referente a reciclado y recuperación de materiales poliméricos, el sector está en plena expansión, en el año 2002 el reciclado mecánico creció un 8,9%. Siendo el sector del envase donde más material se recupera con un 85% del total, el resto provienen de otros sectores. En cuanto a materiales recuperados el PE es el material más recuperado con diferencia con un 78% del total de los polímeros recuperados, seguido del PET por su gran aplicación en el envasado de agua y bebidas carbonatadas (Figura I. 1-3).

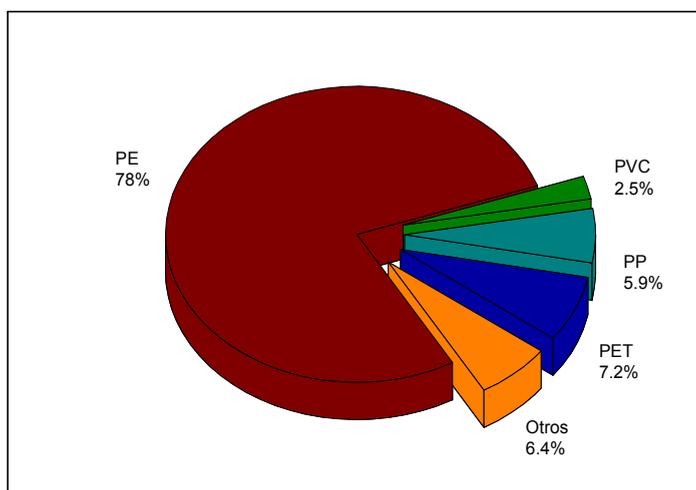


Figura I. 1-3. Materiales reciclados en España durante en año 2002.

El consumo de poliestireno en España supone un 7% del total, en cambio el reciclado de este material es inferior al 6,4% ya que su reciclado está contemplado conjuntamente con otros materiales poliméricos. Este hecho supone que se trate de un material de interés de cara a su reciclado.

### 1.3 Estructura del PS.

El poliestireno es un termoplástico amorfo, también conocido químicamente como polivinilbenceno, los grupos bencénicos característicos de este polímero quedan distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica.

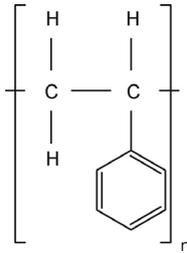


Figura I. 1-4. Esquema de la molécula de PS.

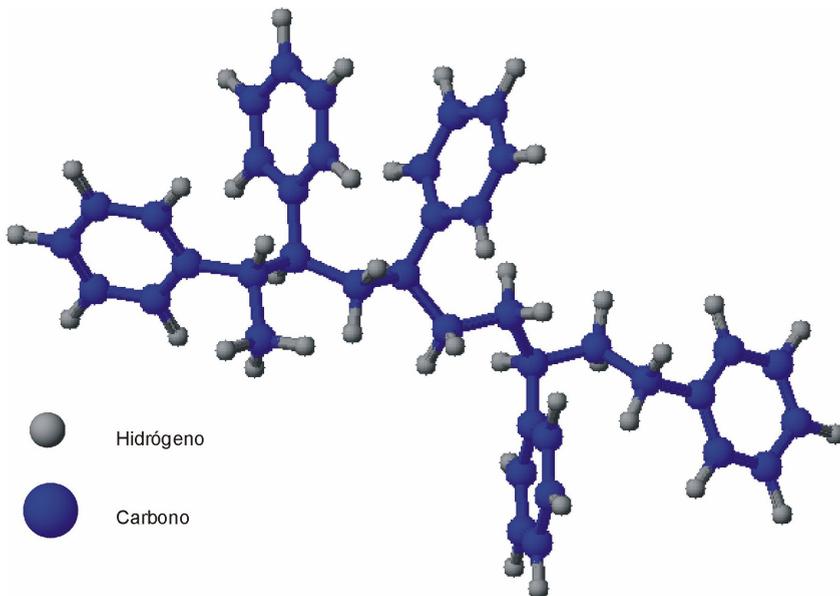


Figura I. 1-5. Representación de la macromolécula de PS.

El uso de catalizadores como el Natta permite obtener poliestireno isotáctico en el que los grupos bencénicos ocupan el mismo lugar a lo largo de la cadena. El poliestireno

isotáctico parcialmente cristalino se obtiene con un enfriamiento lento o un tratamiento posterior a 150 °C. La diferente disposición de los grupos supone variaciones del comportamiento mecánico ([3] Rana, D. et al., 2005).

La cristalinidad que se puede conseguir con el uso de estos dos métodos es del 50%, siendo el punto de fusión de las cristalitas de 230 °C. En este caso, y como es lo habitual en materiales parcialmente cristalinos se pierde la transparencia.

#### **1.4 Síntesis del PS.**

El estireno tiene una gran tendencia a reaccionar consigo mismo y polimerizar, incluso a temperatura ambiente, cuando se somete a radiaciones luminosas o entra en contacto con el oxígeno del aire. El almacenaje del monómero deberá hacerse siempre con la adición previa de inhibidores, que se eliminan antes de la polimerización mediante su destilación o su extracción (lavado).

La fabricación de homopolímeros de estireno se realiza normalmente por polimerización en masa, en menor cantidad también por suspensión. Un proceso de masa modificado trabaja con un 5 – 25 % de disolvente, por lo general etilbenceno. Para determinados copolímeros se siguen utilizando la polimerización en emulsión (ABS).

En la polimerización en masa, el estireno recibe un tratamiento exclusivamente térmico o bien se le agrega iniciadores adicionales (polimerización por radicales) que lo excitan para la reacción. Los procesos que han dado mejores resultados han sido los de reactor tipo torre o los provistos de agitador. Ambos sistemas suministran polímeros de gran pureza. En la torre, el estireno entra a una temperatura de 80 °C y contiene aproximadamente un 30 % de material sin polimerizar. Esta masa viscosa, como jarabe, polimeriza dentro del reactor torre, con temperaturas que van en aumento a medida que se baja por la columna, de 110 a 180 °C. El poliestireno terminado sale aproximadamente a unos 220 °C en forma de masa viscosa por el extremo inferior del reactor, siendo desplazado por un potente husillo de transporte. Posteriormente se extruye en forma de cinta o macarrón, se enfría y se granula. El monómero residual sin reacción se elimina, normalmente con vacío.

Por otro lado, la polimerización en suspensión se inicia con el estireno, provisto de iniciadores (peróxidos), repartido en forma de gotas finas en el seno del agua, la polimerización se inicia a 70 – 90 °C y se remata a 90 – 120 °C y una presión de 5 bar. El poliestireno así fabricado tienen forma de perlas pequeñas, que se separan del agua por centrifugación o filtrado. Después se lavan y se secan.

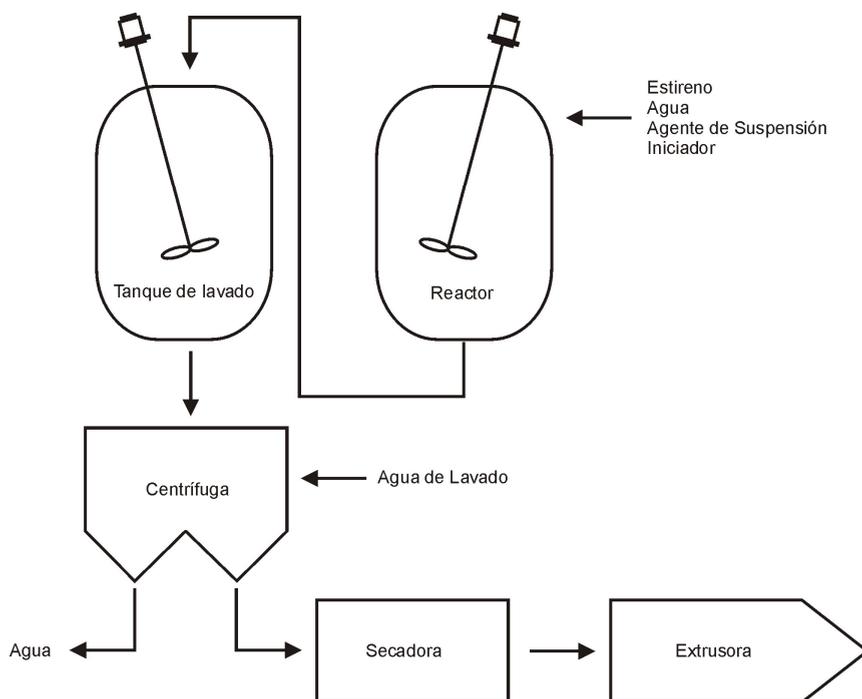


Figura I. 1-6. Diagrama esquemático del proceso de obtención del PS mediante polimerización por suspensión.

El poliestireno consta fundamentalmente de cadenas macromoleculares sin ramificar. Los grupos benceno laterales ocupan posiciones espaciales desordenadas (atácticas) a lo largo de la cadena principal (Figura I. 1-7).

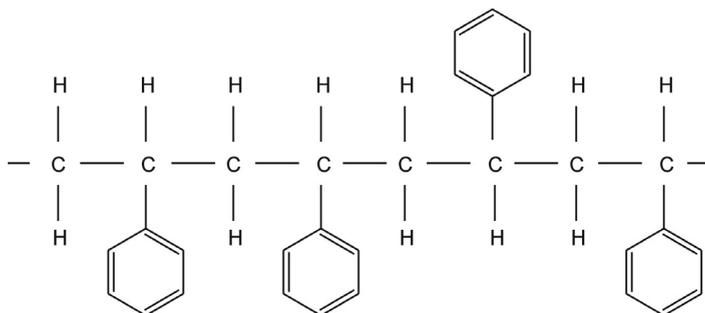


Figura I. 1-7. Esquema de la macromolécula de poliestireno.

A parte de los homopolímeros de estireno, con distintas masas moleculares relativas y distinta distribución de las mismas, se consideran también “poliestirenos estándar” los copolímeros de estireno y  $\alpha$ - o p- metilestireno. Estos polímeros (siglas S/MS) pueden fabricarse por los mismos procesos que el homopolímero.

Son distintos los procesos a seguir para la obtención de poliestireno entre los que cabe mencionar la polimerización radicalaria, ya que es la única polimerización de interés comercial. El resto de polimerizaciones, aniónica, catiónica y con iniciadores Ziegler son procesos de obtención, muy caros y de poco interés, aunque se suelen utilizar en determinadas ocasiones.

La polimerización en emulsión y en bloque son dos procesos válidos para la obtención de poliestireno, aunque presentan una serie de inconvenientes que aumentan el precio del producto obtenido. En el caso de la polimerización en emulsión, deben realizarse procesos de extracción para obtener únicamente el poliestireno; por otro lado, en el caso de la polimerización en bloque se genera cierta cantidad de etilbenceno residual que hay que eliminar para conseguir el poliestireno virgen.

Otros procesos de polimerización son en suspensión y en disolución, el primero de ellos fue el más importante hasta que se desarrolló la polimerización en disolución. La polimerización en suspensión requiere de una verificación de cada paso que se realiza en el proceso, además de ser necesaria la transferencia física de los subproductos obtenidos.

La polimerización en disolución es el proceso más utilizado en la obtención de poliestireno, debido principalmente a tres razones, en primer lugar a la elevada pureza del producto obtenido, en segundo lugar a la poca cantidad de monómeros de estireno que han quedado sin reaccionar, y por último al bajo coste de todo el proceso.

El estireno junto con el etilbenceno, que actúa de disolvente, son introducidos en el primer reactor; en ciertas ocasiones también se utiliza un iniciador. El sistema de obtención permite el montaje de diversos reactores que trabajan en serie de forma que se pueden encontrar procesos con un reactor y procesos que llegan a tener hasta cinco reactores. Independientemente del número de reactores, la temperatura aumenta paulatinamente desde los 90 hasta los 180 °C. Finalmente, el disolvente y el monómero que no ha reaccionado son recuperados volviendo a ser introducidos en el primer reactor del proceso, de tal forma que el proceso es optimizado al máximo. El producto obtenido es llevado a la extrusora y finalmente se obtiene la granza del material virgen. ([4] Dubois, J.H. and Jonh, F.W., 1974; [5] Miles, I.S. & Rostami, 1992; [6] Turner, G.P.A., 1980)

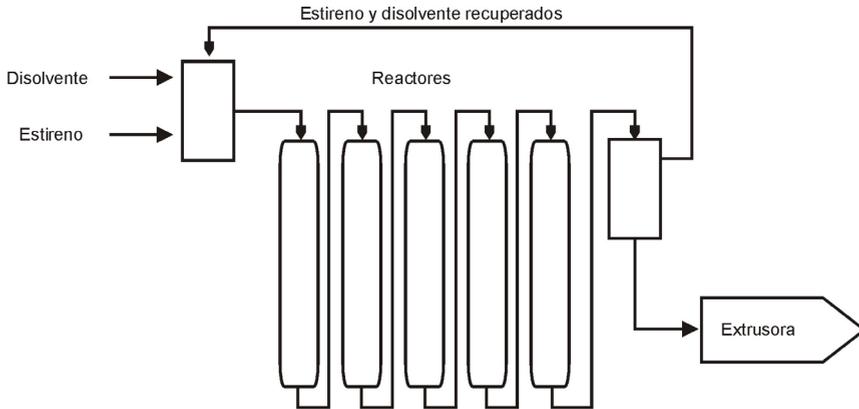


Figura I. 1-8. Diagrama del proceso de polimerización en disolución con cinco reactores.

### 1.5 Aditivos del PS.

A elevadas temperaturas el poliestireno se descompone en monómeros de estireno y oligómeros. Para muchas aplicaciones el poliestireno no necesita de antioxidantes, pero cuando se repite su procesabilidad en procesos de reciclado requiere de la adición de antioxidantes, normalmente sobre un 0,15% en peso de octadecil-3-(3,5-ditert.butil-4-hidroxifenil) propionato. Por otro lado, la adición de fosfitos permite mantener el color natural.

La degradación foto-oxidativa se produce debido a la formación de hidroperóxidos durante el calentamiento del material. Captadores de radiación UV o una combinación de aminas son consideradas como la mejores antioxidantes para prevenir el amarillamiento del PS y proteger la superficie del material.

Los lubricantes mejoran la fluidez y regulan la adherencia, además también pueden actuar como aceleradores del fundido, agentes cristalizantes, agentes antiblocantes y antiadherentes. Como lubricantes internos se utilizan estearatos de butileno y parafina, y como externos ceras y estearatos de zinc, estos normalmente son mezclados en seco en proporciones del 0.1 al 0.5%.

En lo referente al color, se puede utilizar tanto colorantes como tintes, dependiendo si el objetivo final es obtener un color opaco o un color transparente. La adición de este tipo de aditivo se realiza en forma de gránulo, polvo o pasta.

El poliestireno por su composición se trata de un material que arde con mucha facilidad y la propagación de la llama es muy rápida, es por ello que en muchas ocasiones se utilicen agentes ignífugantes que retardan los efectos de la llama. (Hexabromociclodecano, trihidrato de aluminio)

Los agentes antiestáticos se pueden clasificar en dos tipos, internos y externos. En este campo se han realizado profundas investigaciones lo que ha permitido un aumento en la aplicación de este polímero en aplicaciones eléctricas y electrónicas. En el caso de agentes antiestáticos internos, se utilizan concentraciones del 2 al 4%. El PS presenta una pequeña fluorescencia, la descomposición de productos debido a un elevado calentamiento durante el procesado ocasiona la pérdida de dicha fluorescencia y la aparición de trazos amarillentos. Las tonalidades amarillas pueden ser compensadas con la adición de 50 ppm de blanqueadores ópticos.

### **1.6 Rellenos y refuerzos.**

Rellenos y refuerzos no pueden ser utilizados para disminuir la dureza, la fragilidad o la facilidad a fractura que presenta el PS. Este únicamente puede ser aditivado con elastómeros como por ejemplo cauchos naturales de elevado peso molecular. Rellenos como el carbonato cálcico y el papel se utilizan como agentes nucleantes en espumas de poliestireno. El talco aumenta la resistencia al impacto y mejora la fluidez, además refuerzos como la fibra o esferas de vidrio incrementan algunas propiedades mecánicas; sin embargo estos refuerzos o rellenos cambian propiedades básicas de relevancia para aplicaciones industriales. Por esta razón, los rellenos y refuerzos no tienen importancia técnica o comercial ([7] *Miravete, A., 2000*).

### **1.7 Propiedades del PS.**

El poliestireno presenta una resistencia mecánica y una dureza media, elevada rigidez, y resistencia al impacto baja. Las temperaturas de uso continuo están comprendidas entre -10 y 50-70 °C, con puntas de poca duración de hasta 60-90 °C (las temperaturas más altas son las correspondientes a los copolímeros de estireno/alfa-metilestireno). La dilatación térmica que presenta el PS es media.

El PS es completamente transparente, posee superficie brillante y buena transmisión de la luz. Presenta buenas propiedades de aislamiento eléctrico, algo peores que las del PE. Es idóneo para HF (High Frequency). La resistencia a las corrientes de fuga es

mala, y tiene una tendencia muy acusada a las cargas electrostáticas que se puede subsanar con la adición de agentes antiestáticos.

La Tabla I. 1-2 resume las principales características físicas, mecánicas y térmicas del PS.

Tabla I. 1-2. Propiedades del poliestireno.

<b>Poliestireno</b>			
<b>Propiedades</b>	<b>Resistente a elevada temperatura</b>	<b>Viscosidad normal</b>	<b>Fluidez alta</b>
Densidad, [g cm <sup>-3</sup> ]	1.05	1.05	1.05
Fluidez (MFI 200/5), [g 10 min <sup>-1</sup> ]	1.5	5	18
<b>Mecánicas</b>			
Módulo de elasticidad, [N mm <sup>-2</sup> ]	3350	3300	3200
Tensión de rotura, [N mm <sup>-2</sup> ]	65	50	45
Alargamiento, [%]	4	3	3
Resistencia a la Flexión, [N mm <sup>-2</sup> ]	100	100	90
Resistencia al Impacto, [kJ m <sup>-2</sup> ]	20	16	13
<b>Térmicas</b>			
Temperatura de servicio, [°C]	70 - 90	65 - 85	60 - 80
Temperatura flexión térmica, [°C]	99	88	78
Temperatura de transición vítrea, [°C]	100	90	80
Contracción por procesado, [%]	0.6	0.6	0.6
Absorción de agua (96 h), [% peso]	0.1	0.1	0.1

Por otro lado, el poliestireno contiene en sus cadenas grupos moleculares no polares, por lo cual el poliestireno tiene excelentes propiedades eléctricas y dieléctricas. El poliestireno cristal tiene una transmisión de la luz cercana al 90% en la región visible del espectro. En la zona UV, por debajo de los 400 nm, la absorción aumenta fuertemente.

El poliestireno presenta una buena resistencia química a bases, ácidos (excepto los concentrados y oxidantes), alcoholes, grasas y aceites. No resiste a los hidrocarburos (normales o halogenados), ésteres ni cetonas. Su absorción de agua es escasa, no resiste la intemperie. Sufre una fuerte tendencia de fisuración por tensión.

La exposición del poliestireno a ciertos medios provoca la formación de grietas, tanto internas como externas. En cambio, en condiciones normales, un poliestireno colocado en una habitación cerrada es capaz de mantener sus propiedades a lo largo de años, en cambio cuando situamos al PS en el exterior la radiación UV de la luz solar produce un deterioro sobre el material, amarillamiento, pérdida de brillo superficial y disminución de la resistencia mecánicas son algunas de las causas de su exposición a la intemperie. Los colores oscuros tienen mayor resistencia que los colores claros o transparentes.

Una de las dificultades que encuentra el poliestireno en algunas de sus aplicaciones es su facilidad de ignición ya que es altamente inflamable, formando un humo elevadamente denso. Pero una de las grandes ventajas que presenta el poliestireno respecto otros plásticos es que permite la metalización de su superficie proporcionándoles un aspecto totalmente metálico.

### **1.8 Aplicaciones del PS.**

Debido a sus propiedades el PS es ampliamente utilizado en el sector del envase y embalaje de productos, tales como alimentos, fármacos, cosméticos,...; también es utilizado en film aislante, láminas, láminas biorientadas (OPS, para envases termoconformados), planchas,...

Entre múltiples aplicaciones se encuentran piezas para aparatos de radio, televisores, equipos electrónicos y de comunicaciones; prismáticos; envases desechables para alimentos (yogurt, pastelería), café, productos cosméticos, medicamentos, envases transparentes para textiles, juguetería, herramientas y artículos metálicos, vasos, botellas; carcasas y tapas de luminarias.

Tarros, hueveras, envases para mantequilla, saleros, azucareros, émbolos para repartir nata, tapadera transparente para pasteles, estuches de joyas, imitaciones de pedrería y cristal, bisutería; pinzas para ropa interior, perchas, bases de cepillos, cubiertos desechables, bolígrafos, estuches para bolígrafos, cajas para clasificación, instrumentos de dibujo, estuches para barajas. Jeringuillas desechables, tubos y cajetillas de pastillas, pipetas.



## 2 Derivados de estireno.

Dentro de los poliestirenos termoplásticos, los productos que han conseguido mayor importancia son los siguientes: el homopolímero (PS), los copolímeros de estireno con alfa-metilestireno (S/MS) o con acrilonitrilo (SAN), el poliestireno mejorado en cuanto a resistencia a impacto con la adición de caucho estireno – butadieno (S/B, pertenece a los PS-HI, de alto impacto), y los copolímeros de estireno-acrilonitrilo modificados con caucho acrilnitrilo-butadieno (“caucho nitrílico”), con caucho acrílico o con caucho de etileno-propileno-dieno (ABS, ASA o A/EPDM/S).

### 2.1 Copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN).

El copolímero de estireno–acrilonitrilo (SAN) es un termoplástico amorfo ([8] Rao, N.S., 1991; [9] Santana, R. and Manrich, S., 2003). En la Figura I. 2-1 se puede apreciar el esquema de una molécula del copolímero estireno-acrilonitrilo.

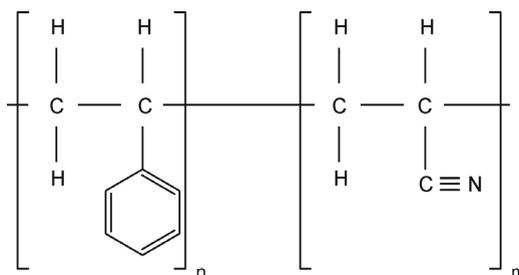


Figura I. 2-1. Esquema del monómero de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN)

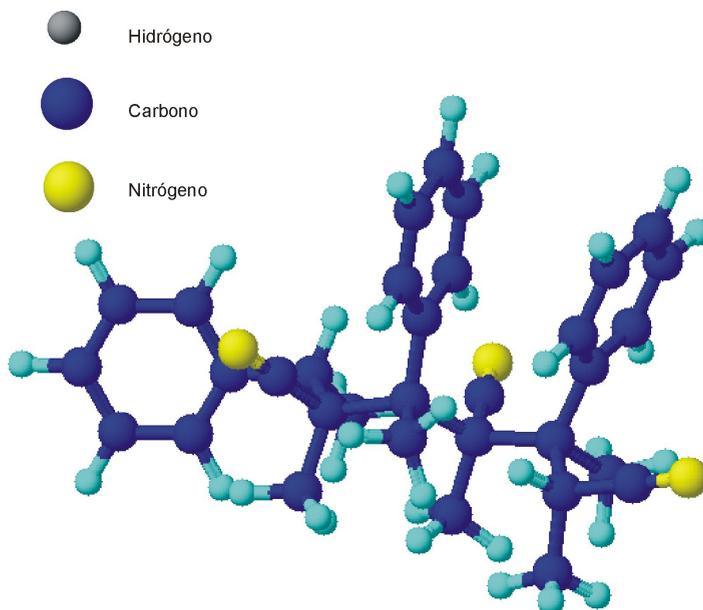


Figura I. 2-2. Representación de la macromolécula de SAN.

### 2.1.1 Producción y consumo de SAN.

La producción de SAN en España se ha incrementado durante los últimos años. Los datos reflejan un incremento de la producción acompañado de un descenso de la importación de este tipo de polímero, estos datos hacen pensar en un incremento del consumo; pero todo lo contrario, el consumo se mantiene prácticamente constante, aunque se observa un ligero descenso. Todo es consecuencia de la elevada exportación de este polímero a otros países (Figura I. 2-3) ([2] ANAIP, 2003).

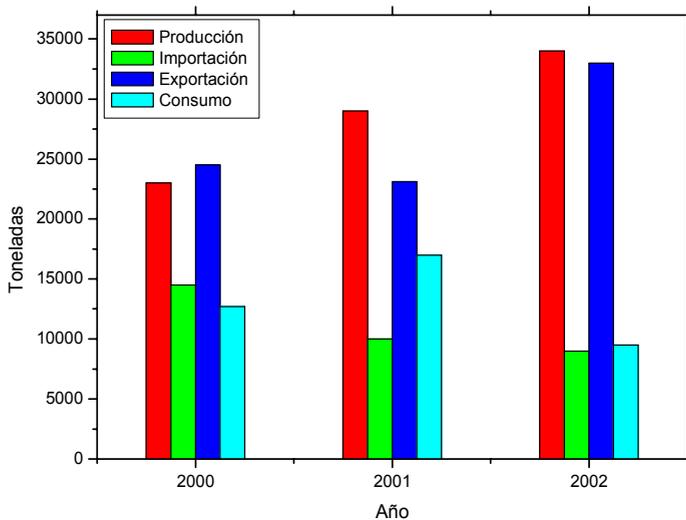


Figura I. 2-3. Evolución de la producción, importación, exportación, y consumo de copolímero SAN en España.

Los principales sectores de consumo de SAN se concentran en tres grandes sectores, menaje-cosmética-sanitario 37 %, electrodomésticos 21%, electrónica 19% (Figura I. 2-4).

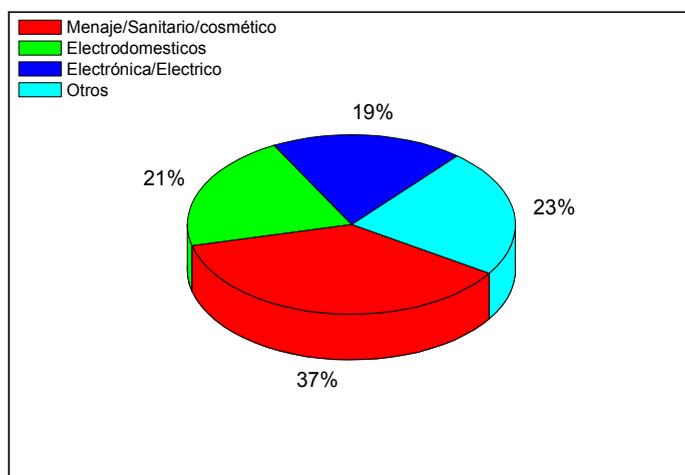


Figura I. 2-4. Principales sectores de consumo del copolímero SAN.

Cabe mencionar el uso del SAN en multitud de sectores que englobados de forma general alcanzan un 23 % de la cuota de mercado.

Son muchas las compañías que se dedican a la fabricación del copolímero SAN, cada una de ellas utiliza un nombre comercial característico, entre los distintos fabricantes se encuentran los siguientes:

- ◆ Kostil (ENI)
- ◆ Lacqrene (ATO)
- ◆ Luran (BASF)
- ◆ Lustran (Monsanto)
- ◆ Polidux SAN (Repsol)
- ◆ Tyril (DOW)

### 2.1.2 Síntesis del copolímero SAN.

Los plásticos de estireno-acrilonitrilo son los copolímeros más importantes del estireno. La relación ponderal media de monómeros en la copolimerización es la siguiente: 76% de estireno y 24% de acrilonitrilo. Se fabrican también otros copolímeros con menor y mayor porcentaje de acrilonitrilo.

La fabricación de copolímeros de estireno-acrilonitrilo se realiza mediante adición de iniciadores, normalmente por precipitación en metanol, o bien en suspensión. Existen otros procesos especiales de polimerización en solución. El SAN destinado a la fabricación de plásticos ABS o ASA se obtiene por polimerización por emulsión. La posible turbidez provocada por los restos de emulsionantes, no suele ser un impedimento para la utilización de estos productos.

El acrilonitrilo copolimeriza también con mezclas de estireno y  $\alpha$ -metilestireno para formar SAN.

La ordenación de los componentes monómeros dentro de las macromoléculas obedece a leyes estadísticas. Los grupos laterales benceno y nitrilo están estéricamente desordenados (atácticos). El estireno-acrilonitrilo es un termoplástico amorfo. Los grados de polimerización son del mismo orden que los que presentan los homopolímeros de estireno.

### 2.1.3 Propiedades del copolímero SAN.

Las propiedades del estireno/acrilonitrilo (SAN) son muy similares a los homopolímeros de estireno, en la Tabla I. 2-1 se pueden observar las propiedades más relevantes del SAN.

Tabla I. 2-1. Principales Propiedades del copolímero SAN.

Propiedad	Valor
Calidad de moldeo	Buena
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	1,8
Resistencia a tracción (MPa)	60 – 80
Módulo de elasticidad (GPa)	2,0 – 3,5
Resistencia a compresión (MPa)	97 – 117
Resistencia a impacto Izod (J mm <sup>-1</sup> )	0,01 – 0,02
Dureza Rockwell	M80 – M90
Resistencia al calor (°C)	60 – 96
Resistencia dielectrica (kV mm <sup>-1</sup> )	150
Constante dieléctrica, 10 <sup>6</sup> Hz	2,9
Factor de disipación, tan $\delta$ (10 <sup>6</sup> Hz) 10 <sup>-4</sup>	80
Absorción de agua (24 h, %)	0,20 – 0,30

Las temperaturas de uso continuo están dentro de la franja que va de -20 a +85 °C, con puntas de hasta 95 °C durante poco tiempo. El SAN es transparente como el PS y con un excelente brillo superficial, pero con una tonalidad ligeramente amarilla que se puede contrarrestar con colorante azul. El resultado de esta adición es un SAN de tonalidad azulada-verdosa.

Para aislante de alta frecuencia, el SAN no es apropiado. Pero por otro lado, y en contraposición al PS, el SAN resiste a los hidrocarburos alifáticos y a los aceites minerales, pero no resiste a los hidrocarburos aromáticos ni a los halogenados.

#### 2.1.4 Aplicaciones del copolímero SAN.

Las aplicaciones más habituales del SAN se encuentran en la fabricación de zócalos de lámparas, láminas aislantes para condensadores, carcasas de televisores, de aparatos de radio, de alta fidelidad, contadores de agua, contadores en general, pulsadores, óptica de faro delantero de coche; pilotos traseros, triángulo avisador de avería.

Útiles domésticos, filtros de café, piezas de frigoríficos; bolígrafos, cubiertos; carretes de cintas magnetofónicas, cinematográficas y de cassettes, cajas para almacenar diapositivas; aplicaciones en medicina, envases farmacéuticos ([10] Ohishi, H. et al., 2001).

## 2.2 Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS).

El ABS es un sistema de dos fases, en una matriz cohesionada y dura formada por el copolímero de estireno-acrilonitrilo se hallan incrustadas partículas de caucho butadieno-acrilonitrilo, proporcionando unas propiedades características al polímero ([11] Rek, V. et al., 2004).

El copolímero acrilonitrilo-estireno-butadieno (ABS) al igual que el copolímero SAN, es un termoplástico amorfo. En la Figura I. 2-5 se puede observar un esquema de la molécula del copolímero estireno-butadieno-acrilonitrilo (ABS).

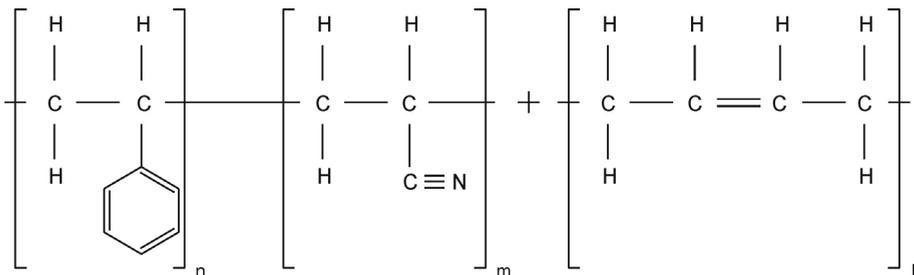


Figura I. 2-5. Esquema de la molécula del copolímero estireno-butadieno-acrilonitrilo (ABS).

### 2.2.1 Producción y consumo del ABS.

La producción en España se ha incrementado considerablemente durante los últimos años, aunque tanto la importación como el consumo se ha mantenido en valores constantes, este hecho es debido a que el incremento de la producción ha sido destinada a la exportación de la materia prima (Figura I. 2-6) ([2] ANAIP, 2003).

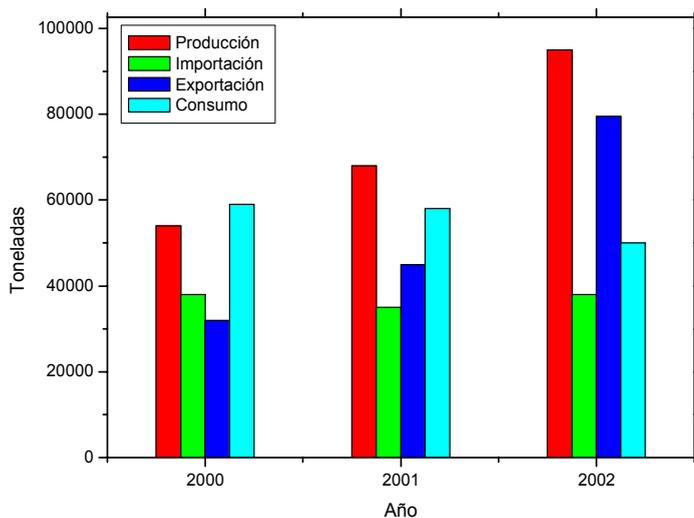


Figura I. 2-6. Evolución de la producción, importación, exportación, y consumo de copolímero ABS en España.

Son diferentes son sectores donde el uso de ABS es de cierta importancia, cabe destacar el sector automovilístico que supone un 51 % de cuota de mercado; le siguen otros sectores, muy numerosos pero que tienen cuotas de mercado relativamente bajas, entre un 5 – 10 % (Figura I. 2-7).

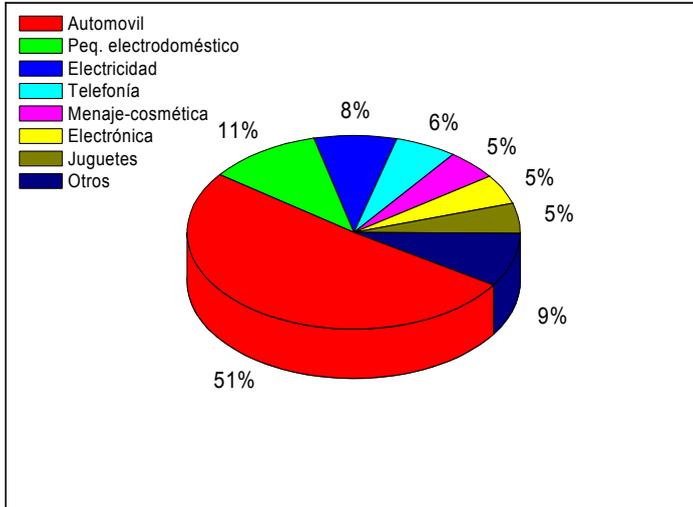


Figura I. 2-7. Principales sectores de consumo del copolímero ABS.

Al igual que el resto de materiales poliméricos, son diversas las compañías que fabrican ABS, cada una de ellas utiliza un nombre comercial para diferenciarlo del resto de productos, entre otros se encuentran:

- ◆ Ugikral (GEP)
- ◆ Sinkral (ENI)
- ◆ Lastiflex (Lati)
- ◆ Lustran (Monsanto)
- ◆ Novodur (Bayer)
- ◆ Polidux ABS (Repsol)
- ◆ Terluran (BASF)

### 2.2.2 Síntesis del copolímero ABS.

La fabricación de blends ABS se realiza por mezcla mecánica de SAN y polibutadieno injertado de estireno y acrilonitrilo.

El material actualmente más utilizado es el copolímero ABS de injerto que presenta una compatibilidad mucho mejor y una distribución más homogénea de ambas fases. Se fabrica por copolimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en presencia de caucho sintético (polibutadieno o bien copolímero de butadieno-acrilonitrilo).

Los plásticos ABS constan de dos fases, por lo general contienen un 20 – 35% de acrilonitrilo en su fase matriz. Si el porcentaje de acrilonitrilo fuera más bajo, el resultado serían plásticos muy parecidos al poliestireno S/B de alto impacto.

Otros cambios en las propiedades del ABS se logran a través de variar las condiciones de fabricación, el tipo y cantidad (hasta un 40%) de caucho sintético empleado, o a través de la sustitución parcial del estireno por  $\alpha$ -metilestireno en la fase SAN.

El ABS presenta buena compatibilidad con muchos otros termoplásticos. Se comercializan mezclas con PVC (autoextinguibles), con PC (gran resistencia al impacto a bajas temperaturas) o con PMMA.

El ABS transparente se fabrica por injerto del metacrilato de metilo en el caucho. La sustitución del caucho butadiénico por caucho EPDM, por caucho acrílico (ASA) o por polietileno clorado (A/PEC/S) mejora la resistencia a la intemperie y al envejecimiento térmico del ABS.

### 2.2.3 Propiedades del copolímero de ABS.

El grupo de plásticos que lleva las siglas ABS se caracteriza sobre todo por su gran resistencia al impacto, entre cinco y diez veces superior a la del poliestireno homopolímero. Las restantes propiedades suelen ser, con frecuencia, la combinación de las del SAN y las del SB. En algunas ocasiones se refuerza con fibra de vidrio.

Las propiedades del copolímero ABS se pueden apreciar en la Tabla I. 2-2.

Tabla I. 2-2. Principales propiedades del copolímero ABS.

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Calidad de moldeo	Muy Buena
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	1,03 – 1,07
Resistencia a tracción (MPa)	30 – 53
Módulo de elasticidad (GPa)	1,5 – 3,0
Resistencia a compresión (MPa)	30 – 55
Resistencia a impacto Izod (J mm <sup>-1</sup> )	0,25 – 0,40
Dureza Rockwell	R75 – R105
Resistencia al calor (°C)	60 – 98
Resistencia dielectrica (kV mm <sup>-1</sup> )	150
Constante dieléctrica, 10 <sup>6</sup> Hz	3,2
Factor de disipación, tan $\delta$ (10 <sup>6</sup> Hz) 10 <sup>-4</sup>	200
Absorción de agua (24 h, %)	0,20 – 0,45

El intervalo de temperaturas de uso continuo para el ABS se sitúa entre -45 y +85 °C, con puntas por poco tiempo de hasta 100 °C. La dilatación térmica es entre media y alta.

El ABS es opaco como el SB convencional, debido a la presencia del caucho. El brillo superficial es muy elevado cuando se utilizan polímero de injerto, por el contrario el uso de mezclas con otros polímeros permite conseguir superficies mates. No es apto como aislante en la técnica de alta frecuencia. La resistencia química del ABS es prácticamente similar a la del SAN, pero su estabilidad a la intemperie es menor. Resiste al agua, a soluciones acuosas salinas, ácidos y álcalis diluidos, hidrocarburos saturados, aceites minerales; grasas animales y vegetales. Los tipos aditivados con

humos de negro resisten mejor al envejecimiento. No resiste a ácidos inorgánicos concentrados, hidrocarburos aromáticos y clorados, ésteres, éteres y cetonas, este hecho se puede subsanar con la sustitución del caucho butadiénico por EPDM, recubrir con PVDF o incluso pintando la pieza. Las piezas de ABS metalizadas poseen mejor estabilidad a la intemperie. Es inocuo y tiene una escasa tensiofisuración en el aire.

El ABS se transforma como el poliestireno homopolímero. Se puede soldar por todos los procedimientos. Es de destacar su gran aptitud para el metalizado, en particular por métodos galvánicos.

#### 2.2.4 Aplicaciones del copolímero de ABS.

Son múltiples las aplicaciones de este tipo de polímero debido a sus características especiales, entre otras se fabrican carcasas de útiles domésticos y artesanales; carcasas de magnetófonos, televisores, aparatos de radio, calculadoras, teléfonos, cámaras fotográficas, máquinas de oficina, relojes; pulsadores de los aparatos anteriores; tablero de a bordo de automóvil, bocas de difusores de aire caliente, rejillas delanteras, pilotos de señalización, listones de adorno, tapacubos; pomos de puertas; grifería de baño, ducha y cocina, en diseño metalizado; maquinillas de afeitar; carcasas de aspiradoras, accesorios de máquinas de cocina y de muebles; sillas; tapas de secadoras de cabello tipo campana; cepillos dentales eléctricos; cascos de motorista y de seguridad; maletas; juguetes tipo mosaico; instrumentos de soporte.

El ABS se utiliza además como ingrediente de muchas mezclas y aleaciones de polímeros, por ejemplo con PVC, PC, con elastómeros de poliuretano susceptibles de transformación termoplástico, con polisulfona. Debido a que es relativamente económico y aporta mejora de la resistencia al impacto, sobre todo el PVC.

Un blend de ABS + PA se utiliza en automoción para fabricar piezas técnicas por moldeo por soplado.

### **2.3 Poliestireno de alto impacto (HIPS-SB).**

En los albores del desarrollo del poliestireno resistente al impacto sólo se disponía de estireno/butadieno (S/B), pero pronto aparecieron otros recursos mejores; el caucho EPDM es un modificador del impacto, con mayor resistencia a la intemperie que el caucho butadiénico. Otras opciones de mejora se consiguen con la adición de

poliolefinas al S/B, resultando una mejor termoconformabilidad; o bien la adición de aceite de silicona que proporciona un efecto antichirrido en aquellas partes del automóvil que, durante la marcha, rozan con la contiguas.

El polibutadieno y una serie de copolímeros con porcentaje elevado de butadieno pertenecen al grupo de cauchos sintéticos que reticulan igual que el caucho natural, por ejemplo con azufre, para dar elastómeros (goma sintética y natural).

En la química de los plásticos el butadieno y el caucho butadieno-estireno tienen una gran importancia con vistas a la fabricación de poliestireno resistente al impacto y a la producción de plásticos de ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno).

### 2.3.1 Síntesis del HIPS-SB.

Los poliestirenos resistentes al impacto son sistemas compuestos por dos fases. Una fase poliestireno dura, cohesionada y una segunda fase de partículas de caucho fina y uniformemente repartidas en el seno de la primera. Estas partículas de caucho son las que dan al polímero características de resistencia al impacto. La Figura I. 2-8 muestra el esquema de la molécula del estireno-butadieno.

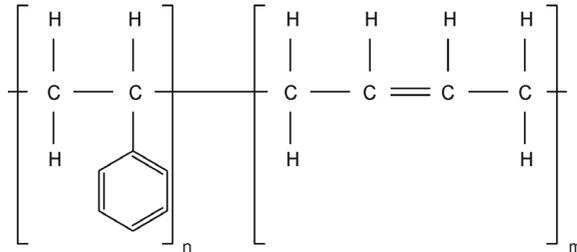


Figura I. 2-8. Esquema de la molécula del estireno-butadieno (SB).

No es fácil conseguir por mera mezcla la convivencia del poliestireno y polibutadieno, porque estos homopolímeros no son compatibles entre sí y, por lo tanto, la mezcla no daría un reparto homogéneo. Se utilizan como materiales de partida del tipo caucho los copolímeros butadieno/estireno (cuya cadena principal está formada por moléculas de estireno y de butadieno), o bien copolímeros de injerto butadieno/estireno (cuya cadena principal está formada por moléculas de butadieno y las ramas laterales, injertadas, son de estireno).

La porción de estireno unida químicamente a estos tipos de caucho (contenido de estireno del 25 – 30 %) aumenta su compatibilidad con respecto al poliestireno, con el que pueden combinarse por distintos procedimientos para lograr un poliestireno resistente al impacto. Los plásticos resultantes de una simple mezcla, incorporan al poliestireno el caucho sintético por vía termoplástica a las temperaturas habituales de transformación del poliestireno; otra posibilidad consiste en mezclar, precipitar, secar y procesar suspensiones acuosas de poliestireno y caucho sintético, cuya obtención es la polimerización en emulsión.

Los procedimientos químicos más recientes proporcionan copolímeros de injerto a partir de caucho sintético disuelto en estireno, con ausencia (polimerización en solución) o con adición de agua (polimerización en suspensión). Con el uso de iniciadores idóneos se consigue la realización simultánea de dos reacciones: la homopolimerización del estireno en poliestireno y la copolimerización de injerto del estireno sobre las macromoléculas del caucho sintético. Estos copolímeros de injerto presentan una resistencia al impacto mejor que los blends a bajas temperaturas y algo peor a temperaturas elevadas.

La mejor resistencia a la tensofisuración se puede lograr también con la inclusión por polimerización de menos del 10 % de acrilonitrilo en la matriz o soporte aglutinador de poliestireno. Otras opciones de modificar las propiedades del SB son la sustitución del butadieno por caucho de etileno-propileno-dieno (mejora la resistencia a la intemperie) o bien la adición al plástico de cantidades no superiores al 10% de negro de humo, o de laminillas o fibras metálicas, con el fin de aumentar su conductividad eléctrica.

### 2.3.2 Propiedades del HIPS-SB.

El poliestireno de alto impacto es un termoplástico amorfo, que presenta mayor absorción de agua que el poliestireno. La fabricación se puede realizar como copolímero de estireno y butadieno (SB), o bien como una mezcla física de poliestireno y caucho de butadieno. La presencia de butadieno hace que se pierda el carácter transparente que presenta el poliestireno, adquiriendo cierta turbidez e incluso llega a ser opaco. En ocasiones y utilizando elastómeros especiales puede conseguirse fabricar SB transparente.

La resistencia al impacto y otras propiedades del poliestireno pueden variarse dentro de amplios márgenes, a través del tipo y cantidad, forma y distribución de la fase de caucho, a través de la estructura del material soporte y a través del enlazamiento del caucho sobre dicho soporte o matriz.

Los tipos SB con un 3% de caucho se consideran medianamente resistentes al impacto, con un 3 – 10 % se consideran de alto impacto y del 10 – 15% se consideran superresistentes. Conseguir un poliestireno resistente al impacto y completamente transparente requiere copolimerizar en bloque con cauchos en forma de láminas finas (espesor inferior a la longitud de onda de la luz) aproximadamente 400 micras.

Tabla I. 2-3. Principales propiedades del SB.

Propiedad	Valor
Calidad de moldeo	Muy buena
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	1,07
Resistencia a tracción (MPa)	36
Módulo de elasticidad (GPa)	2,1
Resistencia a impacto (kJ m <sup>-2</sup> )	No rompe
Resistencia a impacto con entalla (kJ m <sup>-2</sup> )	13
Resistencia al calor a corto plazo (°C)	90-95
Resistencia al calor a largo plazo (°C)	75-80
Resistencia dielectrica (kV mm <sup>-1</sup> )	200
Constante dieléctrica, 10 <sup>6</sup> Hz	2,6
Factor de disipación, tan $\delta$ (10 <sup>6</sup> Hz) 10 <sup>-4</sup>	4
Absorción de agua (96 h, %w/w)	0,3

El estireno/butadieno con partículas caucho de diámetro entre uno y diez micras tiene mayor tenacidad, sobre todo resistencia al impacto, resistencia mecánica y resistencia a la deformación por calor, que el homopolímero de estireno. Los tipos SB con diámetros de partícula de 0,1 a 0,3 micras presentan un brillo excelente y elevada rigidez, por el contrario los tipos con diámetro mucho mayor se caracterizan por disponer de una resistencia a la tensofisuración netamente superior.

Este poliestireno resistente al impacto posee, según la composición, una resistencia entre dos y cuatro veces superior a la del homopolímero. Su franja de temperaturas de uso se sitúa entre -25 y 50/70 °C, con puntas de 60/80 °C por poco tiempo (las cifras indicadas en segundo lugar se refieren a las mezclas estireno –  $\alpha$ -metilestireno).

### 2.3.3 Aplicaciones del HIPS-SB.

Son diversas las formas que se pueden obtener, entre otras se encuentra la fabricación de planchas, láminas planas, monofilamentos. Tapas y revestido de máquinas; carcasas de aspiradoras, ventiladores, carcasas y bastidores de televisores y aparatos de radio, carcasas y piezas diversas de cámaras fotográficas, secadores tipo campana, proyectores, partes interiores de frigoríficos; tablero de a bordo de automóviles, guanteras, revestidos de volantes; envases sin retorno para alimentos, productos farmacéuticos y cosméticos, y para artículos técnicos; cajas apilables; fregaderos, accesorios para baño, muebles de poco tamaño, armarios para baño, cajones, apliques, maletas, vajilla desechable, cajas para cubertería y para pan, archivadores, bolígrafos; tacones de zapatos, cajones para almacenar diapositivas; juguetes tipo pieza de mosaico.

## 2.4 Acrilonitrilo-estireno-acrilato.

Los polímeros ASA tienen una estructura similar a los plásticos ABS, pero en lugar del componente insaturado del caucho butadiénico contienen un elastómero acrilato (caucho acrílico) saturado (sin dobles enlaces), finamente dispersado dentro de la matriz de estireno-acrilonitrilo. Los polímeros ASA no contienen dobles enlaces C=C, por lo tanto son muy resistentes a la intemperie y a la luz. La polaridad de los ASA es mayor que la del ABS o la de otros polímeros de estireno.

La fabricación de plásticos ASA se realiza por copolimerización de injerto en emulsión de estireno y acrilonitrilo sobre elastómeros acrilato, por ejemplo sobre el poli-acrilato de butilo o sobre copolímeros de acrilato de butilo-acrilonitrilo. El resultado de la copolimerización es una matriz de estireno-acrilonitrilo, pero al mismo tiempo surge el caucho acrílico injertado con estireno y acrilonitrilo (como resultado de la copolimerización de injerto).

Los plásticos ASA tienen una resistencia a la intemperie diez veces mejor que los ABS. El intervalo de temperaturas de uso continuo se sitúa entre -30 y + 85 °C, con puntas de poca duración hasta 100 °C. El ASA es translúcido, en algunos casos

incluso opaco. Muestra una tendencia relativamente baja a las cargas electrostáticas. El ASA es un plástico especial para uso en la intemperie.

Su transformación es similar a la del PS o SAN, pudiendo conseguir planchas, perfiles, tubos, láminas. Además se utiliza para fabricar máquinas expendedoras automáticas; paneles de señalización viaria; botes, caravanas, carcasas de retrovisores; carcasas de cortacéspedes; tubos para la conducción de agua caliente, codos; muebles, sobre todo sillas; cascos de motorista.

El ASA se modifica con PC, esta mezcla de polímeros se utiliza por ejemplo para revestidos interiores, rejillas de difusores de aire, rejillas delanteras del coche, carcasas de motores de aspiradora,...

### **3 Residuos poliméricos.**

#### **3.1 Introducción histórica.**

Un polímero se identifica con una molécula de alto peso molecular, donde se repiten una serie de pequeños grupos llamados meros. Existen muchos polímeros naturales, algunos de ellos procedentes de las resinas de los árboles como el látex, el sellac o la resina de pino. Pero no sólo se encuentran polímeros en el mundo vegetal sino que también se pueden obtener polímeros a partir de proteínas animales como la quitina o la queratina. No hay que olvidar la existencia de fibras naturales de origen animal y vegetal, lana, seda, lino y algodón, cuya estructura proteínica confiere una naturaleza polimérica.

En el siglo XVIII, se empezó a trabajar con la modificación de los polímeros naturales para conseguir nuevas aplicaciones. Un ejemplo claro está en la modificación de la queratina de cuernos y pezuñas; en este caso se deslaminaba en finas capas mediante el reblandecimiento en agua, para la fabricación de botones y peines. Gracias a esta modificación la queratina sustituyó al marfil en algunas aplicaciones.

Otro de los polímeros naturales que fue transformado es el sellac, obtenido de las secreciones de los árboles debido al ataque de insectos. Este compuesto puede reticularse mediante la adición de sulfuro, pudiéndose moldear. El sellac también sustituyó al marfil en algunas aplicaciones, pero en este caso era mucho más caro que la modificación de la queratina debido a la importación de otros países. El latex es otro polímero natural modificado. El látex puede coagularse en seco mediante calor, pero las propiedades obtenidas empeoran con el tiempo, produciéndose un endurecimiento y cuarteamiento del material. En 1820, Mcintosh mejora sus propiedades mediante la solvatación con alcanfor, utilizándolo como recubrimiento.

En 1828, Thomas Hancock le adiciona sulfuro para mejorar sus propiedades a largo plazo, es la vulcanización. Este proceso es estudiado con más rigor por Charles Goodyear en 1839, obteniendo el primer caucho vulcanizado comercializado. En 1843, G. Montgomerie comienza la investigación de otro látex natural originario de Malasia; es el gutta percha. Sus propiedades son diferentes del caucho de hevea (no presentaba el carácter elastomérico), pero su carácter aislante facilita su utilización en el sector eléctrico y recubrimiento de cables telegráficos.

Otra importante fuente de polímeros y que creó el interés de los investigadores es la celulosa, principal componente de la materia vegetal. Mercer en 1844 obtuvo fibras de celulosa a partir del algodón. Poco más tarde, C. Schoenbain, obtiene una solución

viscosa mediante ataque químico de la celulosa con ácido nítrico, que permitía el moldeo. A esta nueva sustancia se la denominó nitrato de celulosa. A partir de este producto y trabajando con alcanfor, que actúa como plastificante se consiguieron varios productos, como el "parkesine". En 1868, John Wesley Hyatt patenta el "celluloid", que empieza a utilizarse de manera masiva como sustituto del marfil en la fabricación de bolas de billar. Aunque no fue el primero en modificar un polímero natural, ni tan siquiera en sustituir el marfil, se le considera como el padre de la moderna edad de los plásticos por su visión de futuro y valorar las enormes posibilidades que estos materiales ofrecían. Hasta su muerte en 1920 estuvo desarrollando técnicas de procesos, materiales y aplicaciones.

Hasta 1907 sólo se había trabajado en la modificación de polímeros naturales, pero en ese mismo año Baekeland descubre una forma moldeable de resina de fenol-formaldehído, es la bakelita, considerada como el primer polímero desarrollado de forma puramente sintética. La bakelita comienza a consumirse en grandes cantidades en la fabricación de teléfonos. Comienzan a desarrollarse las resinas termoestables, y como hito importante hay que destacar la fabricación de las resinas de urea-formaldehído, primeras resinas que pueden colorearse. En 1930 se desarrolla la melamina, resina cargada con cargas minerales, con gran aplicación en la industria eléctrica. El desarrollo de estos materiales, llevó consigo una evolución de las técnicas de transformación. El diseño de nuevas máquinas era necesario, Eckert y Ziegler fabricaron las primeras máquinas de inyección, por otro lado, I. Shaw desarrolló el moldeo por transferencia, para la realización piezas técnicas.

Uno de los pasos importantes que dio la industria fue la creación de un laboratorio de investigación y síntesis de polímeros por Dupont, el cual estaba dirigido por W. H. Carothers. Se desarrollan nuevos polímeros como el neopreno, el polietilentereftalato (PET) y diversos tipos de poliamidas. A finales de los años 30 se comercializa la poliamida 66 bajo el nombre de nylon; es el comienzo comercial de los termoplásticos. En este momento los nombres de las compañías eclipsan a los nombres propios así se oye hablar de productos desarrollados por ICI, Dupont, Bayer, frente a los nombres propios, monopolio tan sólo roto por investigadores de gran renombre como Ziegler y Natta.

Las empresas no sólo investigaron en la sintetización de nuevos polímeros sino que también estudiaron la forma de producirlos de manera industrial. Dow Chemical desarrolla a nivel industrial la polimerización del poliestireno, que ya había sido descubierta en 1866 por Bertholet. La polimerización del cloruro de vinilo fue estudiada en 1872 por Bauman, pero fue la Union Carbide quien desarrolla los primeros productos en 1933. Aparecen nuevos plásticos como los poliuretanos desarrollados por Bayer o las siliconas por Dow Corning.

Tras la Segunda Guerra Mundial, se desarrollan nuevos polímeros, en 1947 fueron las resinas epoxi y en 1948 el ABS. En 1950 se comercializan los polímeros fluorados (el teflón) y en 1953 el policarbonato. El polióxido de fenilo en 1956 y los poliéteres clorados en 1959. Polivinilfluoruro en 1961, el etilenvinilacetato, ionómeros y poliamidas en 1964. Los años 70 son escenario del nacimiento de los plásticos de altas prestaciones (poliimidas, polietersulfona). En los últimos años se han desarrollado nuevos procesos de polimerización, mediante el empleo de catalizadores metalocénicos que han permitido mejorar las prestaciones de los materiales poliméricos y se han constituido como una herramienta para el diseño de materiales.

Paralelamente al desarrollo de materiales, también se produjo una evolución en los procesos y equipos utilizados. En los años 40 se desarrolla el espumado del poliestireno, y en 1943 se establece la normalización de moldes con el fin de economizar en su fabricación. En la década de los 50 las máquinas de inyección son similares a las actuales y se desarrolla la extrusión por soplado. El sistema tubular de fabricación de bolsas fue desarrollado en la década de los 60. Las invenciones se continúan en 1970 se desarrollan las técnicas de inyección de espumas; en los 80 las de inyección soplado, y en la última década van ganando terreno técnicas como la coextrusión y la coinyección, es decir el trabajo de varios materiales simultáneamente.

Todo esto se ha traducido en un gran consumo de los materiales plásticos, y si se exceptúan los materiales de construcción, representan el mayor volumen de materiales consumidos, y en 1983 el consumo de los plásticos superó al consumo producido en las aleaciones férreas.

Otro aspecto importante de los materiales poliméricos es su uso como matrices en los denominados materiales compuestos. A pesar de ser considerados como nuevos materiales, el uso de materiales compuestos es tan antiguo como el hombre, ya en los inicios de la construcción se utilizaba el adobe (arcilla con pajas de trigo) como material de construcción. Sin embargo, es en las dos últimas décadas donde se ha producido la expansión tecnológica de los materiales compuestos. Los materiales compuestos aparecen ante la necesidad de conseguir materiales estructurales de peso reducido pero de alto y específico comportamiento mecánico y de gran resistencia a la corrosión.

La primera referencia de la fibra de vidrio data de 1713, cuando en el transcurso de una conferencia dada por Reaumur en la Academia de Ciencias de Paris, presentó varias muestras de tejido de fibra de vidrio. No obstante, hasta 1931 no se comenzó la producción de las primeras fibras de vidrio aptas para ser tejidas. La primera fibra de vidrio de alta resistencia fue obtenida por primera vez en 1938.

Las matrices orgánicas base de los materiales compuestos fueron apareciendo según la siguiente relación:

- ◆ Las matrices fenólicas se descubren en 1907 por Baekeland.
- ◆ Carton Ellis obtiene las matrices de poliéster insaturado en 1933.
- ◆ En 1935, Ciba patenta las resinas de melamina-formaldehído.
- ◆ Pierre Castan patenta las matrices de resinas epoxi en 1938.
- ◆ En 1946, Ciba comercializa las matrices de epoxi.

La fabricación de depósitos a presión, por medio de enrollamiento continuo de fibras de vidrio, fue la primera aplicación estructural de los materiales compuestos modernos. Aunque hay otras aplicaciones, como el aislamiento de conductores eléctricos sometidos a altas temperaturas (fue la primera aplicación industrial hacia 1930) los alojamientos de radares resueltos en 1940 con fibra de vidrio y resina de poliéster o el fuselaje central del helicóptero h-21 fabricado por Piasecki Aircraft en la década de los 50 realizado en fibra de vidrio y resina de poliéster. Pero no fue hasta la década de los 60, cuando estos materiales tuvieron su gran desarrollo. A partir de este momento todos los aviones incorporaron en mayor o menor medida elementos fabricados en materiales compuestos de fibra de vidrio.

Otros tipos de fibras han tenido un desarrollo más reciente, como la fibra de carbono de alta resistencia y alto módulo, y las fibras orgánicas de rigidez y resistencia elevada tienen su principal campo de aplicación en la industria aeronáutica, aeroespacial y de defensa. La fibra orgánica de mayor éxito ha sido la desarrollada por Dupont con la marca registrada Kevlar en sus dos versiones: Kevlar 29 y 49.

Actualmente los plásticos reforzados con fibra están substituyendo en múltiples aplicaciones a los metales que se venían utilizando tradicionalmente, debido fundamentalmente a la relación resistencia – peso. No obstante, no existe una evidencia documental en lo que al reciclado de plásticos se refiere, aunque probablemente el reciclado, en una de sus variantes, comenzara a practicarse paralelamente al desarrollo en la fabricación de plásticos sintéticos. Ya que puede deducirse fácilmente que los desechos en buen estado provenientes del ciclo productivo son materiales aprovechables y valiosos. De este modo, el pequeño porcentaje de residuos generados en las operaciones de inicio, purga, lavado, paro, etc. de las máquinas, que ronda del 1 al 3 % según la tecnología empleada, se empezó a reprocesar con el fin de incluirlo de nuevo en dicho ciclo productivo; proceso que, según la terminología ampliamente utilizada, recibe el nombre de reciclado primario.

Hasta el final de la Segunda Guerra Mundial este fue el único modo de reciclado de plásticos empleado, cuyo único fin fue el de la optimización de la materia prima. Al mismo tiempo, la industria de fabricación de plásticos emergía y crecía, año tras año las cifras de producción aumentaban así como las de generación de nuevos plásticos. Por ejemplo, en EEUU, en 1969, la producción de plásticos fue de 333.000 toneladas, de las cuales sólo 107.000 toneladas fueron de plásticos sintéticos. Es a partir de entonces, a mitad de siglo XX, cuando aparecen los primeros reprocesadores independientes (los que han utilizado tecnología propia con el fin de revalorizar los residuos plásticos, es decir, lo que se ha llamado reciclado secundario); cuyos productos han tenido que competir en el mercado con los vírgenes, producidos por las compañías ya establecidas.

El primer esfuerzo importante por parte de la industria está directamente encaminado al reciclaje de residuos plásticos, a parte del reciclaje de los residuos propios, aparece a finales de los años sesenta y principios de los setenta, como consecuencia de diversos factores. En primer lugar, a la importante cifra de producción (333.000 Tn, en 1969 en EEUU); en segundo lugar, a las importantes tasas de generación de residuos plásticos en el ambiente urbano (1.800 Tn por año, en 1969 en EEUU); y por último, por el considerable aumento de los precios de las materias vírgenes, debido sobre todo al embargo del petróleo y el consiguiente aumento del precio del barril. Esta combinación de factores tiene como consecuencia el refuerzo de la industria del reciclaje, con el fin de obtener productos de calidad a un coste razonable. Es, por tanto, en esta época cuando se realizan las investigaciones y los desarrollos tecnológicos que han formado las bases de la industria del reciclaje de hoy en día.

La década de los setenta es, pues, prolífica en cuanto a adelantos y presentaciones de nuevos desarrollos tecnológicos se refiere; exhibiendo cada una de las grandes compañías establecidas en el sector su peculiar sistema de tratamiento de residuos plásticos encaminado a la obtención de nuevas fuentes de materia prima, así como de otros productos. En consecuencia, aparecen novedosos sistemas de pirólisis, hidrólisis, etc., de dónde se obtienen monómeros para la fabricación de nuevos plásticos (en la fracción ligera) y aceites y asfaltos (en la fracción pesada) aprovechados para otros fines. También la incineración con y sin recuperación de energía comienza a utilizarse en esta década. Tanto en EEUU, como en Japón y en Alemania se empieza a generar una industria, apoyada por instituciones públicas, que implanta sistemas con la finalidad de revalorizar la incipiente masa de residuos plásticos que comienzan a amontonarse en vertederos. Merece una mención especial la Golden Arrow Dairy Company (San Diego), que es probablemente la primera compañía en desarrollar un programa de reciclaje de botellas de leche fabricadas con HDPE.

La celebración del día de la tierra el 22 de abril de 1970 despierta o aviva el interés del público por los problemas medioambientales, teniendo la suficiente fuerza como para dar lugar a una legislación ecológica y al establecimiento de la US Environmental Protection Agency en EEUU. En Europa apareció en 1990 el instituto para la gestión de residuos plásticos (PWMI), entidad que actúa como autoridad en todos los aspectos del reciclaje de plásticos y como punto de referencia para la comisión europea sobre estos temas, además de ser el punto focal para el desarrollo de políticas de acción por parte de la industria fabricante de plásticos y la fuente de planes de acción conjunta con las asociaciones industriales nacionales y las compañías miembro. Puede comprenderse, desde otra perspectiva, la importancia del reciclado de los plásticos, atendiendo a las cifras de producción de materiales poliméricos en España desde mitad del siglo hasta nuestros días. En la última mitad de la década de los cincuenta y principios de los sesenta el consumo era prácticamente nulo; destacando el fuerte incremento en los años setenta y ochenta, por la considerable modernización del país en esos años. En consecuencia, el problema de los residuos plásticos comienza a gestarse en esta época y ya en la década de los noventa, aparecen diversos problemas causados por los residuos.

Tabla I. 3-1. Evolución de los plásticos en España (en 1000 Tn) durante los últimos años.

<b>Año</b>	<b>Producción</b>	<b>Importación</b>	<b>Exportación</b>	<b>Consumo aparente</b>	<b>Consumo kg/hab</b>
1993	2.123	1.196	1.135	2.184	53,93
1994	2.487	1.398	1.375	2.510	63,07
1995	2.650	1.586	1.456	2.780	67,71
1996	2.651	1.820	1.477	2.994	74,18
1997	2.949	2.045	1.720	3.274	82,56
1998	3.260	2.327	1.897	3.690	92,39
1999	3.566	2.708	2.256	4.018	100,57
2000	3.566	2.708	2.256	4.018	100,57
2001	3.626	2.789	2.331	4.084	101,58
2002	3.792	3.288	2.457	4.623	115,00

Revisando los datos de la producción de materias plásticas en España en los últimos diez años la producción de plásticos ha pasado de 2 a casi 3,8 millones de toneladas.

Tabla I. 3-2. Evolución de la producción de materias plásticas en España (en Tn).

	1999	2000	2001	2002	Variación 02/01 (%)
Plásticos Comerciales	2.330.386	2.376.969	2.325.682	2.418.202	+4.0
Plásticos Termoestables	495.304	531.583	513.456	500.426	-2.5
Plásticos Técnicos	110.431	119.373	140.057	168.550	+20.3
Otros plásticos	555.755	611.251	646.490	705.197	+9.1
Total	3.491.876	3.639.176	3.625.685	3.792.375	+4.6

Similar dirección toman los datos de consumo de plásticos por habitante, con una tendencia clara al alza y un consumo que alcanza los 115 kg/hab y año.

Tabla I. 3-3. Evolución del consumo en kg por habitante, de plásticos en España

	1998	1999	2000	2001	2002
Plásticos comerciales	62.18	66.43	66.43	67.76	78.25
Plásticos termoestables	8.31	9.87	9.87	11.10	12.27
Plásticos técnicos	6.14	5.00	5.00	3.63	4.68
Otros plásticos	16.03	19.28	19.28	19.08	19.80
Total	93.22	100.58	100.58	101.58	115.0

No resulta extraño, atendiendo a las cifras de producción y consumo, que pronto se plantee la cuestión de proporcionar una segunda vida a los productos fabricados con

este tipo de materias primas. Así, aunque se han desarrollado otros sistemas de reutilización de los residuos plásticos, como el reciclado químico (hidrólisis, hidrogenación, hidrocrackeo, alcoholólisis) para recuperar poliuretanos y termoplásticos técnicos y la pirólisis o incineración para recuperar energía, el reciclado mecánico ha sido definido como prioritario por la CE frente a la recuperación de energía.

En España se propusieron dos programas para el reciclado de envases plásticos en 1990, presentadas por el Centro Español de Plásticos (CEP) y ANAIP. Estimando una recuperación prácticamente total de los residuos plásticos industriales y del 6 al 8% de los plásticos presentes en los residuos sólidos urbanos (RSU); tomando la iniciativa ayuntamientos como los de Madrid y Pamplona. Concretamente, el programa del CEP propugnaba la adopción de soluciones para reducir el impacto medioambiental de los residuos plásticos, que no debían pasar por las medidas restrictivas de la utilización de dichos materiales, sino por el aprovechamiento de las materias primas originadas a partir de plásticos reciclados y el desarrollo de nuevas aplicaciones que ensanchasen la oferta que el sector de plásticos pudiera ofrecer a la sociedad. Por contra, el programa de ANAIP se basaba en la reducción del impacto medioambiental de los residuos de envases plásticos y en restringir los consumos de energía y de materias primas necesarios para la fabricación, utilización y eliminación de tales envases; y ponía en manos de la administración la responsabilidad de la recuperación de los residuos, aunque también se mostraba abierto a una colaboración entre los sectores afectados y los poderes públicos con el fin de desarrollar procesos de recuperación y reciclado de residuos, así como de generar una oferta amplia y diversificada, que dé salida a dichos productos al mercado. Siendo el camino por el que se ha transitado una conveniente mezcla de ambos programas.

Conviene visualizar el origen de los residuos plásticos para hacerse una idea acerca de los métodos de reciclaje, y su consiguiente viabilidad económica. Aunque también resulta importante subrayar la importancia que tienen los plásticos en nuestra sociedad, la investigación ha puesto de manifiesto que, sin los plásticos, el volumen de RSU sería un 250% mayor, debido a la cantidad de vidrio, papel y acero que se necesitaría para sustituirlos; como ha demostrado la German Society for Research en los mercados de envasado, en ausencia de envases plásticos el peso de los RSU podría ser un 404% más alto que el actual.

De esta forma, la utilización de envases plásticos ha dado como resultado una reducción de energía del 201% y un ahorro de costes del 212 %. Así, el origen de los residuos por sectores es el siguiente:

- ◆ Agricultura.
- ◆ Automoción.
- ◆ Construcción y obra civil.
- ◆ Residuos domésticos (incluidos los correspondientes a talleres, comercios y pequeñas o medianas industrias).
- ◆ Sector industria y grandes distribuciones.
- ◆ Residuos industriales de transformadores.
- ◆ Residuos industriales de materias primas.

Naturalmente, por sus propias características y por la variedad de los residuos plásticos que se encuentran en ellos, los RSU (residuos sólidos urbanos) son los más difíciles de tratar y recuperar. Situándose los residuos plásticos en una proporción del 7,3 % dentro de los RSU. Aunque ocupan un volumen, dada su baja densidad, mucho mayor, cerca del 20%.

Las conclusiones del estudio son las siguientes:

- ◆ Los sectores de distribución, industria y agricultura son las fuentes de mayor cantidad de residuos para reciclado.
- ◆ La mezcla de plásticos contenidos en los RSU podría ser fácilmente recuperables si es separada antes de la recogida.
- ◆ Aproximadamente sólo un 22 % de los residuos plásticos se están recuperando.

Por lo tanto, es posible la generación de negocios rentables con tasas de recuperación del 22 %, y no hay motivo para ser pesimista en cuanto a la viabilidad económica a largo plazo de los sistemas de reciclaje; ya que es de esperar que esa tasa aumente y se generen nuevos negocios y nuevos mercados. Aunque se hace necesario desarrollar la investigación en diversos niveles de actuación: como son los sistemas de tratamiento, separación y aditivación del producto, con el fin de mejorar su calidad de modo que se adapte a productos con mayores exigencias. Debiendo surgir también iniciativas legislativas por parte de los poderes competentes que acentúen el aprovechamiento, como la ley 11/97, de 24 de abril, de envases y residuos de envases.

### 3.2 Problemática actual.

Los plásticos han registrado, durante los últimos 50 años, un desarrollo sin igual. En Europa occidental se produce, en la actualidad, un volumen mayor de plásticos que de acero. Desde 1950 su crecimiento ha sido continuo, no estabilizándose todavía.

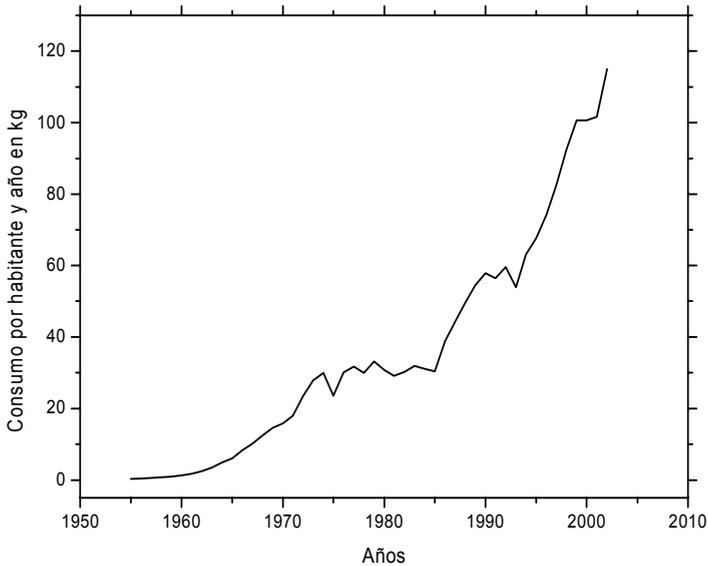


Figura I. 3-1. Evolución histórica del consumo de plásticos en España.

El principal factor que ha impulsado este crecimiento es sin duda la facilidad y economía de transformación de los plásticos, en especial la de los termoplásticos, que permite la fabricación de grandes series; es por ello que el crecimiento en el uso de los plásticos se ha producido sobre todo en los productos de consumo.

Los plásticos se encuentran presentes en todos los sectores, pero es como material de envase y embalaje donde más se utilizan debido a una serie de ventajas:

- ◆ Son ligeros, y por tanto se reducen los gastos de transporte, permitiendo transportar más producto con menos envase, con lo que se consigue una mayor economía.
- ◆ Facilidad y economía de transformación.

- ◆ Son duraderos y a menudo proporcionan un recipiente más seguro. En variedad de usos la sustitución del vidrio por plástico evita accidentes, roturas, cortes, ...
- ◆ Pueden fabricarse en infinidad de formas y presentarse en forma rígida o flexible.
- ◆ Son aislantes térmicos, acústicos y eléctricos.
- ◆ Pueden ser especialmente aptos para ser usados con alimentos húmedos y en el microondas.

Atendiendo a las características citadas, es fácil encontrar aplicaciones que mejoren la calidad de vida, desde embalajes a cables eléctricos, carcasas de electrodomésticos, films de protección, envases, ventanas, salpicaderos de automóviles, y un largo etcétera. La lista es tan amplia que resulta sorprendente la rapidez con la que se ha generado. Esta diversificación ha dado pie, por ejemplo, a la necesidad de crear un código de identificación de materias plásticas, que facilite la clasificación de las mismas.

Tabla I. 3-4. Usos más frecuentes de los diferentes materiales poliméricos.

<b>Material</b>	<b>Código</b>	<b>Usos más frecuentes</b>
Polietilentereftalato	1- PET	Botellas de refrescos carbónicos, recipientes para comida
Polietileno de Alta Densidad	2- HDPE	Botellas de leche, botellas de detergentes, productos laminados,...
Policloruro de Vinilo	3 - PVC	Tarjetas de crédito, tuberías, accesorios hidrosanitarios,...
Polietileno de Baja Densidad	4 - LDPE	Envases, películas finas para envoltorio,...
Polipropileno	5 - PP	Cajas para botellas, maletas, tapas,...
Poliestireno	6 -PS	Vasos y platos de un solo uso, envases,...
Otros plásticos	7 - otros	Varios

Esta clasificación realizada por la mayoría de los transformadores, tiene como objeto principal el de facilitar la separación y el reciclaje de sus residuos.

En España están instaladas diversas multinacionales las cuales producen el 75% del producto nacional, estas son:

- ◆ Aiscondel, S.A.
- ◆ Basf Española, S.A.
- ◆ Bayer, S.A.
- ◆ Ciba Geigy.
- ◆ Dow Chemical Ibérica, S.A.
- ◆ Elf Atochem España, S.A.
- ◆ Repsol Química, S.A.
- ◆ Catalana Polimers, S.L.
- ◆ Eastman Chemical España, S.A.
- ◆ General Electric Plastics.

Los transformadores de plásticos reúnen a cerca de 3.900 empresas que trabajan para dar forma a estos materiales y adecuarlos a las necesidades de la sociedad.

En cuanto a los esfuerzos en I + D de la industria de los plásticos, en los próximos años esta industria se dedicará a potenciar la investigación en las siguientes áreas:

- ◆ Reducción del impacto medioambiental, a través de la investigación y la búsqueda de nuevas técnicas y materias que protejan y ayuden a preservar el medioambiente.
- ◆ Formación constante de los trabajadores.
- ◆ Mejora de la seguridad en fábricas.
- ◆ Incremento de la calidad de los productos.
- ◆ Modernización y actualización de las plantas.
- ◆ Renovación de la infraestructura tecnológica.
- ◆ Búsqueda de nuevas aplicaciones para los plásticos reciclados.

Si se analiza el consumo de los diferentes tipos de plásticos que se producen se observa como el consumo se centra en unos pocos tipos de materiales, como son el

HDPE, LDPE, PP, PS y PVC. Estos plásticos suponen más del 70 % del total de polímeros que se consumen en España.

A continuación, se analiza en forma de tabla el consumo español de algunos de los plásticos de mayor consumo en 2002, así como el incremento sufrido respecto al año anterior y el consumo per cápita por habitante y año.

Tabla I. 3-5. Consumo registrado en España de los polímeros más importantes.

<b>Tipo de plástico</b>	<b>Consumo [Tn]</b>	<b>Consumo [%]</b>	<b>Incremento 02/01 [%]</b>	<b>Consumo per cápita [kg/hab y año]</b>
LDPE	543.243	12.4	17.3	13.44
HDPE	705.371	16.0	18.4	17.64
PP	690.779	15.7	28.4	18.19
PS	274.781	6.3	5.8	6.91
PVC	548.307	12.5	2.3	14.33
PET	312.333	7.1	12.2	7.74
ABS y SAN	60.314	1.4	-18.4	1.5
PMMA	22.544	0.5	4.0	0.62
Resinas Epoxi	34.286	0.8	0.4	0.85
Poliamidas	52.250	1.2	-10.4	1.38
Poliacetales	13.100	0.3	15.9	0.33
Vinílicos	85.778	2.0	0.9	2.13
Poliuretanos	170.543	3.9	0.4	4.36
<b>Total</b>	<b>4.395.209</b>		<b>7.9</b>	<b>115</b>

Este aumento en el consumo de materiales poliméricos supone junto a otros factores un incremento en los residuos generados. Según el Instituto Nacional de Estadística, INE, en España se generaron en el año 2004 cerca de 437 kg de residuos domésticos por habitante; marcando un ligero descenso frente a años anteriores, donde se alcanzaron valores de cerca de 460 kg por habitante en el año 2000.

No obstante, hay que resaltar el problema que presentan los plásticos como residuos, se trata de un tipo de material con una densidad muy baja. Lo que para su uso y aplicación es una ventaja, se convierte en un problema cuando éste pasa a ser residuo, ya que se trata de un tipo de residuo que pesa muy poco pero ocupa un volumen considerable.

Este hecho y el aumento producido en la generación de residuos, ha determinado la promulgación de toda una normativa referente a su gestión, que está evolucionando muy rápido debido a la aparición de nuevas tendencias en favor del reciclado y la reutilización de tales residuos. Dichas metodologías de gestión tienen como principal objetivo la reducción del volumen de los residuos generados; que puede conseguirse, básicamente, por dos vías, la primera de ellas es la disminución en la generación de residuos, limitando o aprovechando más las materias primas disponibles; y la segunda reciclando o transformando los residuos de tal forma que sean útiles para otras aplicaciones.

Los datos recogidos en España referente al reciclado de plásticos indican un sector al alza, aunque cabe destacar que la mayoría de los residuos reciclados provienen de la recuperación de envases, abarcando un 85 % del total de plásticos recuperados. El otro 15 % engloba sectores como la agricultura, electrónica, construcción, automóvil, electrodomésticos y otros.

### **3.3 Factores particulares de la recuperación de los plásticos.**

Existen una serie de factores que afectan al proceso de reciclado de los materiales poliméricos en su conjunto, que inciden sobre la viabilidad de su recuperación, son aspectos tanto técnicos como económicos:

- ◆ Degradación durante su uso y proceso.
- ◆ Incompatibilidad de los plásticos.
- ◆ Competencia del material virgen.

### 3.3.1 Degradación.

Uno de los aspectos negativos que presentan los plásticos es la pérdida de propiedades por efecto de la degradación. En el campo de los metales, el material recuperado mantiene sus propiedades independientemente de los ciclos de reciclado sufridos. En cambio, los plásticos sufren un proceso de degradación que conlleva el deterioro del material. Estos procesos son irreversibles y modifican propiedades fundamentales para su uso, pero además también sufren variaciones en su comportamiento durante el procesado ([11] *Rek, V. et al., 2004*; [12] *Salman, S. R., 1993*).

La degradación más común es la oxidación, que se produce al aportar energía al polímero y formar este radicales que van rompiendo las cadenas. Este aporte de energía se puede producir por diversas causas, bien durante la transformación del polímero, en la cual éste es sometido a elevadas temperaturas y a fuerzas de cizalla en máquinas y moldes, o bien, debido a la exposición a la luz solar, ya que la radiación ultravioleta es capaz de activar los enlaces orgánicos.

La degradación térmica genera por lo general un aumento de la fluidez y la fragilidad del material. Se trata de un proceso autocatalítico, por lo que en un material aparentemente sin degradar, pero donde ya se ha iniciado el proceso, se puede acelerar la degradación a gran velocidad, si se vuelve a transformar o a reciclar.

Otro proceso que también puede producirse es la reticulación del polímero, es decir, la formación de entrecruzamientos en la molécula o la aparición de ramificaciones. Este hecho suele darse por la presencia de dobles enlaces C=C, y por norma general produce un aumento de la rigidez del material.

### 3.3.2 Incompatibilidad de los plásticos.

La incompatibilidad de los polímeros es el principal obstáculo para la recuperación de materiales plásticos, ya que solo hablando de termoplásticos se encuentran cerca de 40 tipos de materiales. Esta incompatibilidad es debida fundamentalmente a cuestiones de proceso e interacción entre los materiales.

Por poner un ejemplo, los termoestables no funden y su presencia es perjudicial en la recuperación de los termoplásticos, incluso dentro de los termoplásticos se encuentran diferencias en cuanto a rangos de fusión o transformación, lo que origina la imposibilidad de una recuperación conjunta (Figura I. 3-2).

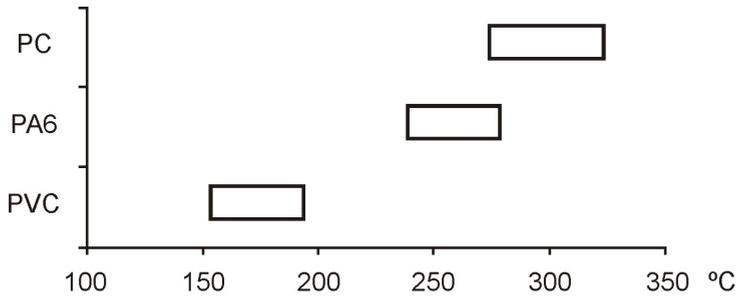


Figura I. 3-2. Rangos de transformación de distintos materiales poliméricos.

Además dependiendo de la naturaleza química, los polímeros son más o menos miscibles entre ellos. Por lo general existe una cierta incompatibilidad entre materiales cristalinos y amorfos. Esta incompatibilidad produce una laminación del material, y depende del porcentaje de impureza presente.

Si la impureza está presente en una cantidad menor del 3% y produce problemas bien en el producto final o bien durante el proceso se consideran materiales incompatibles. Si este límite aumenta hasta el 7-10% se consideran parcialmente compatibles, y si se puede trabajar hasta 20-25 % son materiales compatibles. Mezclas donde el componente mayoritario no alcanza el 70 % no son aconsejables, incluso si los materiales son completamente compatibles. Estas mezclas tienen propiedades muy dependientes del porcentaje de mezcla, y teniendo en cuenta que en reciclado es difícil de controlar la composición exacta, es mejor no realizarlas.

Tabla I. 3-6. Tabla de compatibilidades de materiales plásticos (información técnica suministrada por Bayer).

	ABS	ASA	PA	PBT	PC	PE	PET	PMMA	POM	PP	PS	PVC	SAN
ABS	●	●	⊗	●	●	⊗	⊗	●	⊗	⊗	⊗	●	●
ASA	●	●	⊗	●	●	⊗	⊗	●	⊗	⊗	⊗	●	●
PA	⊗	⊗	●	⊗	○	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	⊗
PBT	●	●	⊗	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	●
PC	●	●	○	●	●	⊗	●	●	○	⊗	⊗	○	●
PE	○	○	○	○	⊗	●	○	○	○	●	○	⊗	○
PET	●	●	⊗	●	●	⊗	●	⊗	⊗	⊗	⊗	○	●
PMMA	●	●	⊗	⊗	●	⊗	⊗	●	○	⊗	⊗	⊗	●
POM	⊗	⊗	⊗	⊗	○	⊗	⊗	○	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
PP	○	○	⊗	○	○	⊗	○	○	○	●	○	⊗	○
PS	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	●	⊗	⊗
PVC	●	●	○	○	○	⊗	○	●	●	⊗	⊗	●	●
SAN	●	●	⊗	●	●	⊗	⊗	●	⊗	⊗	⊗	●	●

Columna: plástico principal en la mezcla

Fila: segundo componente o impureza

●: Totalmente compatibles. ⊗: Parcialmente compatibles. ○: Incompatibles.

Por otra parte la compatibilidad entre materiales no es simétrica; es decir se puede reciclar una poliamida con impurezas de polietileno (hasta un 5 %), pero no a la inversa, polietileno con impurezas de poliamida, ya que en este caso la poliamida entorpece el proceso por tener un punto de fusión elevado.

Para solucionar el problema de la incompatibilidad se trabaja en la actualidad en tres campos, agentes compatibilizadores, equipos de transformación y separación.

En el caso de los agentes compatibilizadores, pueden actuar de dos formas:

- ◆ Compatibilización química. Son aditivos que presentan grupos compatibles con plásticos que entre ellos son incompatibles, como por ejemplo la utilización de derivados de ácido maleico ([13] Fortelny, I. et al., 2002; [14] Singh, SK. and Chanda, M., 2001; [15] Wang, X.D. and Cui, X., 2005).
- ◆ Estabilizadores de proceso, que impiden la degradación durante el procesado del material.

Tabla I. 3-7. Aditivos comerciales utilizados en a recuperación de plásticos.

Nombre	Aplicaciones	Naturaleza
	Blends PP/EPDM	
Recycloblend 660	PC/ poliésteres blends	Óxidos metálicos
	Presencia de impurezas	
	HDPE	
Recyclostab 411	PP	Antioxidantes fenólicos
	LDPE y L-LDPE	
Recyclostab 421	Poliiolefinas degradadas	Antioxidantes fenólicos
Recyclostab 451	Blends de poliolefinas	Antioxidantes fenólicos

### 3.3.3 Competencia frente al material virgen.

A diferencia de los metales, donde técnicamente no existen diferencias entre el material primario o virgen, y el recuperado; en el campo del reciclado de materiales plásticos sí que se encuentra una competencia directa entre los dos materiales, diferenciándose en cuanto a precios y características.

Desde el punto de vista del usuario y del transformador que utiliza material reciclado para fabricar productos de consumo, existen determinados aspectos que se deben tener en cuenta antes de decidirse por utilizar material recuperado.

El precio de los plásticos vírgenes oscila mucho dependiendo del material a trabajar, como ocurre con otros grupos o familias de materiales. Si se analizan los materiales más comunes (PP, PVC, PE,...) estos tienen un precio muy similar a un acero de baja aleación, siempre hablando en peso, en cambio otros polímeros como el PC o la PA son mucho más caros.

El precio de los materiales plásticos es variable y depende de diversos factores. En primer lugar y de elevada importancia, del precio de la materia prima, principalmente el petróleo y el gas natural. Es un factor común a todos los plásticos un incremento del precio cuando sube el valor del petróleo. Otro factor que influye en el precio, es la energía necesaria y la dificultad de síntesis, por normal general cuanto más complejo es un plástico más caro suele ser. Y por último la capacidad productiva.

Por norma general, los plásticos reciclados presentan propiedades inferiores a las que presentan los materiales vírgenes, en cambio un punto a su favor es el precio de los mismos.

Tabla I. 3-8. Comparativa de precios de materiales vírgenes y reciclados.

Material	Virgen		Reciclado	
	Grado	Precio €/kg	Grado	Precio €/kg
PE	Lineal Octeno	1,16	Natural	0,76
	Primera	1,05	Color	0,61
	Inyección	0,97	Negro	0,61
PP	Homopolímero	1,00	Natural	0,78
	Copolímero	1,05	Negro	0,58
PS	Alto impacto	1,22	Blanco	0,86
	Cristal	1,17	Negro	0,74

Los precios de los materiales tanto si son vírgenes como si son reciclados varían en función del grado que presente el material, es el caso del PE lineal octeto que presenta un precio de 1,16 €/kg a diferencia del PE para inyección que presenta un precio de 0,97 €/kg ([16] ANARPLA, 2005).

Pero la gran diferencia se encuentra entre el material virgen y el material reciclado, los precios del material virgen prácticamente duplican al del material reciclado.

Uno de los problemas que puede presentar el reciclado es su calidad sea menor que la de los materiales vírgenes. Esto va a incidir negativamente en dos puntos:

- ◆ En la calidad del producto fabricado.
- ◆ En el proceso de fabricación.

Este último punto es casi más importante que el anterior y en ocasiones menos valorado. Evidentemente, cuando se recibe un material reciclado de menor calidad y repercute en las propiedades del producto final suele detectarse con bastante prontitud y el error o problema suele subsanarse con facilidad.

Sin embargo cuando el material presenta unas propiedades finales aceptables, pero por el contrario sus propiedades de proceso son variables (fluidez), se pueden originar retrasos en la producción y necesidad de reajustes en la transformación. Esto puede suponer un perjuicio, sobre todo cuando se utilizan técnicas de transformación como la extrusión, cuyo beneficio es muy sensible a la relación materia transformada/tiempo.

Otro de los problemas o inconvenientes que se encuentra en la utilización de material plástico reciclado es el volumen de material que puede asegurar el suministrador. En el caso de material virgen, contamos con cierta seguridad, además siempre existen suministradores alternativos.

La empresa recicladora de plásticos depende de la calidad y cantidad del suministro de residuos. En algunos casos, como los recuperadores de polietileno de invernadero o poliestireno procedente de envases alimentarios, se tiene asegurado un suministro estable a medio plazo. En otros casos, los cambios de materiales o sistemas de producción pueden alterar este punto y la empresa debe buscar alternativas. Por ejemplo, la recuperación de PVC tenía una fuente de suministro importante, todo el material procedente de botellería de agua, la sustitución del PVC por PET hizo que buscasen residuos de PVC de otros sectores.

Otra de las limitaciones que se pueden encontrar a la hora de utilizar material recuperado es la disponibilidad de material con ciertas propiedades. Las empresas

productoras de materias primas suelen suministrar grados de material plástico que cubren todas las aplicaciones, desde materiales poco fluidos para extrusión hasta plásticos muy fluidos para inyección. En el caso del recuperado la disponibilidad de polímero está limitada por el tipo de residuo, y la gama que se puede ofertar es más limitada. Frente a esto los recicladores tienen dos opciones:

- ◆ Reformular el plástico, mediante la incorporación de aditivos, modificadores de proceso y propiedades. Estas acciones presentan el inconveniente de diversificar la producción y reducir stocks y ofertas.
- ◆ Reformular el plástico mediante la realización de blends. La incorporación de otros materiales, también recuperados, en un porcentaje del 10-15 %, permite ampliar la gama de materiales plásticos ofertados y de paso revalorizar materiales (los añadidos), que por encontrarse en pequeñas cantidades no es rentable reciclar ([17] Ha, CS. et al., 1996; [18] Ha, CS. et al., 2000).



## 4 Sistemas de recuperación.

### 4.1 Métodos para la clasificación de residuos plásticos.

Anteriormente se ha comentado la dificultad de recuperar materiales poliméricos de forma conjunta, la incompatibilidad y los diferentes rangos de temperatura dificultan el proceso de recuperación. Para evitar la presencia de diversos materiales poliméricos en el proceso es necesaria la separación de estos. Son diversos los métodos que pueden utilizarse para separar los diferentes materiales, basándose en sus diferencias en cuanto a comportamiento químico y/o físico ([19] Dewulf, JP. and Van-Langenhove, HR., 2002).

Una de las diferencias en cuanto a características físicas se refiere, es la densidad de los diversos grupos de materiales. Los hay poco densos, inferior a  $1 \text{ g cm}^{-3}$ , y los hay muy densos con densidades que duplican la densidad del agua. En base a este concepto, un método sencillo y de fácil aplicación es la separación por flotación, la disposición de diversas balsas con diferentes densidades permite separar los materiales con distinta gravimetría.

El término separación por gravedad, es una expresión general que designa las operaciones que utilizan la fuerza de la gravedad para separar partículas cuyo peso específico está comprendido entre ciertos límites en mezclas de partículas de diferentes densidades, formas y tamaños.

Todos los métodos de separación por gravedad implican la suspensión, parcial o completa, de las partículas sólidas en un fluido, que puede ser, el aire, el agua, un líquido orgánico denso o una suspensión de sólidos en un líquido. La separación se efectúa por el movimiento relativo de las partículas, el medio y diversas superficies con las que aquel o éste se ponen en contacto.

Como operación industrial, el método de flotación-hundimiento tiene limitaciones impuestas por el límite inferior de tamaño de las partículas que pueden manejarse. Los materiales de un tamaño inferior a cinco milímetros alteran la viscosidad del medio, lo que afecta a la nitidez de la separación e introduce el problema de separar el medio de los productos. Por esta razón, el procedimiento de flotación-hundimiento es más eficaz con materiales para los cuales el tamaño de liberación es superior 5 mm o cuando se usa como un paso de concentración previa para rechazar la ganga inútil de tamaño grueso.

En los procedimientos de separación por gravedad, se echa de un modo continuo la mezcla a separar en un recipiente que contiene un líquido cuyo peso específico tiene un valor intermedio entre los pesos específicos de los materiales de la mezcla que se quiere separar.

El producto más ligero, o sea, el que flota, se hace rebosar por desplazamiento del material entrante, mientras que el más pesado, o sea, el que se hunde, se saca por separado desde el fondo del recipiente elevándolo con aire o por otro procedimiento. Este método ha adquirido mucha importancia en los últimos años y se utiliza para tratar grandes toneladas de minerales de diversos tipos.

Los procedimientos de flotación-hundimiento tienen una ventaja, y es que permiten manejar grandes cantidades de material, si es necesario, en instalaciones relativamente pequeñas, además se pueden hacer separaciones del orden de una diferencia de 0,1 - 0,2 en el peso específico. Esta separación es mucho más delimitada que la que puede realizarse por otros métodos de separación por gravedad.

La Tabla I. 4-1 muestra la densidad y el porcentaje de presencia en los residuos sólidos urbanos (RSU) de los principales polímeros.

Tabla I. 4-1. Densidades y porcentaje en los RSU de los principales polímeros.

<b>Polímero</b>	<b>Densidad (g cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Porcentaje en RSU</b>
LDPE	0,914 - 0,940	42,5%
HDPE	0,941 - 0,960	16,6%
PP	0,860 - 0,907	6,4%
PET	1,310 - 1,370	6,2%
PS	1,040 - 1,050	13,2%
PVC	1,160 - 1,400	10,4%

Como se puede observar las diferencias de densidad entre los plásticos más corrientes son relativamente pequeñas, por lo que la separación por flotación en muchas ocasiones no alcanza los niveles de pureza deseables, por esto, normalmente

este sistema de clasificación suele combinarse con otros métodos, que en un momento dado pueden proporcionar una separación con purzas muy altas.

A continuación se puede observar un esquema general de separación de los plásticos más abundantes en los residuos mediante el sistema de flotación (Figura I. 4-1).

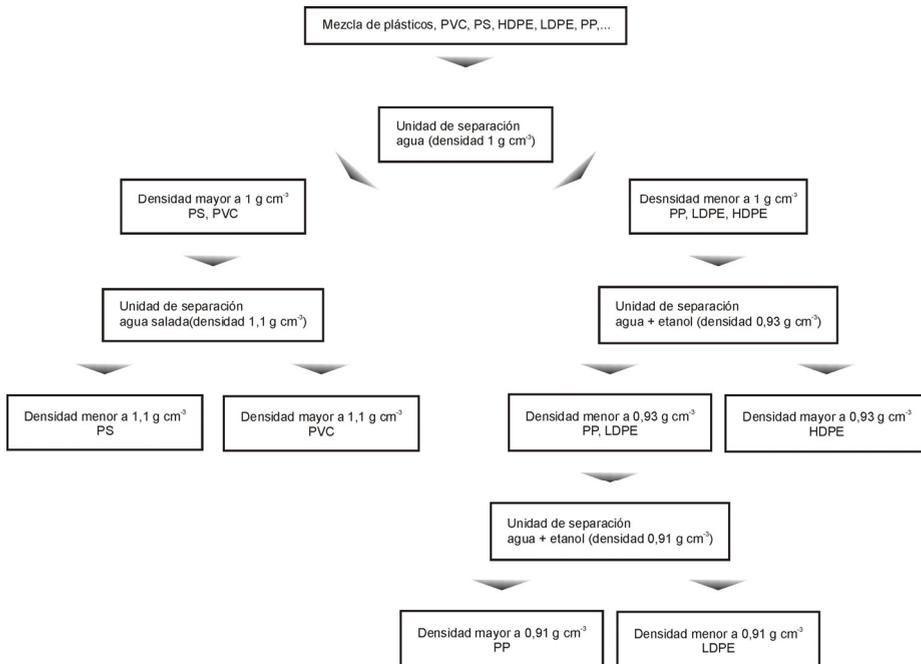


Figura I. 4-1. Esquema general de la separación de residuos plásticos mediante flotación.

Este sistema de separación resulta muy apropiado para separar algunos tipos de plásticos entre sí, cuando sus densidades tienen diferencias suficientes. La gran ventaja de este método es su sencillez, ya que se necesita poca inversión para su desarrollo, y además el coste de la separación es bajo, al no utilizar productos ni tecnologías muy costosas.

Otro método de separación basado en la diferencia de densidades es la separación hidrociclónica, que requiere la utilización de un equipo que emplea agua u otro líquido como medio de separación.

El medio líquido, con el material a separar, entra en el hidrociclón de forma involuta. Debido a las fuerzas centrífugas que se forman y al diseño del propio hidrociclón se crean una serie de corrientes en la que se distribuyen los plásticos en dos fracciones; una ligera y otra pesada, generando un remolino interior ascendente, que arrastra y hace salir por arriba la fracción ligera y otro exterior descendente que expulsa por abajo la fracción más pesada junto con las impurezas que contiene.

Variando las condiciones del equipo, así como las características del método se consiguen separaciones de purezas muy altas. Como ya se ha indicado este sistema presenta la ventaja de poder separar plásticos hasta conseguir una gran pureza, y además la operación se puede repetir tantas veces como se desee, ya que el hidrociclón no afecta a las características de los polímeros.

El principal problema del hidrociclón se centra en el plano económico, ya que este sistema se basa en un equipo hidrociclónico de alto coste, por lo que la separación aunque buena, resulta demasiado cara para la aplicación en los residuos plásticos normales.

Otra posibilidad es la separación por aire, este es un método de separación en seco basado en las diferencias tanto de densidad como de morfología de las partículas a separar. En este caso son necesarias diferencias muy grandes en las características físicas de los plásticos para conseguir buenas separaciones.

El principal uso de este sistema se reduce a la selección de films y películas, del resto de la corriente de residuos, donde alcanza buenos resultados gracias a las diferencias morfológicas de estos con el resto de materiales. También se pueden separar por este método los polímeros espumados, que pueden dar lugar a problemas en otros sistemas de separación, y que son muy abundantes en los residuos sólidos urbanos en la actualidad.

#### 4.1.1 Separación por centrifugación.

Otro método de separación basado en las diferencias de densidad de las sustancias a separar, es la separación por centrifugación. Para ello debe disponerse de una máquina centrífuga, que no es más que un cilindro que gira rápidamente a una velocidad constante, existen centrífugas de eje vertical y de eje horizontal.

Una partícula determinada sedimenta por la acción de la gravedad en un fluido dado con una determinada velocidad máxima. Para aumentar la velocidad de

sedimentación, la fuerza de la gravedad que actúa sobre la partícula, puede ser sustituida por una fuerza centrífuga mucho más intensa.

Los separadores centrífugos han sustituido a buena parte de los separadores por gravedad en las operaciones de producción, debido a su mayor eficacia y a su tamaño mucho menor para una determinada capacidad.

La elevada fuerza de sedimentación en una centrífuga da lugar a que se puedan obtener velocidades prácticas de sedimentación con partículas mucho menores que en el caso de un clasificador por gravedad.

Mientras que con una fuerza mayor no se modifican las velocidades relativas de sedimentación de las partículas pequeñas, sí que se vencen los efectos perturbadores de las corrientes de convección libre y el movimiento browniano de un clasificador por gravedad.

Con partículas gruesas se puede cambiar el régimen de sedimentación, de forma que una partícula que sedimenta por gravedad de acuerdo con la ley de Stokes puede sedimentar en régimen intermedio o con la ley de Newton en una centrífuga. Por lo tanto, las partículas que sedimentan con igual velocidad en una unidad por gravedad pueden a veces separarse de forma parcial en una centrífuga.

Por otra parte, los flóculos sueltos o los aglomerados débiles que sedimentan rápidamente en un sedimentador por gravedad, a menudo se rompen en un clasificador centrífugo y sedimentan lentamente, o no sedimentan en absoluto, a pesar de la mayor fuerza disponible para la sedimentación.

En la centrífuga separadora, la mezcla de plásticos a separar suspendida en agua se introduce de forma axial en la centrífuga, donde se encuentra la parte superior del agua, rotando a gran velocidad.

Por medio de las fuerzas centrífugas, los plásticos más pesados, es decir con mayor densidad que el agua son desplazados contra las paredes de la centrífuga, mientras que las partículas más ligeras van a la parte opuesta de la pared.

Para realizar separaciones de plásticos de diferentes densidades, pueden utilizarse diversos líquidos de separación, según sean las densidades de los plásticos a separar.

Este sistema de separación no presenta grandes problemas económicos, ya que las instalaciones centrífugas no suponen una gran inversión y su mantenimiento así como los productos empleados para la separación tampoco representan grandes desembolsos.

Con este sistema, se pueden separar plásticos obteniendo grados de pureza muy aceptables, además la operación se puede repetir tantas veces como se desee y conseguir así grados de pureza aún mayores.

Otros métodos de separación son la separación por disolución selectiva, separación electrostática, separación mediante láser, separación espectroscópica,... aunque se trata de métodos válidos son elevadamente costosos para su implantación a nivel industrial ([20] Lee, JK. and Shin, JK, 2002; [21] Inada, K. et al., 2001).

#### **4.2 Métodos para la adecuación de residuos plásticos preseleccionados.**

El proceso de recuperación no únicamente se basa en la separación de los diversos grupos de materiales poliméricos, es necesaria una adecuación de los residuos con el fin de obtener un material de elevada calidad.

Las etapas fundamentales en la adecuación de los residuos plásticos son las siguientes:

- ◆ Separación de metales.
- ◆ Triturado.
- ◆ Lavado.
- ◆ Modificación física (blends).
- ◆ Modificación por aditivos.
- ◆ Mezclado.
- ◆ Extrusión (plastificación, homogeneización y desgasificación).
- ◆ Granceado.

A continuación se exponen las funciones que se realizan en cada una de estas etapas, así como la importancia de éstas dentro del proceso.

##### **4.2.1 Separación de metales.**

La detección y separación de metales presentes en residuos plásticos a reciclar, es un paso vital para evitar posibles daños en todas las máquinas utilizadas en el reciclado, y a su vez para mejorar la calidad del material recuperado.

Los métodos de separación más ampliamente usados son detectores y separadores de metales inductivos.

#### 4.2.2 Triturado.

El triturado es un proceso en el cual se da al plástico una forma y tamaño acorde con los procesos de transformación que vayan a emplearse para su recuperación, de esta forma el triturado variará, en cuanto a tamaños según las exigencias de la maquinaria empleada en cada caso.

#### 4.2.3 Lavado.

Es un proceso imprescindible en el reciclado de materiales plásticos, donde la materia prima a transformar proviene de la corriente residual y presenta numerosas impurezas adheridas.

Por ello un lavado minucioso de los residuos plásticos influye en la calidad final del material reciclado así como en la correcta transformación de éstos y en el funcionamiento de toda la maquinaria utilizada en el proceso, que con un nivel de impurezas mayor presentará muchos más problemas y paradas técnicas, que tendrán como consecuencia una disminución del rendimiento y un mayor coste económico.

Por lo general, los procesos de lavado utilizan el agua, aunque se pueden utilizar otros sistemas que emplean aire u otras sustancias.

La elección del método de lavado dependerá de diversos factores, entre ellos: el grado de impurezas que presenta el material, el tamaño de la planta de reciclaje, el tipo de impurezas que presenta el residuo,...

Cabe recordar que en algunos casos el lavado puede quedar integrado en otro de los procesos que se llevan a cabo con los residuos, como la separación, el triturado,...

#### 4.2.4 Modificación física de los residuos (blends).

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en los últimos tiempos en la industria del plástico y en ella se consigue obtener una mezcla conocida como "blend" o "aleación" de polímeros, no existiendo una diferenciación clara entre ambas denominaciones.

Es muy frecuente, que la mezcla esté formada por componentes incompatibles, es decir, que esté formada por varias fases. Para lograr que la mezcla sea coherente y más o menos homogénea se agregan los llamados transferidores de fases.

Cuando la incompatibilidad existente entre dos polímeros mezclados es muy acusada, estos productos se acumulan en la superficie frontera que separa las fases, favoreciendo la actuación de las fuerzas de intercambio entre las fases.

Puede suceder que las mezclas de polímeros tengan propiedades especiales, que ninguno de sus componentes posee.

Esta técnica merece una especial atención en el caso de los materiales reciclados, ya que gracias a ella pueden conseguirse materiales reciclados compuestos por diferentes tipos de polímeros provenientes de los residuos, con ello puede conseguirse un triple objetivo.

Reducir la fase de separación de los residuos: si se pueden transformar diferentes tipos de plásticos formando un sólo blend no resulta necesario separar estos polímeros entre sí y únicamente habrá que separarlos del resto de materiales que no intervengan en la aleación.

Unificar los sistemas de tratamiento y transformación: el reciclado de los distintos tipos de polímeros presentes en la corriente residual puede llegar a ser muy complejo, debido a la diversidad de materiales a procesar que no admiten unas técnicas y condiciones universales sino que necesitan ser tratados por separado. Por ello la confección de "blends" consigue reducir los tipos de tratamiento y transformación empleados, al operar con el conjunto de materiales que integran la aleación de forma única. De esta manera se pueden alcanzar mayores cotas de viabilidad del reciclado, reduciendo las inversiones iniciales de la planta y minimizando los costes de su mantenimiento.

Mejorar la competitividad del producto: otra de las grandes trabas del reciclado es la introducción de los materiales recuperados en el mercado compitiendo con los polímeros vírgenes. La obtención de aleaciones puede colaborar en pro de unos productos reciclados más competitivos, ya que las "blends" obtenidas representan productos nuevos, con características nuevas y a menudo mejores que las de los materiales recuperados individualmente, que pueden ocupar segmentos del mercado que tradicionalmente estaban reservados para los plásticos vírgenes, dando así un valor añadido a los plásticos reciclados.

#### 4.2.5 Modificación con aditivos.

La incorporación de aditivos a los plásticos es una práctica usual y necesaria, desde el mismo inicio de la aplicación de los mismos, encaminada a mejorar sus propiedades y su procesabilidad.

La adición de materias extrañas no mejora en absoluto al plástico propiamente dicho, casi siempre llevan asociados inconvenientes, que se aceptan como un mal menor.

En la tabla que se observa a continuación pueden apreciarse los principales aditivos empleados en la transformación de plásticos así como el efecto que estos producen.

Tabla I. 4-2. Principales tipos de aditivos y función que desarrollan.

<b>Aditivos</b>	<b>Efecto</b>
Antioxidantes (Estabilizantes térmicos).	Prevención de reacciones de degradación por oxidación del plástico.
Estabilizantes a la luz.	Prevención de reacciones de degradación del plástico por efecto de la luz (luz UV).
Lubricantes.	Modificación de las propiedades de transformación del plástico en la etapa del plastificado.
Plastificantes.	Disminución del módulo de elasticidad.
Pigmentos.	Coloreado del plástico.
Refuerzos y cargas.	Aumento del módulo de elasticidad y disminución del precio del plástico.

A modo de ejemplo se puede indicar que los plásticos pertenecen, en general, al grupo de materiales de construcción combustibles. Por lo que para su utilización en la construcción y automoción deben cumplirse algunas disposiciones relativas a la resistencia a la llama. Para mejorar este comportamiento del plástico, se le agregan ignífugantes o retardantes de la llama.

Para terminar se pueden citar también los aditivos que se añaden para mejorar el comportamiento en la transformación, como son lubricantes, fluidificantes, ..., y cuya

finalidad estriba en mejorar la fluidez de la masa fundida, por ejemplo del PVC rígido, cuando se inyectan piezas de geometría complicada o de espesor de pared muy fino, para la extrusión de perfiles complejos. Los desmoldeantes tienen la función de evitar la adherencia de la masa fundida sobre las paredes del molde.

Puesto que es necesario dosificar con precisión la incorporación de aditivos al plástico crudo, se hace necesario un control estricto de la misma. La medida puede llevarse a cabo de dos maneras: volumétrica o gravimétrica.

La medida volumétrica tiene la desventaja de que resulta relativamente imprecisa sobre sustancias que se presentan normalmente como granulado. Los espacios intersticiales entre granos son de diferente magnitud, por lo que, dado un mismo volumen, la cantidad real de sustancia puede ser variable. La ventaja es el reducido precio de las instalaciones.

La medida gravimétrica, es decir, el pesado, es considerablemente más exacta, y permite una más fácil automatización que la medida volumétrica. Desafortunadamente, los equipos son apreciablemente más caros.

#### 4.2.6 Mezclado.

El principal objetivo del mezclado es distribuir homogéneamente los aditivos que se añaden a un polímero, y en el caso de los blends también los diferentes tipos de polímeros presentes. Pero no se trata únicamente de conseguir una buena mezcla o dispersión de todos estos elementos sino que se trata de asegurar una homogeneidad permanente del compuesto o "compound", para evitar segregaciones de sus componentes en su posterior manipulación.

En el mezclado se trata también de conseguir un material que fluya bien por tolvas y conductos y que no mantenga ocluido ni absorbido aire que luego originaría defectos en el procesado posterior.

Se pueden distinguir dos tipos de mezclado; el mezclado en frío y el mezclado en caliente. En la actualidad si el compuesto a obtener es un sólido, tanto en forma de granza como de polvo, bien sea concentrado, o con formulación adecuada a su utilización inmediata, la operación de mezclado y dosificación se realiza en modernas mezcladoras rápidas de eje vertical y paletas diseñadas para producir un fuerte efecto de cizalla, con sistemas de calefacción y refrigeración adosados. Estas máquinas trabajan casi siempre por cargas discontinuas y cuentan con unos precisos dispositivos de dosificación y un alto grado de automatización.

#### 4.2.7 Extrusión.

Más adelante, el presente estudio se ocupará de la extrusión como método de transformación para la producción de semifabricados, pero en este punto se trata al sistema de extrusión como un método de adecuación de los residuos para su reciclado.

Si se analiza el funcionamiento de una extrusora, el tipo de pieza que ésta fabricará depende principalmente de la forma de la boquilla que cierre la salida del material plastificado, así podrán obtenerse todo tipo de perfiles semifabricados de diversas formas (cinta, barra, tubo, perfil en I, T, H,...).

Pues bien, para utilizar la extrusora como sistema de homogeneización y plastificación de materiales y aditivos para su reciclado, basta con utilizar una boquilla que extruya el plástico en forma de cordones, de forma que el material anteriormente mezclado sea homogeneizado, plastificado y tome forma de filamentos (cordones).

Estos filamentos posteriormente son cortados aún en caliente o bien ya fríos por una granceadora, en donde el material recuperado toma forma de granza preparada para su posterior transformación por cualquier sistema de los que utiliza la industria del sector para las resinas vírgenes.

Utilizando este sistema se asegura la perfecta homogeneidad del compuesto, que en el caso de los materiales procedentes de residuos tiene una especial importancia, ya que este tipo de materiales presentan una composición generalmente muy compleja, es decir, diferentes polímeros (blends), aditivos, estabilizantes, pigmentos, cargas y refuerzos, y una larga lista de agentes que permiten su correcto transformado y les proporcionan un nivel de calidad aceptable para su utilización individual o en combinación con plásticos vírgenes.

Una vez completado el proceso de adecuación, los plásticos están ya preparados para su posterior transformación.

### 4.3 Reciclado químico.

El reciclado mecánico es el más habitual, aunque existe la posibilidad de realizar un reciclado químico, en este caso el objetivo es la obtención de productos que se emplean como combustibles, como materia prima para la obtención de los mismos materiales o para la obtención de otros productos químicos ([22] Zhibo, Z. et al., 1996).

Mientras en el reciclado primario o mecánico la transformación de los residuos se efectúa mecánicamente, en el reciclado químico o terciario los residuos sufren una serie de procesos mediante los cuales las moléculas del polímero que constituyen los materiales plásticos se rompen en moléculas más pequeñas. Aunque estos procesos en ocasiones desprenden gases que dificultan el proceso ([23] Yoshioka, T. et al., 2000).

Una alternativa para producir la descomposición de los residuos obteniendo productos valorizables como combustibles o materias primas, es la pirólisis en ausencia de oxígeno o con defecto del mismo ([24] Williams, PT. and Williams, EA., 1998).

El calentamiento de los residuos a altas temperaturas origina su descomposición a través de una serie de reacciones (depolymerización, rotura de cadenas, formación de compuestos no saturados, coquización) obteniéndose como producto una fracción gaseosa ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  y otros), una líquida (licor acuoso, aceite ligero y alquitrán) y un residuo sólido; con algunos materiales como en el caso del polimetacrilato de metilo, el porcentaje de monómero recuperado es elevado ([24] Williams, PT. and Williams, EA., 1998; [25] Kaminsky, W., 1993).

Existen diversas tecnologías de pirólisis que se diferencian entre sí en tres aspectos fundamentales; el rango de temperaturas de operación, el tipo de reactor utilizado y el método de calentamiento (las temperaturas utilizadas están alrededor de 400–800 °C).

La pirólisis puede efectuarse en reactores de lecho móvil vertical u horizontal, en hornos giratorios o en lecho fluido y el calentamiento puede efectuarse directamente, por oxidación parcial de una parte de los residuos en presencia de aire u oxígeno, o bien indirectamente por recirculación de sólidos inertes previamente calentados.

La operación de estos reactores no es sencilla, debido a la baja conductividad térmica de los plásticos, que exige altos tiempos de residencia, y a la tendencia a adherirse del residuo carbonoso resultante; dado que muchos plásticos producen masas fundidas de alta viscosidad difíciles de transportar, si se pirolizan solos pueden requerir equipos especialmente diseñados.

La pirólisis presenta ventajas frente a la incineración tanto por la obtención de productos valorizables como por el menor volumen de gases involucrados y la menor contaminación ambiental que puede provocar; debido a que la vía de descomposición de los residuos es térmica se le denomina también reciclado térmico, aunque esta denominación sea, con bastante frecuencia para la recuperación de energía térmica liberada en el proceso de incineración, dando lugar a confusiones.

Es aplicable tanto a los materiales termoplásticos como a los reticulados: elastómeros y termoendurecibles, o incluso a materiales compuestos, constituyendo una alternativa al reciclado físico de estos materiales triturados que permite utilizar separadamente los compuestos orgánicos resultantes de la pirólisis y el material inorgánico de refuerzo: fibra de vidrio, talco y otras cargas.

Otra posibilidad de descomposición o degradación controlada de los materiales plásticos es la vía química, o reciclado químico propiamente dicho, mediante la acción de un catalizador y/o reactivo químico como la hidrólisis o alcoholólisis, hidrogenación, gasificación, craqueo catalítico o hidrocraqueo.

La hidrólisis o alcoholólisis resulta adecuada para los materiales poliméricos con grupos funcionales hidrolizables como poliésteres, poliolefinas o poliuretanos, obteniéndose como resultado del ataque químico o bien las materias primas a partir de las cuales se sintetiza nuevamente el polímero correspondiente o bien un precursor del mismo u oligómero con un peso molecular bajo que facilita su manipulación y purificación.

De este modo, la composición y pureza del nuevo material sintetizado a partir de estas materias primas obtenidas del material reciclado pueden controlarse adecuadamente, constituyendo un buen ejemplo de realización industrial, el reciclado del PET utilizado en films y en los envases de bebidas carbonatadas que por reacción con metanol o etilenglicol, la alcoholólisis tiene una mayor velocidad de proceso y puede realizarse con presiones y temperaturas menores que la hidrólisis, proporciona el diéster de partida el cual, adecuadamente purificado, se emplea nuevamente para la producción del PET.

Esta tecnología de reciclado ya se está empleando en instalaciones industriales con capacidades de 10.000 - 20.000 toneladas año tanto en EE.UU., como en Europa.

Otro ejemplo también significativo es el reciclado de PU (poliuretanos); en este caso la hidrólisis produce polioles, dióxido de carbono y aminas.

Los polioles resultantes, una vez purificados, se pueden emplear nuevamente en la fabricación de PU, mientras que las aminas deben transformarse en isocianatos previamente a su reutilización. En contrapartida, la alcoholólisis de los PU presenta la ventaja de producir poliuretanos de bajo peso molecular con grupos funcionales (-OH) libres que pueden emplearse directamente en la síntesis de PU, con la adición de isocianatos.

El resto de los materiales reticulados son difícilmente reciclables mediante un ataque químico siendo, más sencilla su valorización por medio de pirólisis.

El empleo de catalizadores tipo zeolitas o alúminosilicatos en procesos de craqueo catalítico o hidro craqueo mejora, en términos generales, la selectividad de la degradación de los compuestos macromoleculares (principalmente en los polímeros de adición como las poliolefinas, vinílicos y acrílicos), obteniéndose mezclas de hidrocarburos más fácilmente valorizables ([26] Day, M. et al., 1999).

Actualmente, estas tecnologías están siendo empleadas por diversas empresas petrolíferas y químicas en instalaciones piloto, alimentadas con poliolefinas principalmente.

Inconvenientes de esta técnica son, por una parte, las dificultades para asegurar la disponibilidad suficiente de residuos para alimentar estas unidades y por otra la presencia de materiales pesados. Adicionalmente la hidrogenación y la gasificación de residuos plásticos son vías que han sido investigadas, con las que se obtiene, en el primer caso, un crudo sintético refinable y, en el segundo, gas de síntesis.

La gasificación es un proceso químico en el que tiene lugar la oxidación parcial de los hidrocarburos produciendo gas de síntesis (mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) que puede utilizarse como combustible para la generación de electricidad, materia prima para la producción de metano, amoníaco o alcoholes o incluso como agente reductor para la producción de acero en altos hornos.

Presenta la ventaja de poder admitir como alimentación toda la corriente de residuos municipales, sin necesidad de separar previamente los plásticos.

La fabricación de gas de síntesis, para su uso posterior como combustible, tiene la ventaja, frente a la incineración, de que el proceso de gasificación puede ser controlado más fácilmente y prevenir las emisiones a la atmósfera. Las incineradoras requieren filtros y unidades de lavado de los efluentes gaseosos. También los contaminantes inorgánicos pueden eliminarse en los procesos de gasificación.

Son muchas las empresas del sector que están investigando esta opción del reciclado incluyendo las principales multinacionales de la química y el petróleo.

Pero con los precios actuales del petróleo estas soluciones resultan muy poco competitivas; la gasificación en baño de metales fundidos a altas temperaturas es considerada una vía de tratamiento de residuos de aplicaciones médicas.

De acuerdo con diferentes estudios recientemente realizados y de un modo global, una de las vías racionales para el reciclaje de residuos plásticos de cara al futuro es la química, puesto que es capaz de cerrar el ciclo de las materias primas; un inconveniente es que generalmente no resulta muy adecuada para el tratamiento de

residuos mixtos de composición variable y la falta de madurez, a nivel industrial, de muchos de sus procesos.

La tecnología de craqueo es potencialmente una de las más ventajosas, en opinión de muchos expertos, pero aún no se ha desarrollado industrialmente.

#### **4.4 Degradabilidad de los plásticos.**

En los últimos años, la utilización de materiales poliméricos, en continuo crecimiento, se ha extendido a un gran número de aplicaciones como consecuencia de las ventajas que presentan frente a otros materiales tradicionales, siendo además menos contaminantes. Aunque los residuos poliméricos representan únicamente el 10 % de los residuos sólidos urbanos, su utilización y su acumulación se están convirtiendo en un serio problema.

Sus principales aplicaciones se centran en recubrimientos y embalajes, para lo cual, hasta hace muy pocos años, han sido diseñados como materiales resistentes a la corrosión causada por el medio ambiente.

Por ello en la actualidad, después de pasarse muchos años desarrollando aditivos para mantener la apariencia y propiedades de los plásticos, algunos fabricantes intentan ahora promover la fotodegradación y la biodegradación.

La palabra degradable aplicada a un plástico significa que éste se descompone en determinadas condiciones ambientales, normalmente por la acción de la luz solar: fotodegradación, los microorganismos: biodegradación o ambas conjuntamente.

La fotodegradación es pues, la sensibilidad de la mayoría de las resinas sintéticas a la degradación inducida por la radiación ultravioleta debida a impurezas que originan reacciones radicales. El proceso de fotodegradación puede acelerarse si se incorporan a la resina compuestos metálicos u organometálicos, o grupos funcionales fotosensibles.

La biodegradación, como se ha indicado, se refiere a la acción de los microorganismos sobre las resinas. El alto peso molecular de las resinas sintéticas hace que éstas no sean digeribles por los microorganismos, con lo cual, para que se desintegren por la acción biológica, es necesario variar su composición. La forma más frecuente de hacerlo es mezclar con el polímero un cierto porcentaje de almidón, que será rápidamente digerido por los microorganismos, con lo que se consigue el debilitamiento y rotura del artículo de plástico.

Muchos fabricantes opinan que, utilizando ciertos aditivos, los trozos de plástico que quedan se fotodegradan bajo la acción de la luz, o lo harían oxidativamente si están enterrados.

El tiempo que tardan los plásticos en degradarse depende de diversos agentes, que incluyen la composición y características físicas del producto, las condiciones ambientales (contenido de oxígeno, temperatura,...), y el grado de exposición a la luz.

En general, los polímeros se encuentran expuestos a la acción de más de uno de estos agentes al mismo tiempo, por lo que la clasificación real de los tipos de degradación se complica.

Por tanto, la degradación del polímero es una cuestión importante en aquellas aplicaciones en las que se requiera su uso en exteriores. En general, la degradación está causada por la acción de la luz, oxígeno atmosférico y calor. La generalización del uso de los polímeros ha cambiado sus aplicaciones, por lo que se deben tener en cuenta las condiciones medioambientales en las que se utilizan. Por ejemplo, en climas cálidos pueden alcanzarse los 100 °C, cuando muchos materiales poliméricos reducen su periodo de vida a meses cuando están sometidos a temperaturas superiores a los 60 °C.

Debido a la naturaleza macromolecular de los polímeros resulta difícil la identificación y determinación de la participación de los productos formados en el proceso de fotodegradación. El interés en el uso de polímeros degradables va paralelo a la exigencia, que los productos generados en el proceso de degradación no sean tóxicos, y a ser posible, estén involucrados como parte en alguno de los ciclos naturales.

Por tanto, es necesario conocer la naturaleza de los productos de bajo peso molecular producidos. El comportamiento del material polimérico estará influenciado por la interacción de estos productos de bajo peso molecular y el polímero.

Algunos de estos compuestos están presentes desde el principio, durante el proceso de síntesis: trazas del monómero, catalizadores, disolventes..., y otros son resultado del proceso de degradación.

La difusión y migración de los productos de degradación y/o aditivos aumentan la velocidad de degradación y la matriz polimérica se hace más frágil, haciendo que el material sea más susceptible a una posterior degradación. En el caso del reciclado de materiales poliméricos degradables es necesario monitorizar qué tipo de productos de degradación aparecen, puesto que esto va a determinar la calidad del material reciclado.

Sin embargo, la situación no es en absoluto optimista, pues resultados de diversos estudios muestran que la descomposición de materiales degradables es muy lenta.

Por citar un ejemplo, estudios en EE.UU. muestran que los cambios de volumen del material degradable de los vertederos son de sólo un 7 % en 10 años. Los actuales vertederos se mantienen secos para evitar el lixiviado, controlar la conversión de materiales y evitar riesgos para la salud, por lo que los desechos se descomponen en condiciones anaerobias, factores todos ellos que contribuyen a una mayor lentitud en la degradación.

Las estrategias que pueden adoptarse para el tratamiento de los residuos plásticos son el reciclado, la reducción de basuras en origen, la incineración y el vertedero.

Sin embargo, las exigencias y la política varían mucho de un país a otro y así por ejemplo, mientras en unos países ha aumentado el uso de botellas de poliéster y polietileno, que son materiales degradables, en otros se prefiere el reciclado como vía de desaparición de los residuos sólidos.

Con todo, la utilización de polímeros degradables no es la solución definitiva para la eliminación del problema del tratamiento de los residuos plásticos. Actualmente las ventajas que ofrecen los materiales degradables están limitadas fundamentalmente por su coste y por el desconocimiento del medio en el cual terminará su vida útil un determinado producto. Por estas razones su uso resulta más beneficioso en aplicaciones específicas; justificándose en aplicaciones biomédicas donde el coste tiene menor importancia.

En el futuro el uso de polímeros degradables implicará distintas técnicas del reciclado de residuos dependiendo de la situación. Será fundamental, desde el mismo momento de la síntesis de un nuevo material, considerar las posibilidades de tratamiento una vez finalice su periodo de uso para decidir la ruta de síntesis, aditivos, así como el tiempo de vida del polímero degradable.

Hoy en día se están realizando grandes esfuerzos para convertir los polímeros no degradables en bio o fotodegradables por modificación química o inclusión de aditivos; y para desarrollar métodos que hagan posible la utilización de polímeros naturales biodegradables.



## 5 Estado del arte.

A la hora de realizar un estudio científico, es importante conocer la documentación existente que hace referencia al tema de estudio, ya que permitirá conocer aspectos tales como la viabilidad, interés científico y social, así como el de conocer las vías para alcanzar con éxito los objetivos que se plantean. En base a estos requerimientos se plantea la realización del presente trabajo que consiste en el estudio bibliográfico sobre el reciclado de poliestireno de alto impacto, con el fin de establecer una plataforma de apoyo para los posteriores estudios.

### 5.1 Fuentes de Información consultadas.

Hoy en día son múltiples las bases de datos existentes que permiten la realización de búsquedas de una forma muy sencilla. La plataforma utilizada para su localización, hace uso de redes internas de distintas instituciones, además de Internet. Este hecho posibilita el acceso a la información de manera muy rápida y sin ninguna dificultad.

De las distintas bases de datos conocidas destacan las englobadas en los "Citation Index" por su gran volumen de datos en la que se pueden encontrar tres bases de datos multidisciplinarias, ciencias sociales, humanidades y las artes.

En la actualidad las series que se encuentran en las "Citation Index" quedan integradas dentro de la "Web of Science", que a su vez forma parte de la "Web of Knowledge". Esta última plataforma esta formada por distintas bases de datos interrelacionadas entre sí, entre las que se encuentran las siguientes:

- ◆ "Web of Science": incluye información desde el año 1945, en ella se permite la búsqueda de artículos, además dispone de un índice de citas.
- ◆ "Journal Citation Report on the Web": muestra información de un gran número de publicaciones, además del factor de impacto de dichas revistas.
- ◆ "Derwent Innovation Index": en este caso la base de datos hace referencia a las patentes existentes.
- ◆ "ISI proceedings": base de datos referente a las actas de congresos.
- ◆ "Current Contents Connect": Boletín de sumarios multidisciplinar.

Estas no son las únicas bases de datos que existen o pueden utilizarse, también hay otras dedicadas a temas científicos, como "Scifinder Scholar" altamente especializada en química orgánica e inorgánica.

Hasta el momento y por norma general las bases de datos utilizan el inglés como idioma de referencia, pero es de destacar la existencia de distintas bases de datos en español. Entre otras se encuentra “Residuos”, la cual engloba información referente a artículos de revistas científicas, monografías, tesis, congresos, informes técnicos sobre residuos y aguas residuales.

Otra base de datos bibliográfica es “ICYT”, elaborada por el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), en esta base de datos se puede encontrar literatura científica española de ciencia y tecnología. Abarca revistas, informes, congresos, libros... desde el año 1979 hasta la actualidad.

Anteriormente se comentaba la existencia de bases de datos que incluían las patentes sobre ciertos temas, también es posible utilizar una base de datos que trata las patentes, aunque en este caso únicamente las españolas, esta recibe el nombre de “esp@cenet”. Por último, “Teseo” es una base de datos gestionada por el Ministerio de Ciencia, Educación y Cultura, donde se recoge información sobre tesis doctorales leídas en universidades españolas desde el año 1976.

En el presente estudio y debido fundamentalmente a la gran cantidad de información que gestiona la base de datos se ha elegido la plataforma “Web of Knowledge” y más concretamente la “Web of Science” como herramienta para la realización de las distintas búsquedas referentes a estudios realizados sobre el poliestireno.

## **5.2 Palabras clave de búsqueda.**

La elección de las distintas palabras clave es de vital importancia para conseguir un buen resultado de búsqueda, además la base de datos permite el uso de operadores “booleanos” que permiten combinar diferentes búsquedas realizadas.

En el presente estudio se han utilizado las siguientes palabras clave de búsqueda, utilizando la lengua inglesa por su gran dominio en el mundo científico:

- ◆ Styrene
- ◆ Aging
- ◆ Degradation
- ◆ Kinetics
- ◆ Thermal
- ◆ Photo

- ◆ Dairy products
- ◆ Residue
- ◆ Waste
- ◆ Recycled
- ◆ Recycling

Finalizada la búsqueda se han encontrado 890 artículos de los cuales quedan 728 eliminado los artículos duplicados, el uso de operadores booleanos como “and”, “or”, y “not” permite la combinación de las palabras clave y de este modo filtrar la información y obtener los artículos directamente relacionados con el poliestireno.

Tabla I. 5-1. Resultados de la combinación de diversas palabras clave.

<b>Web of Science</b>		
<b>Funciones de búsqueda</b>		<b>Resultados</b>
	Aging	39
	Degradation	195
	Kinetics	421
	Thermal	124
Styrene	and	Photo
	Dairy products	1
	Residue	3
	Waste	29
	Recycled	1
	Recycling	8
<b>Total</b>		<b>890</b>

Cabe destacar el elevado número de artículos encontrados referente a la combinación de las palabras “Styrene” con “Degradation”, “Kinetics”, “Photo” o “Thermal”. Una nueva combinación de palabras afina mucho más la búsqueda de tal forma que se obtiene la siguiente relación de artículos.

Tabla I. 5-2. Resultados para diferentes criterios de búsqueda.

Web of Science			
Funciones de búsqueda			
	Kinetics and Degradation and Styrene	Thermal and Degradation and Styrene	Photo and Degradation and Styrene
Resultados	5	91	8

La aplicación de un nuevo filtro para afinar más la búsqueda da como resultado un total de 183 artículos con relación directa sobre el estudio de la degradación del PS. Es destacable el amplio número de artículos encontrados referente a la degradación térmica del poliestireno, quedando relegados a un segundo término artículos referentes al reciclado del material (Figura I. 5-1).

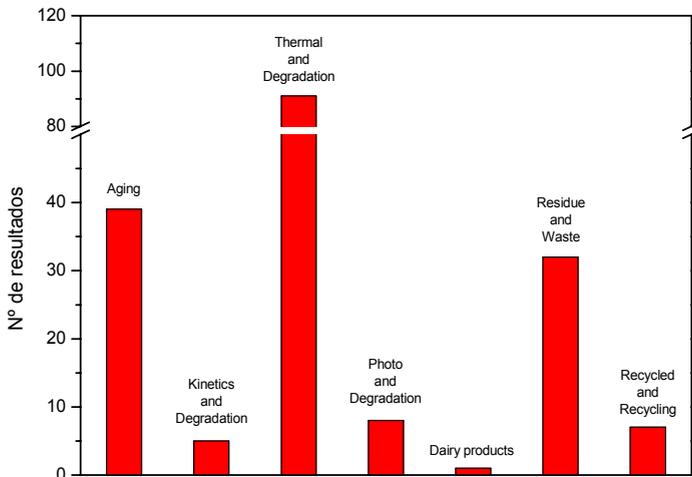


Figura I. 5-1. Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referente al PS.

### 5.3 Estudio estadístico por año de publicación.

El estudio sobre la evolución anual del número de artículos publicados sobre un tema aporta información sobre el interés científico que presenta en la comunidad investigadora, así como prever la tendencia durante los próximos años. La Figura I. 5-2 muestra la evolución sufrida durante los diez últimos años.

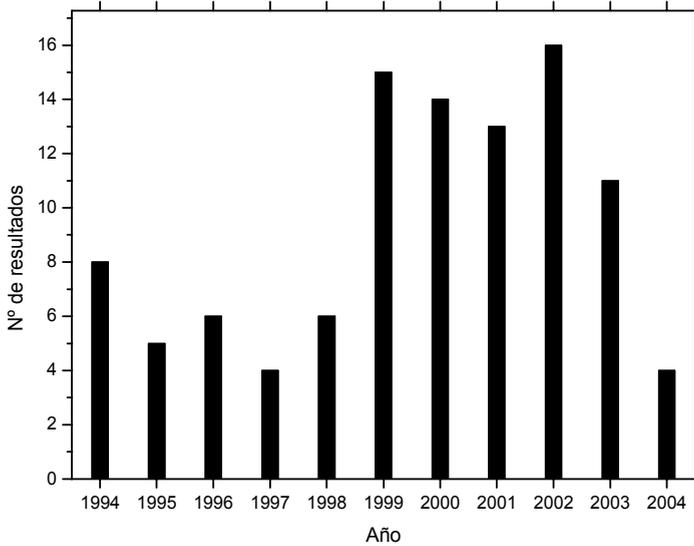


Figura I. 5-2. Artículos relacionados con la degradación del estireno por años.

Desde el año 1994 hasta 1998 los artículos publicados estaban en torno a 7 artículos anuales, pero a partir del año 1999 la cifra de artículos publicados se duplica manteniéndose hasta el año 2003.

### 5.4 Estudio estadístico por tipo de publicación.

Son diversas las publicaciones que tratan el estudio de la degradación de PS, de entre todas destacan "Polymer Degradation and Stability" (Ed: Elsevier Science Ltd) y "Journal Applied Polymer Science" (John Wiley & Sons Inc) con un número de artículos publicados que supone un 33 % del total de publicaciones (Figura I. 5-3).

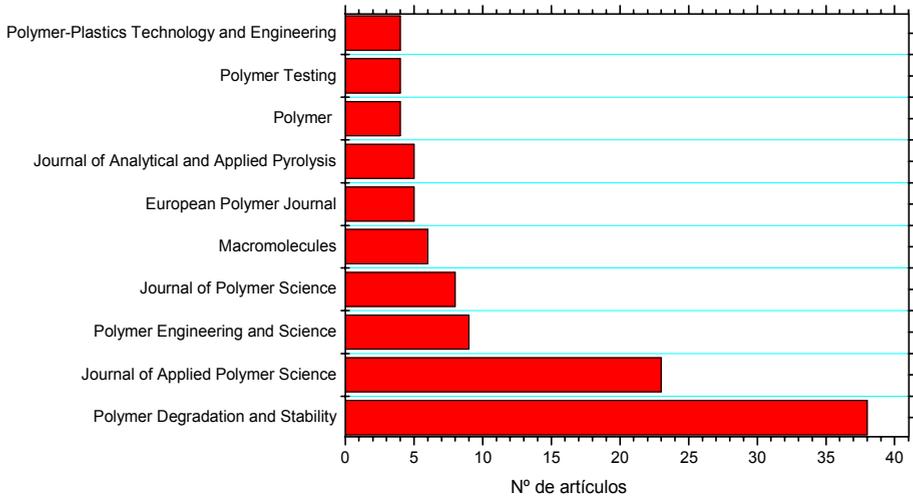


Figura I. 5-3. Relación de las principales publicaciones que poseen artículos sobre degradación de estireno.

Un dato que caracteriza y diferencia a las distintas publicaciones es el factor de impacto, este indica la importancia de la revista en el mundo científico y está directamente relacionado por el número de citas que hacen referencia a la revista.

La mayoría de revistas que publican artículos referentes a la degradación del PS presentan factores de impacto superiores a 1, cabe destacar la publicación de artículos en la revista “Macromolecules” con un factor de impacto de 3,621 (Tabla I. 5-3).

Tabla I. 5-3. Factor de impacto de las principales revistas en el campo del estudio de la degradación del PS.

Publicación	País	Factor de Impacto
Polymer Degradation and Stability	Reino Unido	1.405
Journal of Applied Polymer Science	Estados Unidos	1.017
Polymer Engineering and Science	Estados Unidos	0.958
Journal of Polymer Science – Part A Pol Chem	Estados Unidos	2.226

---

Macromolecules	Estados Unidos	3.621
European Polymer Journal	Reino Unido	1.086
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis	Holanda	1.463
Polymer	Reino Unido	2.340
Polymer Testing	Reino Unido	0.722
Polymer – Plastics Technology and Engineering	Estados Unidos	0.345

---



## **II. Objetivos.**



## 1 Objetivos.

El principal objetivo de esta investigación es la mejora de la calidad de los materiales reciclados a partir de residuos estirénicos.

De forma general, el proceso de reciclado es un proceso donde va a influir tanto la calidad del material a reciclar como los propios parámetros que intervienen en el mismo.

Por tanto, con estos condicionantes la hipótesis planteada para alcanzar una alta calidad en el material obtenido, se requiere de un control del propio proceso y de aquellos factores que afectan al material.

En este caso, el poliestireno se trata de un material utilizado en diferentes sectores, aunque para el presente trabajo se centrará en material procedente del sector envase y otros productos desechables.

El poliestireno incluido en el grupo de plásticos comerciales ocupa el sexto lugar en el ranking de consumo con un 7% del total, al igual que el resto de polímeros éste ha sufrido un incremento considerable durante los últimos años. Destaca el uso del 42 % de la producción en el sector envase, quedando el resto distribuido en diferentes porcentajes en otros sectores como la fabricación de lámina, línea blanca, electrónica de consumo,...

En lo referente al reciclado de materiales poliméricos el PE es el material dominante sobre el resto, con un 78 %; en cambio no existe un ítem que haga referencia al reciclado de PS, sino que éste queda englobado junto con otros materiales poliméricos. En conclusión, existe una necesidad de potenciar el reciclado de un material que por sus aplicaciones, sector envase principalmente, presenta buenas características frente a su recuperación.

Por otro lado, existe documentación que estudia el comportamiento del PS en diferentes situaciones, así como las distintas reacciones que tienen lugar en el material, pero en pocos casos se analiza la influencia de las condiciones de uso y vida del producto en su comportamiento sobre material recuperado, ni la influencia que tienen frente a su recuperación.

En el presente trabajo se dividen los factores que pueden afectar a la calidad del material obtenido en factores de dos tipos:

- ◆ Los diferentes ciclos de procesado que normalmente sufre el residuo durante su transformación y su recuperación, afectan de distinta manera a la fase estirénica y a la fase butadiénica, provocando la degradación térmica del material. Por otro lado, los residuos quedan expuestos a la radiación solar debido a los pasos previos que deben seguirse para la recuperación de los residuos estirénicos, de tal modo que también suelen sufrir degradación por efecto de la radiación UV procedente del sol.
- ◆ Otra de las dificultades que aparecen a la hora de recuperar los residuos estirénicos es la presencia de impurezas. El PS es junto con el PP, uno de los polímeros de uso común más utilizados para el procesado mediante inyección, de manera que es fácil encontrar un mismo producto fabricado con dos materiales distintos. Este hecho provoca la aparición de impurezas durante el proceso de recuperación, comprometiendo la calidad del material final.

A partir de estas hipótesis, y con el fin de conseguir el objetivo principal se plantean objetivos parciales que marquen el peso relativo de cada factor en la calidad fundamental del material. Estos objetivos parciales son:

- ◆ Caracterización de los materiales reciclados con el objeto de conocer los cambios que aparecen en el material.
- ◆ Determinar la influencia de la radiación UV procedente de la luz solar para establecer el tiempo máximo de exposición sin que exista pérdida de propiedades.
- ◆ Determinar el grado de degradación térmica que sufre el HIPS con la observación de variaciones en el comportamiento del material a distintas temperaturas de procesado, con el fin de establecer las temperaturas idóneas de procesado del material recuperado.
- ◆ Caracterizar el comportamiento del HIPS con la presencia de bajos contenidos de PP, con el fin de establecer el porcentaje máximo de PP presente en el proceso de recuperación.
- ◆ Determinación de la composición del material de partida, de tal modo se establecerá el proceso previo para su separación.

## **2 Planificación de la investigación.**

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados se ha seguido una serie de pasos reflejados en las siguientes etapas:

### **2.1 Caracterización de los materiales recuperados.**

Al tratarse de materiales recuperados es característico de todos ellos el haber soportado diferentes temperaturas de proceso, así como distintos ciclos de procesado. Además durante el proceso de recuperación es frecuente encontrar una serie de impurezas de distinta procedencia, bien sea por el propio material de partida o bien sea por el proceso de recuperación.

Una técnica de fácil uso y sencillez en la interpretación de los resultados obtenidos es la calorimetría diferencial de barrido, con ella se pueden localizar variaciones en las distintas reacciones que tienen lugar en el material, además también se pueden identificar la presencia de otros materiales.

### **2.2 Caracterización del HIPS expuesto a la radiación solar.**

Otro de los factores que produce degradación en los materiales poliméricos es la degradación por efecto de la radiación UV, bien sea de procedencia natural o artificial. El almacenaje a la intemperie de los residuos poliméricos plantea que se realice un estudio sobre la influencia de la radiación solar sobre las propiedades del material.

#### **2.2.1 Preparación de las muestras.**

Con el fin de aproximar el estudio al proceso real que puede sufrir el material se escogen una serie de láminas preparadas para el termoconformado de los envases, posteriormente estas son expuestas a la radiación solar con una inclinación de 45° para obtener la mayor incidencia de radiación UV. Se toman muestras cada semana (168 horas), hasta completar el estudio y alcanzar las 12 semanas de exposición (2016 horas).

Para la realización del ensayo de tracción se realiza el troquelado de las láminas con el fin de conseguir la forma especificada en la norma.

### 2.2.2 Caracterización mecánica.

La caracterización mecánica de las láminas de SB se realiza mediante el ensayo de tracción, con el que se determinará la tensión de rotura, el módulo de elasticidad, el alargamiento a la rotura y la energía de rotura.

A su vez se diferenciará entre las propiedades mecánicas resistentes y dúctiles; la exposición a la radiación solar puede influir de distinta manera a las diferentes propiedades del SB expuesto a la radiación solar.

### 2.2.3 Caracterización Térmica.

La energía aportada por la radiación solar produce la rotura de cadenas, estas variaciones a nivel estructural se reflejan en cambios de comportamiento en el material. Con la técnica de análisis DSC se determinará la variación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero, además de analizar las diferencias entre la energía liberada por reacciones de entrecruzamiento en el mismo por la presencia de butadieno.

Por otro lado, la técnica TGA permitirá conocer variaciones sobre la temperatura de degradación.

### 2.2.4 Caracterización espectroscópica infrarroja.

La exposición de las muestras a la radiación UV hace que se pueda diferenciar entre una cara expuesta y otra no expuesta. En base a este concepto el análisis se realizará sobre las dos superficies.

La realización de la caracterización espectroscópica infrarroja no ha requerido de la realización de films de las muestras, ya que el uso de la técnica ATR permite observar directamente la superficie del material. La elección de esta técnica está motivada fundamentalmente por el afán de conocer en primer lugar, las diferencias entre las distintas muestras, y por otro lado, las variaciones entre la cara expuesta y la no expuesta de una misma muestra. Además en el caso de la preparación de films, el uso de disolventes puede alterar los resultados finales obtenidos.

### 2.2.5 Análisis mediante pirólisis y CG-MS.

La exposición solar del material provoca roturas entre las cadenas siendo estas de menor longitud a medida que el tiempo de exposición es mayor. De este modo tras la pirólisis del material los compuestos de menor tamaño serán más abundantes en función del tiempo de exposición.

## **2.3 Caracterización del HIPS procesado a diferentes temperaturas.**

Un fase importante del estudio es la influencia de la temperatura sobre el material, anteriormente se ha comentado que los residuos se caracterizan fundamentalmente por haber soportado distintos ciclos térmicos con diferentes temperaturas de proceso.

### 2.3.1 Preparación de las muestras para la realización de ensayos mecánicos.

En este apartado se utilizará material virgen con el fin de iniciar el estudio sin ningún tipo de degradación, el HIPS es introducido en la máquina de inyección y se inyectarán probetas utilizando temperaturas englobadas dentro del rango de temperaturas recomendado para el mismo (210, 220, 230, 240, y 250 °C), además también se inyectarán distintas probetas utilizando temperaturas que quedan fuera del rango de temperaturas recomendadas, 270 y 290 °C, de este modo se podrán observar cambios en el material cuando este ha sufrido temperaturas extremas.

### 2.3.2 Caracterización mecánica del HIPS procesado a distintas temperaturas.

La caracterización mecánica de las distintas muestras de HIPS preparadas, se determina con la realización de los distintos ensayos mecánicos. De este modo con el ensayo de tracción se determinan parámetros como la tensión de rotura, el alargamiento, el módulo de elasticidad y la energía de rotura representada por el área que engloba el gráfico de tracción. De igual modo, y con el ensayo de impacto, se determina la energía absorbida por el material con la aplicación de esfuerzos a elevada velocidad. Por último, se determina la dureza mediante el uso del durómetro Shore en la escala D.

Los ensayos se realizan en todas las temperatura de procesado diferenciando entre las propiedades mecánicas resistentes y las propiedades mecánicas dúctiles, estas

pueden verse afectadas de diferente forma en función de la temperatura de proceso utilizada.

### 2.3.3 Caracterización térmica del HIPS procesado a distintas temperaturas.

La determinación del índice de fluidez de las distintas muestras será orientativo del comportamiento del material en sucesivos procesados. Para la realización de este apartado se ha variado la temperatura utilizada en el equipo, de este modo se podrán observar las variaciones de la fluidez del material en función de dos parámetros: la temperatura de procesamiento utilizada, y la temperatura utilizada en la obtención del índice de fluidez.

Por otro lado, es interesante el uso de la técnica DSC para determinar la temperatura de transición vítrea de la fase estirénica, así como el grado de entrecruzamiento del butadieno.

### 2.3.4 Caracterización mediante espectroscopia infrarroja.

La técnica FTIR aporta información sobre los distintos tipos de enlaces que presenta el material, de este modo es posible observar variaciones en las intensidades de picos característicos. En el HIPS aparecen distintas bandas de absorción correspondientes tanto a la fase estirénica como al butadieno. El uso de esta técnica permitirá corroborar fenómenos observados con el uso de otras técnicas como fenómenos de entrecruzamiento en el butadieno por la presencia de dobles enlaces carbono – carbono.

### 2.3.5 Observación microscópica.

El análisis macroscópico de las superficies y la posterior inspección mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), permitirá realizar un estudio de las superficies de rotura producidas tras el ensayo de tracción

### 2.3.6 Identificación de compuestos generados durante la pirólisis del material.

La técnica combinada pirólisis con CG-MS, Cromatografía de gases – Espectrometría de masas permite la identificación de compuestos generados durante la

descomposición del material frente a la temperatura. El HIPS es un material que está formado por dos fases, una fase estirénica y otra formada por butadieno, la variación de los compuestos consecuencia de la degradación en función de la temperatura de proceso utilizada determinará el material más susceptible de sufrir variaciones en función de la temperatura de proceso.

## **2.4 Caracterización del HIPS en presencia de PP.**

### **2.4.1 Predicción del comportamiento mecánico del HIPS / PP.**

La incompatibilidad que presentan algunos polímeros hace que resulte de interés la predicción del comportamiento de dichas mezclas donde las propiedades mecánicas del polímero vendrán definidas por las propiedades de cada material que forman la mezcla y la interacción que tengan los mismos.

El modelo de cajas equivalentes (EBM) ha sido aplicado con éxito por diversos autores en distintas mezclas de materiales poliméricos. Una de los inconvenientes que presenta el modelo es que requiere en primer lugar de la caracterización mecánica de todo el sistema para posteriormente conocer el parámetro de interacción "A" de los dos elementos.

Con esta premisa el objetivo es poder predecir el valor del parámetro "A" sin necesidad de realizar toda la caracterización mecánica de las distintas mezclas que forman el sistema; para ello el uso de las leyes de la solubilidad permitirá realizar la predicción del parámetro "A". Posteriormente se contrastarán los resultados obtenidos de la caracterización mecánica.

### **2.4.2 Preparación de las mezclas para la caracterización mecánica.**

A partir de los estudios previos realizados se han preparado mezclas de HIPS con PP en distintos porcentajes (0, 2'5, 5, 7'5, 10 % en peso de PP), de este modo se analizarán muestras que representan muestras reales del propio proceso de recuperación.

Al tratarse de bajos contenidos de PP la preparación de las mezclas se realizará en la propia máquina de inyección, suficiente para producir el mezclado del material en el interior del husillo. Además, las diversas muestras se inyectarán utilizando dos

temperaturas, 220 y 250 °C, rango inferior y superior recomendado para el procesado; con el objeto de analizar simultáneamente la influencia del PP y la influencia de la temperatura de proceso en presencia de PP.

#### 2.4.3 Caracterización mecánica.

La realización de los ensayos mecánicos permitirá en primer lugar comprobar la predicción realizada en el apartado anterior. Pero además, se obtendrá el resto de propiedades mecánicas procedentes del ensayo de tracción, tales como, el alargamiento a la rotura, o la energía de rotura. De forma análoga, mediante el ensayo de impacto y el ensayo de dureza, se completará el estudio sobre las propiedades mecánicas de las distintas mezclas.

#### 2.4.4 Observación microscópica.

La inspección de la superficie de las distintas roturas se realizará mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de observar diferencias frente las muestras sin presencia de PP, y de aportar información complementaria sobre la interacción de ambos materiales.

#### 2.4.5 Caracterización térmica.

La realización del ensayo de Índice de Fluidez (MFI) permitirá estimar la procesabilidad del HIPS en presencia de PP.

Posteriormente, y con el fin de determinar el efecto que produce la presencia de PP sobre las diferentes transiciones térmicas se realizará el estudio calorimétrico para determinar variaciones en la temperatura de transición vítrea, y variaciones en la energía liberada por el entrecruzamiento de cadenas por la presencia de butadieno.

#### 2.4.6 Caracterización espectroscópica infrarroja.

La interacción de dos materiales genera la presencia de nuevos tipos de enlaces, la caracterización mediante FTIR permitirá localizar la presencia de nuevos enlaces mediante la comparación de las muestras y los materiales vírgenes.

## **2.5 Estudio de la presencia de otras impurezas.**

### 2.5.1 Análisis del material de partida.

La identificación de los diferentes materiales que aparecen durante el proceso de recuperación permitirá tomar medidas correctoras sobre el proceso para obtener un material reciclado de mayor calidad.

El análisis visual y el uso de técnicas, como la técnica DSC y la combinación de pirólisis – cromatografía de gases – espectroscopía de masas servirán para la correcta identificación de los diversos materiales que aparecen al principio del proceso de recuperación.

### 2.5.2 Cuantificación de la presencia de poliéster.

El análisis de diferentes tipos de envase correspondientes a diversas marcas comerciales permitirá conocer el porcentaje en peso de cada material. Por otro lado, un análisis cuantitativo y cualitativo del material durante el proceso de recuperación permitirá conocer la cantidad de poliéster frente al poliestireno, además de identificar las propiedades físicas de las partículas de poliéster.

### 2.5.3 Estudio del proceso de recuperación.

El seguimiento del material a través de todo el proceso de recuperación permitirá conocer los tratamientos que sufre el mismo a lo largo de éste, y de así poder tomar acciones correctivas adecuadas para subsanar posibles irregularidades en el material reciclado causadas por el proceso, tales como humedad, presencia de impurezas (papel, aluminio),...

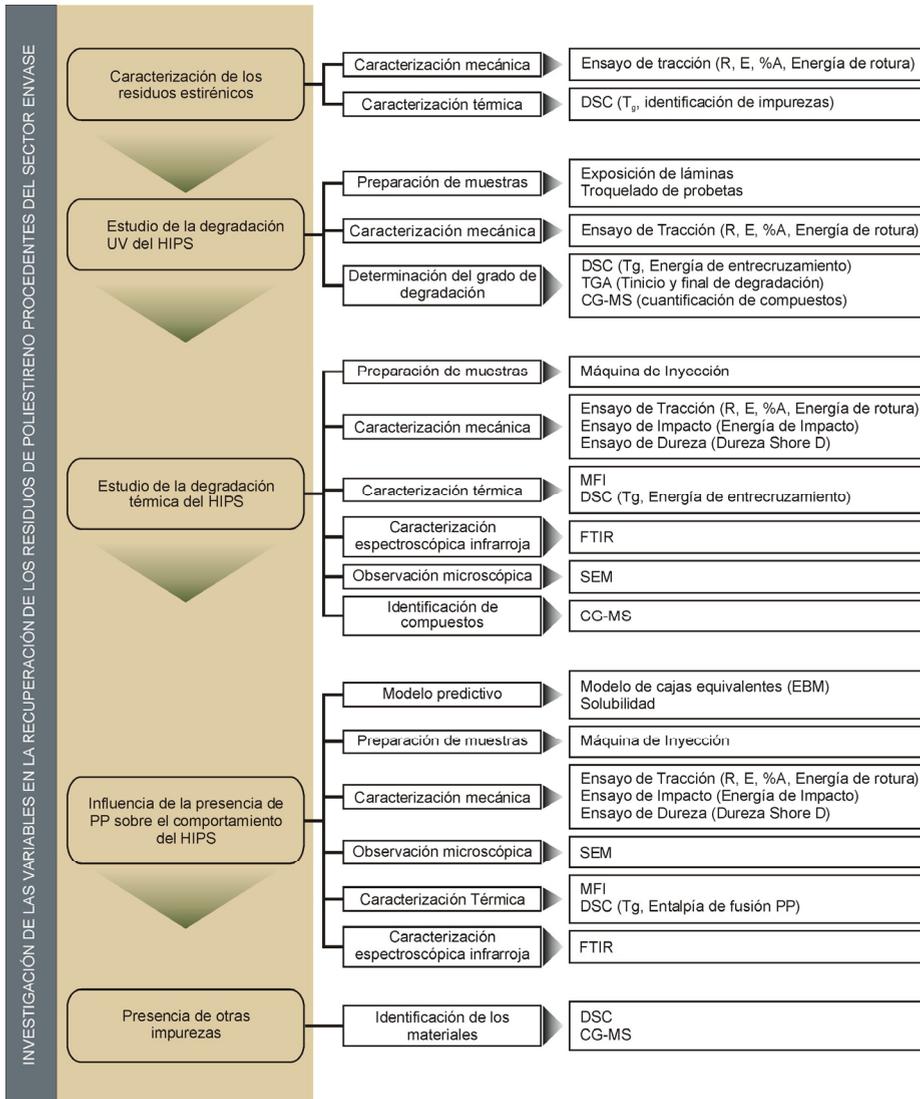


Figura II. 2-1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.

### **III. Experimental.**



## 1 Técnicas experimentales.

Son diversas las técnicas instrumentales que se pueden emplear para el análisis de los polímeros, siendo las más utilizadas para su identificación y caracterización las de análisis térmico: análisis termogravimétrico, TGA; calorimetría diferencial de barrido, DSC; y análisis térmico mecánico dinámico, DMA fundamentalmente, y la espectrofotometría. Además permiten conocer los procesos que tienen lugar durante la degradación del material.

Ahora bien, no solamente es necesario conocer el material desde el punto de vista térmico, también es necesario caracterizarlo en términos de procesabilidad y de prestaciones mecánicas: resistencia a tracción, módulo elástico, % alargamiento a la rotura, energía de impacto, dureza,...

Desde el punto de vista de la procesabilidad es útil la determinación del índice de fluidez (MFI), así como la utilización de la viscosimetría o técnicas reométricas para la determinación de las condiciones óptimas de procesado. Por otro lado, desde el punto de vista mecánico es necesario el uso de diversos ensayos mecánicos: ensayo de tracción, dureza, impacto, que permitirán obtener las prestaciones del material.

Por último, cabe destacar la existencia de otras técnicas que complementan la información obtenida con las anteriormente mencionadas, estas son las técnicas de microscopía, fundamentalmente la microscopía electrónica de barrido (SEM) en el estudio de la superficie de fractura de materiales, que además de informar sobre los procesos que conducen a la rotura, puede ayudar en el estudio de la estructura.

### 1.1 Técnicas de análisis térmico (TA).

El análisis térmico engloba una serie de técnicas que permiten evaluar determinadas propiedades físicas y químicas de una muestra cuando se somete a un programa de temperatura ([27] Charsley, E.R. and Warrington, S.B., 1992). Su importancia radica en que no solamente es una herramienta analítica, sino que también es una potente herramienta para ingeniería.

Actualmente, las áreas de aplicación de estas técnicas incluyen mediciones ambientales, análisis de composiciones, estudio de reacciones químicas, determinación de propiedades dinámicas,... Un equipo integrado de análisis térmico, puede aportar gran cantidad de información sobre un material: temperaturas de

transición vítrea, pérdidas de peso, energías de activación, cambios dimensionales, modificaciones en los módulos, propiedades viscoelásticas,...

Las técnicas de análisis térmico pueden emplearse con fines cualitativos y/o cuantitativos. Las muestras pueden ser identificadas y caracterizadas mediante investigación cualitativa de su comportamiento térmico. Los resultados cuantitativos se obtienen a través de los cambios de peso y de entalpía a medida que la muestra es calentada. Las técnicas más importantes de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos se muestran en la Tabla III. 1-1.

Tabla III. 1-1. Técnicas de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos.

<b>Técnica</b>	<b>Aplicaciones</b>
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	Cinéticas de reacción, análisis de purezas, curado de polímeros, ...
Análisis Térmico Diferencial (DTA)	Diagramas de fase, estabilidad térmica
Análisis Termogravimétrico (TGA)	Estabilidad térmica, análisis cualitativo
Análisis Termomecánico (TMA)	Temperaturas de reblandecimiento, coeficientes de expansión
Análisis Mecánico Dinámico (DMA)	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica
Análisis de gases desprendidos (EGA)	Análisis de componentes orgánicos volátiles

#### 1.1.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica más versátil, ya que permite resolver aspectos tales como la identificación cualitativa y cuantitativa, el estudio de degradación, estudio de procesos térmicos acumulados por el material...([28] Mathot, V., 1994).

La técnica registra los cambios de energía que experimenta una muestra en relación a un material inerte de referencia. Cuando ocurre una transición térmica, un cambio físico que provoca una emisión o absorción de calor en la muestra, se añade energía térmica a ambas células, muestra y referencia, con el fin de mantener ambas a la

misma temperatura. Ya que la energía transferida es exactamente igual a la energía absorbida o envuelta en la transición, el balance de energía supone una medida calorimétrica directa de la energía de dicha transición.

- **Fundamentos de la técnica.**

El funcionamiento de todos los equipos DSC se basa en lo mismo, energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura, Figura III.1.1. Cada célula está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada ( $T_p$ ).

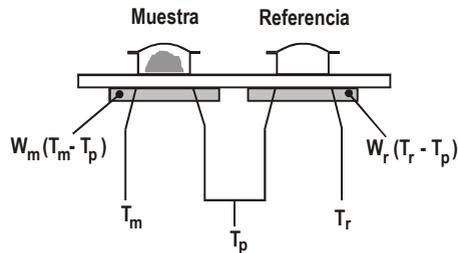


Figura III. 1-1. Esquema básico de una célula DSC.

Las temperaturas instantáneas de cada célula,  $T_r$  y  $T_m$  se miden y se comparan con el valor de la temperatura programada. La energía suministrada por el sistema a cada una de las células es función lineal de la diferencia entre la temperatura instantánea y la temperatura programada:

$$E_m = W_m (T_m - T_p) \quad \text{ec. 1}$$

$$E_r = W_r (T_r - T_p) \quad \text{ec. 2}$$

Siendo  $E_m$  y  $E_r$  las energías eléctricas suministradas por las resistencias correspondientes, y  $W_m$  y  $W_r$  son constantes del sistema que dependen de las características del material, de la masa o de su capacidad calorífica.

- **Aplicaciones de la técnica DSC en materiales poliméricos.**

Son diversas las aplicaciones que tiene la técnica DSC en el campo de los polímeros. El empleo de ésta puede ser tanto a nivel cualitativo como cuantitativo. La forma, número, posición de los picos,... aporta suficiente información para la determinación cualitativa del material. Por otro lado, el área encerrada por estos picos es proporcional al calor que participa en los distintos procesos y, por lo tanto, proporciona resultados cuantitativos. Una de las condiciones necesarias para que las medidas cuantitativas sean de elevada fiabilidad es que los picos no deben solaparse.

El análisis DSC, permite identificar varios tipos de transiciones:

- ◆ Transiciones de 2º orden en las que se detecta un cambio de fase.
- ◆ Picos endotérmicos puntiagudos, consecuencia de una fusión.
- ◆ Picos endotérmicos redondeados, como consecuencia de reacciones de descomposición o disociación.
- ◆ Picos exotérmicos causados por un cambio de fase cristalina.
- ◆ Picos exotérmicos ocasionados por reacciones químicas.

Algunas posibilidades de entre la extensa variedad que aporta esta técnica son las siguientes:

- ◆ Determinación de la entalpía de un proceso en función de la temperatura.
- ◆ Determinación de pureza de los compuestos.
- ◆ Estudio de la estabilidad a la oxidación.
- ◆ Determinación de % de cristalinidad de polímeros parcialmente cristalinos.
- ◆ Cálculo de la temperatura de transición vítrea.
- ◆ Estudio de cinéticas de reacción: cálculo de la energía de activación aparente, orden de reacción, constantes de velocidad,...
- ◆ Determinación del calor específico.
- ◆ Estudio de procesos de envejecimiento.
- ◆ Rangos de temperaturas características.
- ◆ Estudios de compatibilidad entre polímeros.

Quizás la mayor cantidad de aplicaciones de la técnica DSC en los últimos años ha sido dentro del campo de los polímeros. Así, esta técnica es empleada para medir temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ ; puntos de fusión,  $T_m$ ; grado de cristalinidad; calores de fusión o cristalización; temperaturas de descomposición y otros parámetros ([30] Kong, Y. and Hay, J.N., 2002).

Entre las aplicaciones más importantes destaca la identificación de materiales ya que la técnica del DSC ha sido aplicada para un amplio número de polímeros desde hace muchos años y ha sido utilizada como método rutinario de análisis. Las transiciones térmicas de los termoplásticos suelen presentar una baja variabilidad, de ahí que se consideren como características propias de cada uno de ellos. La identificación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) a través de un salto de la línea base, la identificación de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) caracterizada por un pico endotérmico estrecho o el comienzo de la degradación, fácilmente identificable como un proceso exotérmico a altas temperaturas, de naturaleza irreversible.

Todas estas transiciones aportan la base para la identificación de materiales poliméricos. En el estudio de mezclas, la técnica DSC permite determinar la miscibilidad de los diferentes componentes así como su identificación, a través de la modificación de las  $T_g$  de los diferentes componentes que integran dicha mezcla ([31] Lu, X. and Weiss, R.A., 1996; [32] Kolarik, J. and Lednický, F., 1997)

Una aplicación muy habitual de la calorimetría diferencial es la determinación de la fracción de materia cristalina en materiales semicristalinos ([33] USERCOM, ; [34] Albano, C. and Sánchez, G., 1999). El método se basa en la medida del calor de fusión de la muestra que es proporcional a la cantidad de materia cristalina. Así, la cristalinidad de una muestra de polímero se puede determinar midiendo la energía total absorbida por 1 gramo de muestra y restando la que absorbería un gramo de la especie totalmente amorfa en el mismo intervalo de temperatura, todo ello dividido por el calor de fusión de 1 g de muestra totalmente cristalina.

Otros estudios muy importantes con utilización de DSC son los de degradación térmica de mezclas de polímeros. En los últimos años se han realizado varios estudios basados en las variaciones en la temperatura de transición vítrea.

La calorimetría diferencial también ha sido ampliamente utilizada para estudiar la cinética de reacciones químicas. Se han propuesto una gran cantidad de métodos para la determinación de energías de activación, órdenes de reacción y constantes de velocidad tanto para los procesos de polimerización ([35] Kissinger, H.E., 1957) como para los de degradación, tanto isoterma como no isoterma. En la mayoría de ellos se representan funciones de la variación de energía frente a funciones de la temperatura.

También son habituales los estudios de historia térmica acumulada ([33] USERCOM). En ocasiones es conveniente eliminar la historia térmica de diferentes materiales para poder realizar un estudio comparativo en igualdad de condiciones. En otras lo que puede interesar es, precisamente, constatar la existencia de esta historia térmica y evaluar cómo ha podido afectar al material. Para eliminar la historia térmica basta con someter al polímero a un programa de temperaturas no agresivo, en condiciones de reversibilidad, hasta alcanzar una temperatura moderada en que no se hayan producido transiciones irreversibles (degradación) en el mismo.

A continuación se enfrían mediante un programa térmico lo suficientemente lento como para no influir en la estructura final del material. La historia térmica juega un papel decisivo en los polímeros semicristalinos, donde el grado de cristalinidad se ve fuertemente influenciado por las condiciones de enfriamiento.

- **Equipos para calorimetría diferencial de barrido (DSC).**

Los registros DSC se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo 821 perteneciente al conjunto de técnicas de análisis térmico integrable, de la serie STAR e-2000. En la Figura III. 1-2 se muestra un esquema más detallado del equipo.

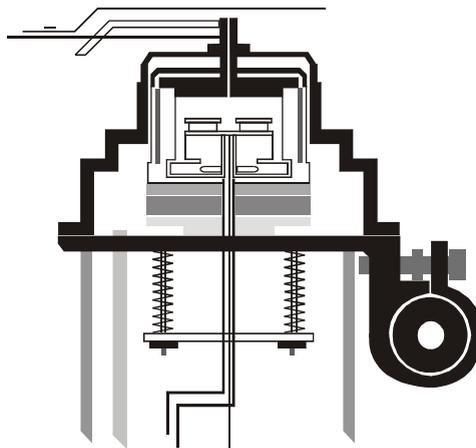


Figura III. 1-2. Esquema de la célula de medida DSC.

Las características del equipo DSC Mettler-Toledo 821, son las siguientes:

**Datos de temperatura.**

- ◆ Rango de temperatura:  $T_{amb}$  hasta 700 °C
- ◆ Precisión en temperatura:  $\pm 0,2$  °C
- ◆ Reproducibilidad temperatura:  $\pm 0,1$  °C
- ◆ Velocidad de calentamiento: 0 (cond. Isotérmicas) hasta 100 °C min<sup>-1</sup>
- ◆ Velocidad de enfriamiento (aire). Máx T hasta 100 °C en 8-9 min
- ◆ Velocidad de enfriamiento (N<sub>2</sub> liq.): 100 °C hasta -100 °C en 15 min
- ◆ Precisión medidas de entalpía:  $\pm 2$  %

#### Datos calorimétricos.

- ◆ Tipo de sensor: Cerámico
- ◆ Constante de tiempo de señal: 2,3 s
- ◆ Rango de medidas
  - 100 °C  $\pm 350$  mW
  - 300 °C  $\pm 250$  mW
  - 700 °C  $\pm 200$  mW
- ◆ Resolución: 0,04  $\mu$ W

Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40  $\mu$ l, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. El gas de purga empleado es el nitrógeno, con un caudal regulable de 0 – 100 ml min<sup>-1</sup>. En la realización de los ensayos se ha utilizado un caudal aproximado de 50 ml min<sup>-1</sup> dado que los productos desprendidos no son excesivamente corrosivos y no dañan los sensores. Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de Iridio y Zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos.

Las determinaciones se han realizado tomando como referencia el crisol de aluminio vacío. En todos los ensayos realizados se ha eliminado la historia térmica previa del material mediante un proceso de calentamiento hasta superar las transiciones vítreas de los componentes del blend pero sin alcanzar ningún proceso de degradación para, a continuación, someter a la muestra calentada a un proceso de enfriamiento lento que deje la estructura lo más relajada posible para su posterior análisis y así disponer de todas las muestras en las mismas condiciones.

### 1.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

Conceptualmente es la técnica de análisis térmico más sencilla. En ella se determina el cambio en la masa de la muestra como función de la temperatura o el tiempo bajo la acción de un programa de temperaturas controlado ([27] Charsley, E.R. and Warrington, S.B., 1992).

- **Fundamentos de la técnica.**

La técnica permite trabajar de tres formas distintas dependiendo del programa térmico aplicado:

- ◆ Termogravimetría isoterma, en la cual la masa de la muestra se registra en función del tiempo a temperatura constante.
- ◆ Termogravimetría cuasi-isoterma, en la cual la muestra se calienta hasta masa constante en un programa creciente de temperaturas de muy bajo gradiente.
- ◆ Termogravimetría dinámica, en la cual la muestra se calienta en una atmósfera habitualmente inerte y donde la temperatura va cambiando de un modo predeterminado, normalmente con velocidad lineal. Este último caso es el más habitual en los estudios de análisis térmico.

Se trata de una técnica especialmente adecuada para estudiar el curso de los procesos de degradación de materiales poliméricos a través de la identificación de los diferentes procesos que experimenta la muestra y la estimación de los principales parámetros cinéticos ([36] Coats, A.W. and Redfern, J.P., 1965; [37] Horowitz, H.H. and Metzger, G., 1963; [38] Flynn, J.H. and Wall, L.A., 1966). Esta técnica, permite el acoplamiento a otros equipos que suministran información sobre las especies desprendidas (que provocan pérdida de masa) con lo cual la información sobre los procesos de degradación puede ser muy completa. Se ha observado que el análisis cinético no isoterma ([39] Marín, M.L. et al., 1998) presenta muchas ventajas sobre el análisis isoterma ([40] Basan, S. and Güven, O., 1986), ya que permite obtener los parámetros cinéticos a partir de una sola curva. En la práctica, la mayoría de métodos no isotermos están basados en el programa de temperatura dado por la fórmula siguiente:

$$T = T_0 + \beta t$$

ec. 3

donde  $T$  es la temperatura del horno en el tiempo  $t$ ,  $T_0$  es la temperatura inicial y  $\beta$  la velocidad de calentamiento constante.

Las ventajas de la determinación de parámetros cinéticos con el uso de estos métodos son las siguientes:

- ◆ La cinética se puede establecer en un amplio intervalo de temperaturas.
- ◆ Es posible obtener gran cantidad de información de una muestra simple, por ejemplo la temperatura de máxima descomposición, o bien los parámetros cinéticos.
- ◆ La determinación de parámetros cinéticos y térmicos en una sola muestra elimina el problema de la utilización de varias muestras.
- ◆ Cuando una muestra sufre una reacción importante a una temperatura determinada, los resultados obtenidos usando métodos isotermos son cuestionables debido a que se puede iniciar la degradación en el período de precalentamiento.

Por el contrario, estos métodos también presentan ciertos inconvenientes en su utilización. Uno de ellos es que la obtención de buenas resoluciones requiere normalmente de velocidades de calentamiento bajas lo que puede llegar a hacer excesivamente largos los experimentos.

Otro inconveniente que se plantea al utilizar el método dinámico es el inherente a la absorción de calor por la muestra lo que provoca que en muchas ocasiones no coincidan las temperaturas del horno y de la muestra. Si no se diera un calor de reacción, la curva temperatura - tiempo daría una línea recta. En cualquier caso se han desarrollado una serie de modelos matemáticos que permiten una mejor interpretación de los resultados ([41] Gao, X. *et al.*, 1993; [42] Gao, X. *et al.*, 1993; [43] Carrasco, F., 1993).

La curva resultante de cambio de masa frente a la temperatura proporciona información respecto a la estabilidad térmica y la composición de la muestra inicial, de cualquier compuesto intermedio y del producto final si lo hay.

Se pueden definir dos temperaturas como características de cualquier reacción no isoterma:

- ◆ La temperatura inicial,  $T_i$ , que es aquella a la cual el cambio de masa es de una magnitud tal que es detectable en la termobalanza.

- ◆ La temperatura final,  $T_f$ , que es aquella a la cual el cambio de masa presenta el valor máximo correspondiente a la reacción completa.

- **Aplicaciones de la termogravimetría en materiales poliméricos.**

Uno de los campos en los que se han encontrado un mayor número de aplicaciones de la termogravimetría durante los últimos años ha sido en el campo de la ciencia de los polímeros. Dichas aplicaciones incluyen comparaciones de estabilidades térmicas relativas, efecto de aditivos, estudios sobre cinéticas de degradación, análisis de copolímeros y otros muchos ([29] Chiang, W.Y. and Hwung, D.S., 1987; [44] Wilkie, C.A., 1999).

En estudios sobre degradación térmica, el TGA puede servir para conocer la estructura molecular y la disposición de las unidades repetidas o la existencia de dobles enlaces.

#### Identificación cualitativa.

- ◆ Por comparación.

Cada tipo de polímero presenta una diferente estabilidad térmica. Por ello, la termogravimetría permite la diferenciación entre polímeros de acuerdo con las características de descomposición, como rango de temperaturas, velocidad o energía de activación. Pero, por otro lado, muchos polímeros no muestran diferencias tan acusadas y se hace más difícil su identificación. Además, la estabilidad térmica de un compuesto puede verse afectada por la presencia de otros. Es por ello que estos procedimientos no son muy utilizados.

- ◆ Por curvas específicas.

Se pueden utilizar los datos suministrados por las curvas termogravimétricas para la identificación de compuestos dentro de una misma familia. Así, la información utilizada puede ser:

- La forma de la curva TG.
- La temperatura de máxima velocidad de pérdida de peso.
- El % de pérdida de peso a una temperatura dada.
- La relación de las alturas de los saltos.

También se ha propuesto que un plástico desconocido puede ser identificado mediante el conocimiento de cinco características de su curva termogravimétrica.

- La presencia de residuos.
- La temperatura final de descomposición.
- La temperatura final del tramo lineal de la curva.
- La temperatura inicial de descomposición.
- La temperatura para el 50% de pérdida de peso.

Obviamente, este método requiere de la utilización de librerías de curvas obtenidas con el mismo instrumento y en las mismas condiciones, lo cual limita en gran medida su capacidad.

#### Análisis de la composición.

Las técnicas de análisis termogravimétrico han sido ampliamente aplicadas al estudio de polímeros con el fin de conocer el contenido en cualquier clase de aditivos. Uno de los tipos más importantes es el de los plastificantes, los cuales normalmente presentan una estabilidad térmica menor que la de los polímeros y pueden ser separados de estos por calentamiento a temperaturas moderadas y en atmósfera de nitrógeno.

Además, algunas cargas inorgánicas pueden ser identificadas y determinadas cuantitativamente en presencia de otras cargas, debido a su descomposición en sus componentes fundamentales si estos son volátiles. Un ejemplo es el  $\text{CaCO}_3$  el cual se descompone en  $\text{CaO}$  (sólido) y  $\text{CO}_2$  (gas) a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . La pérdida de peso entre  $600$  y  $750\text{ }^\circ\text{C}$  es debida al desprendimiento de  $\text{CO}_2$  con lo que se puede determinar la cantidad de  $\text{CaCO}_3$  presente.

#### Determinación de parámetros cinéticos.

Una de las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos de análisis en la ciencia de los polímeros es la determinación de parámetros cinéticos. La termogravimetría dinámica es la técnica más usada debido a su simplicidad y a la ventaja de que sólo es necesario un termograma para la determinación de todas las constantes cinéticas. Hay muchos métodos propuestos para el análisis de los termogramas y la determinación de los parámetros cinéticos de la degradación térmica ([40] *Basan, S. and Güven, O., 1986*; [45] *Cheng, S. and Wunderlich, B.Z., 1988*). Así, se pueden determinar constantes de velocidad, energías de activación aparentes, órdenes de reacción y factores preexponenciales de Arrhenius. Se ha comprobado

que los valores obtenidos dependen no sólo de factores como la atmósfera, flujo de gas, masa de muestra o velocidad de calentamiento sino también del tratamiento matemático de los datos.

#### Combinación con otras técnicas.

Se han efectuado muchos trabajos sobre combinación del análisis termogravimétrico con otras técnicas analíticas para el estudio de una gran cantidad de materiales, especialmente muestras desconocidas ([27] Charsley, E.R. and Warrington, S.B., 1992). En estos casos, el TGA permite el calentamiento rápido y con alta precisión de la muestra, además de información de los cambios de masas y los parámetros cinéticos, mientras que las otras técnicas identifican la naturaleza de los cambios de masa y sus mecanismos. Normalmente, las técnicas de análisis de los gases desprendidos (EGA) permiten un acoplamiento con el instrumento de TGA para un análisis continuo permitiendo la automatización.

Las técnicas analíticas que con más frecuencia se acoplan con TGA son la espectrometría infrarroja (IR), espectrometría de masas (MS), fotometría, cromatografía de gases (GC) y los métodos electroquímicos. Pero, se deben considerar una serie de factores para el acoplamiento de estas técnicas. Por un lado, la velocidad de calentamiento en TG es relativamente lenta, de tal forma que se deben efectuar algunos ajustes en la técnica acoplada. Además, un análisis termogravimétrico es efectuado habitualmente con un flujo de gas, el cual debe ser elegido cuidadosamente para permitir un completo estudio de la muestra. Por otro lado, para algunas técnicas analíticas como MS, es necesario un alto vacío. El tamaño de la muestra también es un parámetro importante a considerar. Una muestra demasiado grande no puede ser utilizada para algunas técnicas, pero si es excesivamente pequeña no puede ser detectada por otras. Por todo ello se hace necesario un control absoluto de los parámetros del método.

- **Equipos para análisis termogravimétrico (TGA).**

Los registros TGA se han realizado con una célula de medida Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 perteneciente al conjunto de módulos de análisis térmicos integrables de la serie STAR e-2000. El horno empleado en este equipo es de tipo horizontal (Figura III.1.3).

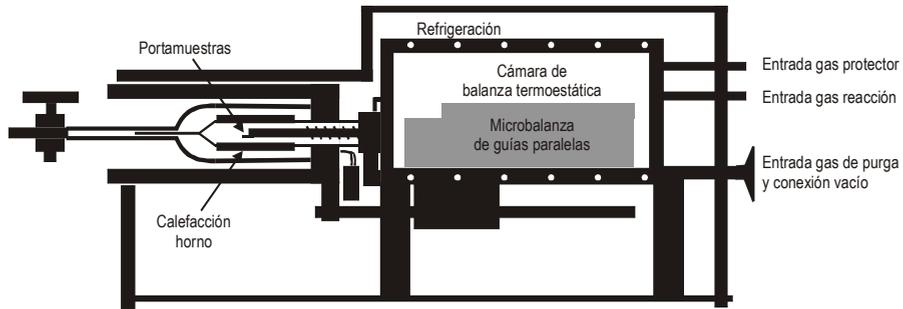


Figura III. 1-3. Esquema de la termobalanza TGA/SDTA 851.

Las características técnicas del equipo se detallan a continuación:

#### Datos de temperatura.

- ◆ Rango de temperaturas:  $T_{amb}$  hasta 1100 °C
- ◆ Precisión de temperatura:  $\pm 0,25$  °C
- ◆ Reproducibilidad de temperatura:  $\pm 0,15$  °C
- ◆ Velocidad de calentamiento:  $T_{amb}$  hasta 1100 °C en 5 min
- ◆ Velocidad de enfriamiento: 1000 °C hasta 100 °C en 20 min
- ◆ Datos de la balanza termogravimétrica.
  - Rango de medidas: 1 g o 5 g
  - Resolución: 1,0  $\mu$ g

#### Datos del SDTA.

- ◆ Resolución: 0,005 °C
- ◆ Ruido: 0,01 °C
- ◆ Constante de tiempo de señal: 15 s

Los crisoles portamuestras son de grafito ya que el programa térmico empleado se ha situado entre 30 y 700 °C a diferentes velocidades de calentamiento, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de  $N_2$  80 ml min<sup>-1</sup>.

## **1.2 Espectrofotometría Infrarroja (FTIR).**

Las técnicas espectroscópicas, y en especial, la espectrofotometría infrarroja han adquirido un papel decisivo en el estudio y caracterización de materiales poliméricos. Su importancia es tal que es utilizada, en combinación con otras técnicas, en tareas de identificación tanto cualitativa como cuantitativa de materiales poliméricos y sus mezclas ([46] Scholl, F. and Hummel, D.O., 1984).

En la actualidad la mayoría de los equipos de espectrofotometría infrarroja se basan en el empleo del interferómetro de Michelson que realiza la transformada de Fourier (FTIR). La diferencia más importante con respecto a los infrarrojos de dispersión es que si bien utilizan fuentes, dispositivos y detectores similares, los equipos de FTIR trabajan con la interferencia de dos rayos IR controlados a través de un sistema de espejos. Después, el interferograma se convierte mediante software en un espectro de transmitancia en función del número de onda. Los FTIR presentan una serie de ventajas frente a los dispersivos tradicionales, en particular, el tiempo de registro de los datos, una mayor resolución y posibilidad de trabajar en un amplio abanico de intensidades infrarrojas.

- **Fundamentos de la técnica.**

Un método sencillo para obtener información sobre la identidad de una estructura de naturaleza orgánica es mediante el espectro de absorción infrarrojo. El espectro muestra una representación del % de radiación infrarroja que atraviesa la muestra para diferentes números de onda.

El estudio detallado de los diferentes picos y bandas de absorción para los diferentes números de onda dan una idea sobre la composición de la muestra. Estos picos y bandas son característicos de determinados grupos funcionales y facilitan la identificación de la estructura.

El espectro infrarrojo aporta información sobre la estructura del material en base a las frecuencias de los modos normales de vibración de la molécula (por ejemplo, un modo normal de vibración es aquél en que cada átomo ejecuta una oscilación armónica simple respecto a su posición de equilibrio). Los equipos actuales se basan en la construcción del espectro infrarrojo a partir de un interferograma obtenido mediante el interferómetro de Michelson (Figura III.1.6).

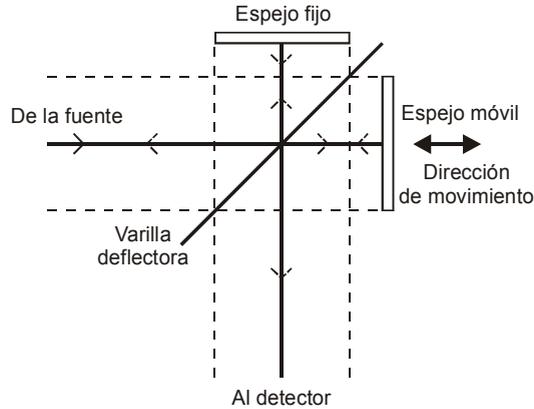


Figura III. 1-4. Esquema básico del interferómetro de Michelson empleado en FTIR.

Los espectros se pueden obtener indistintamente en función de la transmitancia o la absorbancia. La transmitancia es la relación entre la potencia o intensidad radiante ( $I$ ) transmitida a través de la muestra y la intensidad incidente ( $I_0$ ), mientras la absorbancia representa el logaritmo decimal de la relación entre la intensidad incidente y la intensidad radiante que atraviesa la muestra.

$$T = I I_0^{-1} \quad \text{ec. 4}$$

$$A = \log_{10} T^{-1} \quad \text{ec. 5}$$

Dada la facilidad en la realización de barridos en el rango de números de onda correspondientes a la radiación infrarroja (habitualmente entre  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) en la técnica FTIR, lo más corriente es realizar un número elevado de barridos para eliminar, en la medida de lo posible, los picos debidos al ruido no deseado del equipo. Es bastante habitual realizar entre 200-300 barridos para la obtención de un espectro óptimo.

La aplicación de la técnica FTIR a materiales poliméricos puede hacerse de diferentes maneras, según la naturaleza de la muestra que se desea analizar ([47] Seymour, R. and Carraher, C., 1995). En materiales poliméricos es bastante habitual trabajar en forma de film; sin embargo, este método requiere que el film sea lo más transparente posible para obtener una señal apropiada y que permita identificar las bandas y picos más característicos, en caso contrario, el nivel medio de absorbancia es tan elevado

que impide la identificación de picos que dan una señal débil. Otra forma de trabajo, habitual al trabajar con materiales de naturaleza termoestable, es depositando una pequeña película sobre un cristal de KBr, CsI, CaF<sub>2</sub>, u otro compuesto que sea transparente en la zona del infrarrojo objeto de estudio.

Otro aspecto a considerar en la aplicación de la técnica es la realización de ensayos en blanco, ya que la humedad, el CO<sub>2</sub>,... presentes en el aire absorben en determinados números de onda del infrarrojo y puede enmascarar determinados picos o bandas, de ahí que sea práctica habitual realizar ensayos en blanco o background para obtener un buen espectro.

- **Aplicaciones de las técnicas espectroscópicas en materiales poliméricos.**

Las aplicaciones de las técnicas espectroscópicas, y en particular la FTIR, se centran en todas aquellas en las que se requiere un estudio de la estructura y composición del material.

Es una técnica ampliamente utilizada en la identificación y caracterización de materiales poliméricos y sus mezclas, y en otras aplicaciones en las que determinados procesos tienen una repercusión en el espectro del material al aparecer o desaparecer determinados picos o bandas. Así, es posible realizar un seguimiento de los procesos de degradación (por fenómenos foto-oxidativos o termo-oxidativos) de materiales poliméricos que al llevar asociada la rotura de algunos enlaces, provoca algunos cambios en el espectro característico del material ([48] Nagai, N. et al., 2004).

Otras aplicaciones de la técnica se basan en el seguimiento de determinadas reacciones a través de un estudio del área o intensidad de los diferentes picos que van apareciendo o desapareciendo según se trate de productos o reactivos.

Otro de los campos de interés en la utilización de las técnicas espectroscópicas es la caracterización de blends y estudio de fenómenos de miscibilidad a través de interacciones entre las diferentes especies que integran el mismo.

En este sentido, son muchos los trabajos que se centran en el estudio espectroscópico de mezclas y la determinación de picos correspondientes a enlaces por puentes de hidrógeno ([49] Painter, P.C. and Coleman, M.M., 1999) y de otra naturaleza que son indicativos de una parcial interacción entre diferentes componentes del blend ([50] Jayle, L. et al., 1996).

- **Equipos para espectrofotometría infrarroja (FTIR).**

El equipo empleado en la caracterización espectroscópica, es un equipo de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de la serie Satellite 3000 de Mattson.

Entre las características más importantes de este equipo destacan las siguientes:

◆ Temperatura de la fuente:	1400 K
◆ Resolución del espectro:	Entre 128 $\text{cm}^{-1}$ y 1 $\text{cm}^{-1}$
◆ Rango del espectro:	Medio IR. 6000 – 375 $\text{cm}^{-1}$
◆ Amplif. Ganancia señal:	Entre 1x y 20x
◆ Detector:	DTGS
◆ Deflector del haz:	Ge sobre substrato de KBr
◆ Altura del haz:	6,35 cm sobre la base
◆ Espejos:	diamante + aluminio

La versatilidad del software del equipo permite trabajar sobre los espectros obtenidos o bien exportar los datos del espectro en formato ASCII para ser procesados en cualquier otro programa informático. Entre las posibilidades que ofrece el software del equipo están la determinación de los picos, estabilización de la línea base, espectro de absorbancias y transmitancias, integración de picos, y hasta incluye una base de datos con numerosos espectros de muestras de diferentes componentes orgánicos y gráficos, y tablas con las bandas y picos de absorción característicos de muchos grupos funcionales.

Entre los accesorios del equipo destaca el ATR (reflectancia total atenuada) especialmente adecuado para muestras que no presenten elevada transparencia, habitualmente, elastómeros.

La absorción de agua o  $\text{CO}_2$  del aire se elimina mediante la realización de ensayos en blanco o backgrounds que se restan del espectro obtenido con la muestra analizada. La región de trabajo en infrarrojo que permite el equipo se sitúa entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  y dada la rapidez de realización de los barridos, es conveniente realizar un número de barridos no inferior a 200 para eliminar, en la medida de lo posible los efectos del ruido no deseable.

### 1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las técnicas de microscopía electrónica se basan en la información contenida en los electrones que atraviesan, microscopía electrónica de transmisión, TEM; o rebotan, microscopía electrónica de barrido, SEM sobre la superficie de un material al hacer incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad.

- **Fundamentos de la técnica.**

Una de las tareas más importantes en el estudio de mezclas de materiales poliméricos se centra en el desarrollo de técnicas de contraste entre las diferentes fases para una correcta observación ([51] Hobbs, S.Y. and Watkins, V.H., 1999). En ocasiones, este contraste se produce de forma natural debido a las diferencias en los índices de refracción de los materiales, composición química,... pero la situación más habitual es la necesidad de preparar las superficies a observar para que el proceso sea exitoso.

En la microscopía electrónica de transmisión (TEM), el procedimiento de contraste más empleado es teñir alguno de los componentes mediante inmersión con tetróxido de osmio ( $\text{OsO}_4$ ) o de rutenio ( $\text{RuO}_4$ ). El tetróxido de osmio se emplea básicamente en cauchos insaturados ya que el óxido forma con los carbonos del doble enlace un éster osmato. Incluso esta técnica ha dado buenos resultados con especies que en principio no reaccionan con el óxido pero un tratamiento previo con algún componente (hidracina) mejora considerablemente la tinción conseguida. El tetróxido de rutenio es más inestable que el de osmio pero es más apropiado en mezclas con múltiples componentes.

En lo referente a la microscopía electrónica de barrido (SEM), es importante destacar que su gran profundidad de campo la convierte en una técnica especialmente adecuada para la observación de muestras con una topografía de superficie bastante variada. Además, las muestras se preparan con mucha facilidad puesto que pueden emplearse las obtenidas en cualquier proceso de fractura, con lo cual la técnica, además de información morfológica, aporta información vital para el estudio fractográfico. Los mejores resultados se obtienen cuando la adhesión entre las fases no es óptima y la matriz rompe de forma frágil. Esta situación provoca una superficie repleta de partículas desprendidas y cavidades que permiten realizar estudios de distribución de tamaños de partícula y adhesibilidad. De cualquier forma, debido a los procesos asociados a la preparación de la muestra, esta técnica presenta limitaciones en cuanto a análisis cuantitativo pero desde el punto de vista cualitativo se puede extraer mucha información que debe ser contrastada con otras técnicas.

En ocasiones es conveniente examinar la superficie pulida y en otras es adecuado someter la superficie a la acción de un disolvente selectivo ([52] *Lyngaae-Jorgensen, J. et al., 1999*) para provocar la extracción parcial de alguna de las fases y poder apreciarse mejor.

- **Aplicaciones de la microscopía electrónica en materiales poliméricos.**

Las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) se han utilizado durante mucho tiempo en el estudio de la superficie de fractura de materiales poliméricos y sus mezclas, en tanto en cuanto, aportan información tanto estructural como de los mecanismos y naturaleza de la fractura; en algunos casos permite observar procesos de deformación plástica, en otros, fracturas frágiles por falta de adhesión con la matriz. Toda esta información es útil para conocer la morfología y posible interacción de los componentes así como los diferentes procesos que se han producido en el material hasta alcanzar la fractura.

Son numerosos los estudios realizados sobre la superficie de fractura de mezclas con fines cualitativos ([29] *Chiang, W.Y. and Hwung, D.S., 1987*) donde se aprecia en un componente una fractura frágil, en otro, fractura dúctil y la observación de las micrografías a diferentes composiciones permite deducir si se trata de una fractura frágil o dúctil y, en consecuencia, estimar cuál es el componente que está influyendo en mayor medida en las prestaciones finales del blend. También son muchos los estudios que demuestran la falta de miscibilidad entre los componentes de una mezcla, observable a través de la falta de adhesión de la fase dispersa en la matriz o simplemente como una fase dispersa en forma de esferas en la matriz. En mezclas con polímeros de cristal líquido y polímeros reforzados con fibra corta permite observar la orientación de las distintas fases y de las fibras de refuerzo ([53] *Chu, J. and Sullivan, J.L., 1996*). Los estudios de la superficie de fractura también son especialmente adecuados para evaluar la influencia de la incorporación de agentes modificadores de impacto o de agentes compatibilizadores que mejoran las prestaciones del material ([54] *Seo, Y. and Kim, H.J., 2002*).

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) ha dado excelentes resultados en los últimos años en la observación y caracterización de las diferentes fases que componen un blend y estudiar la miscibilidad de diferentes sistemas. El principal inconveniente que tiene es la preparación de las muestras pero la información sobre la morfología, miscibilidad de las mezclas es excelente. Se ha empleado en la identificación de la morfología de las fases en sistemas parcialmente miscibles e inmiscibles y asignar a un patrón de comportamiento.

Para el estudio de la morfología de sistemas trifásicos, es preferible el empleo de la técnica TEM utilizando algún elemento de tinción, aunque el estudio de la fractura también puede aportar gran cantidad de información cualitativa.

- **Equipos para microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido principalmente, a su elevado poder de resolución (alrededor de 3 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

El equipo que se ha empleado en la caracterización de la superficie de fractura de las muestras es un microscopio electrónico JEOL modelo JSM-6300 con las siguientes características:

◆ Modos de imagen:	Electrones secundarios y retrodispersados
◆ Voltaje de aceleración:	0,5 hasta 30 kV
◆ Aumentos:	x5 hasta x300.000
◆ Fuente:	LaB <sub>6</sub>
◆ Resolución:	3 nm
◆ Vacío:	10 <sup>-5</sup>

A su vez, está provisto de una sonda de microanálisis de energías dispersivas de rayos X (Link Pentafed de Oxford Instruments) lo que permite la identificación tanto cualitativa como cuantitativa, (puntual, lineal o superficial) de los elementos químicos de la muestra con número atómico mayor que 9.

#### **1.4 Pirólisis – cromatografía de gases – espectrometría de masas.**

La cromatografía gaseosa es una de las técnicas más potentes para la identificación de compuestos. Con el uso de esta técnica es posible la separación de los componentes de una muestra mediante el uso de dos fases, una fase estacionaria (líquida) la cual posee una superficie de exposición muy grande y otra fase móvil, que consiste en un gas que circula en contacto con la fase estacionaria.

La muestra se vaporiza en el sistema de inyección y es transportada por la fase móvil gaseosa, gas carrier, a través de la columna. El reparto o partición de los componentes de la muestra con la fase estacionaria, se basa en sus diferentes solubilidades a una temperatura dada. Por lo tanto, los componentes de la mezcla, solutos o analitos, se separan entre sí en base a sus presiones de vapor relativas y de acuerdo a sus afinidades con la fase estacionaria. Este tipo de proceso cromatográfico se denomina elución. Los principales componentes en un sistema de cromatografía gaseosa son: la fuente de gas portador, el sistema de inyección, el horno que contiene la columna, el detector y el sistema de registro e integración.

En resumen, un cromatógrafo de gases funciona de la siguiente forma: un gas inerte fluye en forma continua desde un cilindro de gas a través del inyector, la columna y el detector. La velocidad de flujo del gas carrier se controla para asegurar tiempos de retención reproductibles y minimizar las variaciones y ruidos en el detector.

La muestra se inyecta, normalmente con una microjeringa, en el inyector que se encuentra a alta temperatura donde se vaporiza y es transportada a la columna, en general de 15 a 30 m de longitud, cubierta en la parte interior por un film de un líquido de alto punto de ebullición, la fase estacionaria. La muestra se reparte entre la fase móvil y la estacionaria de modo que los componentes individuales se separen en base a su solubilidad relativa en la fase líquida y sus presiones de vapor relativas.

En el caso del estudio de materiales poliméricos es común el uso de un pirolizador que permite volatilizar el material y poder realizar análisis sin preparar las pertinentes disoluciones. Los gases formados tras pirolizar la muestra son llevados a la columna siguiendo el mismo proceso que en el caso de inyectarlo con la microjeringa. Tras la columna, el gas carrier y la muestra pasan a través de un detector, donde se mide la cantidad de cada componente y se genera una señal eléctrica. Esta señal se transmite a un sistema de registro e integración, el cual genera un cromatograma que representa un registro del análisis.

Las muestras analizadas deben presentar una serie de características:

- ◆ Gases, líquidos o sólidos.
- ◆ Peso molecular entre 2 hasta aprox. 400 unidades de masa.
- ◆ Compuestos orgánicos o inorgánicos.
- ◆ La muestra debe ser volátil o debe poder ser transformada en volátil.

Como en todos los equipos o técnicas existen una serie de ventajas y una serie de limitaciones que se detallan a continuación:

- ◆ Ventajas:
  - Eficiente, elevada resolución.
  - Requiere muestras pequeñas ( $\mu\text{l}$ ).
  - Alta sensibilidad, detecta ppm y a menudo ppb.
  - Cuantitativa (en ciertas condiciones).
  - Alta velocidad de análisis.
  - Buena exactitud.
  - Fácil de usar, bien conocida.
- ◆ Limitaciones:
  - La muestra debe ser volátil.
  - No aplicable a muestras termolábiles.
  - Muestras “sucias” requieren de un clean-up previo.
  - Se debe utilizar otro sistema de detección (ej. MS) para confirmar la identificación.
- **Componentes de un cromatógrafo de gases.**

#### Gas carrier.

La función principal del gas carrier es transportar la muestra a través de la columna. Es la fase móvil, debe ser inerte en las condiciones usadas y no debe interactuar químicamente con la muestra. Una segunda función es actuar como una matriz conveniente en el detector para la medida de los componentes en la mezcla. La selección del gas carrier (portador) dependerá fundamentalmente del tipo de detector utilizado. Los gases más utilizados son  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , He o Ar. La baja viscosidad que presenta el  $\text{H}_2$  lo hace ideal para su uso en columnas capilares largas en las cuales se requiere flujos relativamente altos. La curva de Van Deemter relaciona la altura de plato teórico de la columna con la velocidad de flujo lineal de la fase móvil, y a partir de la cual la eficiencia de la columna puede ser optimizada, siendo muy diferente para cada gas.

#### Control de flujo y su medida.

La medida y el control del flujo del gas carrier es esencial para lograr una buena eficiencia de separación de la columna y para el análisis cualitativo de las mezclas. La

eficiencia de una columna depende de la velocidad lineal del gas, la cual se puede determinar fácilmente cambiando la velocidad de flujo hasta lograr el máximo número de platos y conseguir la mejor resolución.

Para el análisis cualitativo de mezclas es esencial tener una velocidad de flujo constante y reproducible de forma que los tiempos de retención también sean reproducibles. La comparación de los tiempos de retención es la técnica más rápida y sencilla para la identificación de componentes. Se debe tener en cuenta que 2 o más compuestos pueden presentar el mismo tiempo de retención, pero en ningún momento un componente puede presentar 2 tiempos de retención diferentes en las mismas condiciones instrumentales. Por lo tanto, el tiempo de retención es una característica de cada soluto, pero no único. Obviamente un buen control de flujo es esencial para este método de identificación.

#### Sistemas de inyección.

La muestra a ser analizada por cromatografía gaseosa puede ser de diferente naturaleza, puede ser un gas, líquido o un sólido. En consecuencia, el sistema de inyección debe contemplar estas características y permitir que la muestra sea introducida al cromatógrafo en forma rápida y cuantitativa. Para cada caso, se requiere de diferentes tipos y tamaños de columnas y por lo tanto se dispone de diferentes sistemas de inyección. Para los fines de esta discusión, se considerarán sólo columnas capilares y el sistema de inyección más frecuente, que involucra la aplicación de un divisor, sistema split, de flujo; o la eliminación del mismo, sistema splitless.

Mientras que la inyección de la muestra en columnas empacadas normalmente no presenta problemas. Una forma de introducir una cantidad pequeña y definida de muestra en una columna capilar, consiste en utilizar el sistema "split", es decir que sólo una cierta cantidad de la muestra inyectada llega a la columna. Esta cantidad se determina por la relación de split, la cual normalmente se encuentra en el rango 1:20-1:200. Dado que el sistema de "split-injection" puede provocar discriminación de los componentes de mayor punto de ebullición, no siempre puede ser utilizado con fines cuantitativos.

En todos los casos se debe considerar previamente el uso de jeringas apropiadas. El material de la aguja es acero inoxidable, al igual que el émbolo, mientras que el cuerpo de la jeringa es de vidrio borosilicatado. Un criterio útil en la selección de jeringas, consiste en utilizar jeringas cuyo volumen total sea al menos dos veces mayor que el volumen a ser inyectado. En todos los casos y aplicaciones, la jeringa y sus partes

deben ser cuidadosamente limpiadas y enjuagadas con solventes apropiados entre inyecciones.

### Columna.

La decisión más importante en la fijación de los parámetros para un análisis por cromatografía gaseosa, es la selección de la mejor columna o fase estacionaria. La otra decisión importante es la selección de la temperatura de la columna, pero se trata de una decisión menos crítica debido a la amplia posibilidad de programaciones que se pueden seleccionar y ensayar.

En la selección de una fase estacionaria se pueden seguir algunos o todos de los siguientes criterios:

- ◆ Información previa acerca de la separación requerida. Las referencias en la literatura y las notas de aplicación son fuente de este tipo de información. Si se encuentran otras columnas disponibles en el laboratorio, evaluar los resultados al utilizarlas.
- ◆ Selectividad. Determinar el tipo de interacción potencial entre el compuesto y la fase estacionaria (dispersión, dipolar, enlaces de hidrógeno). Si los compuestos tienen diferentes dipolos o pueden formar puentes de hidrógeno, considerar una fase estacionaria selectiva con esas características.
- ◆ Polaridad. Utilizar la fase estacionaria más no-polar que provea las separaciones requeridas.
- ◆ Límites de temperatura. Compuestos con altos punto de ebullición o pesos moleculares elevados requieren altas temperaturas de columna para evitar tiempos de retención extremadamente largos. Los límites de temperatura menores para las fases estacionarias polares, restringen su uso a compuestos con bajo o medio punto de ebullición (como aproximación a su volatilidad).
- ◆ Actividad de cada compuesto. Las columnas con fases estacionarias no polares generalmente son las más inertes. Con fases polares se pueden experimentar picos con cola.
- ◆ Tiempo de análisis. Algunas fases estacionarias dan separaciones satisfactorias en menos tiempo.
- ◆ Capacidad. Las fases estacionarias similares en polaridad a los compuestos a separar, tienen mayor capacidad para esos compuestos.
- ◆ Sangrado. En general, las fases estacionarias no polares tienen menos sangrado, y además el máximo de sangrado ocurre a mayores temperaturas.

- ◆ Detectores selectivos. Se deben evitar las fases estacionarias que contengan especies o grupos funcionales que generen una fuerte respuesta a un detector selectivo (ej. cianopropil con NPD). En este caso usualmente ocurren derivas extremas de la línea de base y elevado ruido.
- ◆ Versatilidad. Para análisis múltiples, se pueden requerir diferentes fases estacionarias para obtener una óptima separación. En algunos casos, diferentes análisis pueden ser realizados con una sola fase estacionaria sacrificando calidad en la respuesta y obteniendo resultados aceptables. Esta práctica reduce el número de columnas necesarias, lo que reduce la complejidad de su manejo y el costo.

### Temperatura de la columna

La temperatura de la columna debe ser lo suficientemente alta como para asegurar que los componentes de la muestra atraviesen la columna a una velocidad razonable. Sin embargo, no puede ser mayor que el punto de ebullición de la muestra; de hecho es preferible que la temperatura de la columna se encuentre por debajo del punto de ebullición. Se debe tener en cuenta que la temperatura de la columna debe operar a una temperatura a la que la muestra está en estado vapor, pero no debe estar en estado de gas. Es decir, la temperatura debe ser mantenida por encima del “punto de rocío” de la muestra, pero no por encima de su punto de ebullición.

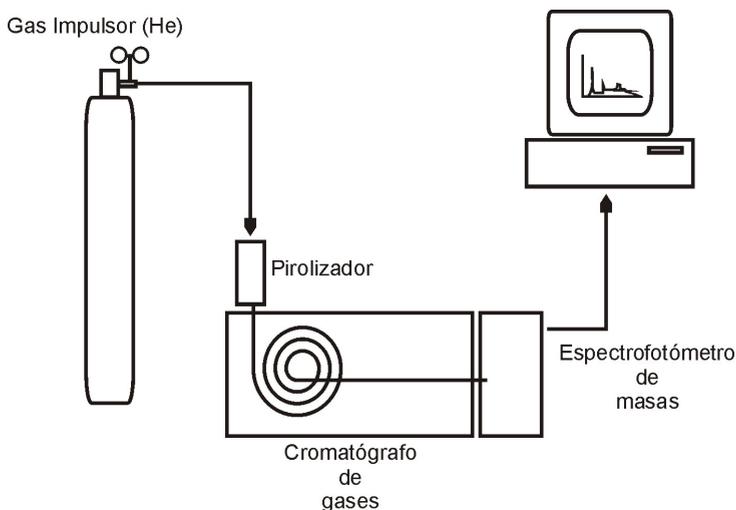


Figura III. 1-5. Esquema de la disposición del pirolizador-cromatógrafo de gases- espectrómetro de masas.

Las técnicas utilizadas implican el uso de sistemas isotermos, donde la temperatura de la columna se mantiene constante, o de temperatura programada (PTGC), donde la columna se somete a un incremento lineal de la temperatura con el tiempo.

De los diferentes acoplamientos desarrollados en relación al estudio de mezclas volátiles, el acoplamiento GC-MS es el que ha recibido mayor atención desde su inicio.

Entre las técnicas de acoplamiento de GC-MS, la más utilizada es la de análisis por impacto electrónico (EI). Sin embargo, la técnica de ionización química (CI) tiene cada vez más aplicaciones, desde su introducción en 1966, por la mayor información que permite obtener, siendo particularmente útil para la identificación de ésteres, acetales y cetales. Se puede aplicar ionización química positiva o negativa (gas reactivo: metano, isobutano, amoníaco,  $\text{NO}_2$  + metano).

Para la realización de la pirólisis se ha utilizado un pirolizador Pyroprobe® 1000 de CDS Analytical, Inc. Con las siguientes especificaciones:

- ◆ Temperatura programable hasta 1400 °C en incrementos de 1 °C.
- ◆ Rampa de calentamiento programable hasta 20 °C  $\text{ms}^{-1}$  en incrementos de 0,01 °C  $\text{ms}^{-1}$ .
- ◆ Tiempo de Pirólisis, variable desde 0,01 segundo hasta 99,99 segundos en incrementos de 0,01 segundos, este tiempo es independiente del tiempo de la rampa utilizada.
- ◆ Limpieza: 1200 °C durante 5 segundos.
- ◆ Sonda de filamento de platino en forma de espiral.
- ◆ Interfase:
  - Temperatura programable desde temperatura ambiente hasta 350 °C.

Se ha utilizado la combinación del cromatógrafo de gases con el espectrómetro de masas de Agilent Technologies. El cromatógrafo de gases (GC System) pertenece a la serie 6890N, y en el que se ha instalado una columna HP-5ms con las siguientes características:

- ◆ (5%-Phenyl)-methylpolysiloxano
- ◆ No-polar
- ◆ Idónea para GC/MS
- ◆ Excelente estabilidad frente compuestos activos incluyendo ácidos y bases

- ◆ Reducción del ruido para mejorar la sensibilidad en el espectro de masas.
- ◆ Enlaces y entrecruzamientos
- ◆ Rango de temperatura desde -60 hasta 350 °C

Por otro lado, el espectrómetro de masas (MSD) perteneciente a la serie 5973N posibilita una gran flexibilidad del control del instrumento, de los datos y de la capacidad analítica.

## 1.5 Otras técnicas y ensayos.

### 1.5.1 Ensayos de caracterización mecánica.

- **Ensayo de tracción.**

El comportamiento mecánico a tracción de un material refleja la relación entre el estado o nivel de tensiones que soporta el mismo y su respuesta ante tal perturbación, reflejada a través de una deformación de naturaleza elástica o plástica. Uno de los ensayos mecánicos más importantes para conocer el comportamiento mecánico de un material es el ensayo de tracción que permite obtener el diagrama de tensiones-deformaciones unitarias, a partir del cual se puede extraer información sobre los tramos de deformación elástica y plástica así como algunos parámetros que definen el comportamiento a tracción tales como el módulo elástico, tensión de rotura y % de alargamiento a la rotura. En el ensayo de tracción se somete una probeta de determinada geometría a la acción de un esfuerzo axial, habitualmente hasta la fractura.

La información que aporta el ensayo de tracción es muy completa en tanto en cuanto permite cuantificar la respuesta elástica y plástica del material a través de sus propiedades resistentes (módulo elástico o de Young y tensión de rotura) y dúctiles (% de alargamiento a la rotura). Las formas de trabajo en un ensayo de tracción son múltiples permitiendo incluso trabajar en condiciones de fatiga. Lo habitual es realizar un control por carrera, es decir estableciendo una velocidad constante de separación de las mordazas, aunque algunos equipos también permiten trabajar con un control por fuerza manteniendo una velocidad de incremento de fuerza constante a lo largo de todo el ensayo.

El área encerrada bajo el ensayo de tracción es útil para estimar la tenacidad de un material, entendida como el trabajo o energía que consume un material en el proceso de deformación y fractura. Para la realización de los ensayos de tracción se ha empleado una máquina universal electromecánica modelo ELIB 30 de Ibertest con células de carga intercambiables de 5 y 30 kN.

- **Ensayo de dureza.**

Otra propiedad mecánica de interés es la dureza, que se define como la medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada. En las pruebas de dureza se mide la profundidad o tamaño de huella resultante tras la aplicación de una fuerza constante con un vástago, lo cual se relaciona con un número de dureza; cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella y, consecuentemente, menor dureza. Las durezas medidas tienen solamente interés desde el punto de vista relativo (no absoluto); son útiles para comparar comportamientos de diferentes materiales pero no para diseño y cálculo. Para materiales plásticos de dureza intermedia se emplea el durómetro Shore con la escala D ya que la escala A es para materiales de naturaleza elastomérica muy blandos.

Los ensayos de dureza se han realizado con un durómetro Shore con escalas intercambiables tipo A (para materiales blandos y elastómeros) y D (para materiales duros).

- **Ensayo de impacto.**

Las técnicas de ensayo de impacto están bien establecidas para caracterizar la fragilidad y fractura de los materiales. Un ensayo de impacto normalizado es el ensayo Charpy, que sirve para medir la resistencia al impacto a través de la resiliencia. La probeta tiene forma de barra de sección cuadrada, en la cual se puede practicar una entalla de diferente geometría con el fin de evaluar el comportamiento del material en presencia de concentradores de tensión. La carga de impacto se aplica de un golpe con un martillo en forma de péndulo preestablecida una altura  $h$ . La energía absorbida por la probeta en el proceso de deformación y fractura en el impacto, se determina en base a la diferencia de alturas del péndulo entre el punto inicial antes del ensayo y la altura alcanzada después del impacto.

En lo referente a los ensayos de impacto se ha empleado un péndulo tipo Charpy con masas regulables para rangos de energías de 1 y 6 J.

- **Ensayos de caracterización reológica.**

Índice de fluidez.

El ensayo de fluidez (MFI), como su nombre indica permite evaluar la fluidez de un material, entendida esta como la facilidad que tiene para fluir o desplazarse en estado fundido a través de una boquilla de geometría determinada. Es un ensayo muy sencillo que tiene sentido a nivel cualitativo y para comparar diferentes materiales en las mismas condiciones de ensayo pero no puede emplearse con la finalidad de obtener parámetros de procesado. El ensayo consiste en hacer pasar a través de una boquilla de geometría definida un material plástico, que inicialmente se encuentra sólido en el interior de un cilindro calefactor, pero que, por la acción de la temperatura y de un peso aplicado, facilita el flujo plástico del material a través de la boquilla. Es una medida indirecta de la viscosidad del material y suele expresarse como cantidad de material (en peso o en volumen) que fluye a través de la boquilla en una unidad de tiempo. Habitualmente, los resultados se expresan en g/10 min o en cm<sup>3</sup>/10 min.



## **IV. Resultados y discusión.**



## ESTUDIO DE LA CALIDAD DE RESIDUOS ESTIRÉNICOS.

---

Estudio de la materia prima.

Caracterización del material recuperado.

Caracterización térmica del material recuperado de estireno.

Análisis térmico de material recuperado de baja calidad.

Efecto del polibutadieno (BR).

Conclusiones parciales.



## **1 Estudio de la calidad de residuos estirénicos.**

Durante los últimos años se están produciendo una serie de cambios a nivel comercial; la apertura de nuevos mercados, la aparición de más competidores (caso del sector textil en China), ha obligado a las empresas no sólo a desarrollar productos novedosos o productos atractivos y económicos, sino que también se han visto obligadas a proporcionar productos con una elevada calidad.

Para conseguir productos de calidad hay que tener en cuenta diferentes factores como el proceso, el acabado; pero no sólo aspectos relacionados con el producto en sí, también son fundamentales otros aspectos no relacionados directamente con el producto. Se trata de la distribución, el embalaje,..., pero lo primordial para obtener un producto de calidad es la materia prima utilizada, sin ella es difícil o prácticamente imposible conseguir una excelente calidad en el producto final.

Hasta el momento, conseguir piezas de elevada calidad no parece nada difícil. El problema surge cuando el material de partida no presenta una calidad aceptable; este hecho puede darse cuando el proceso de obtención no ha sido correctamente realizado o cuando se utilizan materiales recuperados o reciclados. En el primer caso, la solución es fácil y sencilla, simplemente la revisión y el control del proceso de obtención puede solucionar el problema. En cambio en el segundo caso, cuando se trabaja con material reciclado, la solución del problema ya no resulta tan fácil, ya que son muchos los factores que pueden influir en la calidad de un material reciclado.

Por otro lado, las empresas recuperadoras se encuentran con la dificultad de no poder rechazar el material que llega a las plantas de recuperación por diversos motivos, en primer lugar por una serie de contratos que ligan a estas empresas con las empresas que están generando el residuo; en segundo lugar por la escasez de residuos lo que conllevaría la parada del proceso de recuperación.

En este caso las operaciones se complican, se tiene que realizar un exhaustivo control de las materias recibidas, y seguidamente una serie de procesos como el lavado, la separación y la eliminación de impurezas entre otras, permitirán utilizar el material en un nuevo proceso de transformación. En el momento en el que alguna de estas operaciones falla, alcanzar la calidad total resulta casi imposible.

Desde hace mucho tiempo, en la recuperación de metales se realiza un control exhaustivo en la recepción de materias, lo que permite llevar a cabo sin ningún problema la recuperación del material. De hecho en la actualidad la mayoría de los metales utilizados proceden de procesos de recuperación. La cuestión cambia cuando se habla de materiales poliméricos; en este caso el material recuperado sufre

variaciones en sus propiedades debido a diferentes variables (ciclos térmicos, impurezas, exposición a la intemperie...). Uno de los principales problemas que presentan los residuos poliméricos es mantener constantes sus propiedades mecánicas, térmicas, físicas...

Durante los últimos años se ha producido una gran inestabilidad de los precios del petróleo que afectan en gran medida no solo al precio de los carburantes sino también a todas las materias que proceden del petróleo. En el año 1990, con la Guerra del Golfo se alcanzó el valor de 41,15 \$ por barril; tras la finalización de ésta, los precios volvieron a valores normales de mercado. Pero a partir de 1995 se inicia un fenómeno de altibajos en el precio del crudo; en 1997 se alcanzaban los 25 \$ por barril, dos años después en 1999 el precio alcanzó mínimos de mercado con un valor de 13 \$ por barril. Pasado este año el crudo aumentó su precio hasta alcanzar valores que superaron los del año 97, alcanzando los 34 \$ por barril. Pero es en el año 2004 cuando el precio del petróleo superó los 42 \$ por barril, motivado por la invasión de Irak por parte de los Estados Unidos. Este intenso crecimiento del precio del crudo no se ha detenido y en marzo de 2005 han alcanzado máximos históricos con precios de 55 \$ por barril (Figura IV. 1-1).

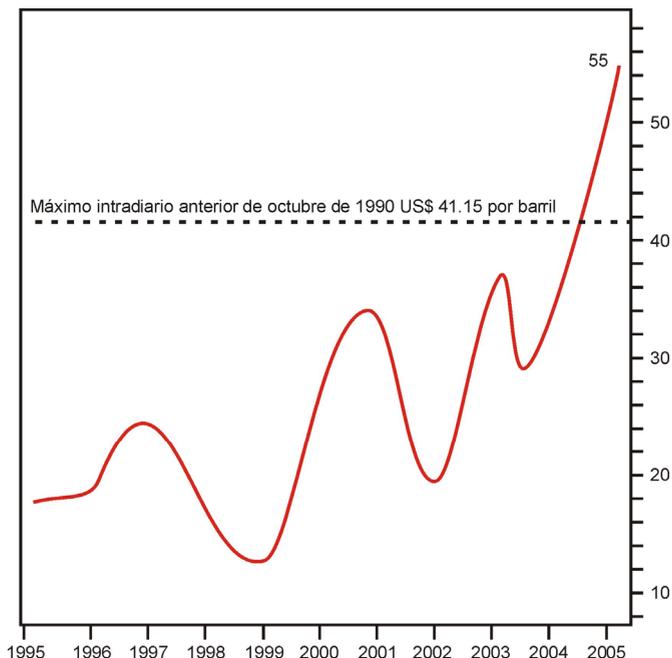


Figura IV. 1-1. Evolución del barril de petróleo WTI (Compresión semanal). Fuente [invertirOnline.com](http://invertirOnline.com)

Pero ya no sólo la influencia de conflictos bélicos, sino también un exceso en la demanda por parte de países en pleno crecimiento económico, como es el caso de China, pueden ocasionar un incremento de precios desmesurados.

Según los comunicados de prensa, parece ser que las variaciones no sólo afectan al precio de los carburantes, ya que afecta directamente a la economía del usuario directo, pero en realidad cualquier variación en el precio del petróleo afecta directa o indirectamente a toda actividad económica.

Viendo la importancia y el efecto que tiene el precio del crudo sobre la economía mundial, es el momento de potenciar políticas medio ambientales que fomenten tanto el reciclado como la recuperación de materias. Aunque desde hace años existe toda una serie de normativas referentes a este hecho, parece ser que no terminan de afianzarse.

El hecho que el precio de una materia dependa de forma tan directa, como es el caso de los polímeros, del precio del petróleo, hace que el reciclado y la recuperación de este tipo de materias adquieran especial relevancia; debido fundamentalmente a la diferencia de precio entre el material virgen y el material recuperado; en el caso del PS el precio del material virgen duplica el precio del material reciclado (Figura IV. 1-2) ([16] ANARPLA, 2005)

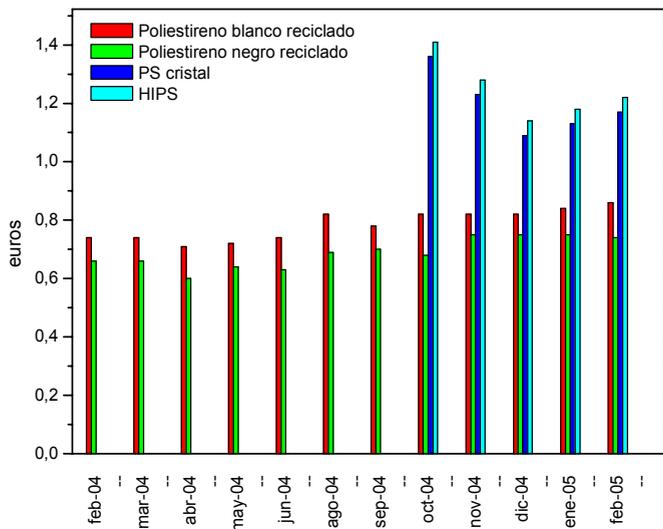


Figura IV. 1-2. Evolución de los precios del PS virgen y reciclado.

En este capítulo, se estudia qué factores son los que influyen en la calidad de los residuos poliméricos; en concreto de los residuos estirénicos. Inicialmente el estudio se centra en averiguar las variables que afectan a este tipo de residuo; para ello se han realizado diversos estudios previos. El grupo de investigación ha colaborado durante los últimos años con ACTECO, productos y servicios, S.L., empresa dedicada a la recuperación de materiales estirénicos fundamentalmente y que tiene como principal fuente de provisión el sector del envase y embalaje, aunque también utiliza otras fuentes de abastecimiento, como la recogida de productos retirados (las perchas procedentes de grandes almacenes es una de ellas).

Una de las condiciones exigidas al material reciclado es que mantenga al máximo las propiedades respecto al material virgen, siendo de elevada importancia las propiedades mecánicas y las térmicas para el diseño, cálculo y procesado del material reciclado.

Cabe diferenciar entre residuo y material recuperado, el polímero que llega a la planta de recuperación son residuos procedentes de otras empresas y a su vez se trata de la materia prima para la empresa recuperadora. De este modo, tras procesar los residuos la empresa obtiene material recuperado o reciclado

Tabla IV. 1-1. Nomenclatura utilizada para las diversas muestras de SB, tanto del residuo como del material reciclado.

Material	Estado	Tipo	Partida
SB (Estireno – Butadieno)	RS (Residuo)	S (Sevilla)	01
		L (Lácteo)	01
		F (Francia)	01
		P (Portugal)	01
	I (Inyectado)	01	
	RC (Reciclado)	N (Negro)	01
BI (Blanco)		01	
C (Color)		01	

Son diversas las partidas analizadas entre las que se encuentran comportamientos muy dispares. Es por ello que se haga uso de una nomenclatura con el fin de identificar en todo momento la procedencia y el tipo de material que se está analizando. La Tabla IV. 1-1 muestra la nomenclatura utilizada

### **1.1 Estudio de la materia prima.**

El material que llega a la planta de recuperación presenta diferentes características a causa de su diversa procedencia, aunque pueden subdividirse en dos grandes grupos. Un primer grupo engloba los materiales procedentes de la fase de envasado de productos lácteos, donde durante la fase de puesta en marcha de la máquina de envasado se genera la mayor parte de residuos. Un segundo grupo estaría formado por residuos procedentes de la inyección y de la retirada de productos del mercado, bien sea porque han llegado al final del ciclo de vida o bien por la sustitución del producto (perchas en grandes almacenes).



Figura IV. 1-3. Imagen de residuos triturados preparados para su procesado.

En el primer caso, se trata de un material que por su aplicación debe haber sufrido poca degradación térmica, ya que la normativa (Reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de materiales poliméricos en relación con los

productos alimenticios y alimentarios) especifica el uso de material virgen para aplicaciones alimenticias. Visualmente una de las características que presenta este tipo de residuo y que le da cierto valor añadido es su color blanco; la ausencia de colorantes permite tras el proceso de recuperación obtener material reciclado con un color específico tras la adición de un colorante. Este hecho es importante ya que una de las complejidades que presenta el material recuperado es la distinta coloración que en ocasiones presentan los distintos residuos.

Por otro lado, las empresas consumidoras de material reciclado exigen a la empresa recuperadora una continuidad en las propiedades del material; no sólo en lo que respecta a propiedades mecánicas y térmicas, de sencilla variación con el uso de aditivos o blends; sino también, y quizás de mayor importancia, en lo que respecta a sus propiedades ópticas (color, brillo, acabado superficial,...)

Los fabricantes de material virgen aseguran una constancia en las propiedades del material. El proceso químico está perfectamente controlado, consiguiendo de este modo una continuidad en el material en lo que respecta a sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas,... Además la reproducibilidad del proceso permite repetir su fabricación lo que asegura el uso del material en el tiempo.

En el caso del material recuperado, uno de los principales problemas es poder asegurarse una fuente de suministro lo suficientemente constante, no sólo en lo referente a las características mecánicas, térmicas, ópticas,... del material; sino también en lo que respecta a la cantidad del mismo que llega a la planta. De darse esta situación el proceso de recuperación del material polimérico sería idóneo y el material recuperado presentaría siempre las mismas propiedades y el mismo comportamiento, en otras palabras la empresa de recuperación dispondría de un estándar.

No obstante, se han observado una serie de irregularidades en el residuo que llega a la planta de recuperación. En primer lugar, el residuo triturado procedente de los envases de yogurt presenta ocasionalmente ciertas partículas de polipropileno; ello se debe a la utilización de este polímero en el envasado de yogurt líquido, una incorrecta separación en la planta de envasado provoca la aparición de éste en el residuo. En segundo lugar, el residuo de lámina de estireno utilizada para el envasado de yogurt presenta esporádicamente cierto grado de amarillamiento en algunas zonas; este fenómeno es típico de la exposición de los polímeros a la radiación UV procedente de la luz solar.



Figura IV. 1-4. Residuo en forma de lámina utilizada para el envasado de yogurt.

En este caso, la empresa no dispone de una fuente de suministro constante; el residuo que llega a la planta es elevadamente variable, bien sea por la cantidad de material recibido o bien sea por la temporalidad de la llegada de este. Este hecho ha planteado a la empresa, el buscar diversas fuentes de suministro que le permitan mantener el proceso de recuperación con buenos niveles de producción. Pero por otro lado, el uso de diferentes fuentes de suministro de material dificulta el objetivo de conseguir un material reciclado con propiedades y características constantes.

A pesar de esta dificultad, la empresa necesita suministrar lotes de material donde presente el mismo comportamiento mecánico, térmico,...Para ello, ha requerido de la instalación de una serie de silos de homogeneización; estos están dispuestos antes y después del proceso de granceado. El uso de los silos de homogeneización permite obtener lotes de 5000 kg con propiedades y características constantes.

La técnica DSC ha sido utilizada para la detección de variaciones en las distintas transiciones térmicas, así como para la localización de impurezas en el estudio de polímeros.

La aplicación de esta técnica sobre diversos residuos de estireno de diversa procedencia refleja la presencia de dos únicas transiciones térmicas; la temperatura de transición vítrea y la reacción consecuencia de la presencia de butadieno.

La transición vítrea presenta en todos los casos valores similares, entre 93 °C y 98 °C. De igual modo, a temperaturas de análisis más altas se encuentra un proceso endotérmico localizado entre 180 y 230 °C consecuencia del entrecruzamiento de cadenas de butadieno. Por el contrario, cabe destacar la presencia de un polímero de carácter poliolefínico en los residuos procedentes de inyección, debido a que es común el uso de polietileno como masterbatch para la coloración de materiales (Figura IV. 1-5).

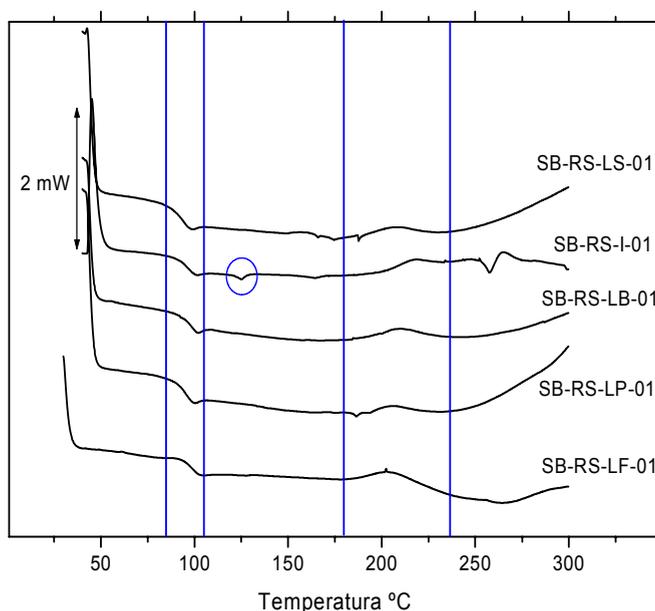


Figura IV. 1-5. Curvas calorimétricas de distintos residuos de SB.

## 1.2 Caracterización del material recuperado.

El estudio realizado sobre diferentes partidas de residuos de estireno no indicaba diferencias significativas en su comportamiento; si que es cierto la presencia de PE en los residuos procedentes del proceso de inyección, aunque el uso de este polímero en la coloración de materiales poliméricos no suele superar el 2%. A partir de estos

estudios los residuos que llegan a la planta de recuperación son a priori un material con una calidad aceptable y válida para su recuperación.

#### 1.2.1 Análisis superficial del material recuperado de estireno.

Por el contrario, en una primera aproximación visual del material recuperado se observa la presencia de ciertos defectos en la superficie del material de distinta naturaleza.

En el caso del material recuperado de color negro se observa la presencia de ráfagas de color blanquecino; estas aparecen en forma de palmera a partir del punto de inyección repartiéndose por toda la pieza. Debido a la morfología que presentan las ráfagas hace pensar que se trata de un defecto consecuencia del flujo del material a través del molde de inyección. La presencia de este tipo de defecto provoca un descenso de la calidad superficial, de tal modo que invalida al material para su uso en piezas externas. Si que es cierto que este tipo de material puede ser utilizado en piezas internas o para piezas que posteriormente van a sufrir un recubrimiento superficial mediante su pintado (Figura IV. 1-6).

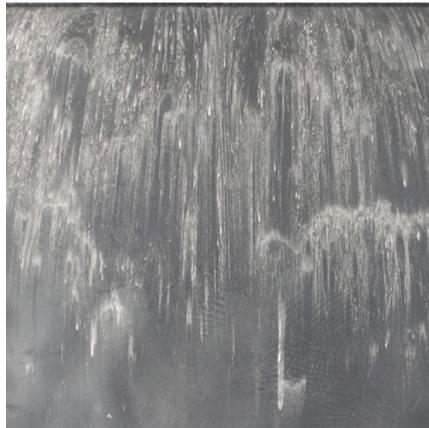


Figura IV. 1-6. Imagen de la superficie de material recuperado SB-RC-N-01

Por otro lado, el material recuperado de tonalidad clara presenta ciertas picaduras de color negro distribuidas uniformemente por toda la superficie del material. La coloración en este segundo caso hace que este material sea mucho más susceptible frente a cualquier fenómeno; la presencia de impurezas e incluso cierto grado de

degradación puede afectar rápidamente a la calidad superficial de este material. por el contrario las tonalidades oscuras la existencia o no de estas picaduras de color negro no supone un descenso de la calidad superficial.

No obstante, en el caso de presentar el polímero elevado número de picaduras este no es desechado, sino que se utiliza para mejorar ciertas partidas de tonalidad oscura, ya que se trata de un material con buenas propiedades, Figura IV. 1-7.



Figura IV. 1-7. Imagen de la superficie de material recuperado. SB-RC-M-01.

El estudio calorimétrico de ambas muestras indica diferencias entre ambas partidas. En el caso de la muestra de color negro se observa un pico endotérmico atribuible al PP, el cual no se observa en la muestra de tonalidad clara. Por otro lado; en ambos casos aparece PE ya que es comúnmente utilizado como masterbatch (Figura IV. 1-8).

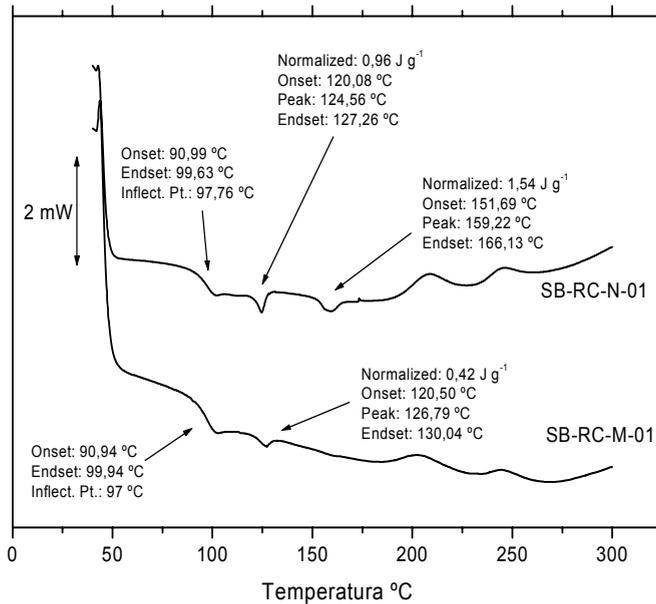


Figura IV. 1-8. Curvas calorimétricas de SB recuperado de distinta coloración.

Inicialmente y viendo los resultados obtenidos del estudio calorimétrico es de esperar que la aparición de dichas ráfagas son consecuencia de la presencia de PP, aunque no hay que olvidar que otro factor que puede influir sobre la calidad del material recuperado es la historia térmica que pueda haber sufrido, en otras palabras los diversos ciclos térmicos que haya podido sufrir el material.

El PP, con una densidad notablemente inferior a la de la fase estirénica, tiende a desplazarse hacia la superficie durante el proceso de fabricación dando lugar a la aparición de ráfagas. El hecho que el PS no presente ninguna afinidad con el PP (escasa o nula miscibilidad) contribuye a esta separación de las fases. Si el PP aparece en pequeñas cantidades, el mezclado físico evita la separación de las fases pero en caso que el PP aparezca en cantidades moderadas, puede ser, en gran parte, el responsable de dichas ráfagas.

Por otro lado, los defectos que parecen en la superficie no son los únicos que presenta el material. En algunas ocasiones se produce cierto grado de gasificación en la granza obtenida; aparentemente la granza no presenta ninguna irregularidad visual, aunque la observación del interior de ésta permite apreciar porosidades internas (Figura IV. 1-9).

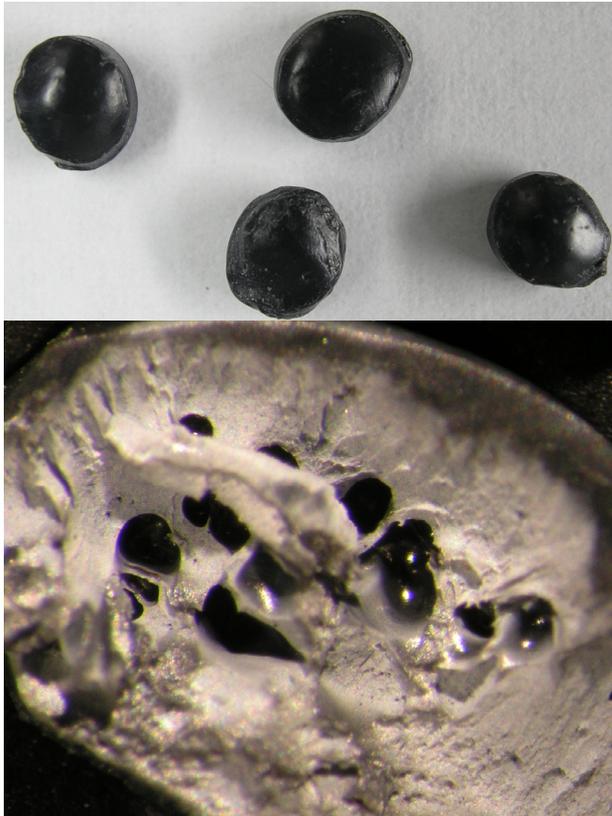


Figura IV. 1-9. Imagen del interior de la granza gasificada.

Estos defectos en la granza se arrastran a otros procesos, como el moldeo por inyección, generando diversos fallos en las piezas, como la aparición de poros internos o defectos en la superficie del material los cuales pueden ser motivo de pérdida de propiedades mecánicas. La presencia de estos defectos reducen en gran medida la sección de trabajo y consecuentemente un descenso de resistencia (Figura IV. 1-10).

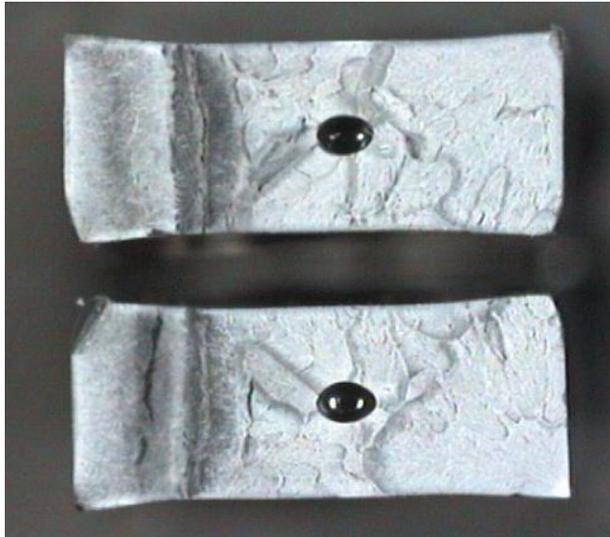


Figura IV. 1-10. Defecto interno ocasionado por la gasificación del material.

#### 1.2.2 Caracterización mecánica del material recuperado de estireno.

En este estudio se analizan dos partidas diferentes; la primera de ellas se caracteriza por presentar distintos problemas durante su reprocesado, como es la generación de gases y la aparición de defectos en la superficie de las piezas inyectadas; por el contrario, la otra partida, siendo también material recuperado, no ocasiona problemas durante el proceso de conformado.

Si hay algo que caracteriza al material recuperado es el desconocimiento total de los ciclos de procesado sufridos así como las temperaturas de procesado utilizadas. Es por ello que se decide hacer uso de la designación anteriormente mencionada.

Para la caracterización mecánica se ha utilizado el ensayo de tracción ya que proporciona gran información sobre el comportamiento mecánico de un material; simplemente con un único ensayo se puede conocer la tensión de rotura, el módulo elástico y el alargamiento a la rotura del material, parámetros fundamentales para el diseño y el cálculo de piezas.

Previa a la realización del ensayo de tracción se han inyectado distintas probetas para conseguir la forma especificada en la norma UNE – EN ISO 527.

En el presente apartado se plantea conocer las propiedades mecánicas resistentes y dúctiles de las diferentes muestras. Además, con el uso de los distintos ensayos mecánicos permitirá comparar y observar rápidamente y de forma sencilla si existen diferencias entre las distintas muestras. Finalmente, para evaluar la calidad de los residuos, los resultados obtenidos se contrastan con las características mecánicas de un material virgen.

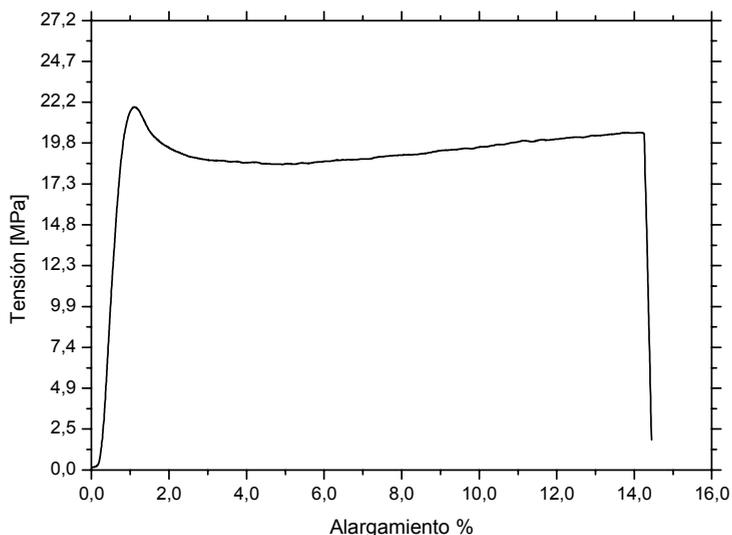


Figura IV. 1-11. Curva de tracción de un SB-RC-N-01 con buenas propiedades durante su reprocesado.

Un parámetro a controlar en el ensayo de tracción es la velocidad de aplicación de las cargas. Durante el ensayo esta debe permanecer constante y en valores relativamente bajos. En este caso se ha utilizado una velocidad de  $50 \text{ mm min}^{-1}$ .

Del ensayo de tracción se obtiene un gráfico en el que se relaciona la tensión aplicada con la deformación unitaria sufrida por la probeta. De la curva obtenida se puede obtener la tensión de rotura, el módulo de elasticidad, y el alargamiento a la rotura (Figura IV. 1-11).

Tanto la tensión de rotura como el módulo de elasticidad y el alargamiento, son características de un material que se obtienen de forma directa a partir del gráfico de tracción. Pero un análisis más amplio del gráfico permite obtener información sobre la

tenacidad del material, para ello es necesario integrar la curva de tracción para obtener el área que engloba el gráfico, dicho resultado indica la tenacidad del material.

Aunque en este apartado no se realice la comparativa sobre las muestras que presentan buen y mal comportamiento, sí que se puede realizar una aproximación según los valores obtenidos en el diagrama de tracción.

En el cálculo de la tenacidad, haciendo uso del área bajo la curva de tracción, influyen las tres propiedades mecánicas obtenidas del ensayo: tensión de rotura, módulo de elasticidad y alargamiento. Pero es el alargamiento el que más influencia tiene sobre el valor final, una pequeña variación supone un gran cambio en el área bajo la curva.

La pérdida de alargamiento en las muestras de estireno-butadieno con mal comportamiento frente a las muestras con buen comportamiento ocasiona una menor área encerrada bajo la curva de tracción (Figura IV. 1-12).

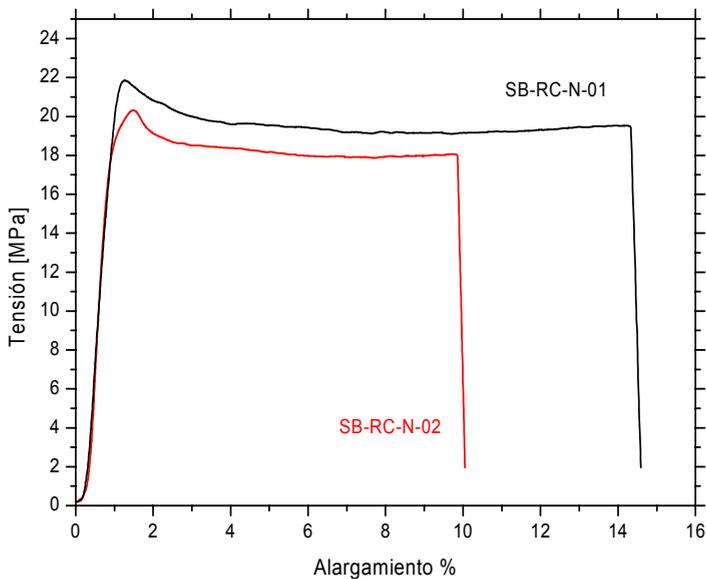


Figura IV. 1-12. Comparativa entre el diagrama de tracción de dos muestras de estireno butadieno reciclado, una con buen comportamiento durante su reprocesado y otra con mal comportamiento.

Los materiales reciclados presentan una disminución generalizada de las características mecánicas tanto resistentes como dúctiles frente al material virgen,

esto puede ser debido a la presencia de aditivos o los sucesivos ciclos térmicos sufridos por el material. En el primer caso, la presencia de aditivos añadidos al material para mejorar ciertas propiedades puede producir el empeoramiento de otras, no sólo mecánicas sino también térmicas o eléctricas. En el segundo caso, los diferentes ciclos térmicos, así como las diferentes temperaturas sufridas en el procesado del material, pueden iniciar procesos de degradación y un descenso de la longitud de las cadenas poliméricas.

La distinta procedencia de los residuos estirénicos dificulta la realización de una comparativa entre el material recuperado y un material virgen en concreto. A pesar de esta dificultad se decide comparar los resultados obtenidos con uno de los diferentes grados de SB; el Empera<sup>®</sup> 514 suministrado por BP es un SB válido para el moldeo por inyección, y la extrusión tanto de film como de lámina.

La resistencia a la tracción como el módulo elástico de los residuos estirénicos, disminuyen notablemente al aumentar el historial térmico de los materiales. Generalmente, la pérdida de características mecánicas resistentes produce un incremento de las características dúctiles. En el reciclado de residuos estirénicos no se produce este fenómeno; durante los diferentes ensayos realizados se observa una pérdida general de propiedades mecánicas, tanto resistentes como dúctiles (Tabla IV. 1-2)

Tabla IV. 1-2. Comparativa de las propiedades mecánicas de las muestras recicladas con buen y mal comportamiento y un estireno-butadieno virgen suministrado por BP, Empera<sup>®</sup> 514.

	R [MPa]	Desviación Típica (%)	E [MPa]	Desviación Típica (%)	A (%)	Desviación Típica (%)
<b>SB-RC-N-01</b>	22,3	± 1,1 (±0,7%)	1214	±7,3 (±0,6%)	14,5	±0,6 (±4,3%)
<b>SB-RC-N-02</b>	20,2	± 0,1 (±0,4%)	1112	±4,4 (±0,4%)	10,4	±0,3 (±2,8%)
<b>Empera<sup>®</sup> 514</b>	23,0		2100		35,0	

El estireno-butadieno, inicialmente un material con buenas características mecánicas, sufre una variación de sus propiedades debido a la influencia de los diferentes ciclos térmicos sufridos, provocando la rotura de las cadenas largas y un menor peso molecular medio ([55] Brennan, L. B. et al., 2002).

Aunque existen otros ensayos mecánicos que permitirían complementar el estudio, en este caso los resultados obtenidos son suficientes para conocer las diferencias entre distintas partidas de material recuperado y el material virgen.

Finalmente, tras el análisis de las superficies y la caracterización mecánica de diversas partidas hace pensar que los diferentes defectos, tanto internos como externos, y el descenso de propiedades mecánicas; pueden ser atribuidas a fenómenos de degradación sufridos por el material, a la presencia de impurezas de distinta naturaleza e incluso al propio procesado del material.

### **1.3 Caracterización térmica del material recuperado de estireno.**

Con la realización de los distintos ensayos mecánicos se ha observado la variación que sufre el módulo elástico, la tensión de rotura e incluso el alargamiento a la rotura de las muestras recicladas respecto los datos presentados por un material virgen (Empera® 514 suministrado por BP). Pero la información que aporta el ensayo de tracción no permite la realización de análisis cualitativos del material.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica válida para el estudio de cualquier material en el que la temperatura sea una variable importante, pero además es una de las técnicas más elementales para el estudio de los polímeros ([27] Charsley, E.R. and Warrington, S.B., 1992; [45] Cheng, S. and Wunderlich, B.Z., 1988). Con la aplicación de esta técnica se puede medir la temperatura de transición vítrea  $T_g$ , la temperatura de fusión  $T_m$ , el grado de cristalinidad, las temperaturas de descomposición,...

Por otro lado, la técnica DSC permite la identificación de materiales poliméricos, en función de las distintas transiciones térmicas que aparezcan, además de analizar fenómenos de degradación en el material ([56] Dauengauer, S. A. et al., 1987).

La calidad de los resultados obtenidos con la utilización de la calorimetría diferencial dependen en gran medida de cómo se lleve a cabo el análisis; la técnica, de cierta complejidad, requiere del control de diferentes parámetros para obtener un buen resultado. Estos son, la atmósfera de trabajo para evitar reacciones durante el calentamiento, el caudal del gas utilizado, el tamaño y la geometría de la muestra, así como de la velocidad de calentamiento.

Si hay algo que caracteriza a los residuos poliméricos es que durante los procesos de conformado han podido sufrir temperaturas muy dispares, de tal forma que pueden acumular una historia térmica que en muchas ocasiones oculta información sobre el

material. Con el fin de evitar este fenómeno y de forma general se aplica sobre las muestras un programa térmico que consiste en tres tramos claramente diferenciados; el primero de ellos consiste en un calentamiento controlado de la muestra sin llegar a temperaturas que puedan ocasionar cambios irreversibles; tras este primer calentamiento se procede a enfriar la muestra con una velocidad de enfriamiento controlada para dejarla en perfecto estado para su estudio. Finalizadas estas dos etapas, es de nuevo calentada hasta producir la degradación y de este modo conseguir toda la información referente al comportamiento térmico del material.

La realización de diversos estudios previos sobre material virgen permitirá realizar posteriormente una correcta interpretación de los resultados obtenidos sobre el material reciclado. El SB está formado por la mezcla de estireno y butadieno, por lo tanto; el análisis calorimétrico del SB presentará transiciones térmicas correspondientes a ambos materiales.

El PS se caracteriza por tener una temperatura de transición vítrea que oscila generalmente entre 90 – 95 °C, aunque existen en el mercado diferentes grados de diversas marcas que pueden variar estos valores, llegando incluso a  $T_g$  de 85 °C o hasta 104 °C.

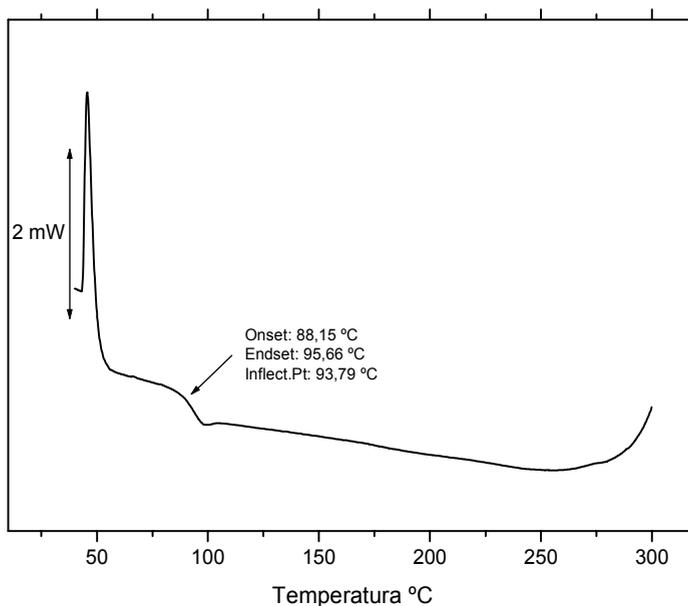


Figura IV. 1-13. Curva calorimétrica de un PS virgen suministrado por BP, Empera® 116.

El uso de la calorimetría diferencial permite localizar de forma fácil y sencilla la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de un polímero. Esta aparece en el gráfico cuando se produce un pequeño salto de la línea base de la curva; el punto de inflexión de dicho salto, en el caso del Empera<sup>®</sup> 116 utilizado para realizar la comparativa, este punto de inflexión aparece cerca de los 94 °C (Figura IV. 1-13).

En el caso del polibutadieno, su  $T_g$  está por debajo de la temperatura ambiente, por lo tanto no se puede observar en el rango de temperaturas convencional como el utilizado para la realización del estudio. Sí que puede ser localizada con el uso de un equipo criogénico el cual permite alcanzar temperaturas muy bajas o utilizando otras técnicas analíticas como el análisis dinámico – mecánico (DMA). Aunque no pueda observarse la  $T_g$  del butadieno sí se observa a 204 °C un pico exotérmico causado por el entrecruzamiento de cadenas ([57] Schnabel, W. et al., 1999) (Figura IV. 1-14).

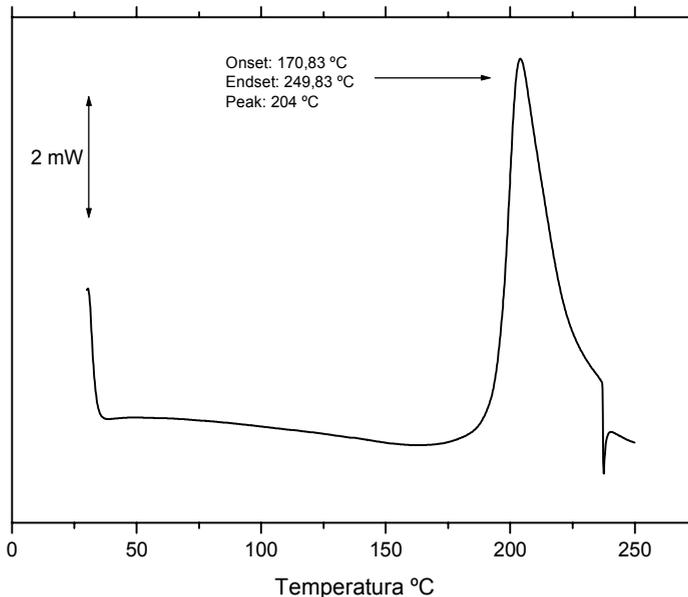


Figura IV. 1-14. Curva de DSC de un Polibutadieno cis – trans suministrado por ACROS ORGANICS.

En un poliestireno de alto impacto deben aparecer dos fenómenos. En primer lugar la aparición de la transición vítrea correspondiente a la fase estirénica y un pico exotérmico correspondiente a la presencia de butadieno en el material.

En el análisis calorimétrico de un estireno-butadieno comercial (Empera<sup>®</sup> 514) se observan dos fenómenos. En primer lugar, la aparición de la transición vítrea sobre los 96,9 °C correspondiente a la fase estirénica del material, y en segundo lugar, un pico exotérmico a 209,7 °C perteneciente al entrecruzamiento de cadenas por rotura de dobles enlaces asociado a la fase elastomérica; en este caso un caucho de polibutadieno (BR) (Figura IV. 1-15). Comparando los resultados obtenidos del HIPS virgen con los materiales vírgenes por separado se producen variaciones en las distintas reacciones por la interacción de los dos materiales.

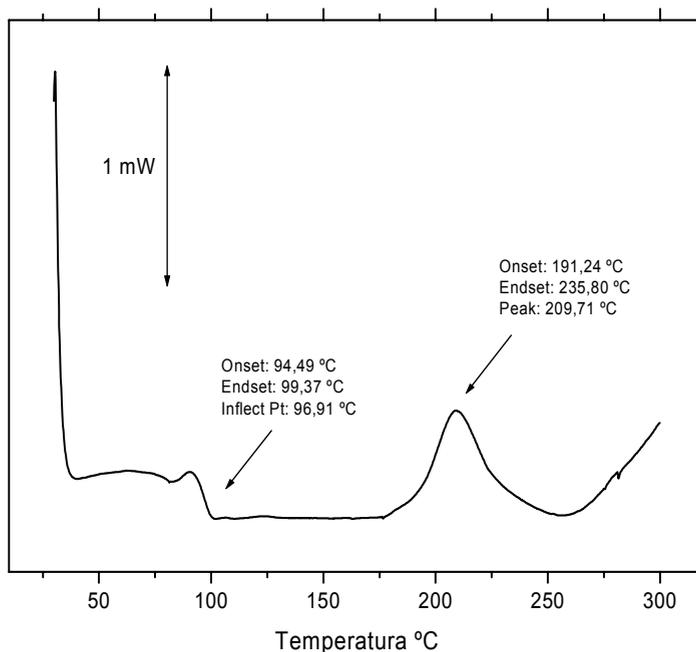


Figura IV. 1-15. Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido de Empera<sup>®</sup> 514 suministrado por BP.

Tras el análisis de los materiales vírgenes, es interesante realizar estudios calorimétricos tanto del material que llega a la planta de reciclaje como del material finalmente obtenido tras el proceso de recuperación.

En el segundo caso, los residuos de estireno procedentes de la retirada de productos se caracterizan por el desconocimiento del número de ciclos que hayan podido sufrir, así como la incorporación de aditivos que puedan modificar el comportamiento del material durante el proceso de recuperación.

El análisis calorimétrico de estos materiales refleja diversas diferencias entre las muestras analizadas (Figura IV. 1-16):

- ♦ La temperatura de transición vítrea de la fase estirénica se mantiene en valores normales para estos materiales (en torno a 95 – 100 °C).
- ♦ La presencia de pequeños picos endotérmicos a temperaturas intermedias es indicativa de la presencia de polímeros semicristalinos en pequeñas cantidades. Estos pueden actuar como impurezas y ocasionar un deterioro importante en el material, así como dificultar el procesado.
- ♦ El proceso térmico en torno a 220 °C atribuible a la reacción de entrecruzamiento del butadieno, muestra diferencias considerables en los diferentes materiales examinados.

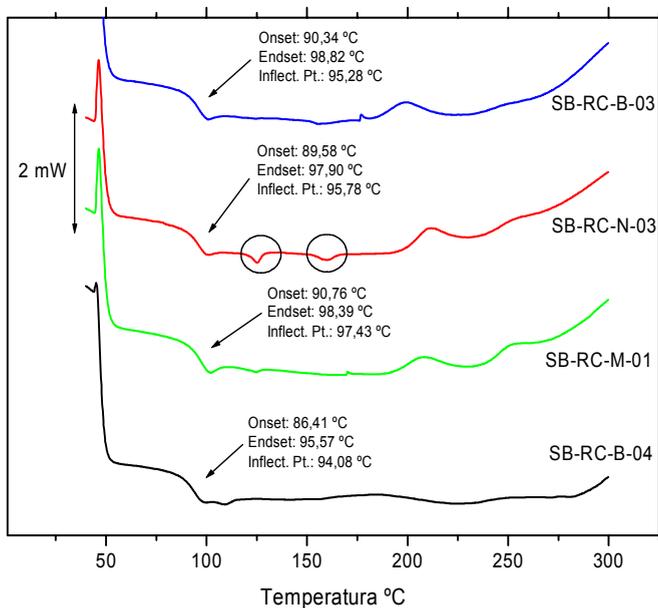


Figura IV. 1-16. Curva calorimétrica de diferentes partidas de material recuperado de estireno.

La subdivisión de las distintas curvas calorimétricas en varios tramos, permite analizar con más detalle cada zona.

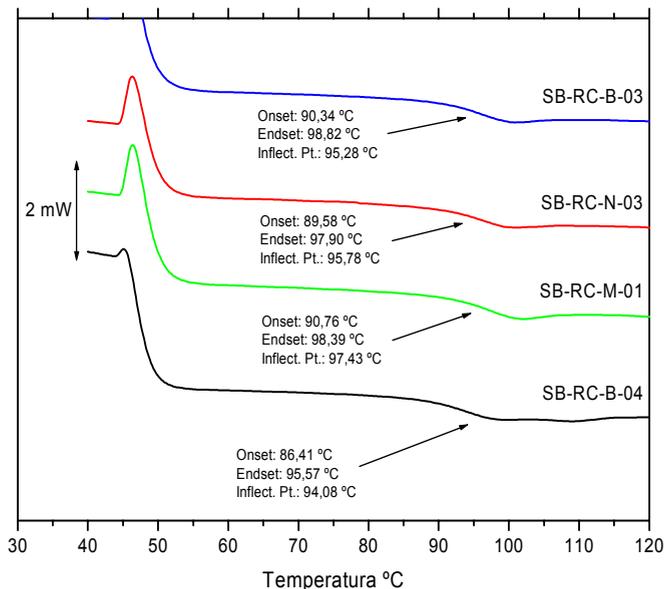


Figura IV. 1-17. Temperaturas de transición vítrea de diferentes partidas de material recuperado de estireno

Las diferentes muestras de residuos que llegan a la planta muestran valores de  $T_g$  muy cercanos entre sí, además de ser valores frecuentes en el análisis calorimétrico de poliestireno de alto impacto (Figura IV. 1-17).

Si bien sería necesario el empleo de otras técnicas para cuantificar la degradación, el hecho que los valores de  $T_g$  se mantengan en el rango habitual para productos estirénicos hace pensar que la fase estirénica no acumula unos niveles de degradación significativos.

El siguiente tramo analizado está comprendido entre 110 y 175 °C. Este tramo presenta diferencias entre las distintas muestras. Se observan dos reacciones endotérmicas por la presencia de dos polímeros de carácter semi-cristalino, más concretamente poliolefinas, polietileno y polipropileno. El pico endotérmico situado entorno a 120 °, corresponde al polietileno y más concretamente a polietileno de baja densidad. En lo que respecta al pico que aparece en torno a 160 °C, decir que corresponde al polipropileno (Figura IV. 1-18).

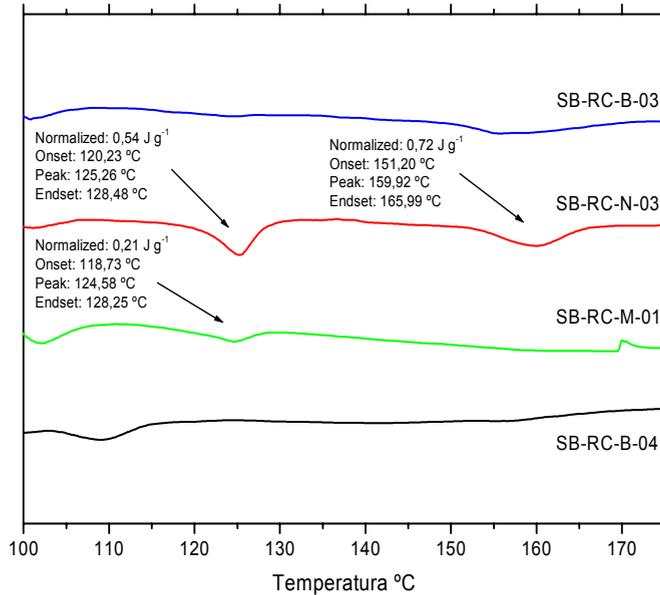


Figura IV. 1-18. Presencia de poliolefinas en los residuos de SB procedentes de la retirada de productos.

Durante el proceso de recuperación de perchas es posible la incorporación de materiales de distinta naturaleza, siendo arrastrados a sucesivos procesos de recuperación. Este fenómeno también aparece durante la recuperación de residuos domésticos donde el HIPS de vaso de un solo uso es mezclado con PP procedente de botellería ([58] Santana, R. and Manrich, S., 2003).

Una de las posibilidades que presenta la técnica DSC es la identificación de polímeros, ya que cada material se caracteriza por presentar una serie de transiciones térmicas a ciertas temperaturas. El análisis calorimétrico de materiales vírgenes permite confirmar la presencia de polietileno y polipropileno en el residuo de SB. El análisis calorimétrico de materiales vírgenes confirma la hipótesis planteada. El polietileno suministrado por Repsol YPF presenta un pico a  $130,91^{\circ}C$  correspondiendo con la temperatura de fusión de este. El área que engloba al pico endotérmico presenta una energía de  $164,25 J g^{-1}$ , la cual proporciona información sobre la cantidad de energía consumida durante la reacción de fusión. La presencia de polietileno es fácilmente justificable, ya que se utiliza como masterbatch en los materiales poliméricos para proporcionar las distintas coloraciones, lo que dificulta su eliminación.

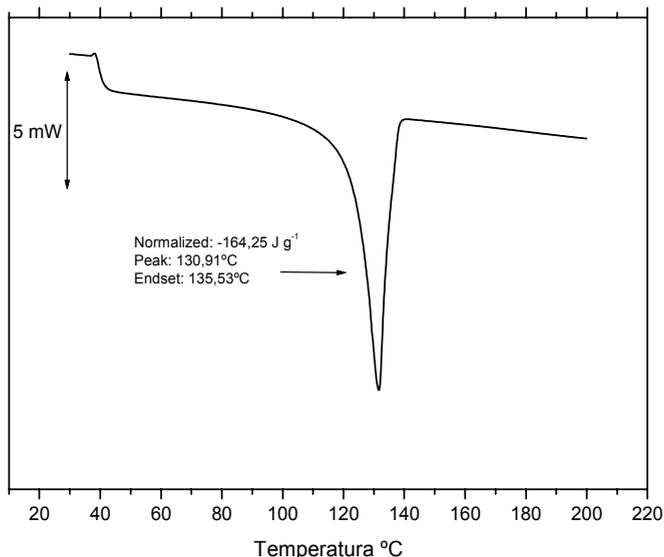


Figura IV. 1-19. Curva de DSC de un HDPE 5023 virgen suministrado por REPSOL YPF.

Por otro lado, a diferencia del PE el PP presenta una temperatura de fusión más elevada, estando cerca de los 170 °C.

En principio, la presencia de polietileno en los residuos estirénicos no debe ocasionar problemas ya que el polietileno aparece en cantidades muy bajas. Ahora bien, teniendo en cuenta la dificultad de mezclado de este con el poliestireno debido a la diferente estructura, densidad, ..., es uno de los factores a considerar en la calidad final del residuo estirénico.

El PP, al igual que el PE presenta dificultades para mezclarse con el PS, debido a su naturaleza. Además, al tratarse de materiales más ligeros, y teniendo en cuenta la dificultad de mezclado, es posible que se produzca una separación de fases durante el procesado que desempeñará un papel decisivo en las propiedades del producto final, tanto a nivel de aspecto superficial como de propiedades en general.

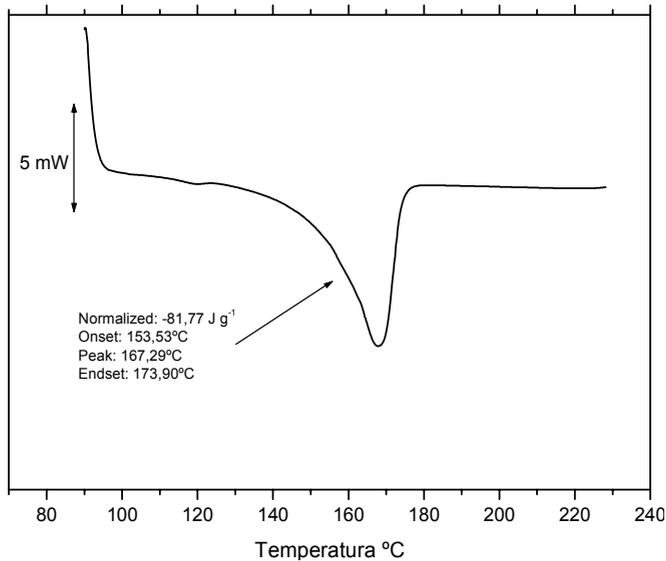


Figura IV. 1-20. Curva de DSC de un PP ISPLEN<sup>®</sup> PB 180 G2M suministrado por Repsol YPF.

Por último y analizando el último tramo de calentamiento, 175 °C – 300 °C, los diferentes materiales muestran distinto comportamiento (Figura IV. 1-21).

La energía desprendida en el entrecruzamiento del butadieno varía entre las distintas muestras, siendo prácticamente inapreciable para alguna de ellas. Los distintos procesos térmicos sufridos por el HIPS tiene como consecuencia el entrecruzamiento del butadieno ([59] Adler, H. et al., 1974).

En cierta manera, el proceso exotérmico atribuido al entrecruzamiento del polibutadieno, es indicativo de la historia térmica acumulada por el material. La ausencia de este pico en algunas muestras indica que el material ha sido sometido a procesos térmicos sucesivos que han activado dicho entrecruzamiento y lo han completado. La presencia de picos más o menos intensos puede indicar que los procesos térmicos a los que han estado sometidos los materiales no han sido muy intensos, en tanto en cuanto no han completado el proceso de entrecruzamiento.

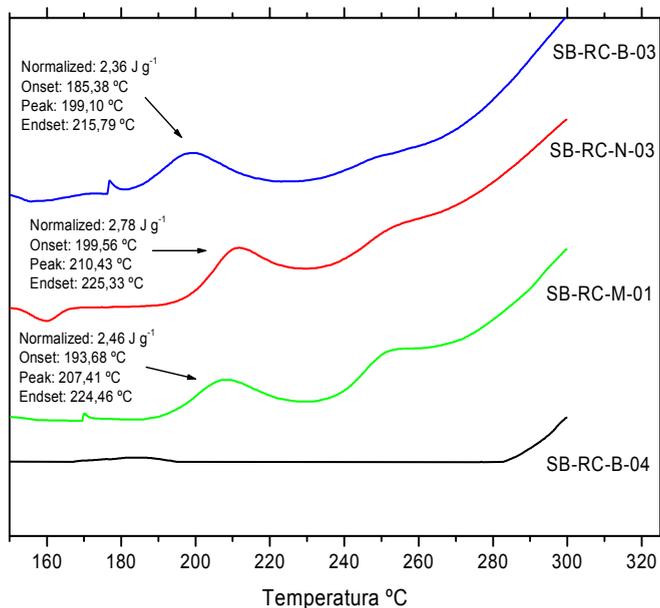


Figura IV. 1-21. Reacción exotérmica relacionada con el entrecruzamiento de butadieno.

Los residuos son depositados en la planta recuperadora quedando expuestos a la intemperie, de tal modo que la radiación UV procedente del sol incide en ellos. La radiación provoca reacciones en el material y su degradación ([60] Stevenson, W. and White, J. R., 2002).

#### 1.4 Análisis térmico de material recuperado de baja calidad.

Se ha observado la dificultad de correlacionar el análisis térmico con la calidad final del producto, ya que materiales con buen comportamiento presentan señales muy variadas. Llegado este punto se plantea realizar el proceso contrario, es decir, estudiar materiales con bajo comportamiento con el fin de determinar si la técnica de análisis DSC permite diferenciar entre los materiales aceptables o no.

Para ello, sobre una partida que ocasiona problemas de ráfagas superficiales se procesa en diferentes condiciones de proceso; donde se ha variado en primer lugar, la temperatura de extrusión, y en segundo lugar, la temperatura y el tiempo de inyección (Tabla IV. 1-3).

Tabla IV. 1-3. Condiciones de procesado para SB-RC-N-04.

Temperatura de extrusión, [°C]	Temperatura de inyección, [°C]	Tiempo de inyección, [s]
	210 – 230	18
210 – 245	210 – 230	30
	220 – 250	18
	210 – 230	18
210 – 230	210 – 230	30
	210 – 250	18

Se observa que para cada una de las condiciones tanto de fabricación (temperatura de extrusión) como de su posterior uso (temperatura y tiempo de inyección), los problemas eran diferentes (Figura IV. 1-22).

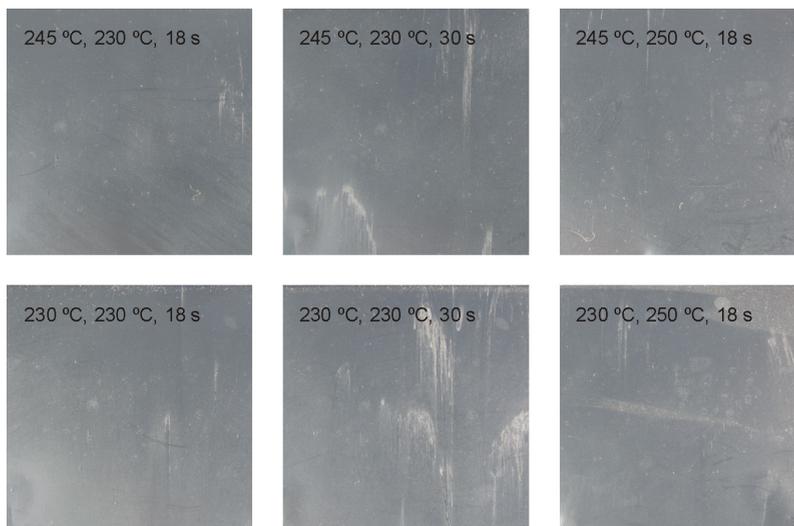


Figura IV. 1-22. Imágenes de la superficie de SB sometido a diferentes condiciones de procesado. (Temp. extrusión, Temp. Inyección, Tiempo de inyección).

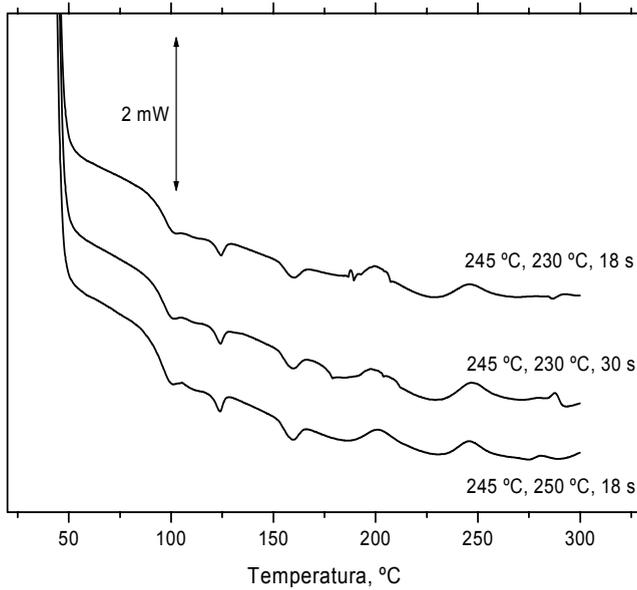


Figura IV. 1-23. Análisis calorimétrico de SB-RC-N-04 extrusionado a 245 °C.

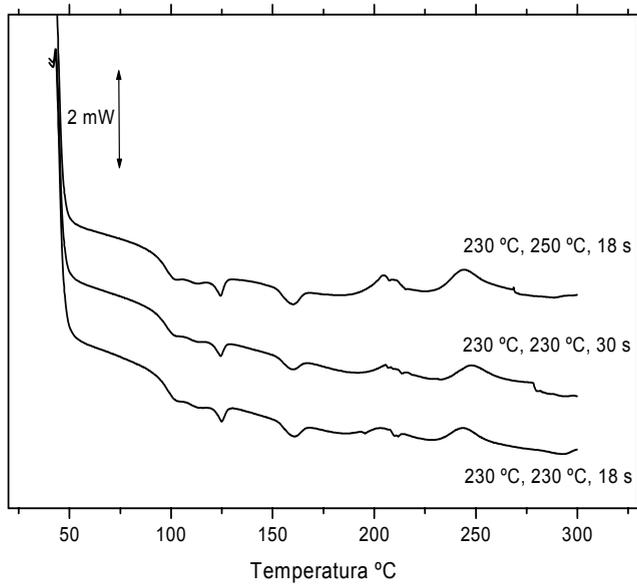


Figura IV. 1-24. Análisis calorimétrico de SB-RC-N-04 extrusionado a 230 °C.

Sin embargo, el análisis de las muestras tras haber sufrido diferentes temperaturas de extrusión y diferentes condiciones de inyección no indica variaciones en el comportamiento del material (Figura IV. 1-23), incluso reduciendo la temperatura punta de extrusión a valores intermedios, 230 °C, las muestras no presentan diferencias entre sí (Figura IV. 1-24).

Tabla IV. 1-4. Valores de las distintas transiciones que tienen lugar en el SB-RC-N-04.

Temp. de extrusión, °C		245			230		
Temp. de inyección, °C		230	230	250	230	230	250
Tiempo de inyección, s		18	30	18	18	30	18
	$T_g$ , °C	97,3	96,7	95,7	98,3	97,7	97,7
PE	$\Delta_{fus}H$ , J g <sup>-1</sup>	0,4	0,6	0,5	0,5	0,7	0,6
	Pico, °C	124,2	123,8	123,8	124,6	124,1	120,3
	$\Delta_{fus}H$ , J g <sup>-1</sup>	1,0	1,0	1,2	1,3	1,1	1,4
PP	Pico, °C	158,9	159,1	159,1	160,2	159,3	159,4
	$\Delta_{fus}H$ , J g <sup>-1</sup>	2,3	2,1	2,1	1,3	1,4	2,8
Butadieno	Pico, °C	199,4	198,4	201,5	203,2	205,4	204,4

La Tabla IV. 1-4 muestra los valores obtenidos para cada una de las transiciones que tienen lugar en cada residuo procesado a distintas temperaturas.

Además todo parece indicar que las condiciones más extremas de temperatura da mejores resultados. Eso si la técnica calorimétrica es capaz de detectar la cantidad de PP presente; estos estudios previos indican que la presencia de PP va a ser un factor fundamental en la calidad final del polímero recuperado.

El valor de la  $T_g$  se mantiene dentro de los valores normales para la reacción, 95'66 y 98'33 °C. Por otro lado, existen pequeñas diferencias de la entalpía de fusión del PE y el PP, no siendo significativas de variaciones en el material; de igual modo las

variaciones que sufre el butadieno no indican una relación de las variaciones sufridas en función de las condiciones de procesado utilizadas.

La similitud de los análisis calorimétricos realizados sobre las muestras variando las condiciones de proceso no permite atribuir los defectos superficiales a las condiciones de proceso del material.

#### 1.4.1 Cuantificación de la presencia de PP.

Otra de las diferencias que se observaba en los residuos de estireno era la presencia de impurezas poliméricas de carácter semi-cristalino. Una de las posibilidades que presenta la técnica DSC es la identificación de materiales poliméricos, en base a las distintas transiciones térmicas que aparecen. En el caso de los residuos estirénicos aparecen dos transiciones endotérmicas por la fusión de dos materiales, la primera tiene lugar sobre los 123 °C y una segunda a los 160 °C. Ambas transiciones son atribuibles a la presencia de PE y PP en el material (Figura IV. 1-25), tal y como se ha descrito anteriormente.

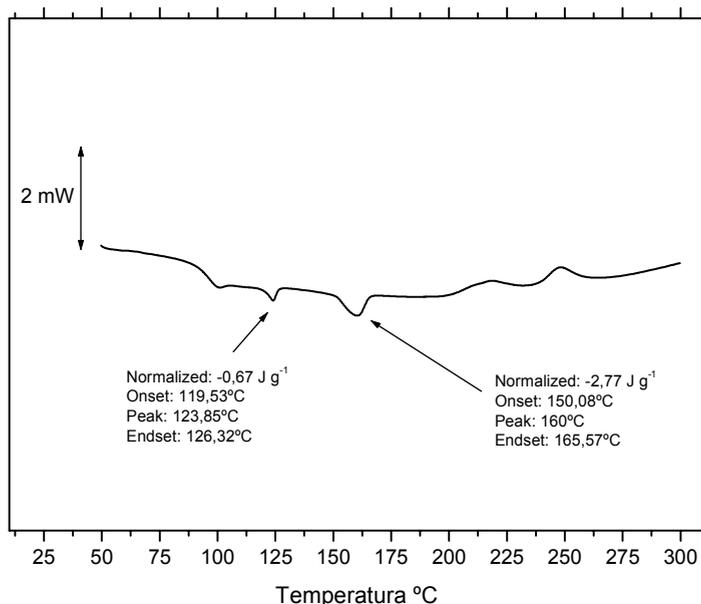


Figura IV. 1-25. Curva calorimétrica de SB-RC-N-05 con presencia de impurezas.

La presencia de PP es fácilmente cuantificable con el uso de la siguiente ecuación:

$$\%PP = \frac{\Delta_{fus}H(\text{experimental})}{\Delta_{fus}H(\text{teorico})} \quad \text{ec. 6}$$

En el caso del PP la entalpía de fusión teórica tiene un valor de  $70,09 \text{ J g}^{-1}$ ; en base a este valor y con la entalpía de fusión del material analizado obtenido mediante la técnica DSC, es posible obtener el porcentaje de PP.

Anteriormente se ha observado la variabilidad de los residuos que llegan a la planta de recuperación, caracterizados por presentar diferentes comportamientos; es interesante conocer el porcentaje de PP que aparece en el material ya que la presencia de impurezas puede ser motivo de pérdida de propiedades mecánicas, térmicas e incluso ópticas.

Las tres muestras analizadas presentan entalpías de fusión que superan los  $3 \text{ J g}^{-1}$  (Figura IV. 1-26).

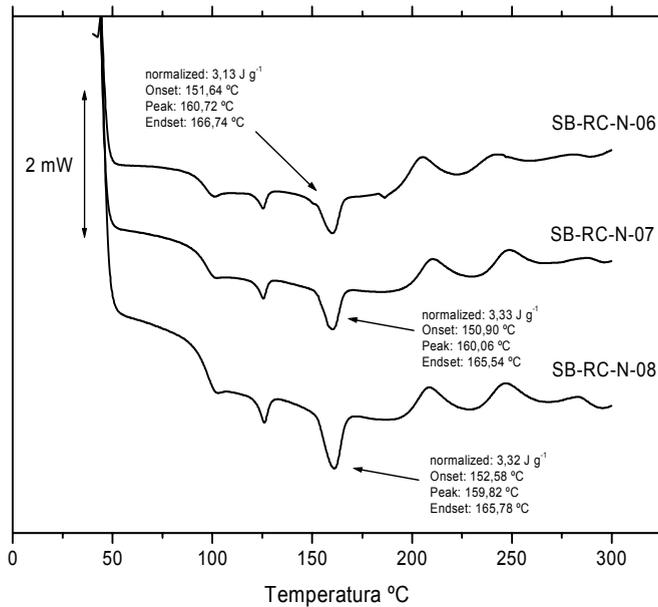


Figura IV. 1-26. Curvas calorimétricas de distintas partidas de SB recuperado con presencia de PE y PP.

El uso de la ecuación 6 permite obtener la máxima cantidad de PP que comúnmente aparece en los residuos estirénicos. Las muestras analizadas con mayor presencia de PP indican cantidades en torno al 5 % de PP (Tabla IV. 1-5).

Tabla IV. 1-5. Porcentaje de PP presente en distintas muestras de SB reciclado.

Material	T <sub>g</sub> , °C	$\Delta_{fus}H$ [J g <sup>-1</sup> ]			
		PE	PP	% PP	Butadieno
SB-RC-N-06	96,4	0,70	3,78	5,39	4,33
SB-RC-N-07	97,1	0,81	3,44	4,90	3,51
SB-RC-N-08	97,0	0,77	3,33	4,75	2,47

La mala separación de residuos provoca en muchas ocasiones la presencia de materiales que causan generalmente problemas bien de acabado superficial o un empeoramiento de propiedades.

### 1.5 Efecto del polibutadieno (BR).

Con el objeto de detectar de una manera rápida la calidad del producto, tanto de la materia prima como del producto finalmente recuperado, se ha observado que el butadieno, a través de la reacción de entrecruzamiento va a ser un factor determinante y a tener en cuenta.

Es por ello que se realice un análisis con mayor profundidad de la reacción que tiene lugar debido a la presencia de butadieno. Para ello se somete a un butadieno virgen, en este caso un butadieno cis - trans suministrado por Acros Organics, a un ciclo térmico en el cual el butadieno es sometido a temperatura durante un tiempo prolongado. El estudio es llevado a cabo en el DSC. De este modo se controlará perfectamente la temperatura y el tiempo de cada programa.

El programa de calentamiento se inicia con una temperatura de 30 °C aumentando la temperatura a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta alcanzar los 200 °C. Tras alcanzar la mencionada temperatura, esta se mantendrá durante 30 min. Tras este primer tramo

isotérmico la temperatura desciende hasta los 100 °C para volver a alcanzar de nuevo los 200 °C, iniciándose el segundo tramo isotérmico a 200 °C durante otros 30 min.

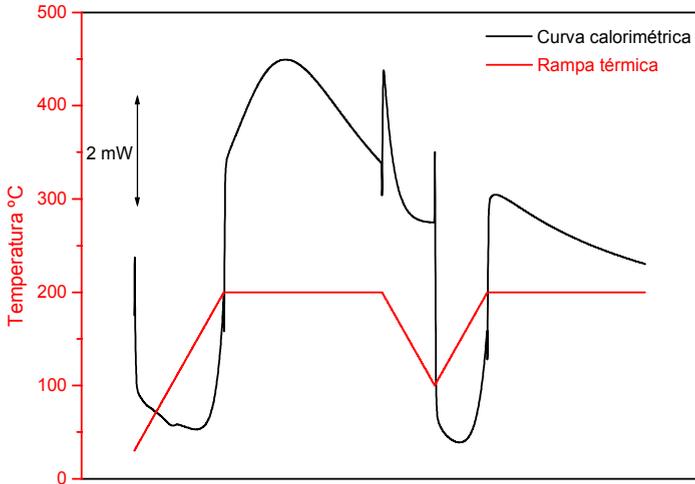


Figura IV. 1-27. Curva calorimétrica y rampa de calentamiento utilizada en el análisis de Polibutadieno cis - trans suministrado por Acros Organics

Con el fin de analizar con más detalle las reacciones que tienen lugar a lo largo de todo el proceso térmico se extraen los dos tramos correspondientes a cada calentamiento isotérmico.

La integración de ambos picos permite obtener el área englobada bajo la curva calorimétrica y realizar la comparación entre ambos. En el primer tramo isotérmico la energía liberada es de  $260,82 \text{ J g}^{-1}$ , siendo de  $100,28 \text{ J g}^{-1}$  en el segundo tramo. Este hecho es debido a que durante el primer tramo la reacción que tienen lugar en el material es irreversible, de ahí que en el segundo tramo analizado la energía liberada sea mucho menor (Figura IV. 1-28).

Este comportamiento en el butadieno plantea un nuevo estudio, ya que durante el proceso de reciclaje el material sufre diferentes ciclos térmicos, siendo mucho más numerosos a medida que aumenta el número de ciclos de reutilización.

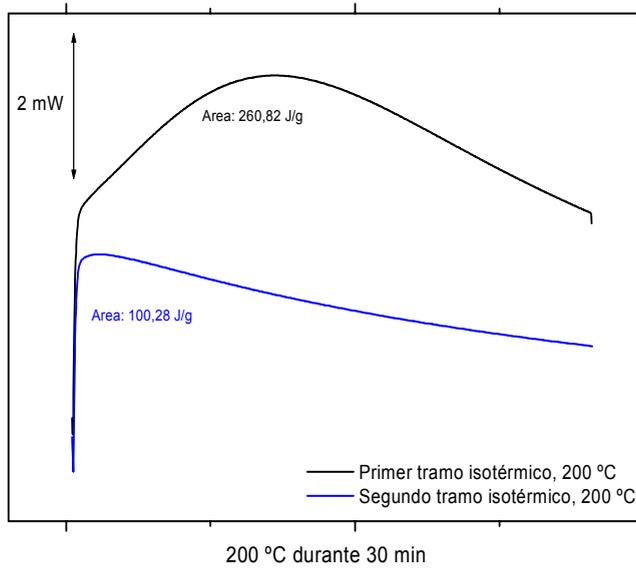


Figura IV. 1-28. Curva calorimétrica de los dos tramos isotérmicos

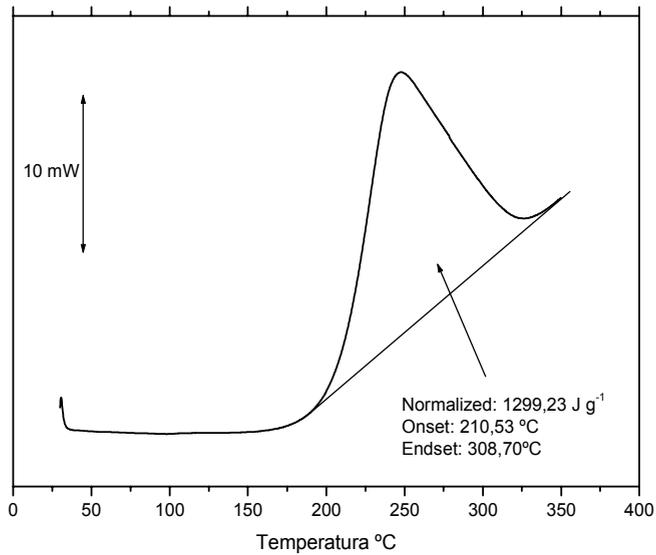


Figura IV. 1-29. Reacción completa del calentamiento de butadieno cis - trans suministrado por Acros Organics.

En el análisis del polibutadieno cis – trans suministrado por Acros Organics y utilizando una rampa de calentamiento de 30 a 350 °C se observa toda la reacción del material. La integral de la curva correspondiente a la reacción por la presencia de butadieno proporciona un valor de 1299,23 J g<sup>-1</sup>; este valor servirá de base para el siguiente estudio (Figura IV. 1-29).

Conociendo la energía desprendida durante el calentamiento del butadieno en un único tramo, se analiza la variación que sufre esta reacción habiendo sometido al material a distintos ciclos térmicos. Para el estudio se han realizado distintos análisis térmicos sobre el mismo material variando el ciclo térmico utilizado; todos ellos se pueden subdividir en cuatro tramos que se detallan a continuación:

- ◆ Primer tramo: calentamiento desde 30 °C hasta la temperatura de la isoterma, 150, 160, 170, 180, 190, y 200 °C
- ◆ Segundo tramo: isoterma a la temperatura alcanzada durante sesenta minutos.
- ◆ Tercer tramo: enfriamiento hasta alcanzar los 100 °C
- ◆ Cuarto tramo: calentamiento hasta los 350 °C.

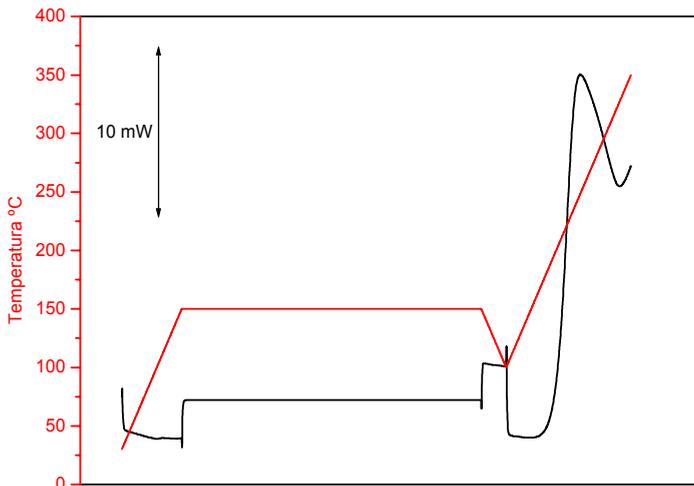


Figura IV. 1-30. Análisis calorimétrico de butadieno cis – trans con tramo isotérmico de 150 °C.

La división de la curva calorimétrica en varios tramos permite un análisis más profundo de la energía liberada en cada zona.

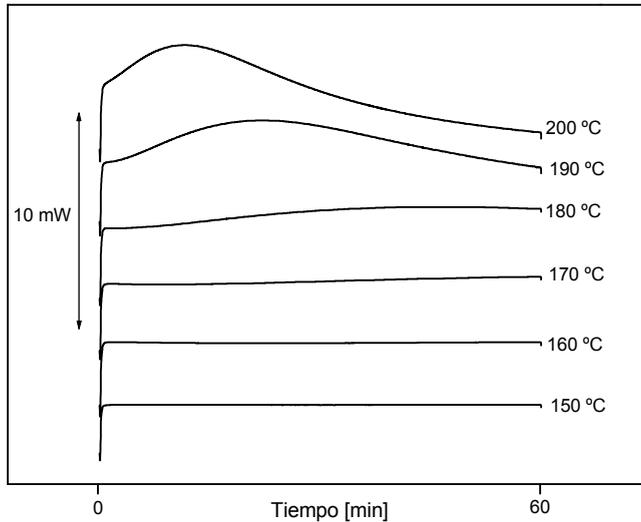


Figura IV. 1-31. Curva calorimétrica de los tramos isotérmicos entre 150 – 200 °C.

El cálculo del área de la reacción exotérmica de las distintas curvas isotérmicas permite observar la progresión de esta con la temperatura utilizada en el tramo isotérmico. En este tramo la energía liberada consecuencia de la reacción del butadieno aumenta con la temperatura utilizada en el tramo isotérmico.

Tabla IV. 1-6. Relación entre el valor del área del tramo isotérmico y la temperatura utilizada en el tramo isotérmico.

Temperatura en el tramo isotérmico [°C]	Valor del área del tramo isotérmico [J g <sup>-1</sup> ]
150	3,00
160	32,4
170	118
180	317
190	559
200	997

Una vez iniciada la reacción y consecuencia de ésta, la liberación de energía aumenta de forma potencial con la temperatura.

Comparando la energía obtenida del tramo isotérmico con la energía liberada durante el calentamiento hasta alcanzar los 350 °C (Figura IV. 1-29), existe una cierta cantidad de energía que todavía no ha sido liberada. En otras palabras, la reacción no se ha completado.

Otro tramo de gran importancia o donde se libera también gran cantidad de energía es aquel en el que la temperatura se eleva hasta alcanzar un valor de 350 °C. Al igual que el tramo isotérmico la visualización gráfica permite de forma rápida observar que las reacciones en este cuarto tramo también son diferentes dependiendo de la temperatura utilizada en la isoterma. A diferencia del tramo isotérmico en el que la energía liberada aumentaba con la temperatura utilizada, en esta última rampa de calentamiento donde el material es sometido a un incremento de temperatura hasta alcanzar 350 °C, la energía liberada decrece a medida que la temperatura utilizada en la isoterma es mayor.

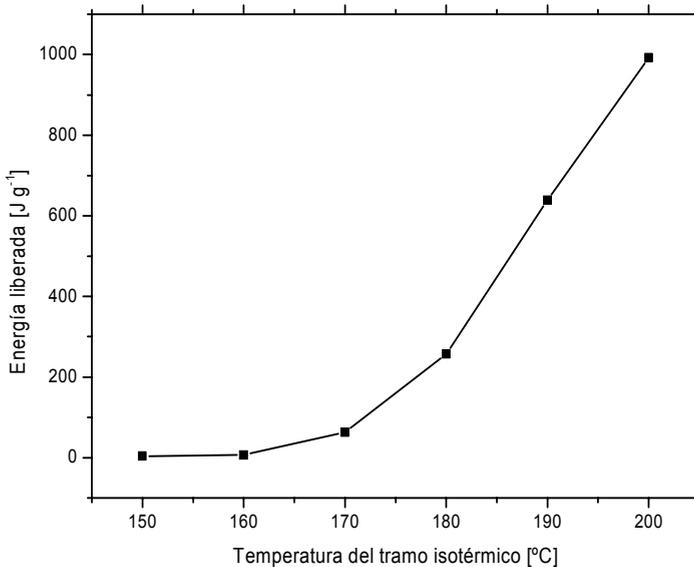


Figura IV. 1-32. Energía liberada durante el calentamiento isotérmico.

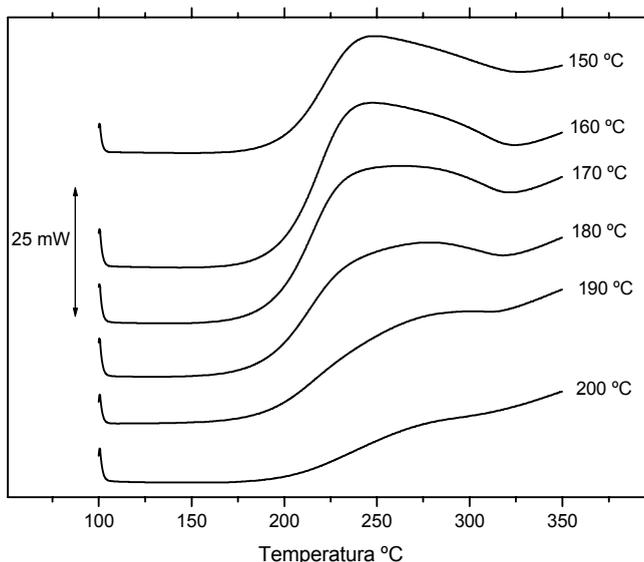


Figura IV. 1-33. Análisis calorimétrico de la última rampa de calentamiento (100 – 350 °C).

De nuevo el cálculo del área permite observar la progresión que tiene en el último tramo de calentamiento. La reacción de entrecruzamiento del butadieno es un proceso irreversible que se activa con la temperatura. Las isoterms llevadas a cabo a bajas temperaturas permiten activar el proceso pero este transcurre muy lentamente, de ahí que los niveles de energía liberada en el entrecruzamiento sean bajos. Por el contrario, las isoterms que transcurren a altas temperaturas activan y aceleran el proceso de entrecruzamiento permitiendo la liberación de mayores cantidades de energía en el mismo tiempo. Al tratarse de un proceso irreversible, en teoría en el calentamiento hasta 350 °C se completa el entrecruzamiento iniciado en el correspondiente tramo isoterma.

Así pues, las muestras que han sido sometidas a bajas temperaturas liberan mayor cantidad de calor en el calentamiento hasta 350 °C ya que durante el tramo isoterma la reacción no ha avanzado en gran medida. Por el contrario, los valores más bajos de calor desprendido en el calentamiento hasta los 350 °C corresponden a aquellos que se han sometido a tramos isotérmicos a altas temperaturas ya que durante el tramo isotérmico la reacción ha transcurrido de forma rápida quedando poco para reaccionar en el calentamiento hasta 350 °C.

Tabla IV. 1-7. Relación entre el valor del área del cuarto tramo y la temperatura utilizada en el tramo isotérmico.

Temperatura en el tramo isotérmico [°C]	Valor del área del cuarto tramo (100 – 350 °C) [J g <sup>-1</sup> ]
150	1133
160	995
170	995
180	676
190	286
200	85,8

La progresión obtenida al representar gráficamente el valor del área respecto a la temperatura utilizada en el tramo isotérmico, indica un descenso lineal de la energía desprendida en el último tramo de calentamiento.

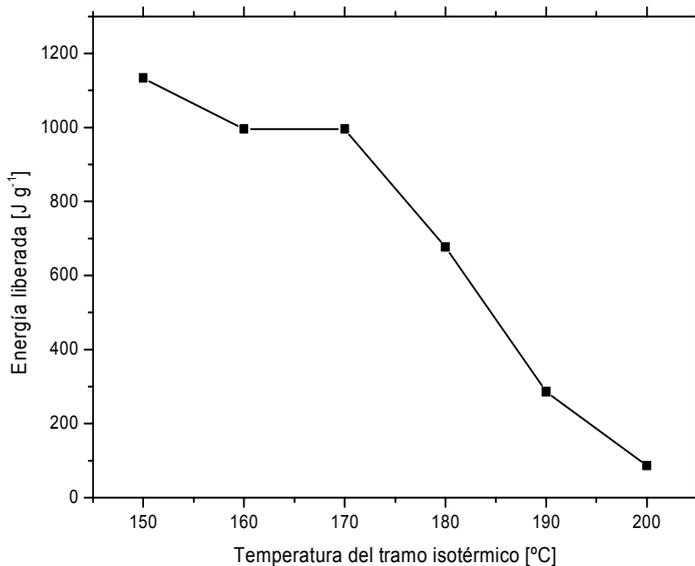


Figura IV. 1-34. Energía liberada durante el último calentamiento (100 – 350 °C).

Aunque los tramos analizados, el isotérmico y el correspondiente al último calentamiento sean los más importantes o se observa una mayor liberación de energía, no hay que olvidar las reacciones que tienen lugar tanto en el primer tramo como en el tercer tramo donde se produce un pequeño enfriamiento.

Tabla IV. 1-8. Relación entre el valor del área del primer y segundo tramo con la temperatura utilizada en el tramo isotérmico.

<b>Temperatura en el tramo isotérmico [°C]</b>	<b>150</b>	<b>160</b>	<b>170</b>	<b>180</b>	<b>190</b>	<b>200</b>
<b>Energía liberada (30 – isoterma °C)</b>	0,66	2,19	3,01	7,28	16,98	31,9
<b>[J g<sup>-1</sup>]</b>						
<b>Energía liberada (isoterma – 100 °C)</b>	3,96	5,21	14,2	29,9	34,6	31,8
<b>[J g<sup>-1</sup>]</b>						

En ambos casos se observa un desprendimiento de energía. La evolución sufrida durante el primer tramo indica un aumento de la energía liberada de forma exponencial hasta alcanzar la temperatura de la isoterma.

Por otro lado, es de destacar la liberación de energía en el tercer tramo, ya que se trata de un tramo en el que el material se está enfriando. El proceso de entrecruzamiento no se detiene inmediatamente, presenta una inercia reflejada en la liberación de energía durante el enfriamiento del material, tercer tramo. La inercia del proceso es mucho más acusada a medida que la temperatura del tramo isotérmico es mayor, tendiendo a estabilizarse cuando se aplican temperaturas isotérmicas por encima de 180 °C (Figura IV. 1-35).

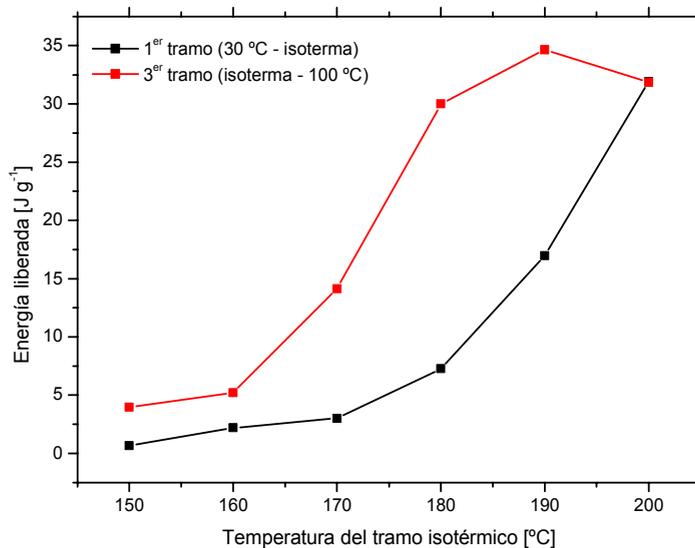


Figura IV. 1-35. Energía liberada durante el primer tramo (30 – isoterma °C) y el tercer tramo (isoterma – 100 °C).

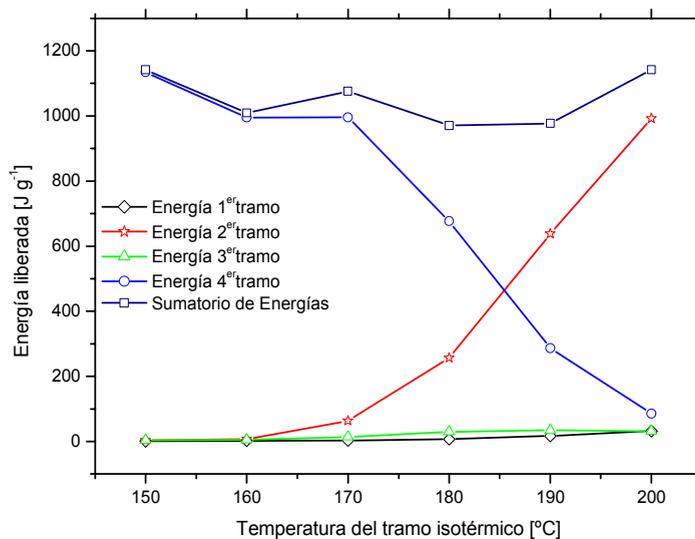


Figura IV. 1-36. Correlación gráfica entre la energía liberada entre los diferentes tramos y la temperatura utilizada en el tramo isotérmico.

Con la suma de la energía liberada en todos los tramos se obtiene aproximadamente el valor correspondiente a un único calentamiento (Figura IV. 1-36).

La reacción que tiene lugar en el butadieno es de carácter irreversible, tanto la temperatura como el tiempo afectan al material. De tal modo, que el butadieno presente en el SB se ve afectado por los distintos ciclos térmicos que haya podido sufrir.

### **1.6 Conclusiones parciales.**

En las experiencias previas, se ha podido observar que los materiales reciclados van a presentar un comportamiento diferente según sea la materia utilizada para su fabricación.

Los defectos que aparecen en el material reciclado van desde problemas que se aprecian visualmente hasta problemas que aparecen cuando el material reciclado es transformado por el usuario.

En algunos casos es fácil relacionar la calidad del residuos con el material reciclado; así la presencia de polipropileno es fácilmente detectable, pero en otros casos esto no es tan lineal, sino que factores como es el proceso de transformación van a afectar a la calidad final.

Otro punto que se ha constatado es el papel que puede jugar el butadieno, ya que durante el tiempo de proceso sufre una reacción de entrecruzamiento. Esta reacción de entrecruzamiento no sólo puede afectar a las propiedades finales, sino que además puede enmascarar la detección de procesos de degradación en la matriz del poliestireno.

Como conclusión final se observa que al intentar reciclar muestras donde pueden concurrir diferentes variables es difícil el definir un procedimiento operativo, y es conveniente el intentar separar estas variables.

# EFFECTO DE LA RADIACIÓN SOLAR SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL HIPS.

---

Caracterización mecánica.

Determinación del grado de degradación mediante técnicas  
analíticas.

Caracterización espectroscópica.

Análisis cromatográfico.

Conclusiones parciales.



## 2 Efecto de la radiación solar sobre el comportamiento del HIPS.

Los materiales poliméricos pueden sufrir fundamentalmente dos tipos de degradación, una debida a la acción de la temperatura conocida con el término de termodegradación, y otra consecuencia de la radiación solar, la cual recibe el nombre de fotodegradación o degradación lumínica. En ambos casos se produce cambios en la estructura del polímero que llevan asociados variaciones en el comportamiento del material, viscosidad, estabilidad térmica, propiedades eléctricas,... ([12] Salman, S. R., 1993; [61] Romanova, T. A. et al., 1977; [62] Aljarrah, M. M. F. et al., 1989).

Durante el proceso de recuperación de los residuos estirénicos estos son almacenados al aire libre, quedando expuestos a la acción de la luz solar, bajo estas condiciones la mayoría de materiales poliméricos sufren una pérdida gradual de propiedades mecánicas, aunque también pueden sufrir decoloración y pérdida de brillo superficial, debido a reacciones irreversibles producidas por la acción de la radiación ultravioleta. Además, se producen cambios en la estructura interna del material como rotura de cadenas, formación de radicales libres,...

Este hecho plantea el uso de aditivos que minimicen el efecto producido por la acción de la radiación solar ([63] Lukac, I. et al., 1969; [64] Shlyapin. Vy and Goldenbe. Vi, 1974; [65] Gugumus, F., 1984).

Para el presente estudio y como ya se ha comentado se utiliza material preprocesado en forma de plancha utilizada para la fabricación de envases de SB. Las planchas son expuestas a la luz solar y se toman muestras cada 168 horas (7 días) hasta alcanzar las 2016 horas (84 días) de exposición. Este periodo de exposición es consecuencia de la aproximación del estudio a las condiciones reales de almacenaje por parte de la empresa recuperadora, la cual mantiene los residuos durante un periodo máximo de cerca de 12 semanas en la intemperie. ([66] Adam, C. et al., 1989; [67] Sikkema, K. et al., 1992)

Antes de iniciar el estudio se localizó una zona con orientación sur y con una inclinación de 45° con el objeto de conseguir la máxima exposición de las muestras.

### 2.1 Caracterización mecánica.

Una vez alcanzados los días de exposición solar, las planchas son preparadas por troquelado hasta conseguir la forma adecuada para la realización del ensayo de

tracción según la norma UNE – EN ISO 527, de las diferentes velocidades posibles, se ha utilizado para la realización de los ensayos una velocidad de  $30 \text{ mm min}^{-1}$ .

Los valores de tensión de rotura obtenidos tras la realización del ensayo de tracción muestran un descenso a medida que aumenta el tiempo de exposición solar, de igual modo el análisis del alargamiento también muestra un descenso del valor en función de la exposición. La exposición solar del material provoca una pérdida de propiedades mecánicas tanto resistentes como dúctiles representadas por la tensión de rotura y el alargamiento (Tabla IV. 2-1).

Tabla IV. 2-1. Resumen de valores de la Tensión de Rotura (R) y el Alargamiento a la rotura (A) de las distintas muestras con distintos tiempos de exposición solar.

Tiempo de exposición (horas)	R (MPa)	Desviación típica (%)		A (%)	Desviación típica (%)	
0	23,3	±1,0	(±4,2%)	0,24	±0,032	(±13,5%)
168	22,6	±1,3	(±5,7%)	0,07	±0,009	(±13,2%)
336	19,5	±0,9	(±4,5%)	0,03	±0,002	(±6,4%)
504	16,6	±0,9	(±5,7%)	0,03	±0,002	(±6,1%)
672	14,1	±0,3	(±2,0%)	0,03	±0,004	(±13,4%)
840	12,3	±0,4	(±3,2%)	0,02	±0,002	(±11,2%)
1008	13,9	±0,6	(±4,1%)	0,03	±0,002	(±7,2%)
1176	12,9	±1,1	(±8,4%)	0,02	±0,003	(±12,6%)
1344	12,2	±0,5	(±4,3%)	0,02	±0,001	(±6,7%)
1512	11,3	±0,6	(±5,4%)	0,02	±0,001	(±4,6%)
1680	9,5	±0,7	(±7,1%)	0,02	±0,003	(±14,9%)
1848	10,8	±1,0	(±9,2%)	0,01	±0,001	(±11,1%)
2016	12,4	±1,1	(±8,5%)	0,02	±0,002	(±7,6%)

En pocas semanas de exposición se produce una pérdida pronunciada de la tensión de rotura, tendiendo a estabilizarse transcurridas cerca de 1000 horas de exposición solar en valores que se aproximan al 50% del valor inicial (Figura IV. 2-1).

Las reacciones que tienen lugar consecuencia de la radiación solar no afectan por igual a la fase estirénica que a la fase formada por el butadieno; este último es mucho más susceptible de sufrir fenómenos de degradación debido, fundamentalmente, a la presencia de estructuras diénicas, con mayor reactividad que las estructuras con enlaces sencillos. La radiación UV puede inducir determinadas reacciones que pueden provocar entrecruzamiento, rotura de cadenas, formación de radicales libres...

Todas estas transformaciones a nivel estructural se convierten en una pérdida muy rápida de propiedades mecánicas. ([68] Ghaffar, A. et al., 1975; [69] Ghaffar, A. et al., 1977)

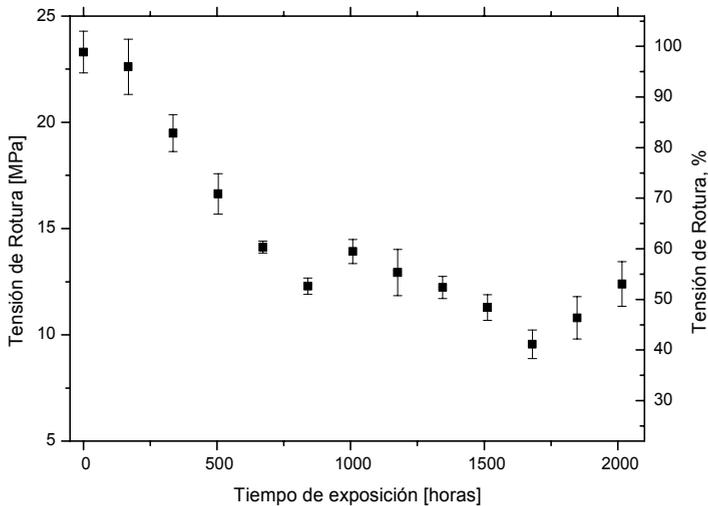


Figura IV. 2-1. Variación de la resistencia del material con la exposición solar.

La representación porcentual de la tensión de rotura tomando como referencia el valor correspondiente al SB sin exposición solar cuantifica de mejor modo la pérdida de propiedades frente al tiempo de exposición solar.

La pérdida porcentual de la tensión de rotura es a priori muy rápida en pocas horas de exposición, pasado este tiempo la pérdida se reduce tendiendo a estabilizarse (Figura IV. 2-1). Lo más significativo es el gran deterioro que se produce en el material ya que

finalizada la parte experimental se detecta una pérdida del 60 % de la tensión de rotura respecto la muestra sin exposición solar.

El uso de aditivos específicos que eviten o retrasen al máximo los efectos producidos por la radiación solar adquieren mayor importancia cuando se observa una pérdida muy rápida de la tensión de rotura ([70] Mlinacmisak, M. et al., 1990; [71] Mlinacmisak, M. et al., 1989).

Como ya se vio en el apartado anterior, el ensayo de tracción aporta más información sobre el comportamiento mecánico del material. También se puede obtener de forma directa el alargamiento a la rotura, representativa del comportamiento dúctil.

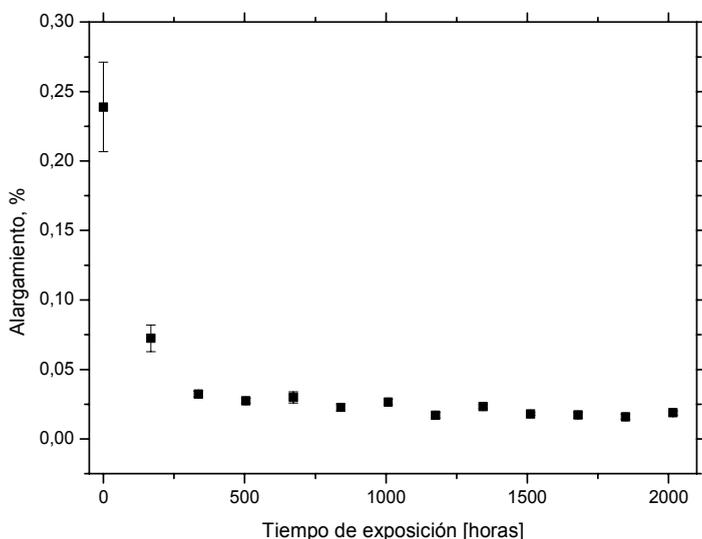


Figura IV. 2-2. Variación del alargamiento a la rotura del material con la exposición solar.

A diferencia de la tensión de rotura, el alargamiento a la rotura presenta una evolución de los valores de forma muy distinta. Inicialmente los valores sufren un descenso muy pronunciado en las primeras horas de exposición solar. Transcurrido ese primer periodo, el alargamiento a la rotura se mantiene en valores prácticamente constantes. Es destacable la poca variabilidad de los resultados obtenidos en pocas horas de exposición solar, este hecho es debido al bajo valor de alargamiento alcanzado por el material (Figura IV. 2-2).

Es común encontrar en materiales que han sufrido radiaciones UV grietas o microgrietas superficiales que actúan como concentradores de tensiones y que reducen en gran medida la ductilidad del polímero [72] Corbett, P. J. and Bown, D. C., 1970; [73] Schoolenberg, G. E. and Vink, P., 1991; [74] Garton, A. and Adams, M. R., 1993; [75] Ikada, E. and Ida, K., 1991).

Tabla IV. 2-2. Resumen de valores de la Energía de Rotura de las distintas muestras con distintos tiempos de exposición solar.

Tiempo de exposición (horas)	Energía de Rotura ( $10^2 \text{ MJ m}^{-3}$ )	Desviación típica (%)
0	414,3	$\pm 40,2$ ( $\pm 9,7\%$ )
168	115,5	$\pm 3,9$ ( $\pm 3,4\%$ )
336	49,7	$\pm 2,7$ ( $\pm 5,5\%$ )
504	39,7	$\pm 2,6$ ( $\pm 6,5\%$ )
672	35,3	$\pm 3,9$ ( $\pm 11,0\%$ )
840	32,2	$\pm 3,4$ ( $\pm 10,6\%$ )
1008	30,2	$\pm 3,9$ ( $\pm 12,8\%$ )
1176	19,1	$\pm 2,5$ ( $\pm 13,1\%$ )
1344	22,3	$\pm 3,1$ ( $\pm 13,7\%$ )
1512	16,7	$\pm 0,6$ ( $\pm 3,5\%$ )
1680	16,2	$\pm 2,0$ ( $\pm 12,3\%$ )
1848	15,5	$\pm 2,0$ ( $\pm 12,9\%$ )
2016	16,6	$\pm 1,9$ ( $\pm 11,6\%$ )

Aunque la tensión de rotura y el alargamiento a la rotura sean las propiedades mecánicas más representativas del comportamiento del material, también es posible conocer de forma directa el módulo de elasticidad y de forma indirecta, y con un

cálculo, información sobre la tenacidad del mismo. En este segundo caso, el área englobada bajo la curva de tracción aporta información sobre la energía necesaria para deformar elásticamente y plásticamente el material hasta producir la rotura de este.

La tensión de rotura y el alargamiento del material hasta la rotura son los dos parámetros que influyen de forma directa sobre el valor del área obtenida, de tal forma que variaciones en ambos valores producirán cambios significativos en el área englobada por el gráfico. Los resultados obtenidos muestran un rápido descenso de los valores de energía de rotura con pocas horas de exposición solar (Tabla IV. 2-2).

La representación gráfica de los valores permite una mejor apreciación de la evolución experimentada por la energía de rotura en función de la exposición solar, de tal forma que tras pocas horas de exposición solar la energía desciende tendiendo hacia un valor asintótico muy bajo indicando una elevada fragilidad en las muestras expuestas. (Figura IV. 2-1).

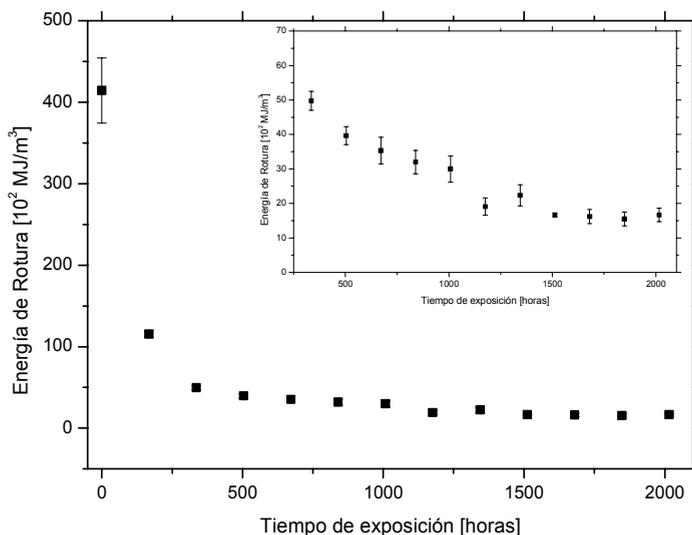


Figura IV. 2-3. Variación de la energía de rotura con la exposición solar.

Otra de las propiedades mecánicas resistentes que puede extraerse del ensayo de tracción es el módulo de elasticidad.

A diferencia de otras propiedades mecánicas el módulo de elasticidad presenta valores muy similares entre sí, únicamente se puede apreciar un ligero descenso de

los valores aunque estos no son representativos de los cambios sufridos por el material (Tabla IV. 2-3).

Tabla IV. 2-3. Resumen de valores de la Módulo de Elasticidad de las distintas muestras con distintos tiempos de exposición solar.

<b>Tiempo de exposición (horas)</b>	<b>Módulo de elasticidad (MPa)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
0	646,6	±22,6	(±3,5%)
168	679,1	±43,5	(±6,4%)
336	652,1	±13,0	(±2,0%)
504	595,4	±46,4	(±7,8%)
672	574,1	±6,9	(±1,2%)
840	572,4	±28,6	(±5,0%)
1008	539,6	±14,0	(±2,6%)
1176	552,7	±22,7	(±4,1%)
1344	564,8	±21,5	(±3,8%)
1512	544,1	±42,4	(±7,8%)
1680	558,7	±38,6	(±6,9%)
1848	603,9	±16,9	(±2,8%)
2016	598,1	±12,6	(±2,1%)

Los valores obtenidos referentes a la rigidez del material vienen representados por el módulo de elasticidad. La evolución de los valores obtenidos en función del tiempo de exposición, indica un leve descenso de estos; aunque es durante las primeras horas de exposición, donde se produce el mayor descenso de dichos valores. A partir de aproximadamente 750 horas de exposición los valores de las distintas muestras permanecen prácticamente constantes (Figura IV. 2-4).

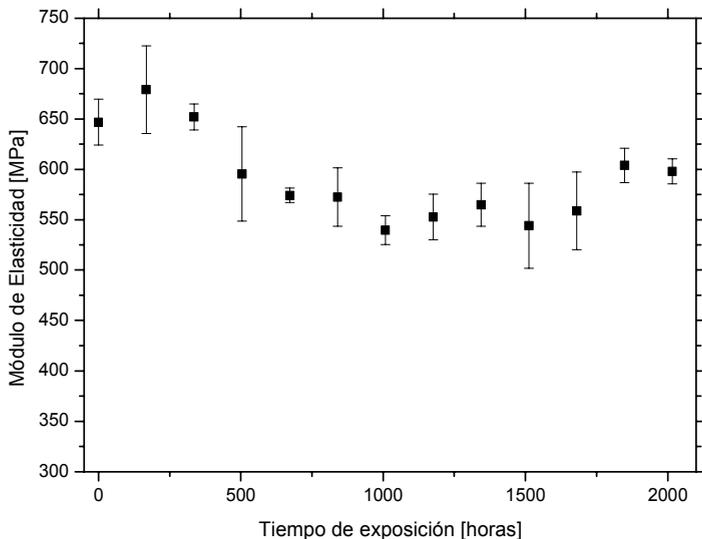


Figura IV. 2-4. Variación del módulo de elasticidad en función de la exposición solar.

La exposición solar es uno de los factores que más influencia tienen en las propiedades mecánicas del material, bien sea por cambios físicos en la superficie del mismo, o bien por cambios estructurales provocados por reacciones internas favorecidas por la radiación ultravioleta ([76] Baum, B. and Deanin, R. D., 1973).

## 2.2 Determinación del grado de degradación mediante técnicas analíticas.

Tal y como se ha visto anteriormente, la degradación en polímeros puede ser debida a dos efectos, a la temperatura y a la radiación UV fundamentalmente. En ambos casos los efectos en el material son cambios en el comportamiento de éste, no sólo en propiedades mecánicas como se ha visto en el apartado anterior, sino que también provoca cambios en otras propiedades como las térmicas.

Son diversas las técnicas que proporcionan información sobre el comportamiento térmico del material, válidas para conocer fenómenos de degradación en éste. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una herramienta ampliamente utilizada en el estudio de materiales poliméricos, ya que aporta información significativa sobre el

nivel de degradación, presencia de impurezas, determinación de mezclas, composiciones,...

Como ya se ha comentado en el anterior apartado, el PP era uno de los materiales que aparecía como impureza en los residuos de estireno. El PP es un termoplástico semicristalino y la técnica DSC es de elevada utilidad para caracterizar la degradación de este tipo de materiales, ya que con ella se observan cambios en la cristalinidad.

Estudios previos realizados sobre diversas muestras de PP, por parte del grupo de investigación "Procesado y Caracterización de Materiales Plásticos", han permitido analizar el grado de degradación sufrido por el material en función de distintos tiempos de exposición UV mediante calorimetría diferencial de barrido. La realización de un análisis calorimétrico del material sin exposición UV permite obtener información sobre el comportamiento de este y posteriormente realizar una comparativa con el resto de muestras expuestas a la radiación UV, con el fin de detectar cambios en las distintas transiciones térmicas que presente el material.

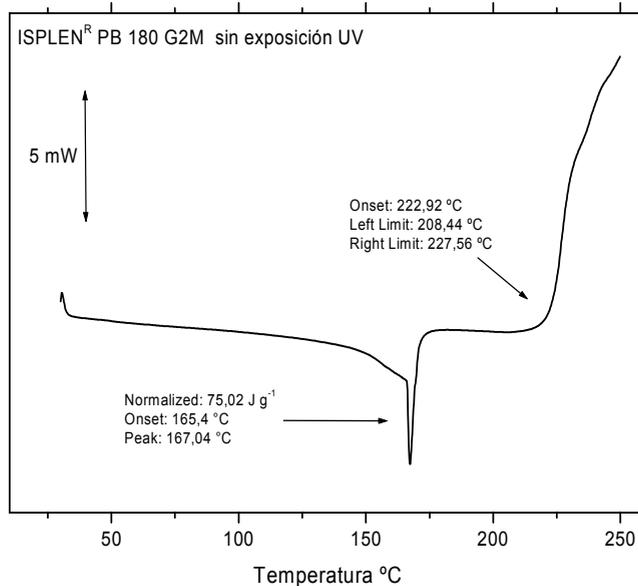


Figura IV. 2-5. Curva calorimétrica del polipropileno ISPLEN<sup>®</sup> PB 180 G2M suministrado por BP.

La curva calorimétrica del PP sin exposición solar muestra la presencia de dos reacciones durante el calentamiento del material, en primer lugar un pico endotérmico

puntiagudo que corresponde a la fusión de las zonas cristalinas. Dicha reacción aporta información del punto de fusión y del grado de cristalinidad, representados por el máximo del pico,  $167^{\circ}04$  °C, y por el área de dicho pico,  $75^{\circ}02$  J g<sup>-1</sup> respectivamente. Por otro lado, la segunda reacción que tiene lugar en el material, a una temperatura más alta, es consecuencia del inicio de la degradación del material,  $222^{\circ}92$  °C. Esta segunda reacción, es localizada justo donde se produce un cambio de pendiente en la curva calorimétrica consecuencia del inicio de un proceso exotérmico durante el calentamiento de la muestra (Figura IV. 2-5).

Son diversas las muestras expuestas a la radiación UV, tomando cada una de ellas a intervalos de 100 horas (0, 100, 200, 300 horas de exposición). La representación gráfica de las curvas calorimétricas de todas las muestras expuestas a la radiación UV de forma conjunta permite observar cambios en el comportamiento del material, tanto de la zona correspondiente a la cristalinidad del material como de la zona de la degradación de este. (Figura IV. 2-6).

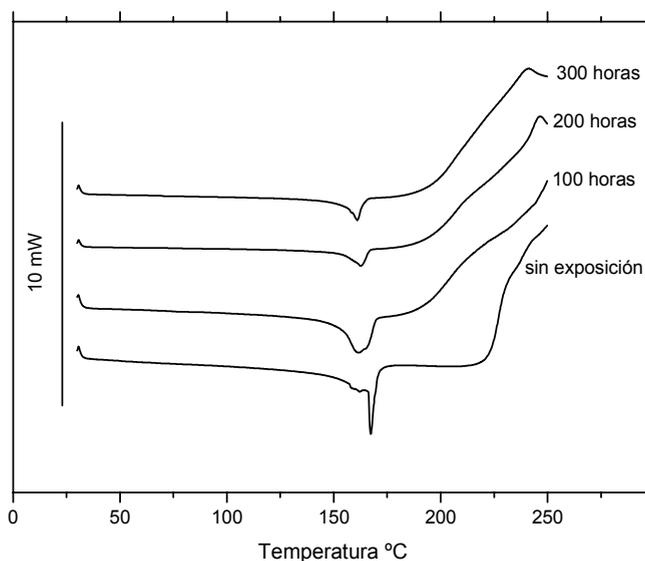


Figura IV. 2-6. Curvas calorimétricas de polipropileno a distintos tiempos de exposición UV.

El análisis de las distintas zonas por separado permite obtener información más detallada sobre el comportamiento del material en función del grado de exposición UV (Figura IV. 2-7).

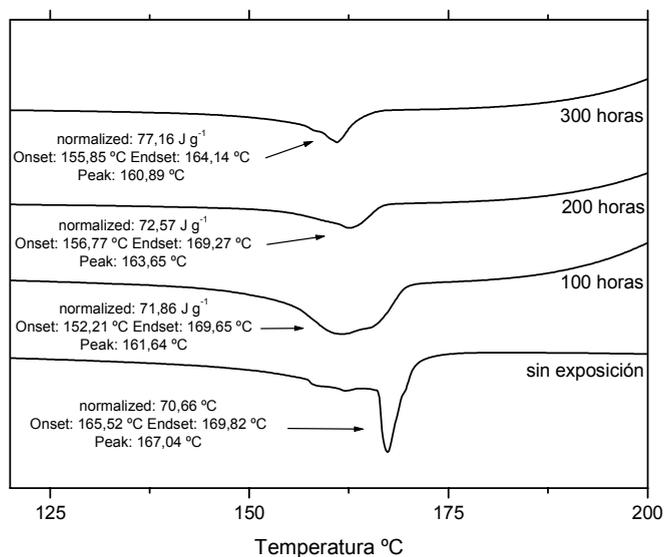


Figura IV. 2-7. Detalle del pico endotérmico del PP en función del tiempo de exposición a la radiación UV.

Una mayor exposición a la radiación UV de las muestras provoca un aumento del área que engloba el pico endotérmico, de tal forma que se produce un incremento en la cristalinidad de las muestras.

Tabla IV. 2-4. Valores de la entalpía de fusión del PP con distintos tiempos de exposición UV.

Tiempo de exposición (horas)	Entalpía de fusión ( $J g^{-1}$ )
0	70,7
100	71,9
200	72,6
300	77,2

La rotura de cadenas consecuencia de la radiación UV provoca la formación de cadenas poliméricas de menor longitud, siendo más pequeñas conforme aumenta el tiempo de exposición.

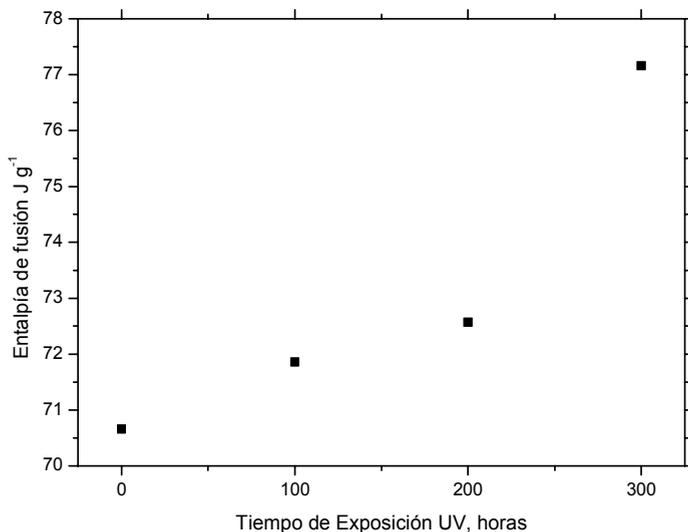


Figura IV. 2-8. Valores de la entalpía de fusión del PP en función del tiempo de exposición UV.

El hecho que las cadenas que forman el polímero sean más cortas facilita su movilidad y su ordenamiento, de modo que presentan una mayor cristalinidad, quedando reflejado en el estudio calorimétrico con un incremento de la entalpía de fusión de las muestras (Figura IV. 2-8).

Por otro lado, también se producen variaciones en la temperatura de inicio de la degradación, la exposición de las muestras a la radiación UV provoca un descenso de dicha temperatura, o dicho de otra manera, adelanta la degradación. La exposición solar provoca la aparición de radicales libres de alta reactividad que aceleran o adelantan la degradación (Figura IV. 2-9).

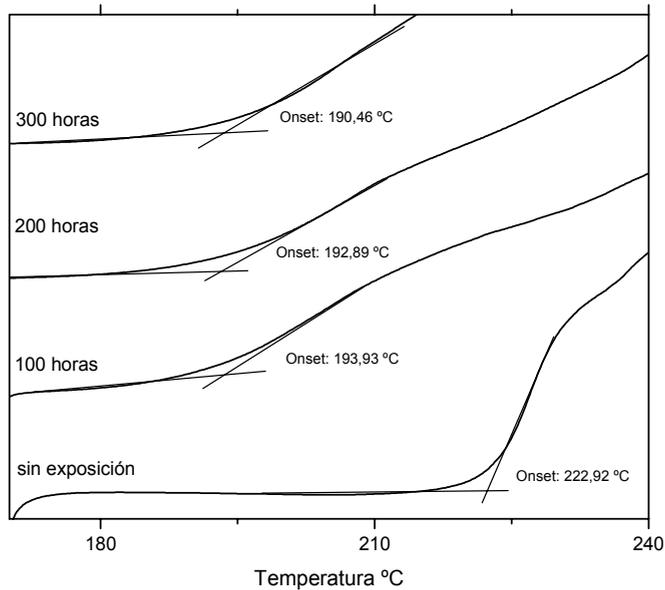


Figura IV. 2-9. Detalle del inicio de la degradación del PP en función del tiempo de exposición a la radiación UV.

La temperatura de inicio de la degradación desciende rápidamente durante las primeras 100 horas de exposición, manteniéndose en valores muy próximos en tiempos de exposición más elevados (Figura IV. 2-10).

El polipropileno es un polímero elevadamente sensible a la oxidación a temperaturas relativamente bajas, este comportamiento va acelerándose en el material a medida que se incrementa la exposición a la radiación UV. La energía aportada por la luz UV produce la rotura de cadenas y facilita la formación de radicales libres que disminuyen la estabilidad térmica del material ([77] Balart, R. et al., 2000).

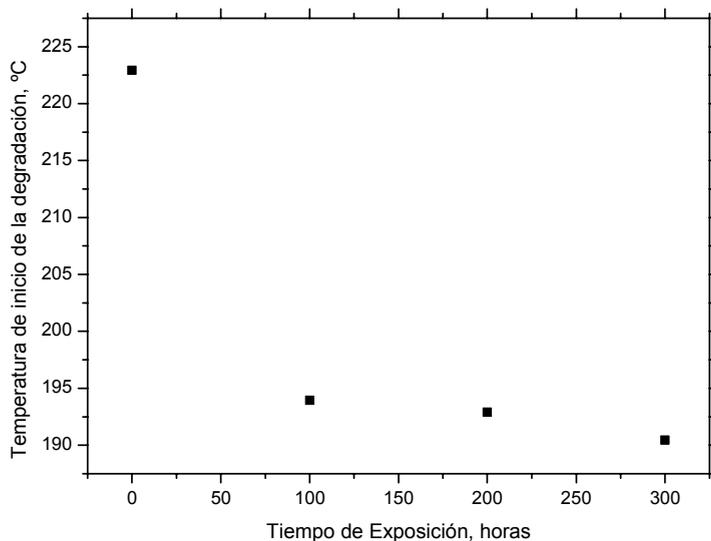


Figura IV. 2-10. Representación gráfica del inicio de la degradación en función del tiempo de exposición UV.

Analizados los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido, la exposición a la radiación UV provoca cambios en las propiedades térmicas del material, en primer lugar se produce un incremento de la cristalinidad debido a la disminución de la longitud de cadenas poliméricas por rotura de estas. En segundo lugar, también se produce un descenso de la temperatura de inicio de la oxidación.

Si bien los efectos de la degradación se aprecian en todo el volumen de material, los efectos superficiales son más acusados debido al contacto directo del mismo con la fuente causante de la degradación. La radiación solar incide sobre la superficie del polímero, de tal modo que es frecuente encontrar grietas superficiales e incluso cambios en la coloración del material.

El crecimiento de las grietas se produce de manera que quedan unidas entre si formando superficies cuarteadas muy características, incluso alcanzan tal dimensión que la simple observación visual de las superficies permite su localización. La microscopía óptica permite visualizar e incluso cuantificar el grado de agrietamiento producido en las superficies

La rotura de cadenas provocada por la radiación UV disminuye la longitud de estas facilitando su ordenamiento interno y un aumento de la cristalinidad, esta

reestructuración provoca tensiones internas en la ordenación de cadenas que provocan el agrietamiento (Figura IV. 2-11).



Figura IV. 2-11. Micrografías de superficies de poliolefinas altamente degradadas, A – Polietileno, B – Polipropileno, debido a la radiación UV.

La formación de grietas consecuencia de la radiación UV provoca un descenso de propiedades mecánicas ya que actúan como concentradores de tensión.

La superficie de PP sin exposición solar carece por completo de la presencia de grietas en la superficie, únicamente pueden apreciarse bandas lineales debido al propio acabado superficial del material (Figura IV. 2-12).

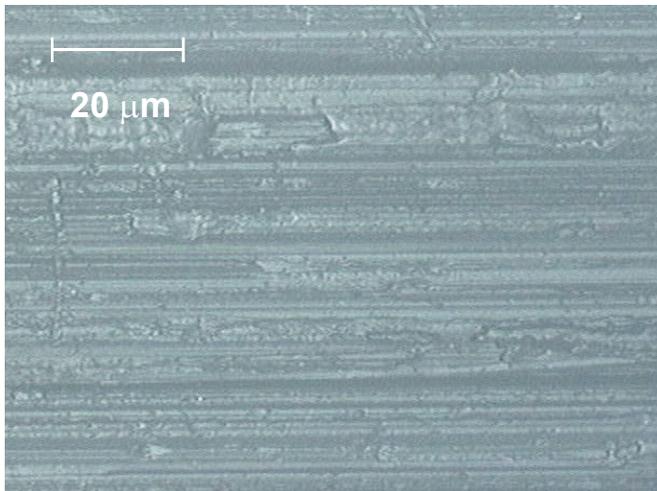


Figura IV. 2-12. Superficie de PP sin exposición solar (x200).

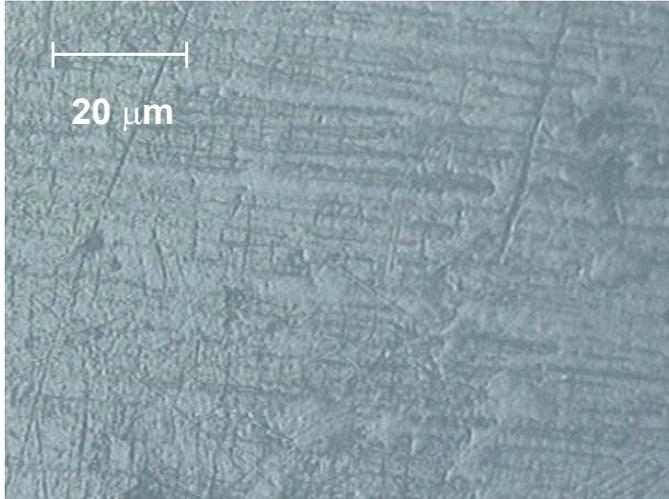


Figura IV. 2-13. Micrografía de superficie de PP con 100 horas de exposición UV (x200).

La exposición durante 100 horas provoca la primera aparición de grietas de pequeño tamaño repartidas uniformemente por toda la superficie del material, es de destacar la misma orientación de las grietas superficiales (Figura IV. 2-13).

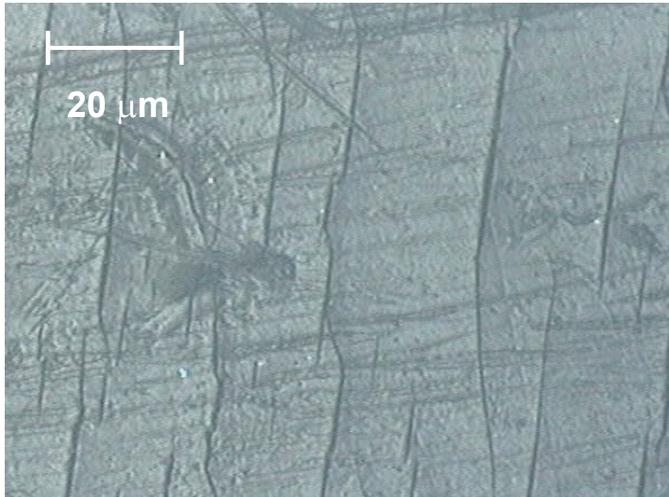


Figura IV. 2-14. Micrografía de superficie de PP con 200 horas de exposición UV (x200).

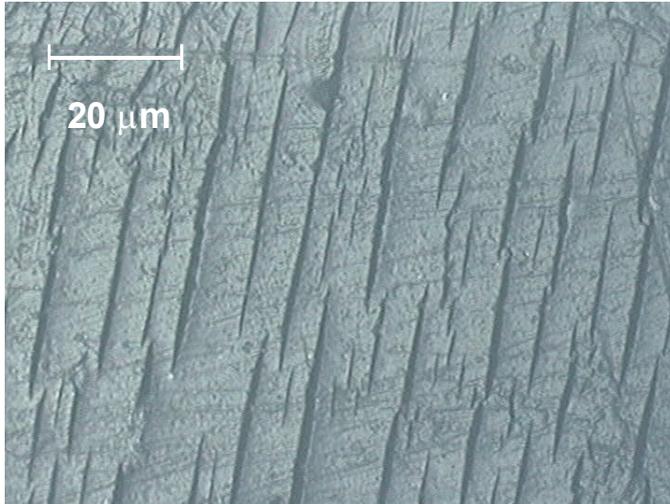


Figura IV. 2-15. Micrografía de superficie de PP con 300 horas de exposición UV (x200).

Duplicadas las horas de exposición los cambios superficiales son considerables, las pequeñas grietas han quedado unidas entre sí formando grietas de mayor longitud, además de aparecer nuevas grietas (Figura IV. 2-14).

La superficie del PP con elevados tiempos de exposición a la radiación UV, 300 horas, no sólo genera mayor longitud en las grietas, sino que también se incrementa su anchura indicativo de una mayor profundidad de estas (Figura IV. 2-15).

En base a los efectos producidos por la radiación UV sobre el PP se utiliza la misma técnica en el estudio del SB. Uno de los efectos que produce la radiación UV era un incremento en la cristalinidad del material, en este caso al tratarse de un material amorfo imposibilita la observación de cambios en este sentido. En cambio el SB se caracteriza por presentar una temperatura de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente, lo que permite su análisis mediante calorimetría diferencial.

De tal modo, el estudio se centra en el análisis de las dos zonas características del SB, una correspondiente a la temperatura de transición vítrea y otra a la temperatura de inicio de la degradación del material.

Previa a la realización del estudio sobre todas las muestras se analizan tres muestras representativas de todo el conjunto, dos representan los dos extremos de exposición

solar, sin exposición y 2016 horas de exposición, y una tercera muestra representa la zona intermedia de exposición, 1008 horas.

Las condiciones de ensayo utilizadas para la realización de los diferentes estudios térmicos son las siguientes:

- ◆ Temperatura inicial: 30 °C.
- ◆ Temperatura final: 300 °C.
- ◆ Rampa de calentamiento: 10 °C min<sup>-1</sup>.
- ◆ Peso de las muestras: 9 – 11 mg.

El análisis calorimétrico del SB muestra dos tipos de transiciones térmicas, en primer lugar un salto en la línea base aproximadamente sobre los 90 °C, indica la transición vítrea de la fase estirénica, y en segundo lugar, una reacción exotérmica por encima de los 200 °C consecuencia del entrecruzamiento de cadenas del butadieno. La ausencia de un salto en la línea base correspondiente a la  $T_g$  del butadieno no puede ser observada en este rango de temperatura (Figura IV. 2-16), puesto que los rangos de  $T_g$  típicos del polibutadieno están en torno a -70 °C.

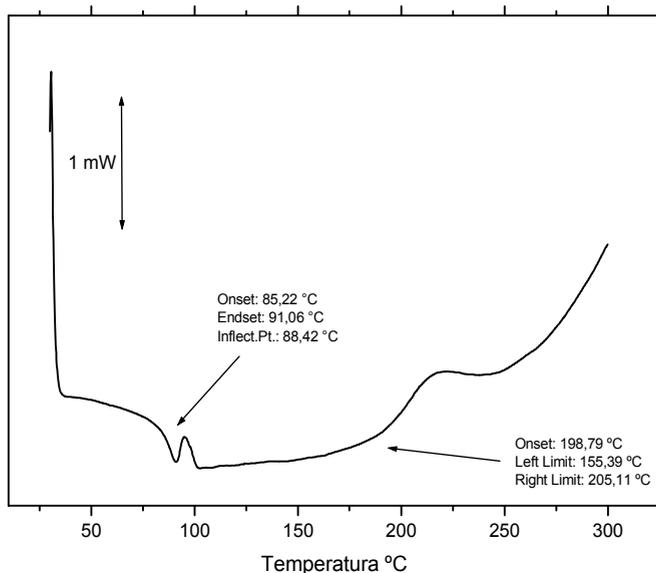


Figura IV. 2-16. Curva calorimétrica de SB sin exposición solar.

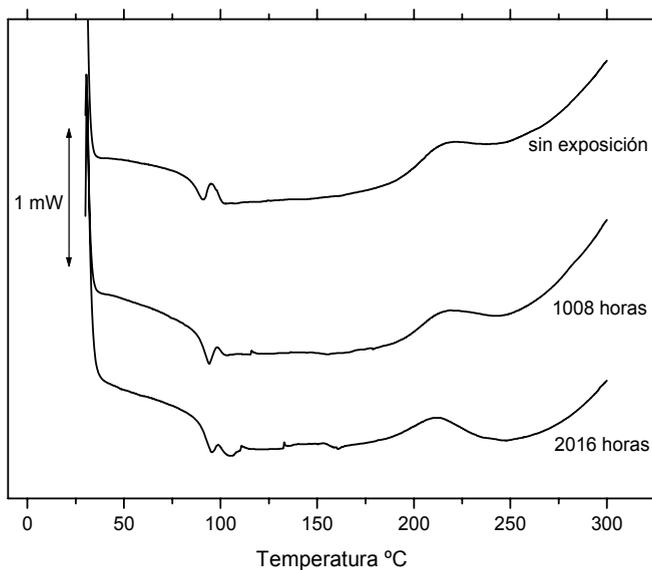


Figura IV. 2-17. Curvas calorimétricas de SB con distintos tiempos de exposición solar.

La similitud entre las distintas curvas calorimétricas plantea realizar un estudio más detallado de las distintas zonas, con el fin de estudiar más detenidamente las variaciones en el comportamiento del material (Figura IV. 2-17).

El análisis de la zona donde aparece la  $T_g$  del SB muestra un leve incremento de dicha temperatura no siendo indicativo de fenómenos de degradación sufridos por el material, ya que la variación de la  $T_g$  puede ser debida a diferentes fenómenos. (Figura IV. 2-18).

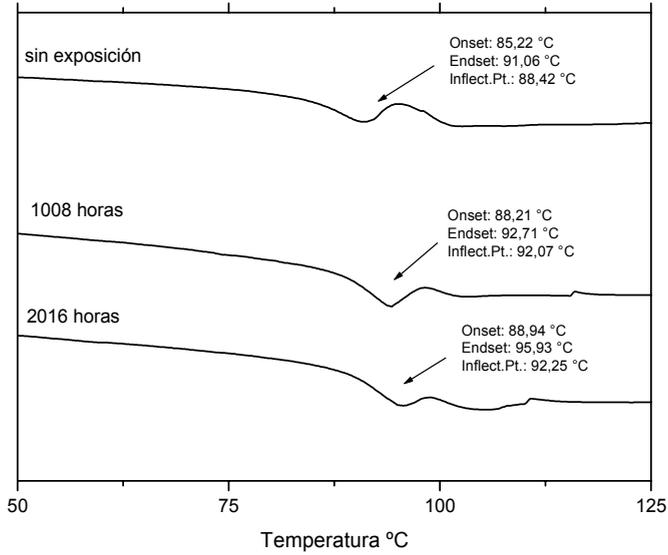


Figura IV. 2-18. Salto de la línea base correspondiente a la transición vítrea del SB con distintos tiempos de exposición solar.

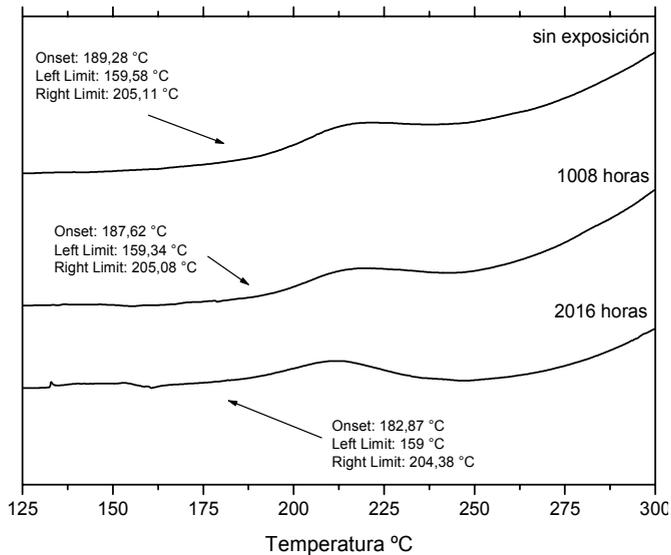


Figura IV. 2-19. Detalle de la zona del inicio del entrecruzamiento de butadieno de las muestras con distintos tiempos de exposición solar.

No existen cambios importantes en la temperatura de transición vítrea comparando las muestras con distintos tiempos de exposición, en cambio la única diferencia apreciable en las muestras analizadas es el descenso del inicio de la reacción debido al entrecruzamiento de cadenas de la fase butadiénica. A pesar de observar cambios en la fase butadiénica no es posible cuantificar el grado de degradación sufrido por el material. La presencia de radicales libres de alta reactividad producidos en la degradación adelanta el proceso de entrecruzamiento (Figura IV. 2-19).

Tabla IV. 2-5. Valores de la  $T_g$  y del inicio del “cross - linking” en función de las horas de exposición solar.

<b>Tiempo de exposición solar (horas)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>Inicio del “cross – linking” (°C)</b>
Sin exposición solar	88,4	189,3
1008	92,1	187,6
2016	92,2	182,9

La incidencia de la radiación UV en la superficie del PP provoca un agrietamiento de la superficie mucho más acusada a medida que se incrementa el tiempo de exposición. En el caso del SB, su comportamiento frente a la radiación UV es distinto al caso anterior, las superficies expuestas a distintos tiempos no muestran señales de agrietamiento superficial, (Figura IV. 3-20, 21, 22).

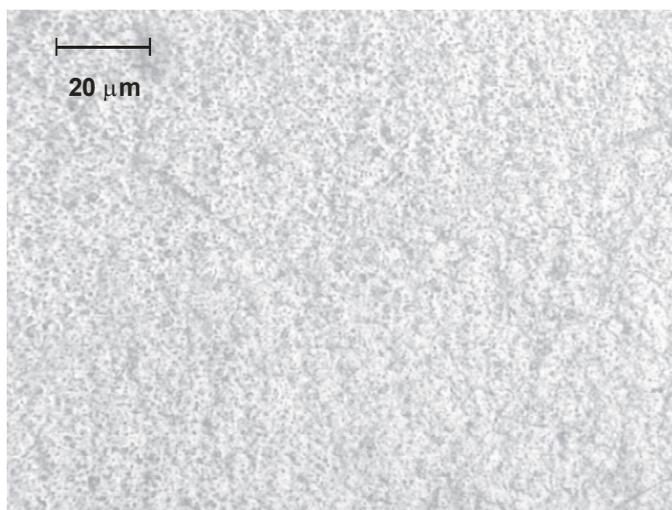


Figura IV. 2-20. Superficie de SB sin exposición solar en forma de lámina.

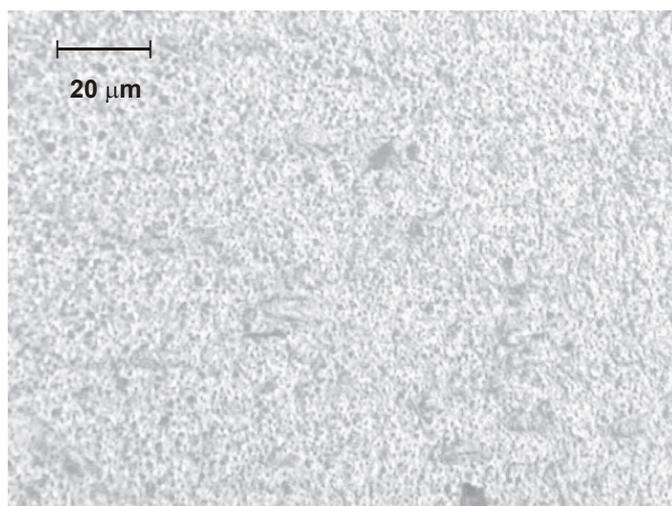


Figura IV. 2-21. Superficie de SB con 1008 horas de exposición solar.

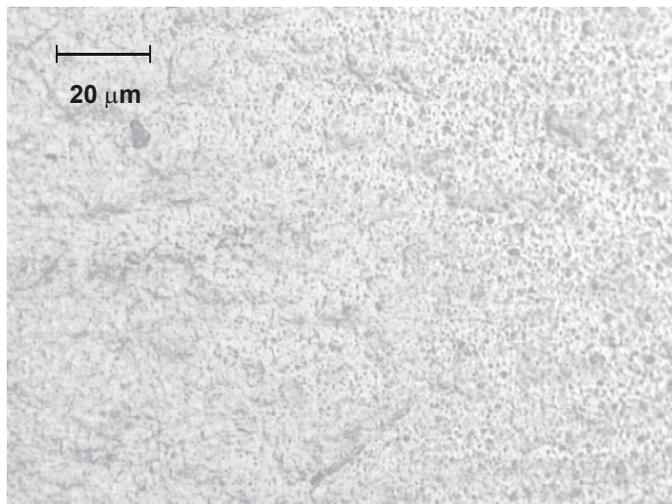


Figura IV. 2-22. Superficie de SB con 2016 horas de exposición solar.

Las técnicas analíticas disponibles para el estudio de materiales poliméricos aportan gran cantidad de información sobre el comportamiento de estos materiales, aunque no siempre son válidas para detectar o cuantificar cambios importantes en todos los grupos de materiales, en ocasiones las variaciones sufridas por el polímero no son detectables por ciertas técnicas.

La termogravimetría es una técnica de fácil utilización que permite analizar el comportamiento del material frente a la temperatura, de dicho análisis se obtiene la temperatura de inicio y final de degradación del mismo.

Para la realización del estudio termogravimétrico son diversos los parámetros a controlar, como la temperatura de inicio y final del análisis, o la rampa térmica utilizada. En el presente estudio se ha utilizado una temperatura inicial de 50 °C, alcanzando una temperatura final de 600 °C mediante una rampa térmica de 20 °C min<sup>-1</sup>. Por otro lado, el peso de las muestras oscila entre 3,5 y 5 mg.

Antes de profundizar y realizar todos los análisis termogravimétricos sobre el total de muestras expuestas a la radiación solar, se ha realizado el análisis sobre tres muestras que representan a todo el conjunto. Las muestras representan los dos extremos, una sin exposición solar (Figura IV. 2-23), y la otra representa la muestra con mayor exposición de las analizadas, en este caso 2016 horas de exposición solar (Figura IV. 2-25), y una tercera muestra intermedia con 1008 horas de exposición solar

(Figura IV. 2-24). El análisis de estas tres muestras permite observar entre otros parámetros, la tendencia de la temperatura inicial y final de degradación.

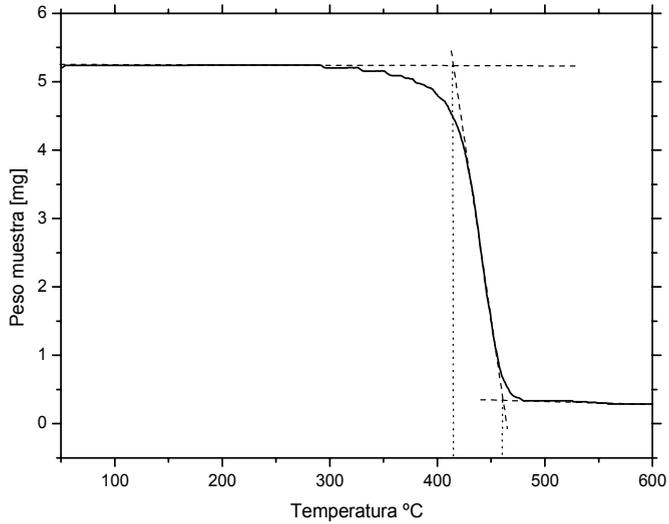


Figura IV. 2-23. Curva termogravimétrica de la lámina de SB sin exposición solar.

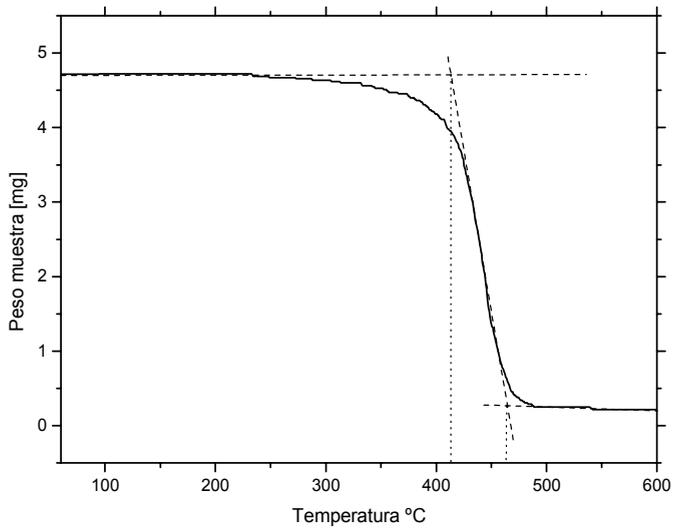


Figura IV. 2-24. Termograma del SB con 1008 horas de exposición solar.

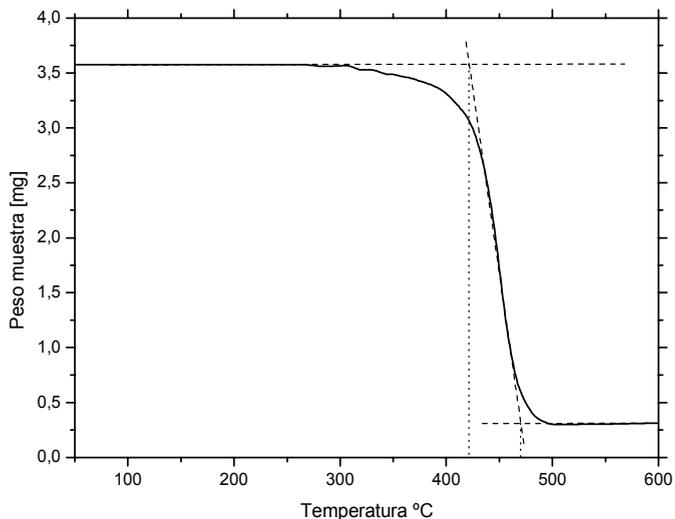


Figura IV. 2-25. Termograma del SB con 2016 horas de exposición solar.

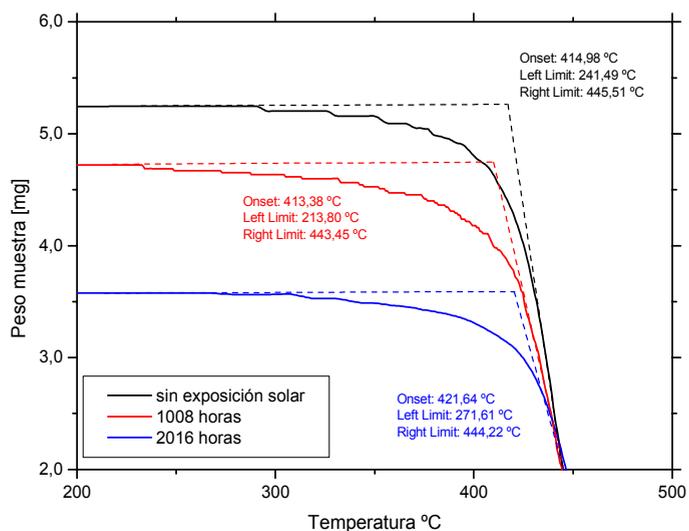


Figura IV. 2-26. Detalle del inicio de la degradación de las curvas termogravimétricas de las muestras con distintos tiempos de exposición solar.

La curva del TGA, en atmósfera de nitrógeno, de las muestras de SB con diferentes horas de exposición (0, 1008 y 2016 horas), no muestran ningún cambio apreciable en la degradación del material.

El análisis detallado de cada zona permite una mayor aproximación a los valores obtenidos, las muestras inician su degradación por encima de los 400 °C, no apreciándose una tendencia frente al tiempo de exposición solar (Figura IV. 2-26).

Por otro lado, y completando la información que proporciona la termogravimetría la temperatura final de degradación de las muestras expuestas está cerca de los 460 °C. Este hecho es debido a que el TGA solo detecta cambios en el peso de las muestras y en ningún momento reacciones en el material (Figura IV. 2-27).

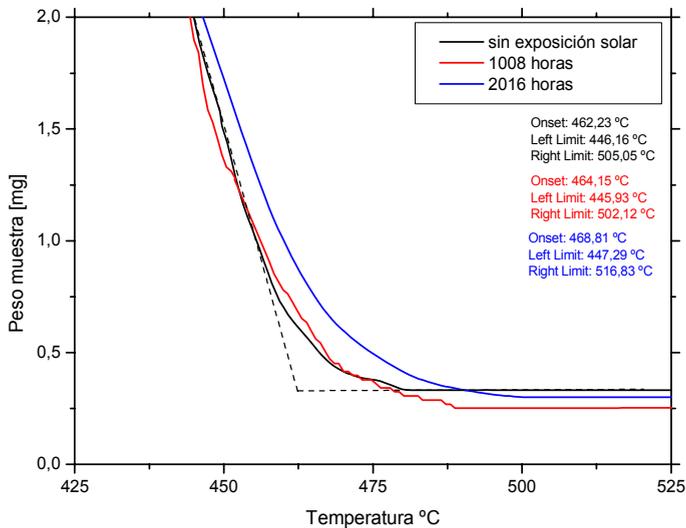


Figura IV. 2-27. Detalle del final de la degradación de las curvas termogravimétricas de las muestras con distintos tiempos de exposición solar.

Anteriormente ya se comentaba la posibilidad que el uso de la técnica no aportase información sobre ciertos cambios que se producen en el material. Apreciando que no se observa una tendencia frente al tiempo de exposición, no resulta de interés realizar el estudio termogravimétrico del resto de muestras, ya que no aportarían información de relevancia al estudio.

Aún utilizando técnicas de análisis térmico como es la termogravimetría y análisis calorimétrico no es posible cuantificar en este caso el grado de degradación alcanzado por el material consecuencia de la exposición solar.

Con las dos técnicas de análisis utilizadas únicamente puede deducirse que la radiación solar produce cambios en la temperatura de inicio del entrecruzamiento de cadenas por la fase butadiénica, pero en ningún momento proporcionan información de los cambios que se producen a nivel estructural relacionados con la fase estirénica. Es necesario el uso de una técnica mucho más potente que permita analizar las muestras y proporcione información de los cambios estructurales producidos que justifiquen la rápida pérdida de propiedades mecánicas.

### **2.3 Caracterización espectroscópica Infrarroja (ATR-FTIR).**

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas de análisis frecuentemente utilizadas para el estudio de materiales poliméricos puesto que aporta gran cantidad de información sobre la estructura de un material; entre otras aplicaciones se encuentra el análisis de reacciones de degradación. Para la obtención de unos buenos resultados es común la realización de films de elevada transparencia; para ello es necesario el uso del disolvente adecuado.

La incidencia de la radiación solar el material provoca que los efectos de degradación sean más intensos en la superficie de este ya que es la zona de mayor exposición; la fabricación de films mediante el uso de disolventes puede provocar una pérdida de información; por este motivo se ha utilizado la técnica ATR. Esta permite analizar la superficie del material tal y como queda tras la exposición solar. Los espectros infrarrojos se han obtenido con 50 barridos entre 600 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , siendo la resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

La Figura IV. 2-28 muestra el espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB sin exposición solar; en ambos casos se obtiene el mismo resultado. Cabe destacar la presencia de picos característicos en las siguientes bandas de absorción: cerca de 3000, entre 1500 y 2000, cerca de 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

La incidencia de la radiación UV procedente de los rayos solares provoca el desencadenamiento de una serie de reacciones en el polímero. Estas provocan la formación de nuevos compuestos, como grupos carbonilo e hidroxilo con bandas de absorción de 1720 y 3440  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente ([68] Ghaffar, A. et al., 1975).

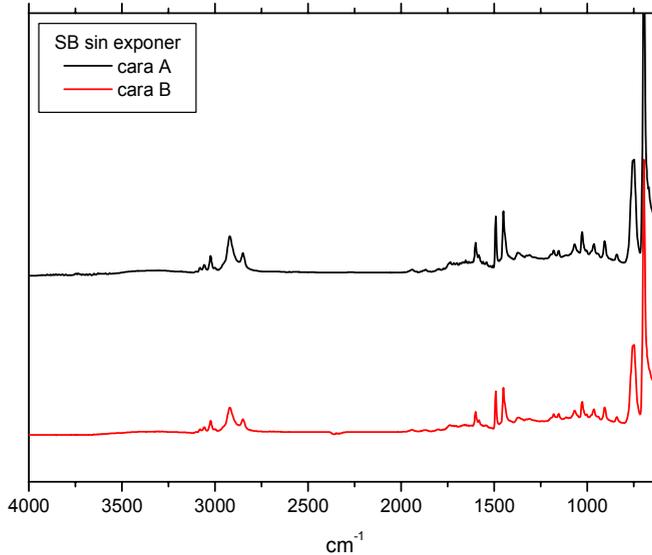


Figura IV. 2-28. Espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB sin exposición solar mediante ATR.

La Figura IV. 2-29 muestra las bandas entre 1500 – 2000 y 3200 – 3600 del espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB, A – cara sin exponer y B – cara expuesta para un tiempo de 168 horas (7días) de exposición solar. La comparación realizada del espectro de ambas caras permite observar cambios significativos entre ambas. La exposición solar de la muestra durante más de 150 horas produce alteraciones en la superficie del material reflejadas en un cambio de espectro, fundamentalmente en la zona comprendida entre 1500 – 2000  $\text{cm}^{-1}$ , donde el pico correspondiente al doble enlace C=C pierde intensidad, no apreciando la aparición de ningún pico sobre 1720  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo. Por otro lado, tampoco aparece ningún cambio apreciable en la banda de 3440  $\text{cm}^{-1}$  por la formación del grupo hidroxilo.

Siguiendo el estudio sobre la lámina de SB la Figura IV. 2-30 muestra el espectro de ambas caras para un tiempo de exposición aproximadamente de 1000 horas. En este caso, los espectros correspondientes a ambas caras no presentan diferencia alguna, la cara sin exponer presenta un espectro muy similar a la cara expuesta.

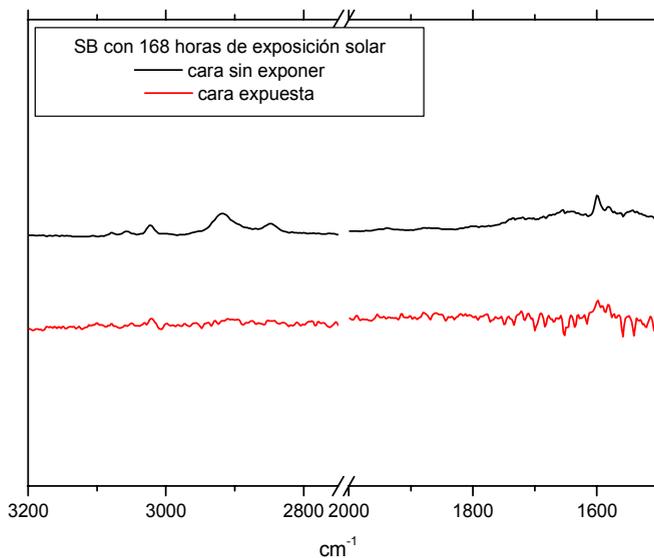


Figura IV. 2-29. Espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB con 168 horas de exposición solar mediante ATR.

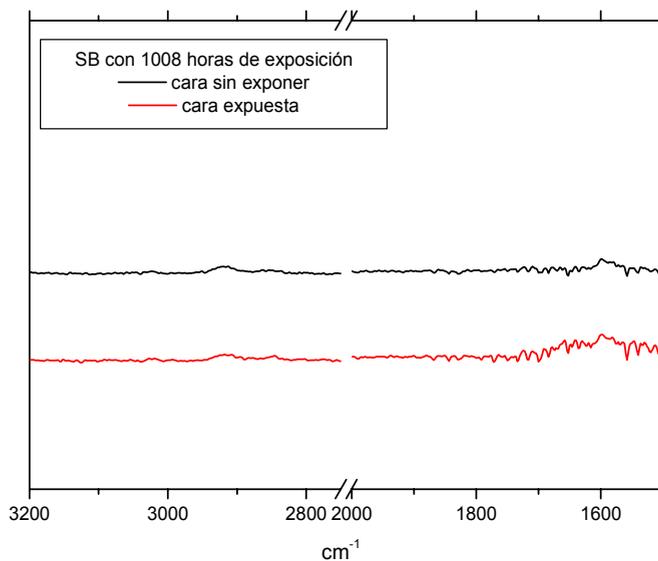


Figura IV. 2-30. Detalle del espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB con 1008 horas de exposición solar mediante ATR.

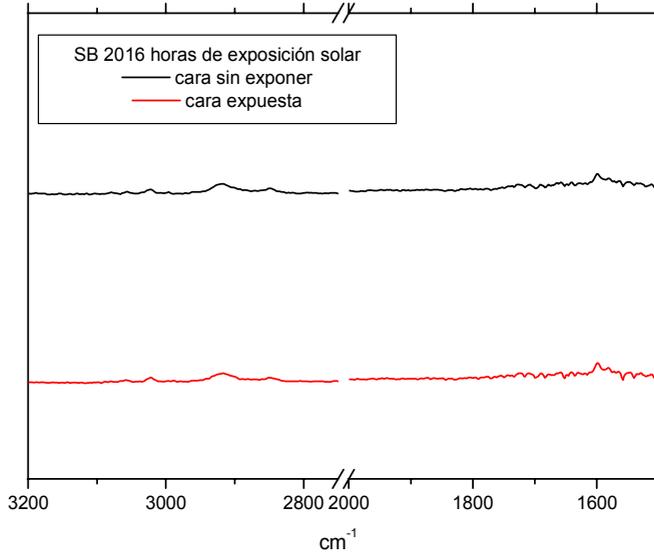


Figura IV. 2-31. Detalle del espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB con 2016 horas de exposición solar mediante ATR.

Por último y realizando los espectros de la lámina con más de 2000 horas de exposición a la radiación solar, su comportamiento es similar al caso anterior en el que la cara expuesta y la cara sin exponer presentan un espectro infrarrojo muy semejante (Figura IV. 2-31).

Vistos los resultados y la rápida influencia de la radiación solar es interesante conocer el tiempo de exposición donde la radiación solar afecta también a la cara no expuesta.

La radiación UV provoca el inicio de reacciones foto - oxidativas en el material de forma muy rápida, ya otros autores detectan grandes cambios en los espectros con la formación de diversos grupos funcionales como el carbonilo y el hidroxilo en tiempos de exposición bajos, incluso inferiores a 100 horas ([78] Nagai, N. et al., 2005) ([79] Wang, S. M. et al., 1996))

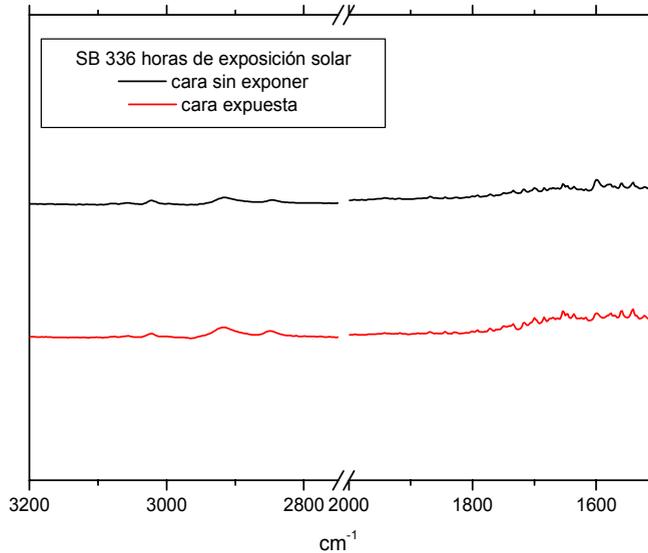


Figura IV. 2-32. Espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB con 336 horas de exposición solar mediante ATR.

La rápida degradación superficial del material implica una disminución de la sección útil bajo condiciones de esfuerzos, ya en el apartado sobre la caracterización mecánica del material se detectaba una pérdida muy acusada de las propiedades mecánicas que aporta el ensayo de tracción, viéndose más afectado el comportamiento dúctil del material representado por el alargamiento a la rotura.

Por otro lado, la similitud de los resultados obtenidos de la caracterización mecánica y los obtenidos mediante el análisis de los espectros infrarrojos permite utilizar la técnica IR como herramienta de control de los materiales que llegan a la planta de recuperación. De tal forma que el análisis superficial del material mediante el uso de ATR permita desechar los residuos con ambas caras degradadas, ya que el paso del material al proceso de recuperación provocaría un descenso de la calidad final del material recuperado.

## **2.4 Análisis cromatográfico.**

La identificación de compuestos en materiales poliméricos mediante técnicas cromatográficas requiere de la combinación de tres equipos conectados entre sí; pirólisis – cromatografía de gases – espectrometría de masas.

El polímero calentado a temperaturas extremas se volatiliza generando una serie de gases que pasan al cromatógrafo donde por medio de una columna capilar son separados por tamaño, teniendo mayor movilidad los más pequeños y viceversa. Transcurrido un cierto tiempo, los diferentes compuestos alcanzan el espectrómetro de masas donde mediante el impacto iónico son de nuevo fragmentados en compuestos de menor tamaño. Esta nueva fragmentación es utilizada por el sistema para identificar el compuesto que llega en ese instante.

Las diferentes reacciones que tienen lugar en el material consecuencia de la radiación UV producen la rotura de cadenas y consecuentemente la formación de compuestos de menor tamaño. Por otro lado, también es posible la formación de nuevos compuestos a partir de los radicales libres, bien sea por la reacción de dos radicales o por la presencia de O<sub>2</sub>.

El análisis sobre materiales vírgenes aporta información sobre los compuestos que aparecen en el material sin degradar, estos servirán como referencia frente las muestras con distintos tiempos de exposición solar.

Cada equipo necesita del control de una serie de parámetros de los cuales depende en gran medida la obtención de una serie de resultados que permitan su análisis. A continuación se describen los parámetros utilizados en cada equipo.

En el caso del pirolizador, son cuatro los parámetros a controlar, y entre ellos el más importante y del cual depende en gran medida el resultado obtenido, es la temperatura de pirólisis. (**[80]** Faravelli, T. et al., 2001)

- ◆ Temperatura de pirólisis, 750 °C.
- ◆ Temperatura de interfase, 250 °C.
- ◆ Tiempo de pirólisis, 1 s.
- ◆ Rampa de calentamiento, 5 °C Ms<sup>-1</sup>.

En el cromatógrafo de gases son muchos más los parámetros que pueden variarse, aunque son pocos los que afectan directamente a la muestra, entre otros se encuentran:

- ◆ Split ratio, 50:1.
- ◆ Temperatura de la columna, 60 – 240 a 5 °C min<sup>-1</sup>, 15 min a 240 °C.
- ◆ Flujo del gas carrier, 1,3 ml min<sup>-1</sup>.

Por último, las condiciones que deben definirse para el espectrómetro de masas son las referentes al rango de iones que debe detectar, despreciando los iones que queden fuera del mencionado rango. Para el presente estudio el rango se ha definido entre 50 y 650 m/z.

La muestra es colocada en el interior de un tubo de cuarzo y posteriormente es pirolizada a la temperatura definida, rápidamente y por efecto del flujo de gas los productos generados por la pirólisis pasan a la columna. Conocer el flujo de gas es de gran importancia ya que éste, marca la velocidad de salida de compuestos y en definitiva el tiempo muerto durante el cual no es posible la salida de ningún compuesto.

Para este caso, en el que el flujo del gas es de 1,3 ml min<sup>-1</sup> se obtiene una velocidad de 42 cm s<sup>-1</sup>, de tal forma que teniendo en cuenta que la columna posee una longitud de 30 metros, los primeros compuestos alcanzaran el ionizador transcurridos 71 segundos, todo compuesto que salga durante este tiempo es consecuencia de restos de compuestos de análisis previos.

Antes de realizar el análisis sobre las muestras expuestas al sol es conveniente la realización de diversos análisis sobre muestras conocidas. En este caso, y tratándose de un SB, es conveniente la realización de un análisis previo sobre materiales vírgenes, como un polibutadieno cis-trans suministrado por Acros Organics y un estireno Empera<sup>®</sup> 116 suministrado por BP.

Estos análisis previos permiten la identificación de compuestos típicos de cada material para posteriormente facilitar la interpretación de los resultados obtenidos con las muestras de SB expuestas a distintos tiempos de exposición solar. La intensidad de cada pico es distinta y es directamente proporcional a la cantidad de compuesto que está saliendo de la columna (Figura IV. 2-33).

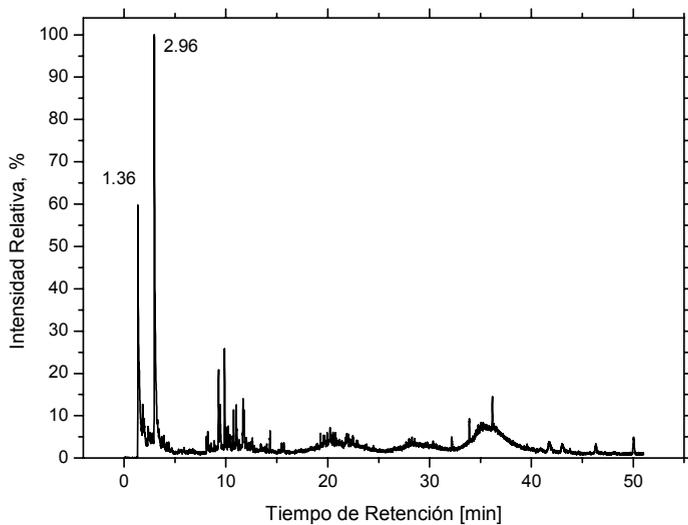


Figura IV. 2-33. Cromatograma de butadieno cis – trans suministrado por Acros Organics.

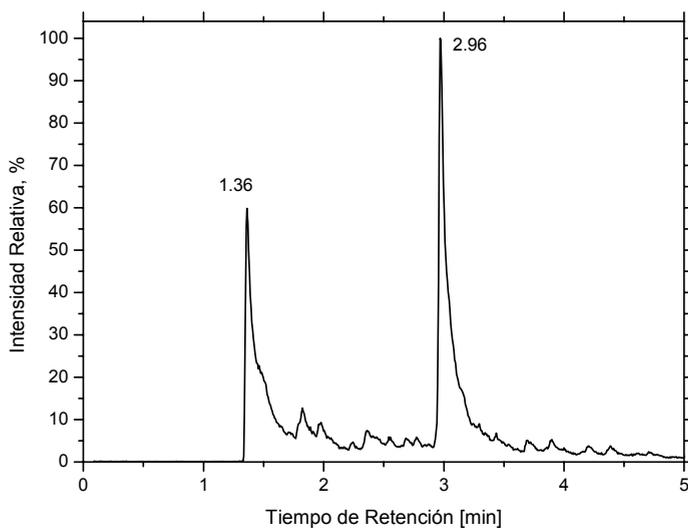


Figura IV. 2-34. Detalle de los picos de mayor intensidad del cromatograma perteneciente al butadieno cis – trans suministrado por Acros Organics.

El butadieno se caracteriza por presentar dos picos de gran intensidad transcurridos pocos minutos de análisis, caracterizados cada uno de ellos por su propio tiempo de retención ( $R_T$ ), 1,36 y 2,96 minutos respectivamente (Figura IV. 2-34).

La identificación de los compuestos correspondientes a cada pico se realiza con el uso del espectrómetro de masas, indicando qué iones están saliendo por la columna en cada instante. Para un  $R_T$  (1,36), se obtiene únicamente la salida del ion 54 con sus isótopos (Figura IV. 2-35).

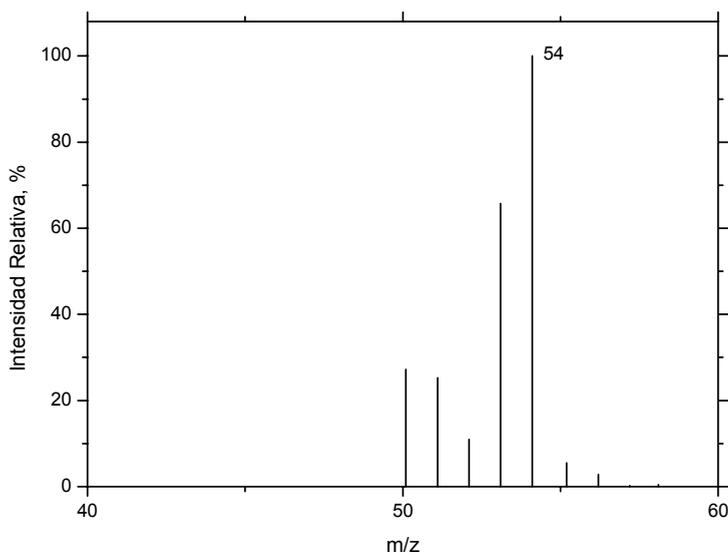


Figura IV. 2-35. Espectro para  $R_T$  (1,36) correspondiente al Butadieno suministrado por Acros Organics.

La salida del ion 54 junto con sus isótopos corresponde a la salida del monómero de butadieno, el cual presenta 4 átomos de carbono y 6 de hidrógeno en su estructura.

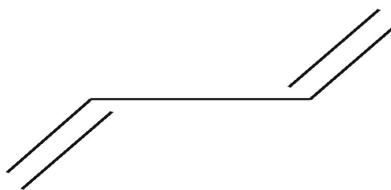


Figura IV. 2-36. Fórmula química del 1,3 Butadieno.

A diferencia del pico anterior, el espectro del segundo pico con un  $R_T(2,96)$ , muestra la presencia de un número más elevado de iones, así como de mayor peso molecular, 54, 66, 79, 93 y el 108 m/z (Figura IV. 2-37).

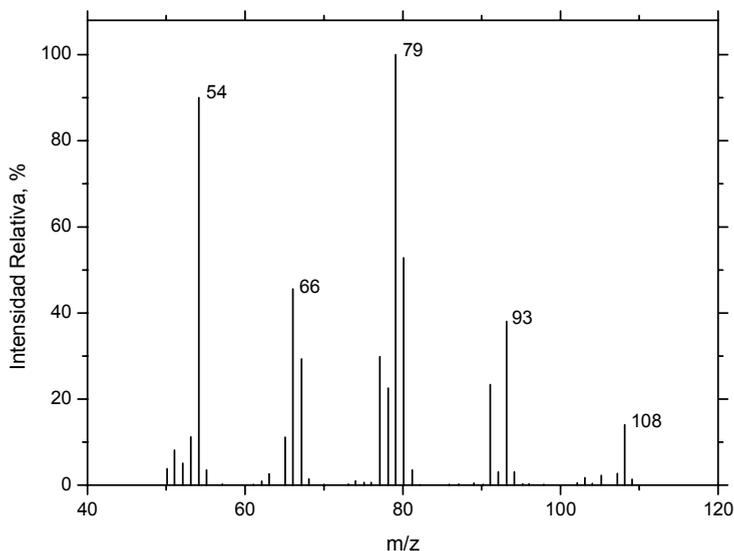


Figura IV. 2-37. Espectro para  $R_T(2,96)$  correspondiente al Butadieno suministrado por Acros Organics.

La combinación de los iones obtenidos del espectro para un  $R_T(2,96)$ , corresponde a la salida del, 4 vinil – ciclohexano (Figura IV. 2-38). A lo largo de la columna es común la generación de nuevos compuestos a partir de los fragmentos producidos durante la pirólisis [**81**] *Ghebremeskel, G. N. et al., 1996*).

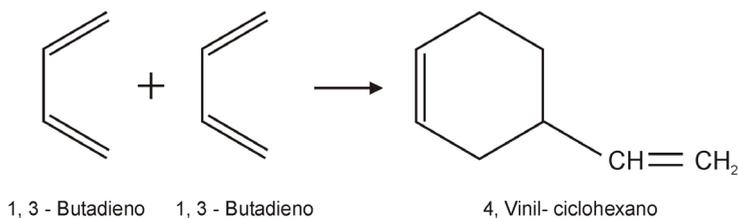


Figura IV. 2-38. Dimerización de dos moléculas de butadieno para formar una molécula de 4 vinil – ciclohexano.

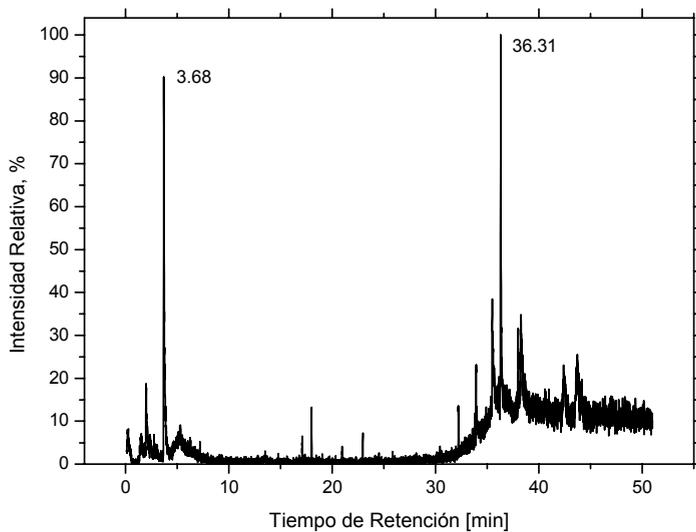


Figura IV. 2-39. Cromatograma de Empera<sup>®</sup> 116, poliestireno cristal suministrado por BP.

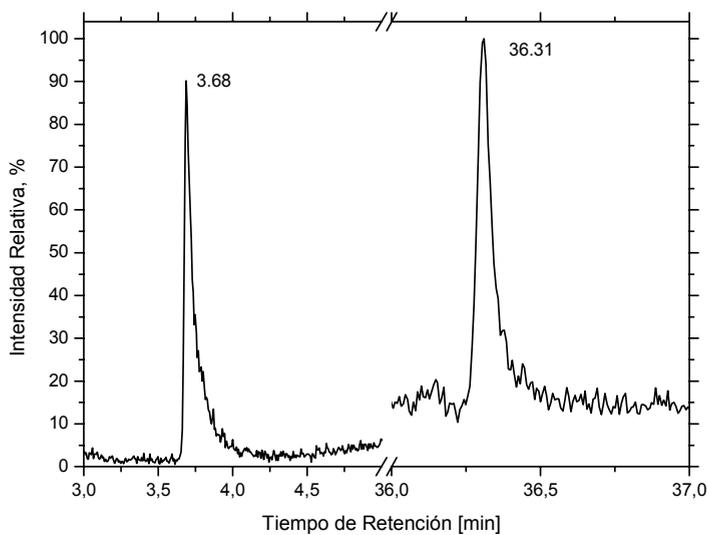


Figura IV. 2-40. Detalle de los picos de mayor intensidad del cromatograma perteneciente al Empera<sup>®</sup> 116, poliestireno cristal suministrado por BP.

El poliestireno presenta al igual que el caso anterior, dos picos de elevada intensidad, aunque en este caso los tiempos de retención son distintos, el primer compuesto llega al espectrómetro transcurridos 3,65 minutos con una intensidad relativa del 90%, en cambio el segundo compuesto llega transcurridos 36,61 minutos siendo el de mayor intensidad y pico de referencia para el resto de compuestos.

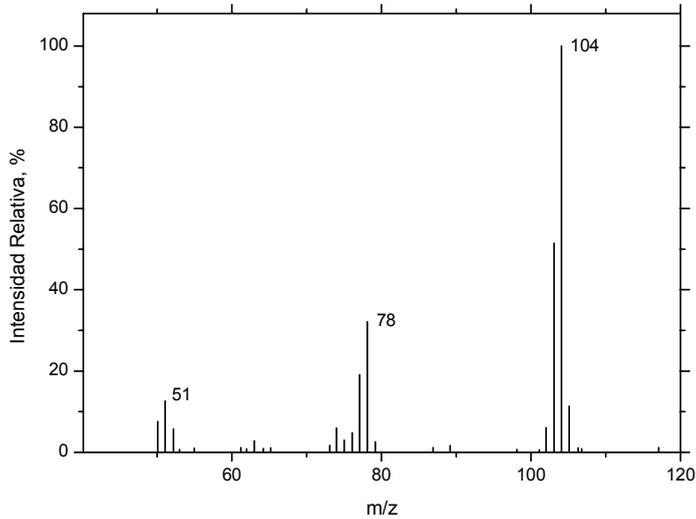


Figura IV. 2-41. Espectro para  $R_{T(3,68)}$  correspondiente al Poliestireno Empera<sup>®</sup> 116 suministrado por BP.

El espectro correspondiente a un  $R_{T(3,68)}$ , señala la presencia mayoritaria del ion 104 m/z, quedando en un segundo plano la salida otros iones 78 y 51 m/z, no alcanzando el 40% frente al valor alcanzado por el ion 104 m/z (Figura IV. 2-41).

La salida del ion 104 y el 78 m/z, corresponde a la salida del monómero de estireno y del benceno generado a partir de la fragmentación del estireno (Figura IV. 2-42).

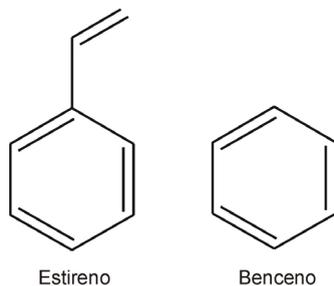


Figura IV. 2-42. Formula química del monómero de estireno (104 m/z) y del benceno (78 m/z).

A diferencia del pico anterior, para un tiempo de retención mayor  $R_{T(36,31)}$ , la salida del compuesto genera la llegada de iones de mayor peso molecular, 91, 117, 194, 208, y 312 m/z (Figura IV. 2-43).

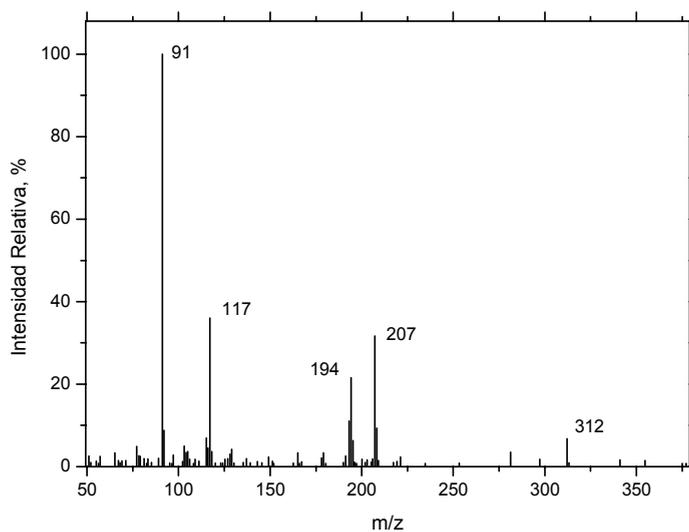


Figura IV. 2-43. Espectro para  $R_{T(36,31)}$  correspondiente al Poliestireno Empera<sup>®</sup> 116 suministrado por BP.

La fragmentación del trímero de estireno produce la generación de grandes cantidades de tolueno (91m/z), el resto de iones están por debajo del 40% y son consecuencia de distintas formas de rotura producidas en el trímero de estireno ([82] Karaduman, A., 2002).

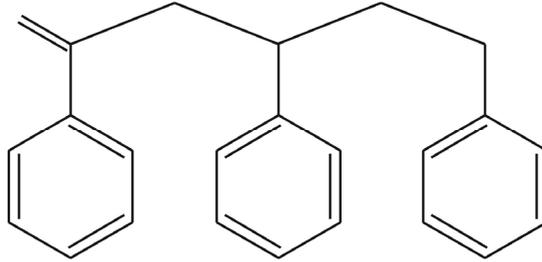


Figura IV. 2-44. Formula química del trímero de estireno.

El análisis del estireno y del butadieno permite conocer los distintos compuestos que se generan durante la pirólisis, así como el tiempo necesario para atravesar toda la columna y alcanzar el espectrómetro de masas, conocido como tiempo de retención.

La identificación de los compuestos generados durante el estudio de los materiales vírgenes permite conocer la influencia de la radiación solar sobre el material así como la formación de nuevos compuestos debido a reacciones en el material favorecidas por la radiación UV.

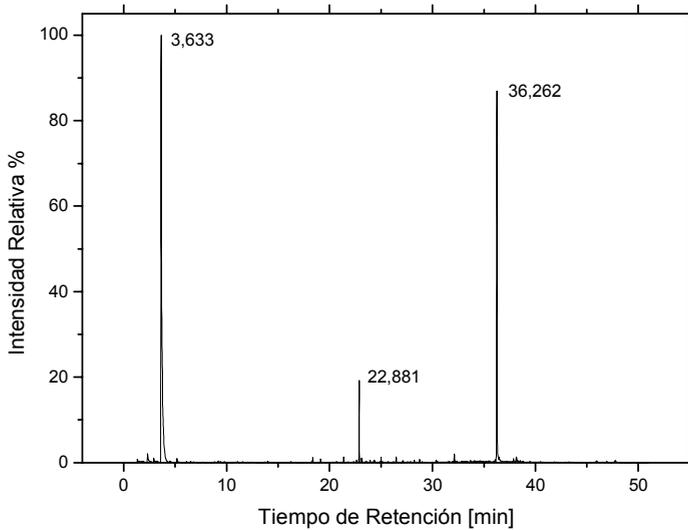


Figura IV. 2-45. Cromatograma de la muestra sin exposición solar.

Aunque en un primer análisis solo se observan tres picos característicos que corresponden a la llegada de tres compuestos, no hay que olvidar la existencia de diversos picos que indican la presencia de otros compuestos aunque de forma minoritaria (Figura IV. 2-45).

Tabla IV. 2-6. Valores de los tiempos de retención de los principales picos de las muestras con distintas horas de exposición solar.

Tiempo de exposición solar (horas)	Tiempos de retención [min]		
	1 <sup>er</sup> pico (monómero de estireno)	2 <sup>o</sup> pico (dímero de estireno)	3 <sup>er</sup> pico (trímero de estireno)
0	3,63	22,87	36,26
168	3,61	22,81	36,22
336	3,59	22,78	36,16
504	3,60	22,80	36,18
672	3,60	22,79	36,12
840	3,57	22,77	36,13
1008	3,59	22,80	36,16
1344	3,59	22,80	36,13
1512	3,58	22,76	36,10
1680	3,57	22,71	36,06
1848	3,60	22,80	36,16
2016	3,68	22,94	36,31
2184	3,69	22,96	36,30
2352	3,69	22,96	36,31
2520	3,62	22,85	36,20

Antes de iniciar cualquier estudio referente a la tendencia de las distintas muestras en función de la exposición solar, es necesario analizar en un primer momento los diferentes tiempos de retención de los compuestos mayoritarios.

En todos los cromatogramas obtenidos no hay que olvidar la existencia de un tiempo de retención muerto; este tiempo viene definido por el tiempo que tardan los compuestos desde que son introducidos en el inyector hasta que recorren toda la columna cromatográfica. El tiempo de retención muerto depende directamente del flujo de gas utilizado en la columna, siendo en este caso de 71 segundos. El conocimiento de este tiempo es fundamental para poder despreciar cualquier compuesto que aparezca durante este periodo. Los tiempos de retención permanecen prácticamente constantes en las distintas muestras con diferentes horas de exposición solar (Tabla IV. 2-6).

La salida de compuestos de la columna depende fundamentalmente del tamaño del compuesto, de la temperatura y del tiempo transcurrido. En el cromatograma del SB sin exposición se observa la salida de tres grandes picos con tiempos de retención de 3'63, 22'88, y 36'26 min (Figura IV. 2-45).

Estos son asignados al monómero, al dímero y al trímero de estireno respectivamente, ya que los valores de los iones moleculares de cada pico corresponden a  $m/z$  104, 208, y 312, así como a las partes obtenidas de su fragmentación tolueno ( $m/z$  91) y  $\alpha$  – metilestireno ( $m/z$  118) entre otros, aunque estos aparecen en picos de poca intensidad. ([83] Sawaguchi, T. and Seno, M., 1998; [84] Brebu, M. et al., 2004)

El espectro para cada tiempo de retención es indicativo de los fragmentos generados por la rotura iónica de los compuestos en dicho tiempo. La identificación de un compuesto para un cierto tiempo de retención se lleva a cabo mediante el análisis de los fragmentos producidos por el impacto iónico.

En el caso del HIPS el primer pico,  $T_{R(3,63)}$ , corresponde a la salida del monómero de estireno; ya durante el análisis de los materiales vírgenes este primer pico correspondía a la salida del monómero de estireno (Figura IV. 2-46).

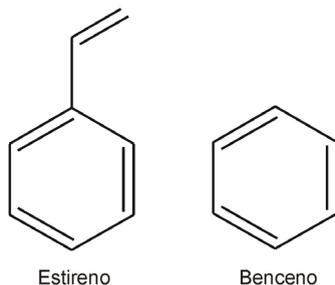


Figura IV. 2-46. Fragmentos obtenidos de la ionización del monómero de estireno correspondiente a un tiempo de retención de 3,63 min.

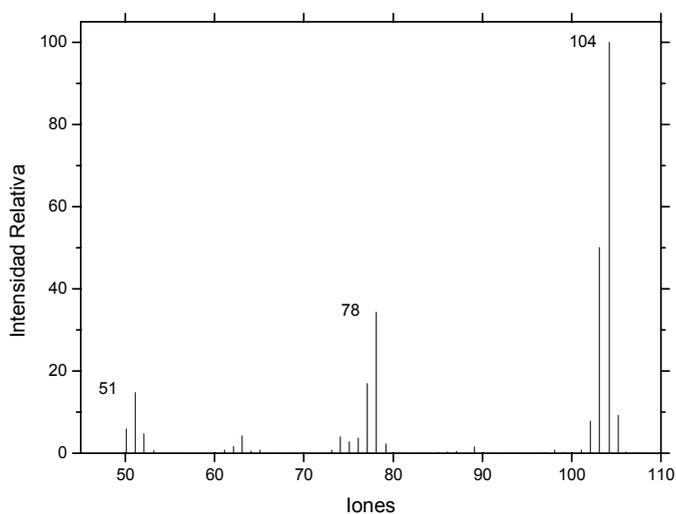


Figura IV. 2-47. Iones para un tiempo de retención de 3,63 min.

En un tiempo de retención de 3,63 minutos se aprecia la salida fundamentalmente de fragmentos con un peso molecular de 104 y en un segundo término fragmentos con un peso molecular de 78 (Figura IV. 2-47).

En el caso del segundo pico con un tiempo de retención de 22,88 min aparece mayor número de iones con valores más altos; para este tiempo la columna ha alcanzado una temperatura más elevada (175 °C) que permite la llegada al espectrómetro de masas de compuestos mucho más voluminosos (Figura IV. 2-48).

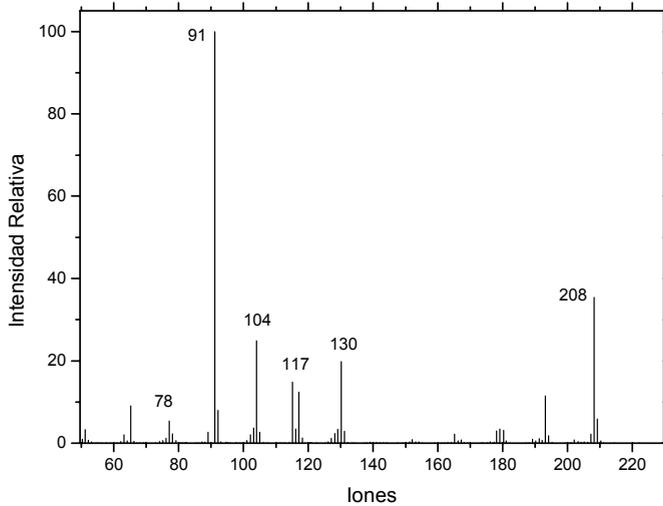


Figura IV. 2-48. Espectro para un tiempo de retención de 22,88 min.

La fragmentación producida por la llegada del segundo compuesto se produce de forma distinta al monómero de estireno. A medida que el compuesto es más voluminoso y presenta mayor complejidad la fragmentación se produce de distinta forma, ya que el compuesto presenta muchos más puntos débiles por donde se puede producir la rotura.

El dímero de estireno con un peso molecular de 208 m/z se divide formando diferentes fragmentos, en un primer lugar en fragmentos de 117 m/z y fragmentos de 91. En el segundo tipo de fragmentación que se produce tras el impacto iónico del dímero de estireno aparecen fragmentos con un peso molecular de 130 m/z y 78 m/z. Lógicamente también aparece la fragmentación del dímero en monómeros de estireno (Figura IV. 2-49).

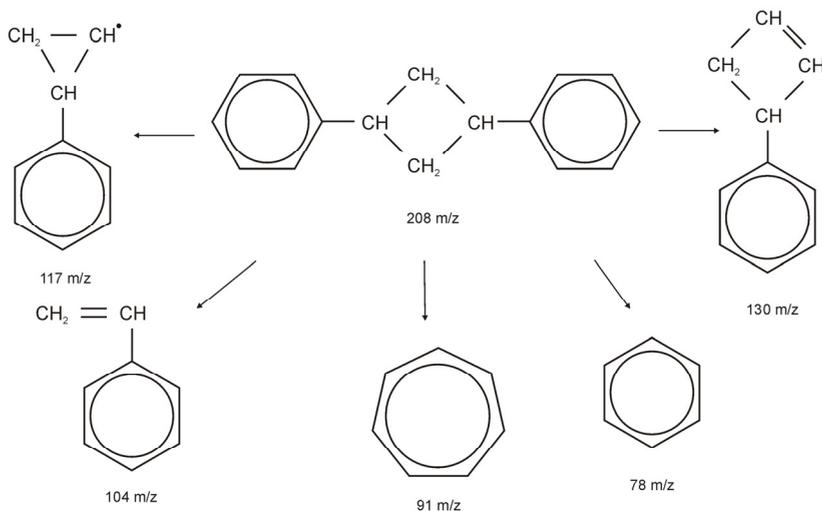


Figura IV. 2-49. Fragmentación del dímero de estireno.

Por último y analizando el tercer pico correspondiente al trímero de estireno y con un tiempo de retención de 36,26 min, se detecta la salida de fragmentos con pesos moleculares elevados, llegando incluso a valores de 312 (Figura IV. 2-50).

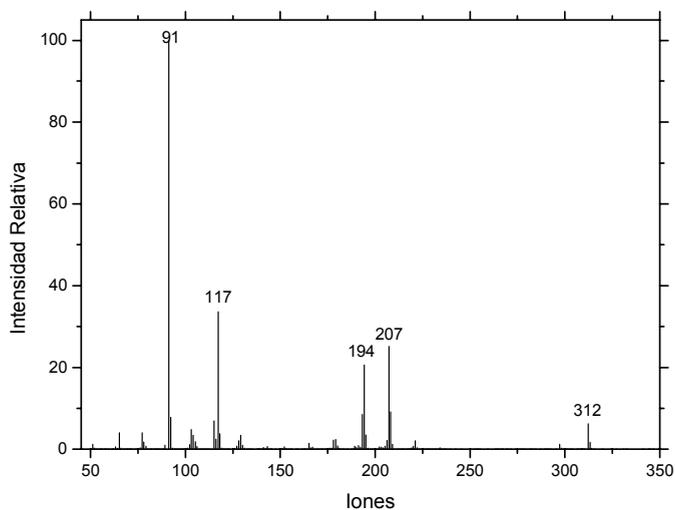


Figura IV. 2-50. Iones para un tiempo de retención de 36,26 min.

En algunas ocasiones durante el impacto iónico realizado en el espectrómetro de masas es frecuente cierta pérdida de átomos de hidrógeno ([85] *Hacaloglu, J. et al., 1997*).

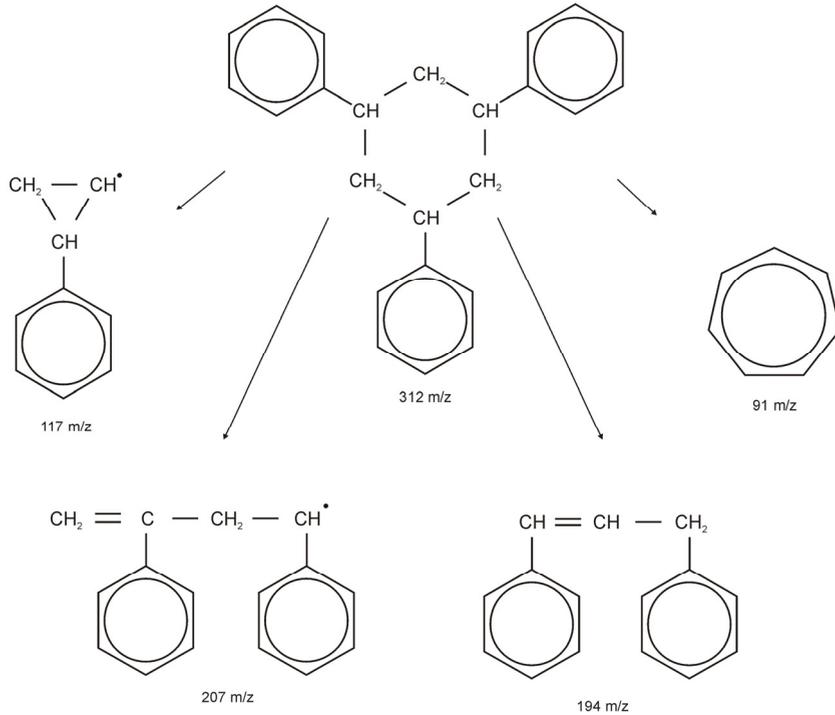


Figura IV. 2-51. Fragmentación del trímero de estireno.

Una vez identificados los compuestos con diferentes tiempos de retención la comparación de los resultados obtenidos con las distintas muestras expuestas a diferentes tiempos de exposición permite observar la variación de las muestras frente a la exposición solar.

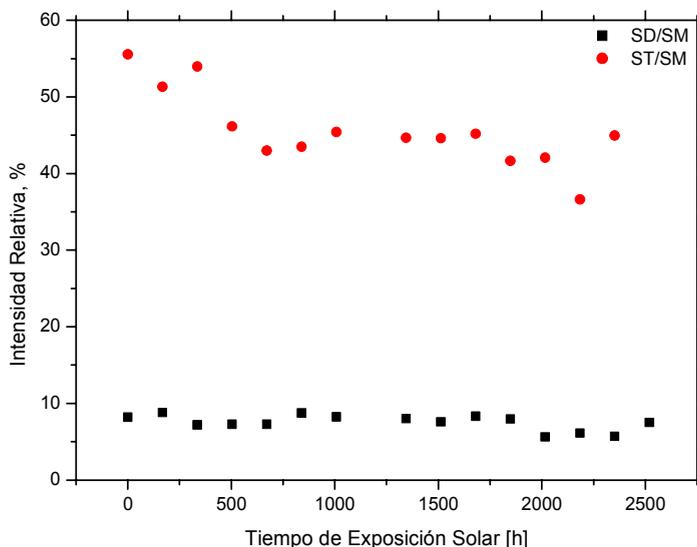


Figura IV. 2-52. Relación entre el dímero (SD) y el trímero de estireno (ST) con el monómero de estireno (SM) frente a las horas de exposición solar.

Son distintas las tendencias que siguen los diferentes compuestos generados en la pirólisis del SB, en primer lugar la relación entre el trímero y el monómero de estireno desciende a medida que aumenta la exposición a la radiación solar. El material expuesto al sol ha experimentado la rotura de enlaces en las cadenas que lo forman; esto provoca que durante la pirólisis del material se formen compuestos de menor tamaño ya que se parte de una estructura ya fragmentada. Este comportamiento ya se observaba en otros estudios donde se investigaban los compuestos obtenidos de la fragmentación de poliestireno con distintos pesos moleculares. La relación trímero – monómero era menor a medida que el peso molecular era menor ([80] Faravelli, T. et al., 2001).

En cambio, la evolución del dímero es distinta al trímero; en este caso los valores del área relativa permanecen en valores prácticamente constantes, la rotura de moléculas formadas por el trímero de estireno al fraccionarse no solo forma monómero de estireno sino que también genera dímero de estireno (Figura IV. 2-52).

El SB se caracteriza por presentar butadieno en su estructura. Es importante observar las variaciones de los compuestos generados a partir de la fragmentación de la fase butadiénica. La diferencia respecto los compuestos generados a partir del estireno es la poca intensidad del pico correspondiente al monómero de butadieno.

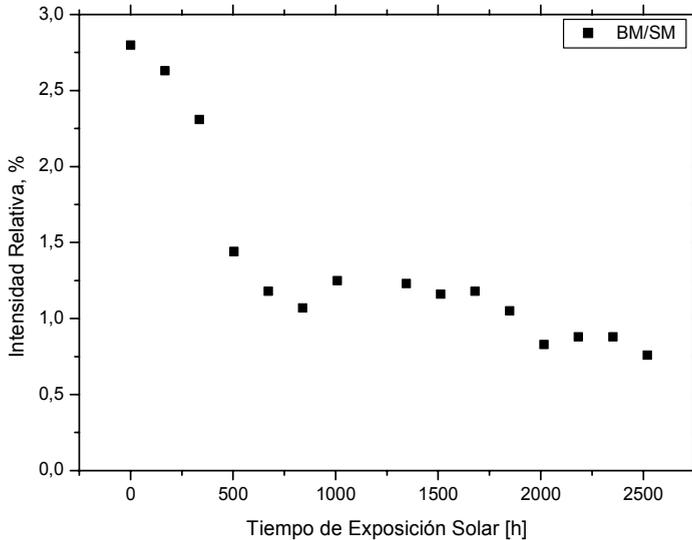


Figura IV. 2-53. Relación entre el monómero de butadieno (BM) y el monómero de estireno (SM) frente a las horas de exposición solar.

La intensidad del área relativa del pico del monómero de butadieno frente a la del monómero de estireno desciende rápidamente con el tiempo de exposición solar en las primeras horas de exposición, manteniendo posteriormente los valores de las distintas muestras muy próximos entre sí.

A diferencia de los compuestos representativos de la fase estirénica los compuestos derivados de la presencia de butadieno sufren cambios importantes frente al tiempo de exposición; este fenómeno es debido a que el butadieno es mucho más susceptible a los fenómenos de degradación que el estireno ([71] *Minacmisak, M. et al., 1989*). Ya en otros apartados, caracterización mecánica y caracterización mediante espectroscopía infrarroja se observaba la misma evolución de las muestras en función del tiempo de exposición solar.

La combinación entre pirólisis- cromatografía de gases – espectrometría de masas permite obtener información sobre la degradación del material, de tal forma que el análisis de los residuos que llegan a la planta de recuperación permite conocer el grado de degradación dependiendo de la relación entre el monómero de estireno y el monómero de butadieno y de este modo realizar un control desde un primer instante con el objeto de conseguir un material recuperado con la máxima calidad.

## **2.5 Conclusiones parciales.**

La exposición solar afecta de una forma rápida al HIPS pero sobre todo cuando este se encuentra en forma de lámina, principal fuente de residuos empleados en la obtención de material reciclado objeto de este estudio.

El sistema de almacenamiento al aire libre y su control, puede ser origen de esta degradación y si bien el sistema de mezcla minimizará este problema, pueden aparecer partidas que puntualmente presenten problemas debido a esta causa.

En los residuos se puede detectar este problema mediante ATR, pero de una manera cualitativa.

La combinación cromatografía de gases y espectroscopía de masas permite conocer a partir de la relación entre los productos originados en la pirólisis, el grado de degradación de un material conocido.



# INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE PROCESADO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL HIPS.

---

Influencia de la temperatura de procesado en las características  
mecánicas.

Características térmicas del HIPS procesado a diferentes  
temperaturas.

Estudio espectroscópico.

Características microscópicas.

Conclusiones parciales.



### **3 Influencia de la temperatura de procesado sobre las propiedades del HIPS.**

En el punto anterior se ha visto los efectos de la radiación solar sobre el comportamiento del material, no sólo a nivel mecánico sino también a nivel térmico y estructural.

En este apartado se realiza un estudio más exhaustivo de las variaciones que sufre el material en función de las condiciones del proceso.

Cuando se habla de material reciclado, hay que entender a dicho material como un material que ha sufrido diferentes ciclos térmicos consecuencia de su reprocesado. En el anterior apartado ya se han visto las variaciones que sufrían las propiedades mecánicas comparando un material virgen con un residuo.

En este capítulo se analizará la influencia que tiene sobre el material la temperatura de procesado. Es importante conocer ésta con el fin de ver las variaciones sobre las propiedades finales del material.

El estudio se centra en analizar las variaciones sobre las propiedades mecánicas y térmicas, dejando otras de lado ya que carecen de interés. Las propiedades mecánicas son fundamentales para el cálculo y el diseño de piezas; por otro lado, las propiedades térmicas tienen su importancia para el procesado del material.

En este primer apartado, se han preparado diferentes muestras variando las condiciones del proceso. A partir de granza de poliestireno de alto impacto (Empera<sup>®</sup> 514) y con ayuda de una máquina de inyección se preparan diferentes probetas de tracción de cada muestra según la norma UNE – EN ISO 527.

Para este estudio se descarta el uso de residuos estirénicos, ya que su historial térmico es desconocido, así como el número de ciclos que hayan podido sufrir. Una de las características que presenta un residuo polimérico es el desconocimiento del número de ciclos térmicos sufridos.

La gran diversidad de productos con las formas más diversas que se pueden encontrar en el mercado, fabricados a su vez por multitud de transformadores provoca que en una misma partida de material recuperado se encuentre material con pocos reprocesados y material que ha sufrido varios ciclos térmicos, pero además también se encuentra una gran diversidad en cuanto a temperatura de procesado utilizada. Este es el motivo por el cual se decide utilizar material virgen y así controlar en todo momento el número de ciclos sufridos por el material, en este caso un sólo ciclo.

Las temperaturas utilizadas en las diferentes muestras oscilan en el rango de temperaturas idóneas para el procesamiento del HIPS, las cuales son 210, 220, 230, 240, y 250 °C. Además se preparan dos muestras procesadas a temperaturas superiores a las recomendadas, estas son 270 y 290 °C, para evaluar los posibles efectos de la degradación.

Con el fin de identificar en todo momento las muestras, se utiliza la siguiente nomenclatura, I-L-M\_N.

siendo:

I: el material utilizado, en este caso HIPS

L: la temperatura de inyección utilizada

M: el porcentaje de polipropileno en peso, indicando las siglas PP correspondientes al polipropileno.

N: el número de muestra

Un ejemplo sería, muestra 2 de HIPS procesada a 220 °C

◆ HIPS-220\_2

Aunque en este apartado no se han utilizado mezclas de HIPS con PP, sí que es conveniente introducir el indicador de PP con el fin de mantener la misma nomenclatura a lo largo de todo el estudio, ya que posteriormente se realizará el mismo estudio sobre mezclas de HIPS con PP. En el caso de no utilizar mezclas de PP no se indicará la presencia de éste.

### **3.1 Influencia de la temperatura de procesado en las características mecánicas.**

Son distintos los ensayos que se pueden utilizar para conocer las propiedades mecánicas de los materiales y cada uno de ellos aporta distinta información pero igual de importante.

En este punto, en el que se analizan las características mecánicas de las muestras inyectadas a diferentes temperaturas, se utiliza el ensayo de tracción, el ensayo de impacto con el péndulo Charpy y el ensayo de dureza con la escala Shore, con el fin

de conocer que variación sufren estas características respecto a la temperatura de procesado.

### 3.1.1 Comportamiento a tracción del HIPS procesado a diferentes temperaturas.

Para la obtención de resultados de las muestras procesadas a diferentes temperaturas, se han ensayado cinco probetas de cada muestra con una velocidad de desplazamiento de 50 mm min<sup>-1</sup>.

La tensión de rotura sufre un ligero aumento de sus valores en función de la temperatura de procesado sufrida; por otro lado y con un comportamiento muy distinto el alargamiento disminuye en función de la temperatura (Tabla IV. 3-1).

Tabla IV. 3-1. Resumen de valores de la tensión de rotura (R) y el alargamiento a la rotura (A) de las distintas muestras con distintas temperaturas de procesado.

Temperatura de procesado [°C]	R [MPa]	Desviación típica (%)	A %	Desviación típica (%)
210	18,3	±0,4 (±2,1%)	37,6	±4,6 (±12,2%)
220	18,9	±0,5 (±2,9%)	40,4	±2,5 (±6,2%)
230	18,6	±0,7 (±4,0%)	33,7	±2,1 (±6,1%)
240	18,6	±0,5 (±2,6%)	34,2	±3,8 (±11,2%)
250	18,4	±0,9 (±5,0%)	32,5	±4,4 (±13,4%)
270	20,4	±0,6 (±2,9%)	33,2	±4,8 (±14,4%)
290	20,5	±0,7 (±3,2%)	26,3	±2,6 (±9,9%)

La tensión de rotura permanece en valores constantes cuando la temperatura de procesado está comprendida entre los valores recomendados por la mayoría de fabricantes (210 – 250 °C); en cambio al superar la máxima temperatura recomendada el HIPS presenta valores de resistencia más elevados (Figura IV. 3-1).

El poliestireno de alto impacto esta formado por dos fases, una fase estirénica, la cual aporta las propiedades mecánicas resistentes, y una fase butadiénica que aporta propiedades mecánicas dúctiles.

El uso de temperaturas de procesado altas, produce la rotura del doble enlace carbono = carbono presente en el butadieno. Esta rotura provoca la aparición de nuevos enlaces entre cadenas poliméricas generando un entrecruzamiento de cadenas que dificultan la movilidad de la estructura. Consecuencia de este fenómeno se produce un aumento de rigidez estructural alcanzando mayores tensiones de rotura con temperaturas de procesado más elevadas ([86] Budtov, V. P. and Gandelsman, M. I., 1988; [87] Rahiman, K.H. et al., 2005).

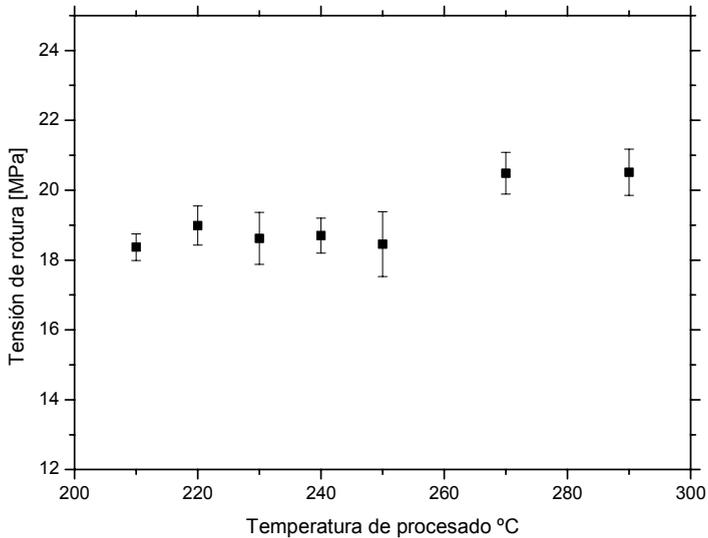


Figura IV. 3-1. Variación de la tensión de rotura de HIPS con la temperatura de procesado.

Otra propiedad que se obtiene de forma directa analizando el diagrama de tracción realizado sobre las muestras es el alargamiento a la rotura.

El alargamiento proporciona información sobre la capacidad de deformación de las muestras. Si al analizar la tensión de rotura frente a la temperatura de procesado ya se observaba un ligero aumento de propiedades mecánicas resistentes a partir de 250 °C, es lógico esperar un descenso del alargamiento a la rotura con la temperatura de procesado, ya que ambas propiedades van ligadas de forma inversa; el incremento de una produce un efecto contrario en la otra.

A diferencia de la tensión de rotura, el alargamiento descende con la temperatura de forma paulatina. Cabe destacar la elevada pérdida de alargamiento en las muestras procesadas por encima de 270 °C (Figura IV. 3-2).

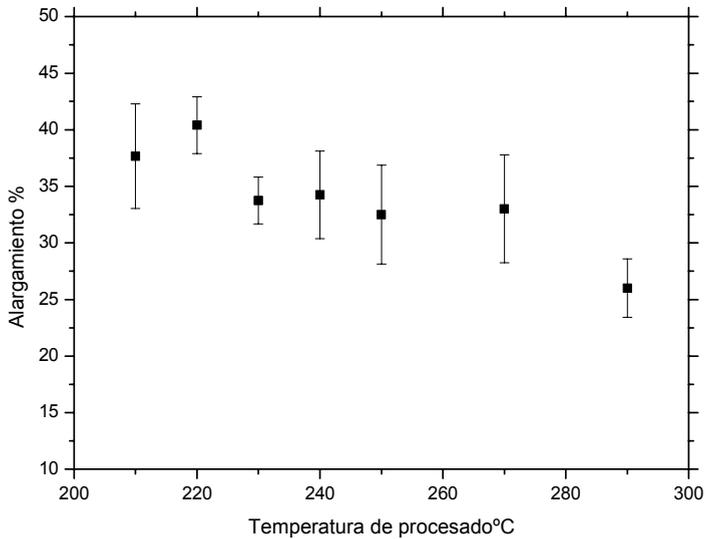


Figura IV. 3-2. Variación del alargamiento a la rotura de HIPS con la temperatura de procesado.

Aunque los valores de la tensión de rotura y alargamiento sean los más representativos del comportamiento de un material no hay que olvidar el estudio de otras propiedades que aporta el ensayo de tracción.

La Tabla IV. 3-2 refleja los valores del módulo elástico (E) y la energía de rotura obtenida a partir del área encerrada bajo la curva de tracción. La evolución de ambas características es distinta, mientras el módulo elástico de las muestras permanece prácticamente constante, los valores de la energía de rotura sufren un ligero descenso.

Tabla IV. 3-2. Resumen de valores del módulo de elasticidad (E) y de la energía de rotura de las distintas muestras con distintas temperaturas de procesado.

Temperatura de procesado °C	E [MPa]	Desviación típica (%)	Energía de rotura [ $10^2 \text{ MJ m}^{-3}$ ]	Desviación típica (%)
210	1059	±67,8 (±6,4%)	577,2	±30,6 (±5,3%)
220	1083	±61,7 (±5,7%)	654,4	±40,0 (±6,1%)
230	1073	±59,0 (±5,5%)	541,2	±22,2 (±4,1%)
240	1105	±59,7 (±5,4%)	494,1	±37,6 (±7,6%)
250	1006	±69,4 (±6,9%)	449,7	±19,0 (±4,2%)
270	1057	±55,0 (±5,2%)	503,7	±76,1 (±15,1%)
290	1047	±58,6 (±5,6%)	421,2	±35,8 (±8,5%)

A diferencia de la tensión de rotura y del alargamiento, el módulo de elasticidad no experimenta cambios en los valores obtenidos de las muestras con distinta temperatura de procesado; estos permanecen prácticamente constantes durante todos los ensayos realizados. El módulo de elasticidad es una de las propiedades menos susceptibles a sufrir variaciones por efecto de cambios en el material (Figura IV. 3-3).

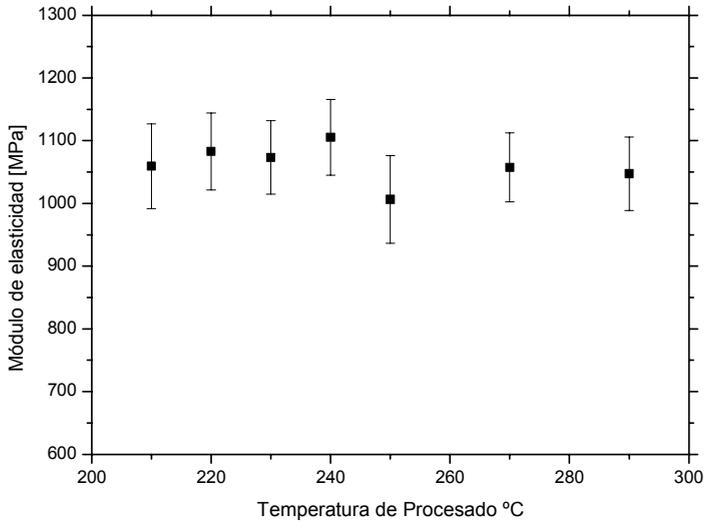


Figura IV. 3-3. Variación del módulo de elasticidad de HIPS con la temperatura de procesado.

Si bien de forma directa no se puede obtener más información sobre el gráfico de tracción, la realización de un sencillo cálculo permite conseguir datos referentes a la tenacidad del material. Este simple cálculo consiste en la integración del gráfico de tracción que proporcionará el área encerrada por dicho gráfico. El resultado obtenido se verá influenciado tanto por la tensión de rotura como por el alargamiento fundamentalmente.

La energía de rotura disminuye en función de la temperatura de procesado utilizada; en este caso es clara la elevada influencia del alargamiento sobre los valores de energía de rotura obtenidos ya que ambos siguen la misma tendencia, quedando en un segundo término la influencia de la tensión de rotura sobre esta característica (Figura IV. 3-4).

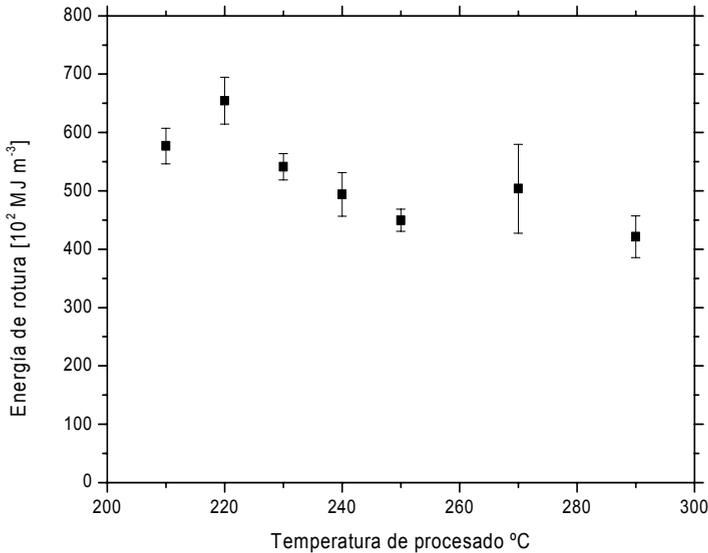


Figura IV. 3-4. Variación de la energía de rotura en función de la temperatura de procesamiento del HIPS.

Las diferentes temperaturas de inyección utilizadas en las distintas muestras no ocasionan ningún cambio importante en las características mecánicas finales. Sí que se ha observado un aumento de la resistencia a rotura y lógicamente una disminución del alargamiento en las muestras que superan la temperatura tope de inyección del HIPS. Aunque no sean cambios importantes, no hay que olvidar que las muestras únicamente han sufrido un ciclo de procesamiento; de incrementarse el número de ciclos térmicos los pequeños cambios que aparecen en el material se verían multiplicados.

### 3.1.2 Comportamiento a impacto del HIPS procesado a diferentes temperaturas.

Ya en el apartado anterior se han observado las variaciones que ha sufrido el material con distintas temperaturas de procesamiento frente a las propiedades obtenidas en el ensayo de tracción.

Pero es necesario ampliar el estudio sobre las muestras; con el ensayo de tracción se puede apreciar el comportamiento del material en condiciones donde las fuerzas que se le aplican tienen una velocidad relativamente baja. Dependiendo de la aplicación de la pieza, esta puede sufrir incrementos de carga muy lentos o relativamente lentos; por

el contrario hay situaciones, bien por su uso o por circunstancias extremas, en las que se producen incrementos de carga con una velocidad elevada, en este caso es necesario evaluar el comportamiento del material frente a posibles impactos.

Para ampliar más el estudio se plantea realizar ensayos de impacto con un péndulo Charpy; la liberación de una masa situada inicialmente a una altura determinada es capaz de aplicar una energía de impacto de 6 J sobre las muestras. La energía absorbida por la muestra está directamente relacionada con la deformación elástica y plástica que tenga el material, de tal modo es probable encontrar una relación de los resultados con los valores obtenidos en el ensayo de tracción.

La evolución de las distintas muestras indica un ligero aumento de la energía de impacto.

La respuesta del material frente a esta nueva sollicitación en la que la velocidad de aplicación de cargas es muy elevada se mantiene en valores prácticamente constantes a lo largo de todo el análisis, aunque se intuye un ligero aumento de los valores de energía (Figura IV. 3-5).

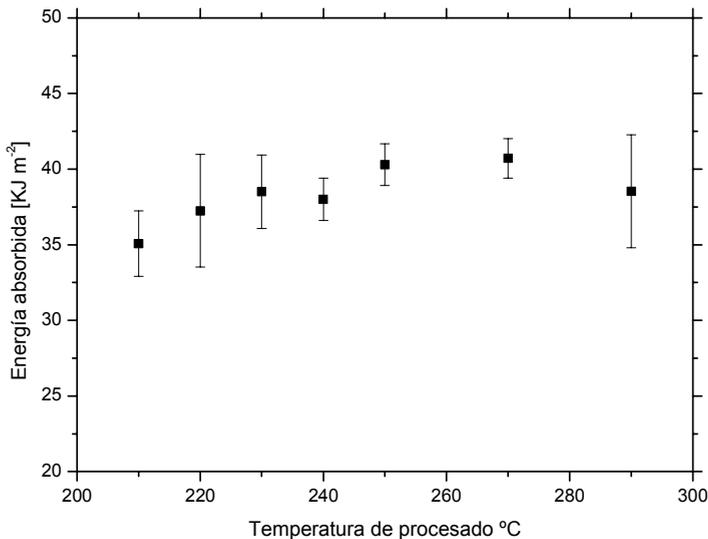


Figura IV. 3-5. Relación entre la energía absorbida y la temperatura de procesamiento.

Ya en el apartado anterior se observaban variaciones en la tensión de rotura y en alargamiento del material. El valor de la energía absorbida durante el impacto depende

de la energía consumida durante la deformación elástica y plástica del material, de tal modo que será la tensión de rotura y el alargamiento valores de referencia de para esta propiedad. En este caso el descenso de los valores de alargamiento es contrarrestado por los obtenidos de la tensión de rotura, de manera que es lógico encontrar una similitud de resultado de las muestras procesadas a diferentes temperaturas.

### 3.1.3 Comportamiento de la dureza del HIPS procesado a diferentes temperaturas.

Por finalizar el estudio de las características mecánicas del HIPS procesado a distintas temperaturas se realiza la toma de datos correspondiente al ensayo de dureza. En este caso se utiliza un durómetro con la escala Shore D.

Como se puede observar, los valores de dureza de las muestras de HIPS procesadas a diferentes temperaturas permanecen prácticamente constantes; si que es cierto que se aprecia cierto descenso a medida que la temperatura de proceso ha sido más elevada; aunque éste no es significativo, ya que podrían estar en el rango de error que se comete durante la utilización del durómetro (Figura IV. 3-6).

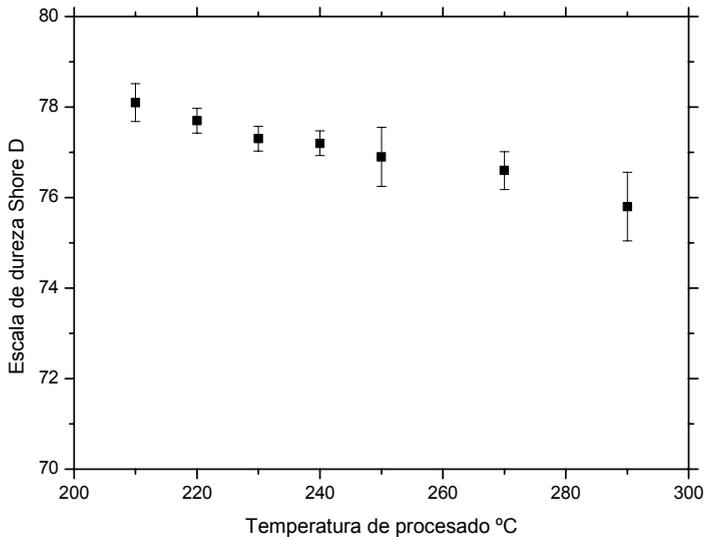


Figura IV. 3-6. Relación de la dureza con la temperatura de procesado.

Vistos los resultados de los distintos ensayos mecánicos, el material no sufre cambios importantes en lo referente a su comportamiento mecánico, si que es cierto que existen ciertas propiedades más susceptibles frente a variaciones de la temperatura de procesado, pero a pesar de ello no implican un gran deterioro del material. Sin olvidar que este ha sufrido un único ciclo térmico.

### **3.2 Características térmicas del HIPS procesado a diferentes temperaturas.**

Otras de las propiedades de cierta importancia en el campo de los polímeros son las propiedades térmicas, relevantes para el procesado del material. Existen diferentes técnicas y ensayos que proporcionan información sobre el comportamiento térmico de los materiales; para el presente estudio se ha utilizado el ensayo de fluidez, el cual proporciona información fundamental para el procesado, y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) con la que se podrán identificar los rangos de temperatura en los que se producen las diferentes transiciones térmicas del material, transición vítrea, fusión y degradación fundamentalmente.

#### **3.2.1 Estudio de la fluidez del HIPS procesado a diferentes temperaturas.**

La primera parte del estudio se centra en analizar la influencia de la temperatura de procesado sobre la fluidez del material. Para este apartado se ha utilizado el ensayo de fluidez, y aunque se trate de un ensayo que está regido por la norma UNE-EN ISO 1133:2001, en este caso se ha omitido con el fin de observar cambios de fluidez con diferentes temperaturas de ensayo.

Los parámetros a controlar en el ensayo de fluidez son la temperatura del ensayo y el peso colocado sobre el émbolo. Inicialmente se realiza la comparación entre la fluidez de las distintas muestras ensayadas utilizando 220, 250, y 270 °C como temperaturas de ensayo, las dos primeras (220 y 250 °C) marcan el límite inferior y superior recomendado par el procesado del material. Estas se han seleccionado para observar el comportamiento del material a temperaturas muy dispares pero siempre dentro del rango de temperaturas recomendadas. Por otro lado, también se ha utilizado una temperatura de 270 °C para conocer el comportamiento en condiciones extremas de procesado.

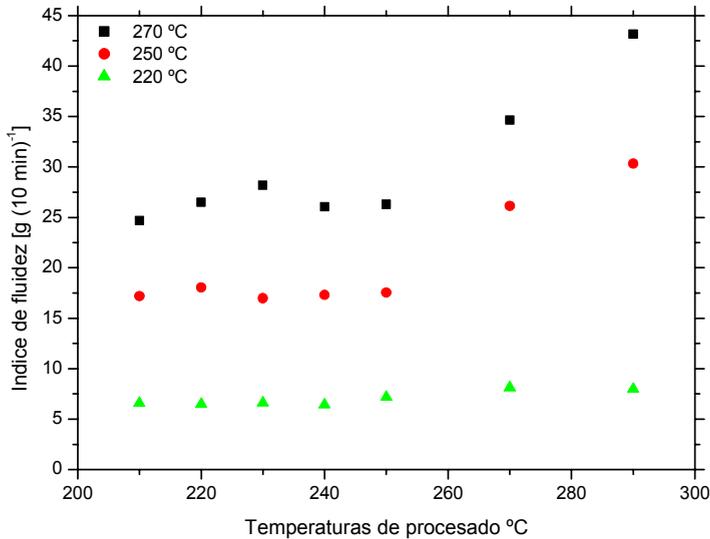


Figura IV. 3-7. Relación del Índice de Fluidez realizado a distintas temperaturas con la temperatura de procesado.

Se pueden observar claramente dos fenómenos; el primero de ellos es fácilmente distinguible, la fluidez obtenida con el material está directamente relacionada con la temperatura del ensayo. A mayor temperatura, mayor fluidez presenta el material.

La fluidez es altamente dependiente de la temperatura de un fluido de tal modo que el uso de temperaturas más elevadas durante el ensayo de fluidez el material presente menor viscosidad

Por otro lado, el comportamiento de HIPS es distinto dependiendo de la temperatura de procesado, pudiendo diferenciar dos tramos.

En un primer tramo en el que se engloban las muestras de HIPS con temperaturas de procesado entre 210 y 250 °C, los valores de fluidez se mantienen prácticamente constantes, este fenómeno se produce para todas las temperaturas de ensayo utilizadas (220, 250, 270 °C)

Por otro lado y analizando el segundo tramo, el cual corresponde a temperaturas extremas de procesado (270 y 290 °C), la fluidez obtenida es muy distinta. Para temperaturas bajas de ensayo (220°C), los valores obtenidos en este tramo son muy similares a los obtenidos en el primer tramo. Por el contrario, los valores de fluidez de

las muestras ensayadas a 250 y 270 °C, evolucionan de forma ascendente en función de la temperatura de procesado (Figura IV. 3-7).

El HIPS mantiene los valores de fluidez siempre y cuando se procese a temperaturas comprendidas entre 210 y 250 °C, superar dichas temperaturas puede ocasionar la rotura de cadenas, siendo estas de menor longitud y por lo tanto aumentar la fluidez del HIPS ([88] Saito, Y. *et al.*, 1974).

A diferencia del apartado anterior, donde el aumento de temperatura durante el procesado no suponía cambios significativos en lo referente al comportamiento mecánico del material, hay otras propiedades que son más susceptibles a incrementos de temperatura, como es el caso de la fluidez. Otros estudios realizados sobre las propiedades reológicas también han detectado diferencias de comportamiento entre un HIPS virgen y un HIPS sometido a diferentes ciclos térmicos ([89] Xu, G. J. *et al.*, 2002).

### 3.2.2 Estudio calorimétrico del HIPS procesado a diferentes temperaturas.

Tras observar los cambios de fluidez sufridos por el material, el análisis continúa con el estudio de las distintas muestras mediante calorimetría diferencial de barrido. Con la utilización de esta técnica se puede localizar de forma sencilla las propiedades térmicas como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión, y la temperatura de inicio de la degradación.

Las condiciones de ensayo utilizadas para la realización de los diferentes estudios térmicos son las siguientes:

- ◆ Temperatura inicial: 30 °C.
- ◆ Temperatura final: 250 °C.
- ◆ Rampa de calentamiento: 10 °C min<sup>-1</sup>.
- ◆ Peso de las muestras: 10 – 12 mg.

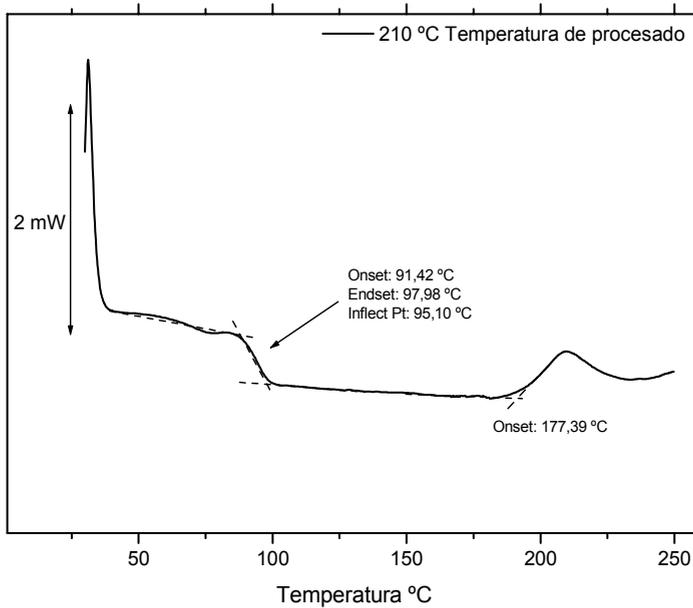


Figura IV. 3-8. Curva calorimétrica de Empera® 514 suministrado por BP y procesado a 210 °C.

La calorimetría diferencial de barrido permite localizar la temperatura de transición vítrea de forma fácil, ya que aparece un salto en la línea base del gráfico cuyo punto de inflexión se corresponde con la  $T_g$ . Con el fin de observar los resultados obtenidos se ha dividido el gráfico en dos tramos; en el primero se puede apreciar el salto de la línea base que corresponde a la  $T_g$  del material, y el segundo tramo se puede observar el proceso asociado al entrecruzamiento del polibutadieno relacionado con los ciclos térmicos.

Con la localización del punto de inflexión del salto producido en las curvas calorimétricas de las muestras procesadas a distintas temperaturas se han obtenido las temperaturas de transición vítrea, en el caso del HIPS (Empera® 514) procesado a 210 °C la  $T_g$  aparece a 95,1 °C (Figura IV. 3-8).

En primer lugar se centrará el estudio sobre la variación que sufre la temperatura de transición vítrea con el fin de observar cambios en la movilidad de cadenas consecuencia de un aumento en la temperatura de procesado.

En el primer tramo se acota la curva entre 60 y 130 °C para facilitar la lectura e interpretar con mayor facilidad los resultados obtenidos. La temperatura utilizada para

la inyección de las distintas muestras no produce cambios significativos en la temperatura de transición vítrea.

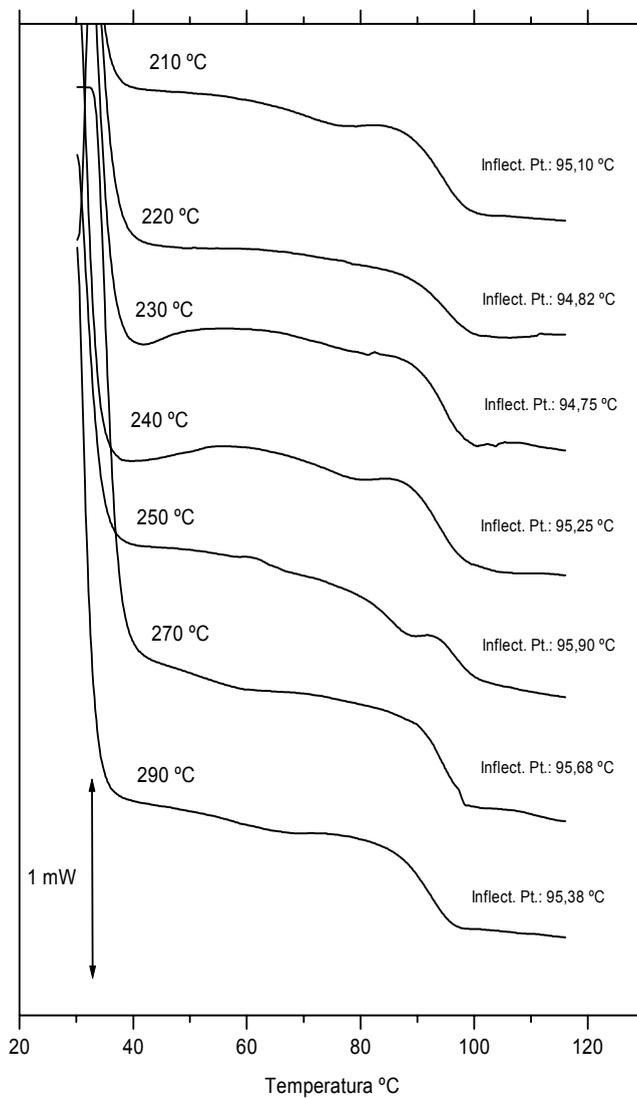


Figura IV. 3-9. Curvas calorimétricas correspondiente a la zona de la transición vítrea de las muestras procesadas a distintas temperaturas (210 °C y los 290 °C).

El HIPS no experimenta una variación importante de su  $T_g$  en función de la temperatura de proceso utilizada; ello implica que la fase estirénica no se ve afectada a priori por la acción de la temperatura. Por otro lado, la técnica DSC no es lo suficientemente sensible como para detectar cambios en el comportamiento del HIPS con un único ciclo térmico (Figura IV. 3-10).

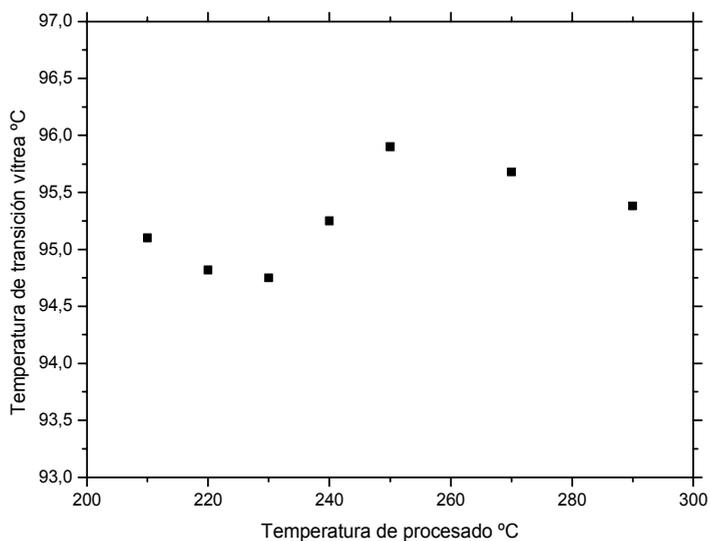


Figura IV. 3-10. Evolución de la temperatura de transición vítrea frente a la temperatura de procesado.

Por otro lado, y analizando el segundo tramo, en el que se ha dividido la curva calorimétrica, desde 150 hasta 250 °C, donde tiene lugar la reacción exotérmica consecuencia del entrecruzamiento de cadenas del butadieno.

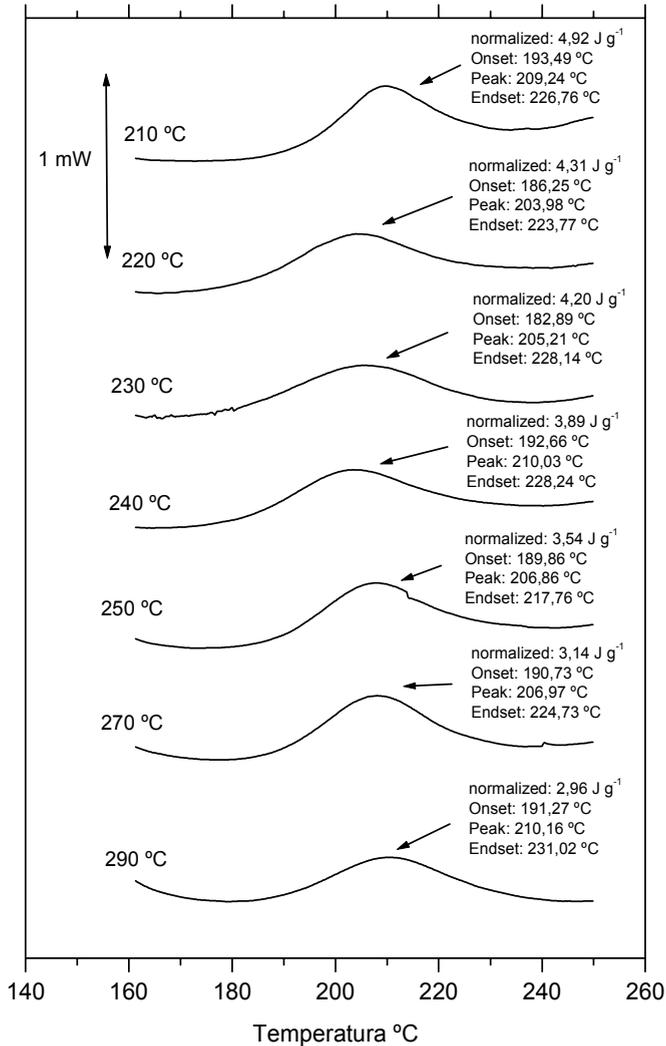


Tabla IV. 3-3. Curvas calorimétricas correspondiente a la zona de inicio de entrecruzamiento del butadieno de las muestras procesadas a distintas temperaturas (210 °C – 290 °C).

Esta reacción tiene lugar en el material por la rotura de dobles enlaces presentes en la estructura del butadieno, que presenta mayor sensibilidad a los procesos termooxidativos con la formación de grupos carbonilo, como ya sucede en otros

materiales que contienen butadieno como es el caso del ABS ([90] Boldizar, A. and Möller, K., 2003).

Además, esta reacción que tiene lugar en el material es de carácter irreversible, este comportamiento ya fue observado durante el estudio del comportamiento térmico del butadieno en apartados anteriores. La energía liberada durante el entrecruzamiento de cadenas disminuye en función de la temperatura de procesado (Figura IV. 3-11).

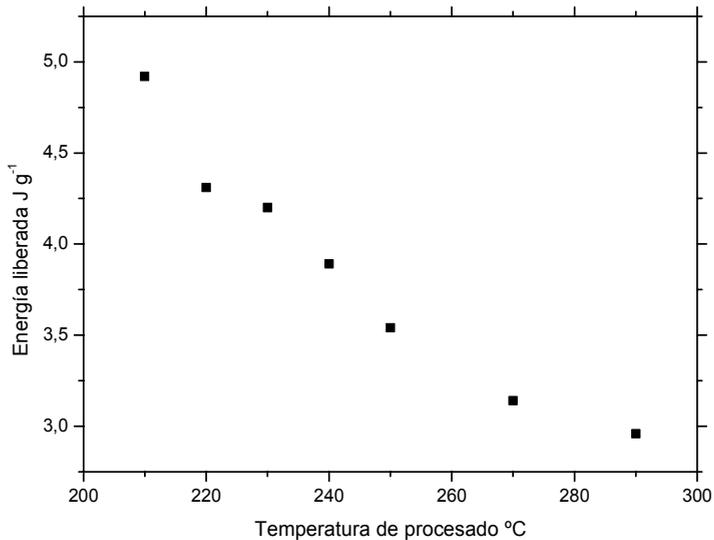


Figura IV. 3-11. Energía liberada por el entrecruzamiento del butadieno en función de la temperatura de proceso.

La reacción de entrecruzamiento es activada por la exposición del material a elevadas temperaturas; durante el proceso de inyección el material atraviesa todo el husillo de tal modo que pasa desde temperatura ambiente hasta la temperatura de inyección programada. En este momento el material ha estado sometido a diversas temperaturas durante cierto tiempo, siendo mayores cuando se programan temperaturas de inyección más elevadas.

En base a esto, es lógico observar un descenso de la energía liberada por el entrecruzamiento de butadieno, en función de la temperatura de proceso; ya que el uso de temperaturas altas en la inyección ha provocado mayor activación del proceso de entrecruzamiento y consecuentemente una menor cantidad de butadieno por reaccionar. De este modo, el posterior análisis calorimétrico indica un descenso de la

energía desprendida en función de la temperatura de proceso ([59] Adler, H. et al., 1974; [91] Peng, F.M., 1990).

### 3.3 Estudio espectroscópico.

#### 3.3.1 Espectroscopía infrarroja.

Para la realización del análisis mediante la técnica FTIR y posterior obtención de los espectros, se han preparado diferentes films de HIPS mediante la disolución del polímero en presencia de un disolvente. La elaboración de los distintos films, se requiere de la elección de un disolvente que sea capaz de disolver perfectamente el material con el fin de poder conseguir un film de espesor fino y de este modo obtener buenos resultados en el estudio espectroscópico.

En este caso el disolvente utilizado ha sido el dicloroetano, capaz de disolver al HIPS sin ningún problema. Tras obtener la disolución, esta es depositada sobre un vidrio y tras la evaporación del disolvente se consigue una fina capa de HIPS válida para poder obtener el espectro infrarrojo.

Las diferentes bandas de absorción que aparecen en los espectros, permiten identificar de forma clara los distintos tipos de enlace. La fórmula química del material analizado puede ayudar en gran medida a la identificación de las diferentes bandas de absorción. La aparición de los distintos picos de absorción no sólo aporta información sobre los distintos tipos de enlace que aparecen en el material analizado sino que también se pueden detectar grupos característicos de la degradación de dichos compuestos. Por otro lado, la realización de distintas series, facilita la cuantificación de procesos termo-oxidativos, bastante común en ciertos polímeros.

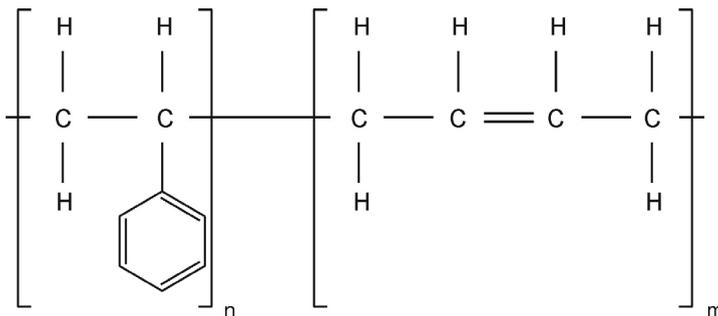


Figura IV. 3-12. Fórmula química de un HIPS.

Son distintas las bandas de absorción que presenta un HIPS, no únicamente atribuibles a los distintos tipos de enlace, sino que también reflejan la posible deformación o vibración de dichos enlaces e incluso intensidad de estos.

Tabla IV. 3-4. Bandas de absorción para el espectro FTIR sobre film de HIPS

Tipo de enlace	Número de Onda [cm <sup>-1</sup> ]	Asignación
	2940 - 2915	Vibración de tensión asimétrica
[- CH <sub>2</sub> -]	2870 - 2840	Vibración de tensión simétrica
	1480 - 1440	Vibración de deformación
	1665-1630	Vibración de tensión del cis
[- CH = CH -]	980 - 955	Vibración fuera del plano del trans
	730 - 665	Vibración fuera del plano del cis
[= CH -]	3050 - 3000	Vibración de tensión del enlace (aromático e insaturado)
	2000 - 1660	Vibración de deformación del aromático monosustituido
[- CH]	770 - 690	Vibración de deformación del anillo aromático fuera del plano en anillo monosustituido
[C=C]	580 - 420	Vibración de deformación del anillo en derivados bencénicos.

Cada material presenta una serie de bandas de absorción características atribuibles a un tipo de enlace, de tal forma que posteriormente servirán de guía para la realización de análisis cuantitativos de las distintas muestras. En el caso del HIPS es característico la presencia del grupo bencénico, este produce la aparición de una combinación de distintas bandas debido a vibraciones de deformación del enlace C-H fuera del plano del anillo en la región situada entre 2000-1660 cm<sup>-1</sup>, caracterizada por cuatro picos de baja intensidad indicativo del carácter monosustituido del anillo bencénico.

Aunque también aparecen otras bandas de absorción correspondientes a las distintas deformaciones que sufren los enlaces.

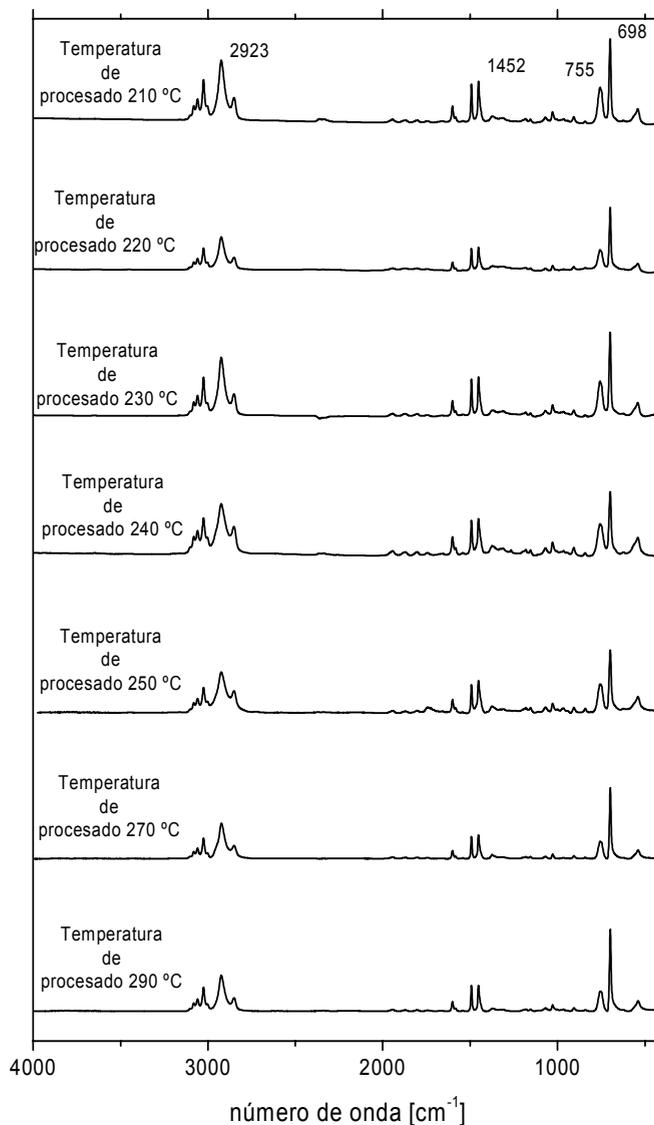


Figura IV. 3-13. Espectro FTIR de HIPS (Empera<sup>®</sup> 514 de BP) con distintas temperaturas de procesado.

El estudio de los espectros infrarrojos permite corroborar cualitativamente los procesos de entrecruzamiento descritos en el estudio calorimétrico. El butadieno se caracteriza por presentar un doble enlace carbono = carbono. Cualquier fenómeno de entrecruzamiento supondrá una variación de la intensidad de las bandas correspondientes a dicho enlace ([92] Blasius, E. et al., 1973).

Antes de realizar cualquier comparativa sobre los espectros es necesario comprobar la buena reproducibilidad de los resultados, la relación existente entre las áreas de los picos correspondientes a la vibración de tensión asimétrica  $[-CH_2-]$  y la vibración de deformación por la presencia del grupo bencénico  $[-CH]$  se mantiene en valores prácticamente constantes. En cambio la relación de las áreas anteriormente mencionadas con la correspondiente a la vibración del doble enlace carbono = carbono fuera del plano  $[-CH=CH-]$  indica un descenso de dicha relación (Tabla IV. 3-5).

Tabla IV. 3-5. Valores de las áreas de los picos correspondientes a distintos tipos de enlace presentes en el HIPS.

Temperatura de procesado [°C]	Relación de picos		
	$[-CH_2-]/[-CH]$	$[-CH=CH-]/[-CH_2-]$	$[-CH=CH-]/[-CH]$
210	1,94	0,71	1,39
220	1,96	0,72	1,42
230	1,98	0,61	1,22
240	1,84	0,59	1,09
250	1,95	0,54	1,06
270	1,85	0,52	0,97
290	1,82	0,40	0,74

La representación gráfica de los valores indica una pérdida en la presencia de dobles enlaces de carbono = carbono, corroborando la información obtenida con la técnica DSC; la rotura del doble enlace provoca el entrecruzamiento de cadenas y consecuentemente un aumento de la rigidez. Durante la caracterización mecánica del

HIPS procesado a diferentes temperaturas se observaban variaciones en las propiedades mecánicas del material, dichas variaciones quedaban reflejadas en un ligero incremento de la resistencia y un descenso del alargamiento a la rotura ([93] Ghaemy, M. and Scott, G., 1981).

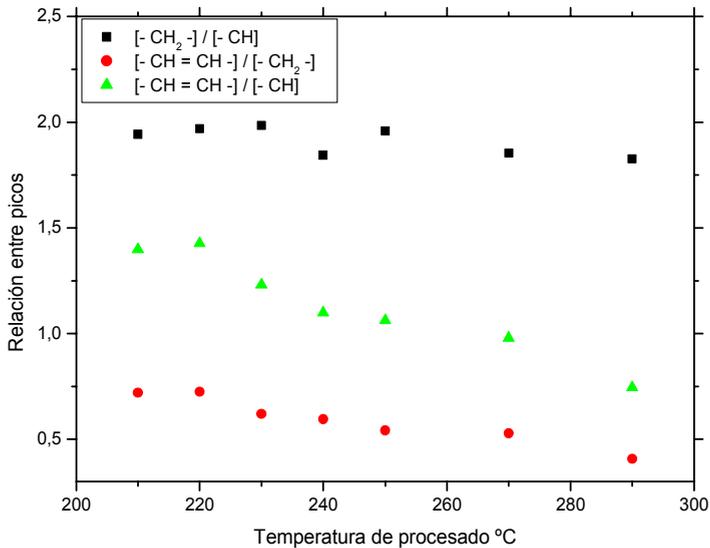


Figura IV. 3-14. Relación entre los diferentes picos correspondientes a distintos tipos de enlace en función de la temperatura de procesado.

Otros estudios realizados sobre materiales que contienen butadieno, como es el caso del ABS, indican un comportamiento similar, siendo más acusado para mayores temperaturas y para tiempos más prolongados ([89] Xu, G. J. et al., 2002; [94] Dong, D. W. et al., 2001; [95] Tiganis, B.E. et al., 2002; [96] Motyakin, M.V. and Schlick, S., 2002).

Por otro lado, el proceso de entrecruzamiento es un proceso irreversible como ya se vio en el apartado de estudios previos con el uso de la calorimetría diferencial de barrido.

### 3.3.2 Espectroscopía de masas.

En el capítulo anterior, donde se analizaban los efectos causados por la radiación UV procedente del sol, se utilizó la combinación pirólisis-cromatografía de gases-espectrometría de masas para identificar los diferentes compuestos que se generaban durante la pirólisis de un HIPS en forma de lámina, preparada para el termoconformado.

Previo al análisis se analizaron diversos materiales vírgenes con el fin de facilitar la interpretación de los resultados e identificar claramente cada compuesto. El HIPS se trata de una combinación bien sea física mediante un blend o química, con un copolímero de poliestireno y butadieno; de tal modo que el análisis de estos dos materiales permitió diferenciar entre los compuestos que se generaban por la presencia de PS, de los formados por la presencia de butadieno.

Los compuestos generados a partir de la pirólisis del poliestireno son fundamentalmente monómero y trímero de estireno, por otro lado, en el caso del butadieno se detecta la salida del monómero y el dímero de butadieno o la salida de compuestos generados por la reacción de dos monómeros a lo largo de la columna cromatográfica ([81] Ghebremeskel, G. N. et al., 1996; [99] Karaduman, A. et al., 2002).

La caracterización mecánica de las diversas muestras no indicaba cambios significativos del comportamiento en función de la temperatura de proceso utilizados, si que es cierto que se producía un ligero incremento de la resistencia del material en decremento de características dúctiles representadas por el alargamiento a la rotura.

Por otro lado, el uso de técnicas calorimétricas únicamente permitió la observación de cierto aumento del grado de entrecruzamiento de las cadenas corroborado mediante la técnica FTIR con un descenso de la intensidad del doble enlace de carbono=carbono.

El uso de elevadas temperaturas provoca la rotura de cadenas, de tal modo que el análisis de las muestras mediante la combinación CG-MS no indicará grandes diferencias entre el HIPS procesado a diferentes temperaturas, en todo caso y de producirse cambios, se observaran diferencias referentes a los compuestos generados por la presencia de butadieno.

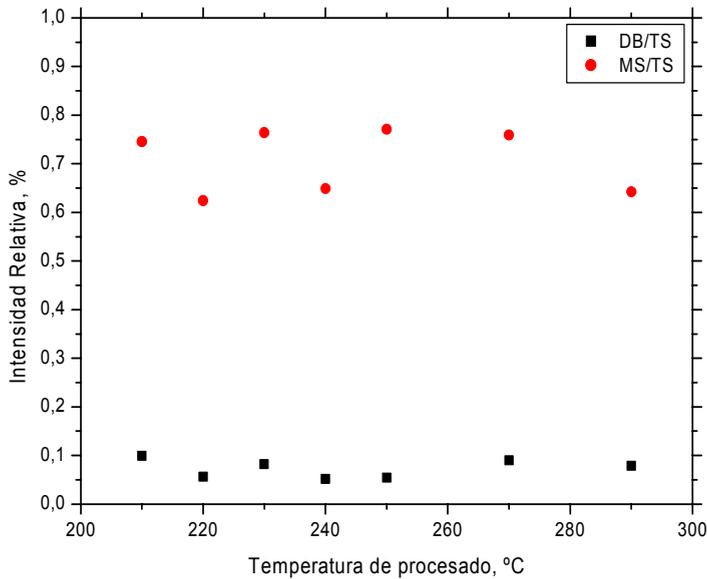


Figura IV. 3-15. Relación entre el trímero de estireno (TS) con el dímero de butadieno (DB) y el monómero de estireno (MS).

Los valores obtenidos no indican diferencias entre las muestras en función de la temperatura de proceso. Tanto la relación del dímero de butadieno con el trímero de estireno como entre el monómero y el trímero de estireno permanecen en valores muy similares entre sí.

Vistos los resultados obtenidos, la temperatura de proceso no produce cambios importantes en el material, a diferencia de los resultados que se obtenían tras la exposición de este a la radiación UV. No hay que olvidar que el material únicamente ha sufrido un sólo ciclo térmico, de tal modo que la rotura de cadenas habrá sido muy reducida, con lo cual es de elevada dificultad la observación de dichos fenómenos con el uso de técnicas analíticas.

### **3.4 Características microscópicas.**

Mediante el examen e interpretación de las superficies de rotura o fractografía, se suelen obtener importantes informaciones sobre las causas que han provocado la rotura del material, por lo que resulta interesante analizarlas con detalle. La causa de

la rotura puede ser en muchos casos evidente, pero en otros casos el análisis de la superficie de la fractura es capaz de revelar la localización del origen de la rotura, iniciación y crecimiento de la grieta,.... Para completar este estudio desde el punto de vista macroscópico no se necesita una preparación especial de las muestras, ya que su observación se realiza justo después de haberse producido la rotura. La inspección de la superficie de la misma también se puede realizar microscópicamente, utilizando diversas técnicas de microscopía óptica para un estudio general, y de microscopía electrónica de barrido, para el estudio de alguna zona puntual con alta precisión. Hay que tener en cuenta que para el análisis mediante microscopía electrónica de barrido se necesita una preparación especial de las muestras, ya que al tratarse de un material no conductor se requiere una metalización de la superficie con oro y un tiempo de sputtering de 60 segundos ([97] Guerrero, F. M. and Terol-Villalobos, I. R., 2004).

Cuando se produce la rotura del material, la superficie de la rotura se forma sobre un plano normal a la dirección de aplicación de cargas en tracción donde la fuerza local aplicada excede la resistencia local que ofrece el material. El crecimiento de la grieta responsable de la rotura, tiene lugar a lo largo de la trayectoria de menor resistencia a la rotura. Las características de la apariencia de las superficies de rotura es una función compleja de la interacción de muchos factores como las condiciones de la carga, las propiedades del material, el entorno, el tiempo,... El estudio de las mismas permite clasificar los distintos tipos, en general, de superficies de rotura entre los que se elige el correspondiente a la rotura frágil, puesto que como se ha estudiado anteriormente, es la que corresponde al comportamiento mecánico del poliestireno de alto impacto objeto del presente estudio.

La rotura frágil se caracteriza por ocurrir con pequeña deformación plástica. La principal causa para que se produzca la fractura de tipo frágil en un material es el crecimiento de microgrietas. En muchos polímeros, el inicio de la grieta está precedido por la formación de estas microgrietas o microfisuras. Geométricamente una microfisura es un defecto similar a la grieta, pero con dimensiones mucho más pequeñas.

Una vez iniciada la grieta empieza su crecimiento durante el cual se van generando más microfisuras que tienen una expansión de tipo fibrilar sufriendo una cierta deformación plástica hasta que se llega a su propia rotura. Cuando la grieta alcanza un cierto tamaño crítico, su avance tiene lugar de forma incontrolada y rápida, dando lugar a una rotura frágil.

El origen de la rotura se localiza en el punto exacto donde se produce la nucleación de la grieta. Este punto coincide generalmente con la localización de la máxima carga

aplicada o la mínima resistencia del material. Puede coincidir con algún defecto de diseño, discontinuidades o heterogeneidades como poros, grietas, inclusiones,... ([98] So, P.K. and Broutman, L.J., 1986).

El análisis macroscópico de las superficies de rotura de las probetas sometidas al ensayo de tracción, ha permitido un profundo estudio de la morfología de estas superficies típicas de una rotura frágil, además de la localización de la grieta responsable del fallo del material.

En la Figura IV. 3-16 se observa el aspecto macroscópico general de las superficies de rotura correspondientes a probetas de tracción del poliestireno de alto impacto. A la vista de estas superficies se detecta muy fácilmente donde se localiza el inicio y crecimiento de grieta causante de la rotura final del material, y además permite identificar distintos tipos de morfología en la superficie de la fractura del material.

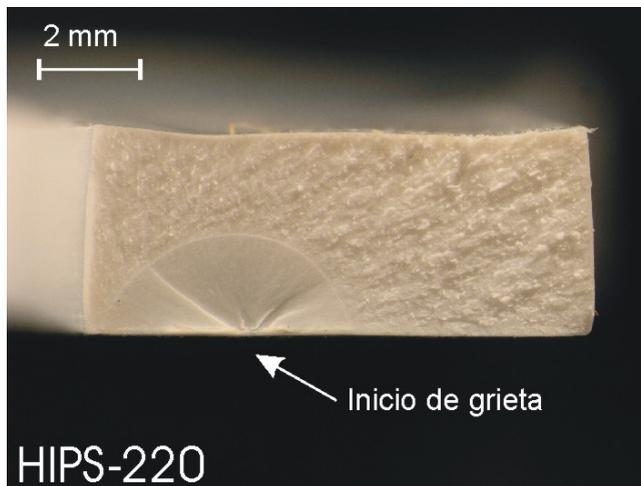


Figura IV. 3-16. Superficie de rotura de un poliestireno de alto impacto (Empera<sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a 220 °C.

Anteriormente se ha descrito cómo las fracturas frágiles en muchos polímeros están precedidas por la formación de microfisuras que son la consecuencia de la rotura final del material. El estado inicial de crecimiento de la grieta es el resultado de la ruptura fibrilar siguiendo el eje de la microfisura. Cuando la grieta nucleada aumenta en tamaño, se forma una nueva microfisura en la punta. Las microfisuras son muy finas por lo que forman una zona de origen de la rotura que se caracteriza por ser muy lisa, fina y suave, comúnmente denominada zona espejo, que contiene restos de

microfisuras. Este tipo de morfología se puede identificar a la vista de la figura anterior, como la zona lisa sin rugosidad sobre la que se distinguen las macrogrietas formadas inicialmente sobre algún defecto superficial, y que en su crecimiento dan lugar a una región espejo con forma de semicírculo.

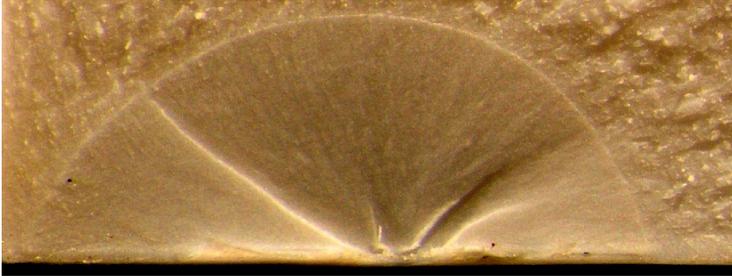


Figura IV. 3-17. Identificación de la región espejo en la superficie de rotura de un poliestireno de alto impacto (Empera<sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a 220 °C. Detalle de la ramificación y crecimiento de microgrietas.

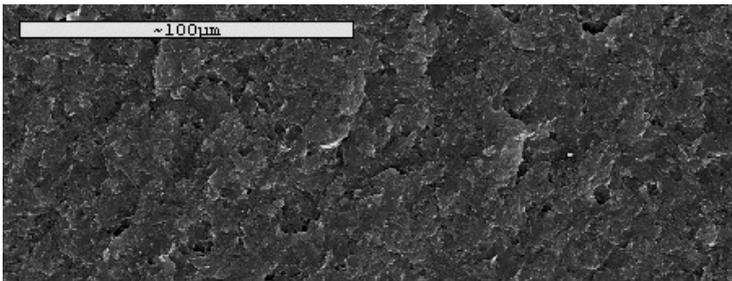


Figura IV. 3-18. Micrografía de la región espejo de un poliestireno de alto impacto (Empera<sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a 220 °C.

Dentro de las denominadas roturas frágiles en los materiales poliméricos, también clasifica otro tipo de morfología característica que puede aparecer junto con las regiones espejo o por separado, son las denominadas regiones de corte. Estas regiones son diferentes a las espejo y se caracterizan por presentar una marcada rugosidad. Las regiones de corte están asociadas al momento más violento de la fractura, al que le corresponden las mayores cantidades de energía absorbida en la rotura tanto en mecanismos de deformación plástica y en la generación de nuevas superficies de rotura.

Las regiones de corte tienden a aparecer en áreas donde las fuerzas aplicadas cambian rápidamente. La apariencia rugosa de las regiones de corte ocurre debido a que cuando la fuerza conductora del avance de la grieta aumenta y la velocidad de la grieta es suficientemente alta, un único frente de grieta empieza a separarse en muchos frentes de grieta más pequeños. La propagación de estos pequeños frentes provoca diferentes planos o elevaciones de grieta, sus bordes se solapan o se cortan unos con otros, por lo que se pueden observar como montículos afilados: líneas de corte, en la superficie de rotura frágil.

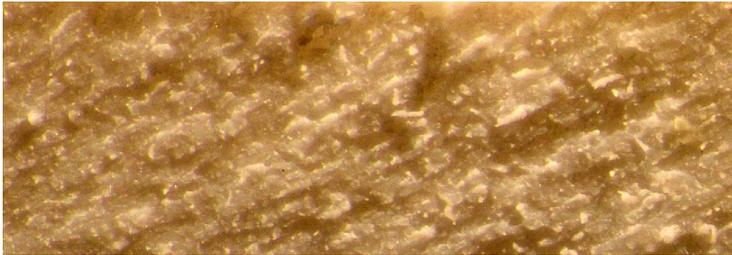


Figura IV. 3-19. Identificación de la región de corte en la superficie de fractura de un poliestireno de alto impacto (Empera® 514) suministrado por BP procesado a 220 °C.

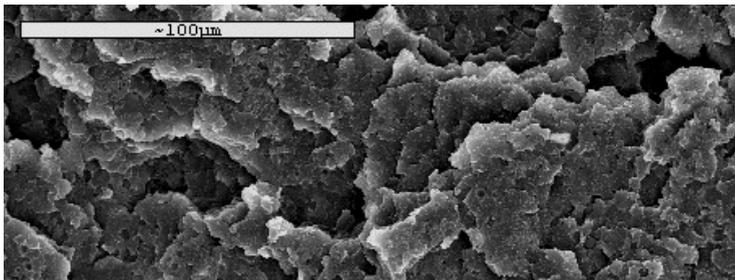


Figura IV. 3-20. Micrografía de la región de corte de un HIPS (Empera® 514) suministrado por BP procesado a 220 °C.

La observación de las superficies de las roturas obtenidas para las probetas de tracción ensayadas de poliestireno de alto impacto demuestra la existencia de este tipo de morfología. Al caracterizarse por la marcada rugosidad que presenta es muy fácil de localizar este tipo de regiones de corte sobre la superficie de rotura del material. En la Figura IV. 3-19 se observa la naturaleza o aspecto de este tipo de regiones de corte, en las que hay que destacar la alta rugosidad que presenta.

La separación de las superficies de rotura provocada por el mecanismo anteriormente expuesto de formación de la superficie de corte, da lugar al aspecto altamente rugoso característico de la morfología de este tipo de fractura. Además permite identificar una formación de crestas con cierto paralelismo, que identifica la dirección de avance de la grieta responsable de la rotura final de la probeta.

El análisis de las superficies de rotura de las probetas de poliestireno de alto impacto, correspondientes a distintas condiciones de procesado, ensayadas a tracción ha dado lugar a estos dos tipos de morfología en la rotura típicas de roturas frágiles.

La existencia de un tipo u otro, o de los dos a la vez, e incluso la mayor cantidad de uno o de otro, es función de las características mecánicas que presenta el material, y por lo tanto de las condiciones de procesado que ha tenido. Por este motivo es interesante analizar las áreas de las secciones de rotura para distintas probetas e identificar las diferencias existentes.

Al analizar morfológicamente el aspecto macroscópico de las superficies de rotura en las distintas condiciones de procesado utilizadas para la obtención del material, no se observan diferencias notorias entre las mismas, ya que en todas ellas se identifican los dos tipos de morfologías descritos anteriormente, y localizados de forma muy similar en la superficie de fractura. Este hecho es indicativo de que el mecanismo de fallo o de fractura del material, es el mismo para todas las muestras analizadas, y por lo tanto no depende de las condiciones de obtención.

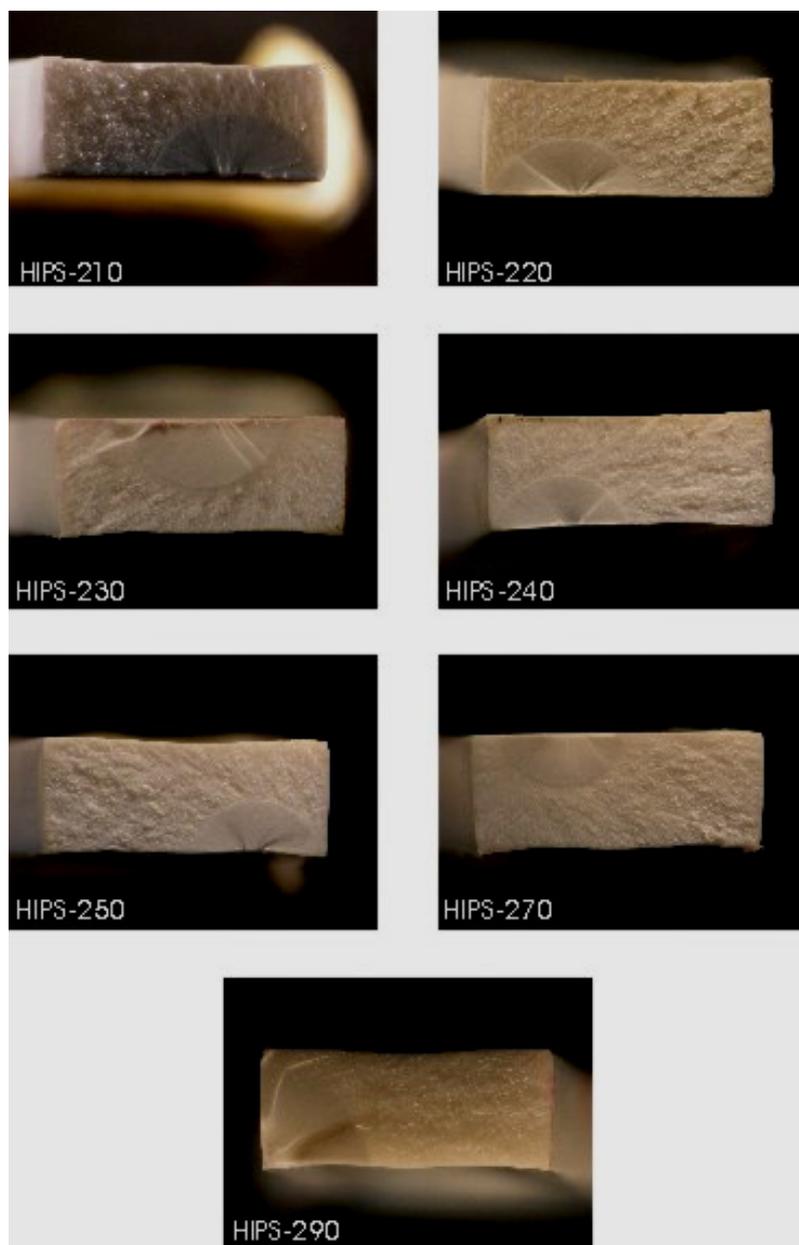


Figura IV. 3-21. Superficie de rotura de un poliestireno de alto impacto (Empera<sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a diferentes temperaturas.

Mediante la comparación visual de las cantidades relativas de cada uno de los tipos de morfologías identificados frente a la cuantificación de la respuesta mecánica del material sometido a esfuerzos de tracción, la única apreciación interesante es entre las probetas correspondientes a los dos extremos de condiciones de procesado. En general, las muestras correspondientes a bajas temperaturas de procesado (HIPS-210) presentan mayor superficie tipo espejo, y a la que le corresponden menores valores de características mecánicas resistentes y mayor capacidad de alargamiento en la rotura, alrededor de 40%.

Las muestras correspondientes a alta temperatura de procesado (HIPS-270) con mayor respuesta mecánica resistente y menor respuesta dúctil, alrededor del 25%, presenta menor cantidad de región espejo. En cuanto a las morfologías tipo corte, hay que señalar que las muestras con mayor capacidad de deformación plástica dan lugar a rugosidades más pronunciadas en las mismas, mientras que en las de menor capacidad de alargamiento esta rugosidad es más suave. Hay que tener en cuenta, como se ha analizado anteriormente, que en este tipo de superficies se absorbe alto nivel de energía en la rotura.

Debido a la poca información obtenida con el microscopio óptico debido principalmente a los pocos aumentos que se pueden conseguir, se preparan las muestras para su observación con microscopía electrónica de barrido (SEM).

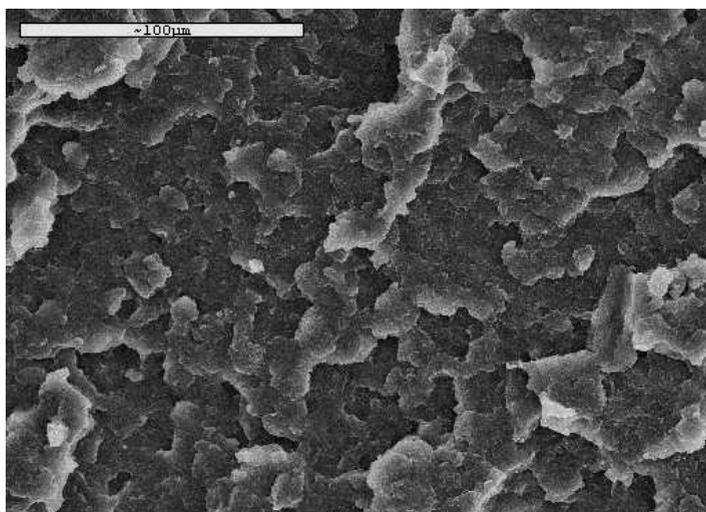


Figura IV. 3-22. Micrografía de HIPS (Empera® 514) procesado a 210 °C para la observación de la superficie de rotura (x500)

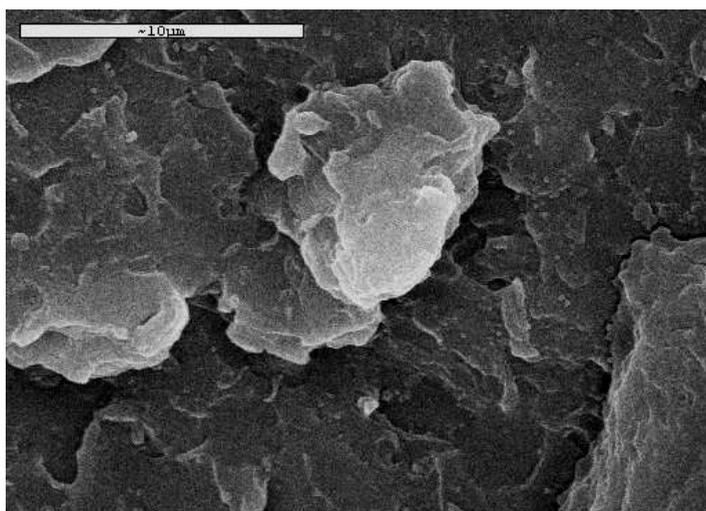


Figura IV. 3-23. Micrografía de HIPS (Empera® 514) procesado a 210 °C para la observación de la superficie de rotura (x5000)

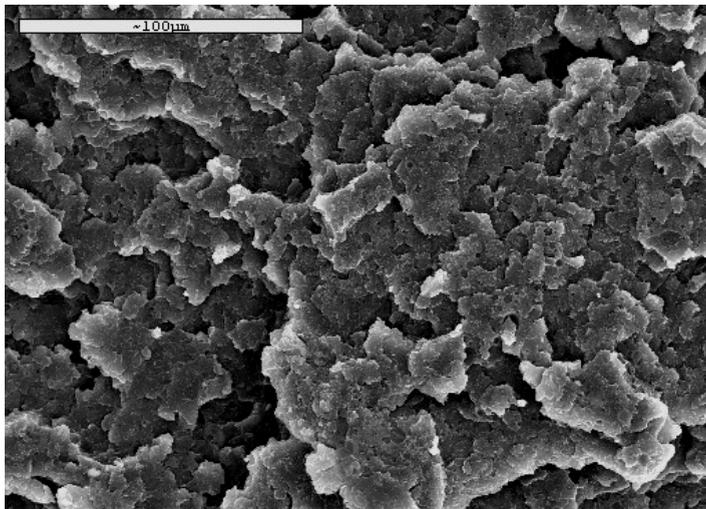


Figura IV. 3-24. Micrografía de HIPS procesado a 220 °C para observación de la superficie de rotura (x500).

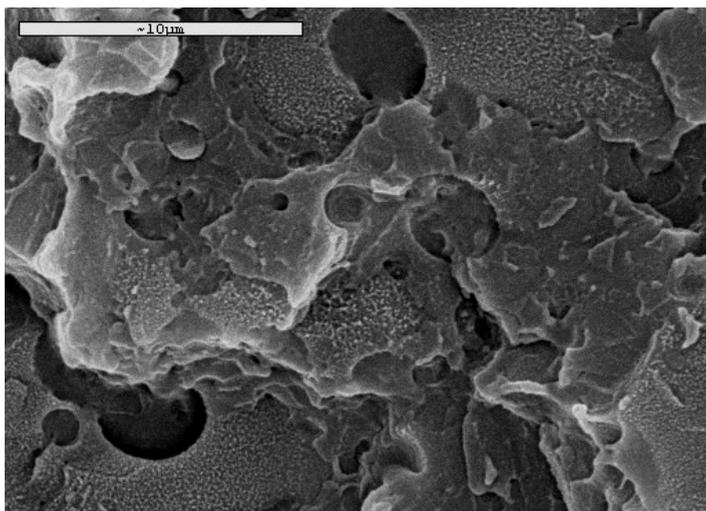


Figura IV. 3-25. Detalle de la superficie de fractura del HIPS procesado a 220 °C (x5000).

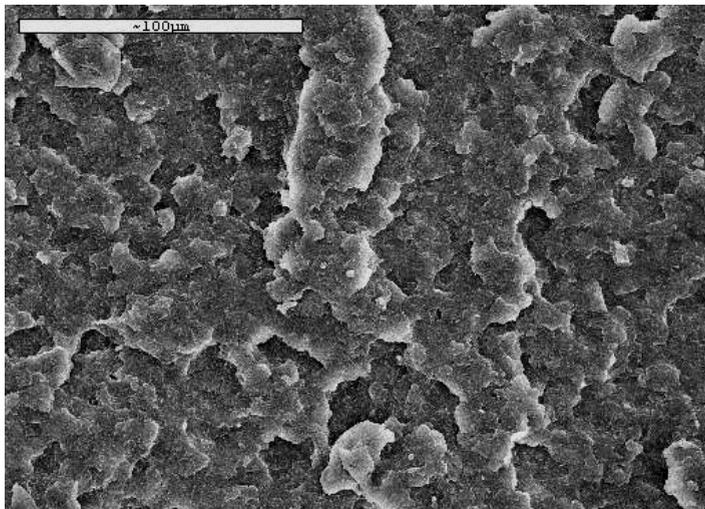


Figura IV. 3-26. Micrografía de HIPS procesado a 230 °C para observación de la superficie de rotura (x500)

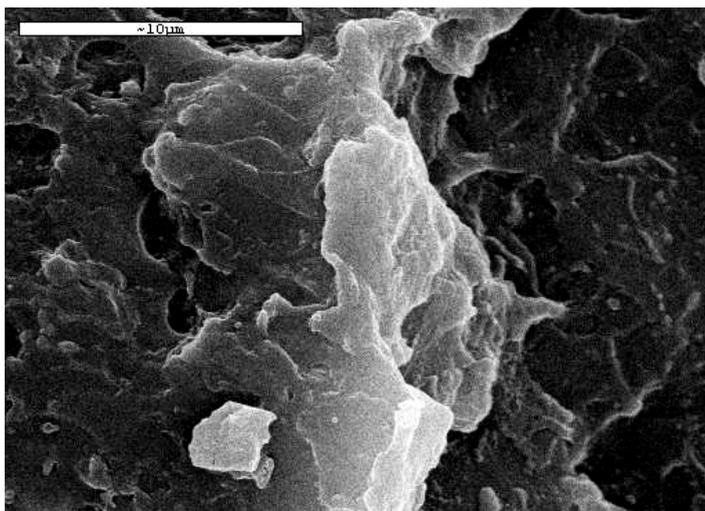


Figura IV. 3-27. Detalle de la superficie de fractura del HIPS procesado a 230 °C (x5000).

Con el uso de la microscopía electrónica de barrido no se observan cambios significativos sobre la superficie de las muestras, este hecho corrobora un

comportamiento a tracción similar en todas las muestras independientemente de la temperatura utilizada para su procesado.

### **3.5 Conclusiones parciales.**

En base a los resultados obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

Los ensayos mecánicos utilizados aportan información suficiente sobre el comportamiento del material, tanto en lo referente a su comportamiento resistente como a su comportamiento dúctil e incluso frente al impacto.

La caracterización mecánica refleja cierto aumento de la rigidez del HIPS en función de la temperatura de proceso. Inicialmente la tensión de rotura permanece en valores constantes para las muestras procesadas entre 210 y 250 °C, produciéndose un leve aumento de la resistencia para las muestras procesadas a 270 y 290 °C. Por otro lado, y analizando las propiedades dúctiles representadas por el alargamiento a la rotura se produce un leve descenso lineal de los valores en función de la temperatura de procesado utilizada. El uso de temperaturas elevadas produce un entrecruzamiento en el material por la presencia de butadieno, por lo que se incrementa la rigidez de este.

Por otro lado, el uso del índice de fluidez permite simular el comportamiento del material durante su reprocesado, además de obtener la fluidez del material para cada temperatura. En este caso se observan dos fenómenos claramente diferenciados.

En primer lugar, la fluidez del material es más elevada cuando se utilizan temperaturas de ensayo más altas, este fenómeno se produce por el debilitamiento de los enlaces secundarios, de carácter débil, que mantienen unidas las cadenas entre sí.

En segundo lugar, el comportamiento de las tres series (temperatura de ensayo 220, 250, y 270 °C) es distinta en función de la temperatura de proceso. En los tres casos la fluidez del material permanece en valores muy similares siempre y cuando las temperaturas de proceso se mantengan entre 210 – 250 °C, por el contrario superadas estas temperaturas, 270 y 290 °C, la fluidez es distinta para cada serie. En el caso de las muestras donde se la temperatura de ensayo es de 220 °C, la fluidez no sufren variaciones, es decir, para esta serie la fluidez del HIPS permanece constante independientemente de la temperatura de proceso. Por el contrario, las series donde la temperatura de ensayo es más elevada, 250 y 270 °C, la fluidez sufre un incremento considerable con la temperatura de proceso. El uso de elevadas temperaturas provoca el debilitamiento de los enlaces secundarios del material, además de producir cierta rotura de cadenas.

En lo referente al estudio calorimétrico es interesante destacar la utilidad de esta técnica para identificar las distintas reacciones ligadas a cada componente del material, estireno y butadieno. Analizando por separado cada una de ellas la  $T_g$ , representativa de la presencia de la fase estirénica, permanece constante independientemente de la temperatura de procesamiento utilizada; a priori la temperatura no afecta en ningún momento a la fase estirénica. En cambio, el estudio de la zona donde se produce la liberación de energía consecuencia del entrecruzamiento indica un descenso de los valores en función de la temperatura de proceso. La reacción es activada por la acción de la temperatura de tal modo que el HIPS procesado a temperaturas más altas ha sufrido mayor activación del entrecruzamiento, y es por ello, que su posterior análisis calorimétrico indique menor energía liberada.

El entrecruzamiento de cadenas provoca un cierto aumento de la rigidez estructural reflejado en un incremento de las características mecánicas resistentes (tensión de rotura) y en un descenso de las dúctiles (alargamiento).

El análisis mediante FTIR permite identificar las distintas bandas características de cada material. La relación entre picos de distinta naturaleza permite realizar un estudio cuantitativo de las muestras; el descenso de la intensidad de los picos correspondientes al doble enlace C = C indica que se ha producido un fenómeno de entrecruzamiento. La técnica DSC y el análisis FTIR son válidas para realizar operaciones de control del material, ya que un descenso de la energía liberada por la reacción exotérmica del butadieno y/o un descenso de la intensidad de los picos correspondientes a las bandas de absorción del doble enlace C = C son indicativos de entrecruzamiento y por lo tanto aumento de la rigidez del material.

Por último, las escasas diferencias en la salida de los diferentes compuestos generados durante la pirólisis del HIPS, son indicativos de la escasa variación que tiene lugar en el material a causa de la temperatura.



# INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE PP EN LAS PROPIEDADES DEL HIPS.

---

Predicción del comportamiento mecánico.

Comportamiento mecánico.

Estudio morfológico.

Comportamiento térmico.

Caracterización espectroscópica.

Conclusiones parciales.



#### 4 Influencia de la presencia de PP en las propiedades del HIPS.

El reciclado de residuos estirénicos plantea diferentes problemas. Uno de los principales problemas es el que va asociado a la naturaleza de los residuos de partida que puede ocasionar, entre otros, una notable pérdida de la calidad superficial del material recuperado. Este es un problema que presentan diferentes partidas del material recuperado, de ahí que sea importante determinar las causas de este comportamiento puesto que puede aportar la información necesaria para dar solución al problema.

Con el fin de buscar la causa de esta pérdida de calidad superficial se han realizado diversos estudios calorimétricos sobre muestras de partidas que presentan problemas durante el proceso de recuperación. El análisis calorimétrico debería mostrar únicamente dos tipos de reacciones: un salto en la línea base por la transición vítrea de la fase estirénica y un proceso exotérmico por reacciones que tienen lugar por la presencia de butadieno, asociadas a procesos de entrecruzamiento.

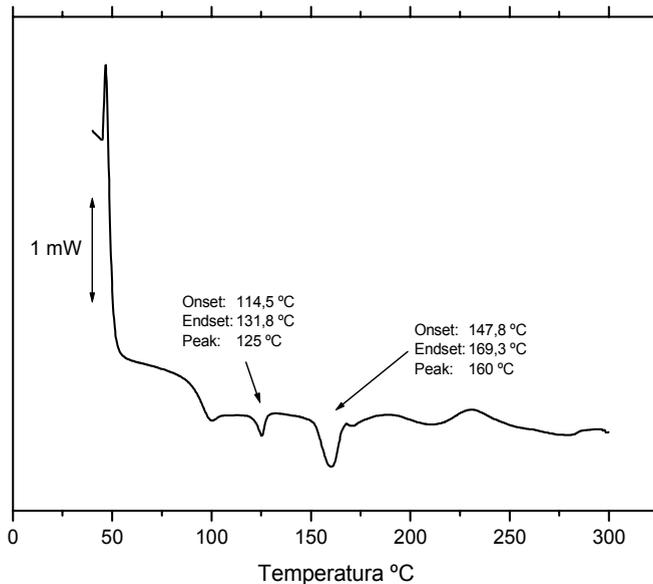


Figura IV. 4-1. Curva calorimétrica de HIPS reciclado con problemas de calidad superficial durante el proceso de recuperación.

En cambio, el análisis de las muestras no presenta únicamente estas reacciones, sino que también aparecen dos reacciones endotérmicas atribuidas a la presencia de dos materiales semicristalinos; el mínimo de cada pico indica la temperatura de fusión de cada uno de ellos lo que permite identificarlos. En este caso, el primer pico presenta un mínimo a 125 °C y corresponde al polietileno (PE), ampliamente utilizado en la fabricación de masterbatch para colorantes. Y el segundo pico con un mínimo a 160 °C corresponde al PP (Figura IV. 4-1).

La presencia de ambos materiales puede ser la causa de la pérdida de calidad superficial, aunque en este caso es atribuida a la presencia de PP, ya que el uso de polietileno en otras partidas como masterbatch no ha generado ningún tipo de problema durante el reprocesado; además las cantidades de PP presentes en el material recuperado sufren variaciones que oscilan en torno al 4%, por lo que la implantación de un sistema de separación supondría un coste añadido bastante considerable. La cuantificación de la presencia de PP en el material reciclado es obtenida mediante el uso de la siguiente ecuación:

$$\%PP = \frac{\Delta_{fus}H(\text{experimental})}{\Delta_{fus}H(\text{teórico})} \quad \text{ec. 6}$$

En el caso del PP la entalpía de fusión teórica tiene un valor de 70,09 J g<sup>-1</sup>; valor promedio de todos los PP comerciales con un grado de cristalinidad en torno al 30 %, en base a este valor y con la entalpía de fusión del pico asociado al PP, mediante calorimetría es posible obtener el porcentaje de PP.

La localización del momento en el que el PP es incorporado al proceso de recuperación puede ayudar a solucionar el problema de forma fácil; para ello es necesario analizar la procedencia de los residuos estirénicos que utiliza la empresa.

En el caso de los residuos estirénicos, la empresa recuperadora recibe residuos de distinta procedencia y con diferentes características:

- ◆ En primer lugar la empresa recibe material procedente del sector del envasado de productos lácteos; este tipo de residuo presenta muy buenas características de cara al reprocesado, debido a los pocos ciclos térmicos sufridos, además de no presentar color lo que permite posteriormente utilizarlo para la obtención de material reciclado con cualquier coloración.
- ◆ En segundo lugar, la empresa también recibe residuos procedentes de la retirada de productos; en este caso se trata de perchas procedentes de

grandes superficies y almacenes. Este tipo de material se caracteriza por presentar un número desconocido de ciclos térmicos y generalmente vienen coloreados de color negro, lo que limita en gran medida su uso tras ser recuperado.

El problema surge en el momento en el que existen productos que cumplen la misma función y están fabricados con distintos materiales; este hecho dificultará el proceso de recuperación de los materiales. En el caso de materiales estirénicos, en ambas procedencias existen productos fabricados con PP; este hecho produce la aparición del PP en el proceso de recuperación.

Las empresas dedicadas a la recuperación de residuos poliméricos se encuentran con la dificultad de separar los diferentes grupos de materiales poliméricos y, aunque existe una gran cantidad de sistemas de separación, estos encarecen el precio final del material recuperado, bien por la mano de obra necesaria para llevar a cabo la separación o bien por la maquinaria utilizada. Las empresas, con el fin de evitar la fase de separación de residuos han optado por realizar recogidas selectivas de material en origen, pero a pesar de realizar esta operación continúan apareciendo mezclas de materiales.

La presencia de polipropileno en el poliestireno hace necesario un estudio más profundo sobre miscibilidad/compatibilidad de los polímeros, ya que las propiedades finales de la mezcla dependen en gran medida de la interacción que tengan ambos compuestos.

En el caso de polímeros inmiscibles donde existe una mala interacción entre los componentes de la mezcla se aconseja utilizar previamente un sistema de separación, aunque la implantación suponga un gasto económico elevado. Según estudios previos realizados sobre distintas partidas de material recuperado, la presencia de polipropileno es un fenómeno que no ocurre con mucha frecuencia y las cantidades de polipropileno que aparecen oscilan en torno al 4 %.

Inicialmente, el primer efecto que causa la presencia de PP es la pérdida de calidad superficial; en las piezas inyectadas aparecen una serie de ráfagas más acusada en tonalidades oscuras como el negro o al azul; en cambio, en tonalidades claras estas ráfagas son más difíciles de observar. En el caso de tonalidades claras, sí que se observa un menor brillo en la superficie en la zona de las ráfagas. La presencia de ráfagas superficiales implica, en muchas de las ocasiones la retirada del material inyectado sobre todo cuando se trata de piezas en las que el acabado superficial es un factor importante; en otras, cuando se trata de componentes que quedan ocultos por

otras piezas durante el montaje del producto final, la presencia de ráfagas no supone ningún problema.

#### 4.1 Predicción del comportamiento mecánico.

Son muchos los estudios realizados sobre el comportamiento mecánico de mezclas de materiales poliméricos, y en algunos de ellos se ha utilizado la combinación de la teoría de la percolación y el modelo de cajas equivalentes (EBM) ([32] Kolarik, J. and Lednicky, F., 1997; [89] Xu, G. J. et al., 2002; [100] Kolarik, J., 2002; [101] Hernandez, R. et al., 2000).

Diversas variaciones del modelo EBM han sido utilizados en el estudio sobre materiales compuestos ([7] Miravete, A., 2000; [102] Crawford, R.J., 1998; [103] Kuno, K.U. and Stellbrink, U., 1996), además de ser utilizado para modelizar comportamientos a largo plazo ([8] Rao, N.S., 1991).

Kolarik y sus colaboradores han utilizado un modelo de cajas que considera dos parámetros consiguiendo buenos resultados (Figura IV. 4-2).

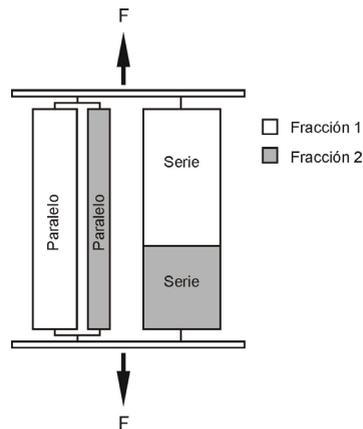


Figura IV. 4-2. Esquema básico del Modelo de Cajas Equivalentes de Kolarik de dos parámetros.

Este modelo propone que en la mezcla, una parte de cada uno de los componentes se comporta mecánicamente como si estuviese en serie, mientras el resto se comporta en paralelo.

Este acoplamiento de las fracciones implica que el alargamiento en cada uno de los componentes se realiza en condiciones de isodeformación y, además, la contribución de cada una de estas fracciones en paralelo al valor final de la propiedad en estudio se determina según la Regla de las Mezclas.

Para situaciones intermedias de interacción, diferentes autores ([104] Kolarik, J., 1994; [105] Robeson, L. and Berner, R., 2001) proponen la incorporación de un parámetro A indicativo de la intensidad de las fuerzas de interacción en la entrecara, de tal modo que valores bajos de A indican una baja interacción y valores cercanos a la unidad son representativos de una buena interacción en la entrecara.

$$\sigma_{R(\min)} = \sigma_1 V_{1p} + \sigma_2 V_{2p} + A \min(\sigma_1 \sigma_2) V_s \quad \text{ec. 7}$$

donde:

$\sigma_1$ : tensión de rotura del material 1

$\sigma_2$ : tensión de rotura del material 2

$V_{1p}$ : Volumen en paralelo del material 1

$V_{2p}$ : Volumen en paralelo del material 2

$V_s$ : Volumen en serie

Hasta el momento el modelo ha sido aplicado con éxito en diferentes mezclas de materiales poliméricos (PE/PP; PP/PVC; PP/PC; PE/PVC; PVC/ABS; ABS/PC), donde a partir de los resultados obtenidos de la caracterización mecánica de la mezcla y aplicando el modelo se obtenía el valor del parámetro "A".

El valor de "A" varía entre 0 y 1, siendo indicativo de la mala o buena interacción entre los componentes cuando el valor está cerca de 0 ó 1 respectivamente. Uno de los retos que se plantea es poder predecir el valor de "A" sin necesidad de realizar toda la caracterización mecánica del sistema, puesto que es lógico pensar que los niveles de interacción de los componentes de la mezcla están íntimamente ligados a la estructura.

En consecuencia, si se toma el parámetro de solubilidad  $\delta$ , como indicativo o representativo de la estructura de cada uno de los materiales, debe existir una relación directa entre la diferencia de los parámetros de solubilidad de los polímeros que

forman la mezcla ( $\Delta\delta$ ) y los niveles de interacción mecánica, cuantificados a través del parámetro A.

A partir de la ecuación 7 y despejando el valor del parámetro "A" se obtiene la siguiente expresión.

$$A = \frac{(\sigma_{R(\min)} - \sigma_1 V_{1p} - \sigma_2 V_{2p})}{(\min(\sigma_1, \sigma_2) V_s)} \quad \text{ec. 8}$$

El uso de esta combinación de modelos de cálculo implica la definición de una serie de parámetros de vital importancia. En el caso de la teoría de percolación, es fundamental definir el volumen crítico ( $V_{\text{CRIT}}$ ) y el exponente crítico (T), ya que a partir de estos valores es calculado el volumen de fracción en paralelo de ambos componentes mediante la siguiente ecuación.

$$V_{1p} = [(V_1 - V_{\text{CRIT}1}) / (1 - V_{\text{CRIT}1})]^{T1} \quad \text{ec. 9}$$

Los valores del volumen y del exponente crítico utilizados varían dependiendo de los componentes que forman la mezcla aunque es común encontrar un valor de 0,16 para el  $V_{\text{CRIT}}$  y 1,8 para T. Para una mezcla del 50% y con el uso del volumen y el exponente crítico comúnmente utilizados, se obtiene un valor para  $V_{1p} = V_{2p} = 0,2$  y para  $V_s = 0,6$ , de tal forma que la ecuación 8 queda de la siguiente manera.

$$A = \frac{(\sigma_{R(50\%)} - 0'2 \cdot (\sigma_1 + \sigma_2))}{(\min(\sigma_1, \sigma_2) 0'6)} \quad \text{ec. 10}$$

El uso de la ecuación 10 sobre diferentes estudios realizados en distintas mezclas de materiales ([104] Kolarik, J., 1994; [106] Kolarik, J., 1996; [107] Vaccaro, E. et al., 1996) permite obtener el valor del parámetro "A", a partir de las curvas obtenidas experimentalmente (Tabla IV. 4-1).

Tabla IV. 4-1. Valores del parámetro A de distintas mezclas de materiales.

<b>Materiales</b>	<b>Valor del parámetro A</b>
PE/PP	0,77
PP/PVC	0,29
PP/PC	0,21
PVC/ABS	0,83*
ABS/PC	0,72*
PE/PVC	0,43

De las distintas mezclas analizadas, cabe mencionar los estudios realizados sobre PVC/ABS y ABS/PC por parte del grupo de investigación.

Por otro lado, una de las condiciones que se requiere para que un disolvente actúe sobre un polímero es que la diferencia de los parámetros de solubilidad sea cero o en el caso más desfavorable muy pequeña.

Son diversas las leyes existentes para obtener el parámetro de solubilidad de un compuesto, aunque la Ley de Small es una de las leyes de más fácil aplicación; esta consiste en obtener el parámetro de solubilidad a partir de las constantes de atracción molar,  $\Sigma G$ , la densidad del material, D y el peso molecular del polímero, M.

$$\delta = \frac{D\Sigma G}{M} \quad \text{ec. 11}$$

El uso de la ley de Small permite obtener los valores de solubilidad de los distintos materiales que forman las mezclas (Tabla IV. 4-2).

Tabla IV. 4-2. Valores del parámetro de solubilidad según la ley de Small para diversos materiales.

Materiales	Valores de Solubilidad, $\delta$
PE	8,5
PP	8,1
PVC	9,4
PC	10,4
ABS	9,7

La representación gráfica de la variación del parámetro "A" frente a la diferencia del parámetro de solubilidad  $\delta$  indica un descenso del valor de "A" a medida que se incrementa la diferencia entre los parámetros de solubilidad de los materiales que forman la mezcla (Figura IV. 4-3).

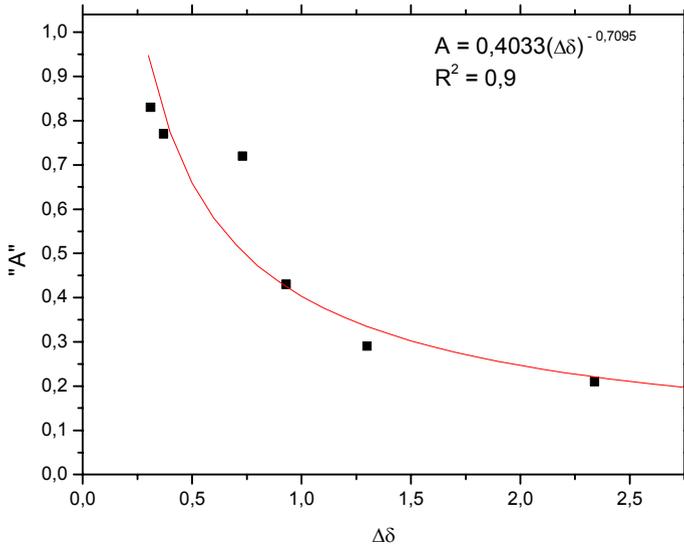


Figura IV. 4-3. Correlación entre el parámetro "A" y la diferencia de los parámetros de solubilidad de los elementos que componen la mezcla.

La representación de la línea exponencial con mejor ajuste proporciona la siguiente ecuación:

$$A = 0,4033 \cdot \Delta\delta^{-0,7095} \quad \text{ec. 12}$$

A partir de la ecuación 12 y conociendo las diferencias entre los valores de solubilidad se obtiene el valor del parámetro "A". En caso del sistema de HIPS/PP se obtienen los siguientes valores:

- ◆  $\delta_{\text{HIPS}} = 8,9$  [H]
- ◆  $\delta_{\text{PP}} = 8,1$  [H]
- ◆  $\Delta\delta_{\text{HIPS-PP}} = 0,8$  [H]
- ◆  $A = 0,4033 \cdot 0,8^{-0,7095} = 0,47$

El bajo valor del parámetro "A" obtenido en la mezcla HIPS/PP, indica según el modelo predictivo una mala interacción entre los componentes de tal modo que en el sistema formado por ambos materiales es posible encontrar una pérdida generalizada de las propiedades mecánicas.

La aplicación del modelo sobre el sistema HIPS-PP procesado a 220 y 250 °C indica un comportamiento similar, la adición de pequeños porcentajes de PP provocan la rápida pérdida de propiedades en el HIPS, del mismo modo, la adición de HIPS al PP producen el descenso de la tensión de rotura alcanzando mínimos en porcentajes cercanos al 50 %.

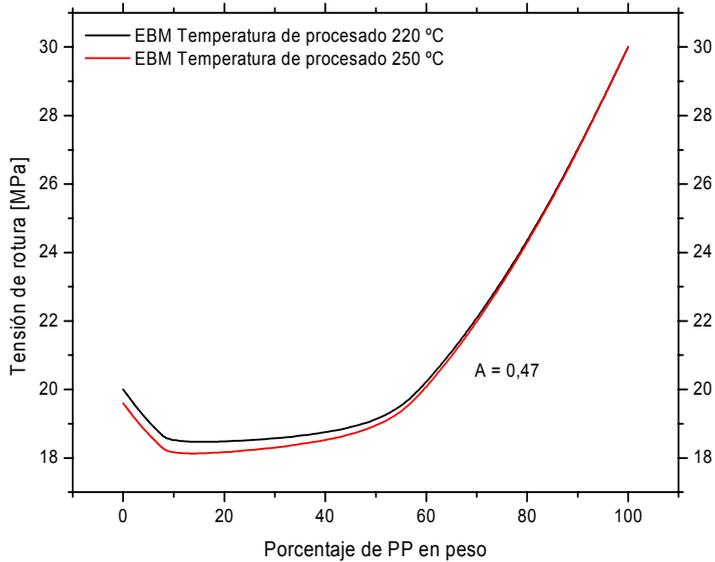


Figura IV. 4-4. Aplicación del modelo EBM sobre el sistema HIPS-PP para la tensión de rotura con  $V_{crit}=0$ ;  $T_1 = T_2=1,8$ , para un nivel de adhesión A de 0,47.

La comparación de los resultados teóricos obtenidos a partir de la combinación del modelo EBM y el parámetro de solubilidad con los resultados de la caracterización mecánica permite realizar una serie de consideraciones. Los valores obtenidos de la resistencia a la rotura para las muestras de HIPS procesadas a 220 y 250 °C se ajustan en gran medida a los valores teóricos, considerando de este modo como válido el modelo predictivo, Figura IV. 4-5 y Figura IV. 4-6.

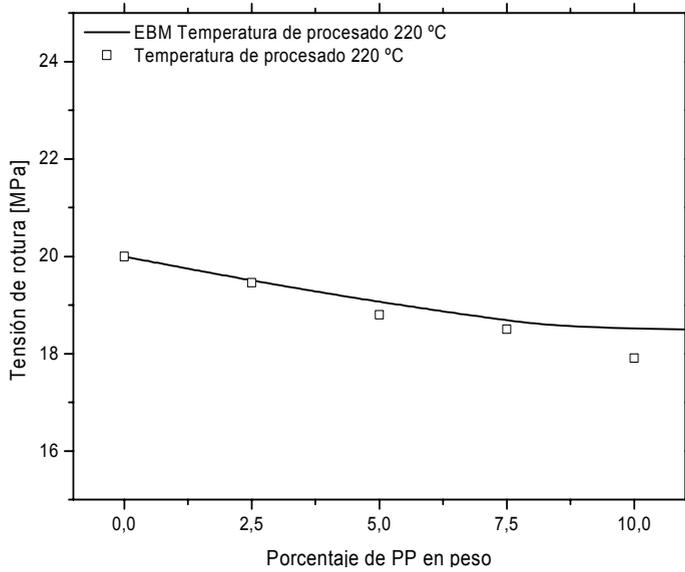


Figura IV. 4-5. Comparación de los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo EBM, para las muestras procesadas a 220 °C.

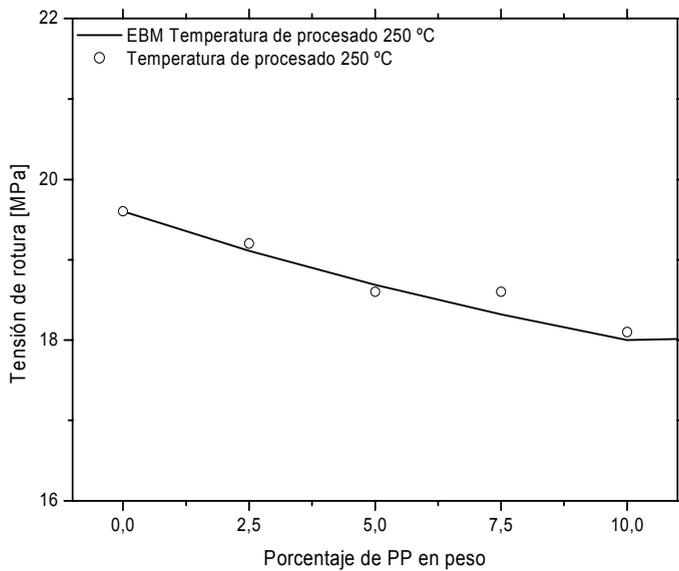


Figura IV. 4-6. Comparación de los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo EBM, para las muestras procesadas a 250 °C.

## 4.2 Comportamiento mecánico.

Las propiedades mecánicas, de por sí importantes para el diseño y cálculo de piezas, adquieren especial relevancia cuando se trata de descubrir el comportamiento de una mezcla de polímeros. Al igual que en los metales, la incorporación de nuevos materiales mejora ciertos comportamientos, no sólo mecánicos sino también térmicos y eléctricos. En el caso de los materiales poliméricos la miscibilidad de estos es un factor muy importante y que por supuesto no hay que olvidar.

En el caso de que los dos polímeros sean inmiscibles se produce la aparición de dos fases en el material, ocasionando cambios generalizados en las propiedades mecánicas. En este caso, las propiedades mecánicas dependen en gran medida de la cohesión que tengan ambas fases entre sí, así como de la relación en peso que tengan ambos polímeros ([108] Zhou, N.C., 2004; [109] Fekete, E. et al., 2005).

La presencia de otro polímero y, en definitiva, las mezclas de polímeros tienen un efecto directo sobre las características del material. En el mejor de los casos se produce una mejora de algunas propiedades, lógicamente y es de esperar que se produzca la merma de alguna otra propiedad.

El estudio de la variación de las propiedades mecánicas engloba el análisis de diversas propiedades, tales como las características obtenidas del ensayo de tracción, impacto y dureza.

### 4.2.1 Comportamiento mecánico a tracción de las mezclas HIPS-PP.

El ensayo de tracción es el ensayo mecánico por excelencia. De la realización de dicho ensayo se obtiene gran cantidad de información sobre el material, tanto del comportamiento resistente, tensión de rotura y módulo de elasticidad, como del comportamiento dúctil, alargamiento. Las tres características se obtienen de forma directa sobre el gráfico de tracción (Figura IV. 4-7).

En cambio, hay una cuarta propiedad que proporciona información sobre la energía absorbida por el material durante su deformación hasta alcanzar la rotura, en este caso se debe calcular el área encerrada por el gráfico.

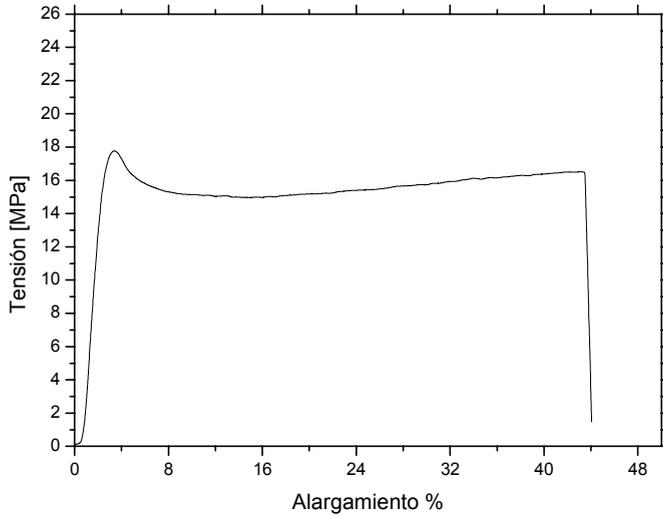


Figura IV. 4-7. Gráfico de tracción de un poliestireno de alto impacto (Empera<sup>®</sup> 514) suministrado por BP.

Los valores referentes a la tensión de rotura muestran un comportamiento muy similar de las muestras independientemente de la temperatura de procesado utilizada, en ambos casos se produce un descenso de la tensión de rotura en función del porcentaje de PP presente en las muestras, Tabla IV. 4-3.

Tabla IV. 4-3. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras con distintos porcentajes de PP procesadas a 220 y 250 °C.

% PP	Temperatura de procesado 220 °C			Temperatura de procesado 250 °C		
	R <sub>m</sub> [MPa]	Desviación típica (%)		R <sub>m</sub> [MPa]	Desviación típica (%)	
0	20,2	±0,5	(±2,7%)	19,6	±1,7	(±8,5%)
2,5	19,4	±0,5	(±2,4%)	19,2	±0,9	(±4,5%)
5	18,8	±0,3	(±1,5%)	18,6	±1,6	(±8,4%)
7,5	18,5	±0,9	(±5,0%)	18,6	±0,1	(±0,6%)
10	17,9	±1,0	(±5,6%)	18,1	±1,1	(±6,2%)

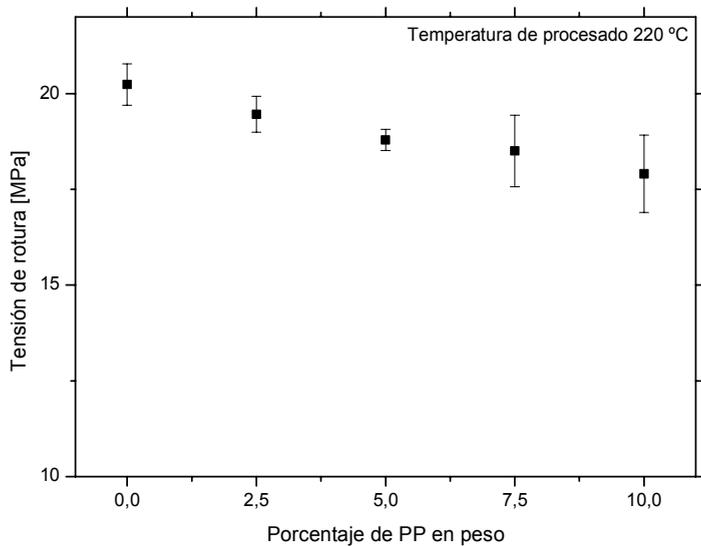


Figura IV. 4-8. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de PP presente en las muestras procesada a 220 °C.

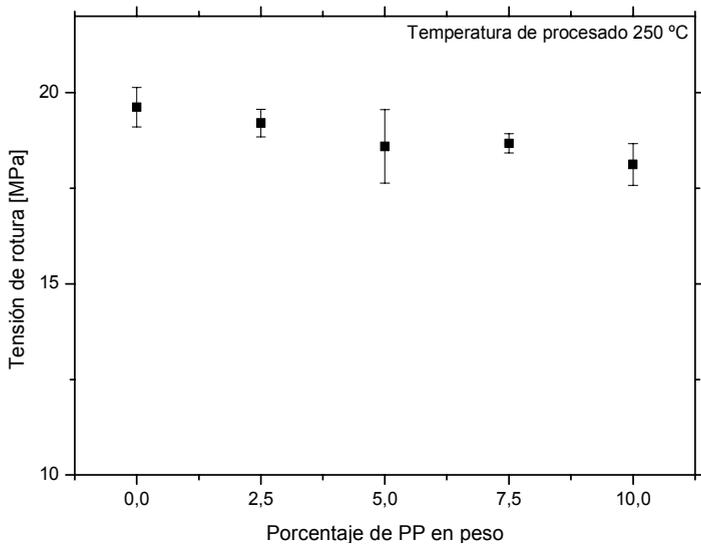


Figura IV. 4-9. Variación de la Tensión de rotura en función del porcentaje en peso de PP presente en las muestras procesadas a 250 °C.

La evolución de la tensión de rotura de las muestras procesadas a 220 °C, presenta un ligero descenso de los valores a medida que se incrementa el porcentaje de PP (Figura IV. 4-8). Del mismo modo, la tensión de rotura disminuye suavemente en función del incremento de PP en las muestras procesadas a 250 °C (Figura IV. 4-9).

La inmiscibilidad de ambos componentes produce un rápido descenso de la tensión de rotura a pesar de ser cantidades relativamente pequeñas. Este comportamiento se repite en otras mezclas de polímeros donde existe inmiscibilidad de los componentes ([9] Santana, R. and Manrich, S., 2003; [11] Rek, V. et al., 2004; [110] Silberberg, J. and Han, C. D., 1978) ([111] Park, J.H. et al., 2005).

Por normal general la pérdida de propiedades mecánicas resistentes lleva consigo un incremento de las propiedades dúctiles representada fundamentalmente por el alargamiento y viceversa. El PS con resistencias elevadas se caracteriza por su alta fragilidad; este hecho limitaba su uso en multitud de aplicaciones. La adición de butadieno aporta un aumento de la ductilidad del material, pero a su vez repercute en cierta pérdida de resistencia mecánica. En base a este comportamiento y observando la pérdida de resistencia ocasionada por la presencia de PP es de esperar una mejora en el alargamiento de la mezcla. En cambio, la adición de PP no supone ninguna mejora del alargamiento, todo lo contrario, el aumento de PP produce un descenso de los valores de alargamiento tanto para las muestras procesadas a 220 °C y a 250 °C.

Tabla IV. 4-4. Resultados del alargamiento de muestras procesadas a 220 y 250 °C con distintos porcentajes en peso de PP.

% PP	Temperatura de procesado 220 °C		Temperatura de procesado 250 °C	
	A %	Desviación típica (%)	A %	Desviación típica (%)
0	40,4	±4,9 (±12,2%)	34,7	±2,8 (±8,1%)
2,5	33,8	±4,5 (±13,2%)	32,5	±2,7 (±8,2%)
5	35,4	±4,8 (±13,6%)	31,7	±2,9 (±9,1%)
7,5	6,33	±1,5 (±23,7%)	26,0	±1,4 (±5,4%)
10	6,30	±1,3 (±21,2%)	15,1	±1,9 (±12,3%)

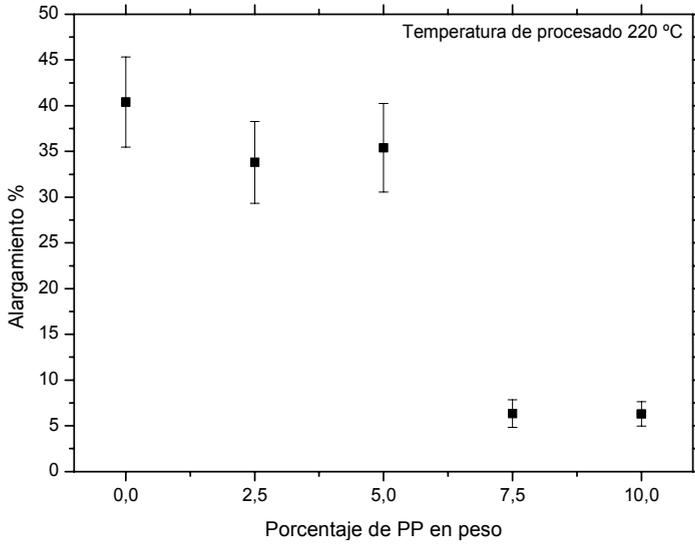


Figura IV. 4-10. Variación del alargamiento en función del porcentaje en peso de PP presente en las muestras procesadas a 220 °C.

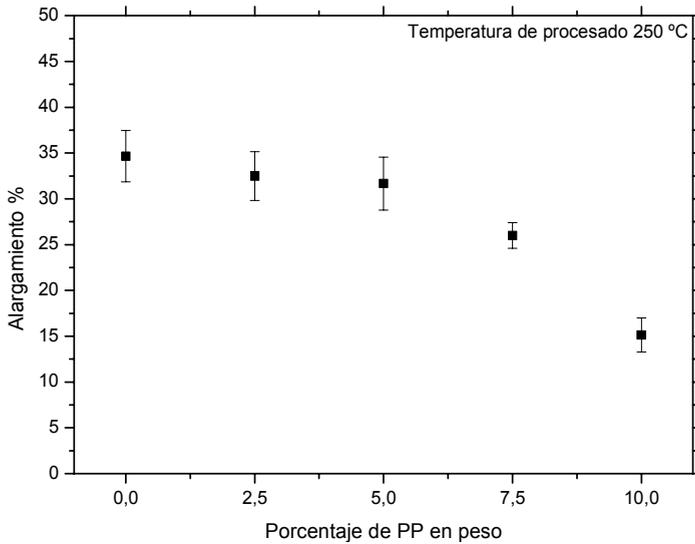


Figura IV. 4-11. Variación del alargamiento de las muestras procesadas a 250 °C en función del porcentaje en peso de PP.

En el caso del HIPS, en presencia de pequeños porcentajes de PP, produce un descenso de los valores de alargamiento muy pronunciados. (Figura IV. 4-10 y Figura IV. 4-11)

Este fenómeno se repite para ambas temperaturas de procesado, tanto para 220 como para 250 °C. Es de destacar la diferencia del comportamiento de las muestras con valores inferiores al 5% de las muestras con valores superiores al 5%.

Las muestras con valores por debajo del 5% sufren un ligero descenso del valor del alargamiento; en cambio, superado dicho porcentaje, el alargamiento decae bruscamente hasta valores muy bajos.

La presencia de PP, incluso en pequeñas cantidades, ejerce un doble efecto sobre las características mecánicas de las mezclas. Por un lado, la falta de interacción entre los componentes provoca una deficiente transmisión de esfuerzos, de ahí que se produzca un deterioro en las propiedades mecánicas resistentes. Por otro lado, y debido a la ausencia de miscibilidad entre los componentes, se produce una clara separación de fases. En este sentido, la fase de polipropileno actúa como un concentrador de tensiones que incide en la reducción de las propiedades dúctiles.

Siguiendo con el estudio de propiedades mecánicas, el gráfico de tracción aporta información sobre el módulo de elasticidad, los valores obtenidos no muestra grandes diferencias entre sí, Tabla IV. 4-5.

Tabla IV. 4-5. Resultados del módulo de elasticidad (E) de muestras procesadas a distintas temperaturas, 220 y 250 °C con distintos porcentajes de PP.

% PP	Temperatura de procesado 220 °C		Temperatura de procesado 250 °C	
	E [MPa]	Desviación típica (%)	E [MPa]	Desviación típica (%)
<b>0</b>	1043	±120,0 (±11,4%)	923	±129,2 (±14,0%)
<b>2,5</b>	1128	±37,2 (±3,3%)	972	±66,1 (±6,8%)
<b>5</b>	1015	±97,4 (±9,6%)	949	±93,0 (±9,8%)
<b>7,5</b>	1026	±59,5 (±5,8%)	913	±80,3 (±8,8%)
<b>10</b>	944	±74,6 (±7,9%)	967	±26,1 (±2,7%)

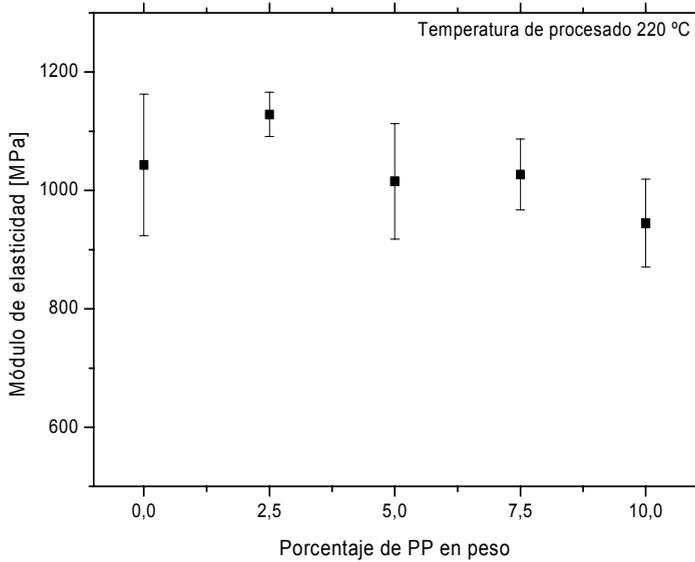


Figura IV. 4-12. Variación del módulo elástico (E) en función del porcentaje en peso de PP para las muestras procesadas a 220 °C.

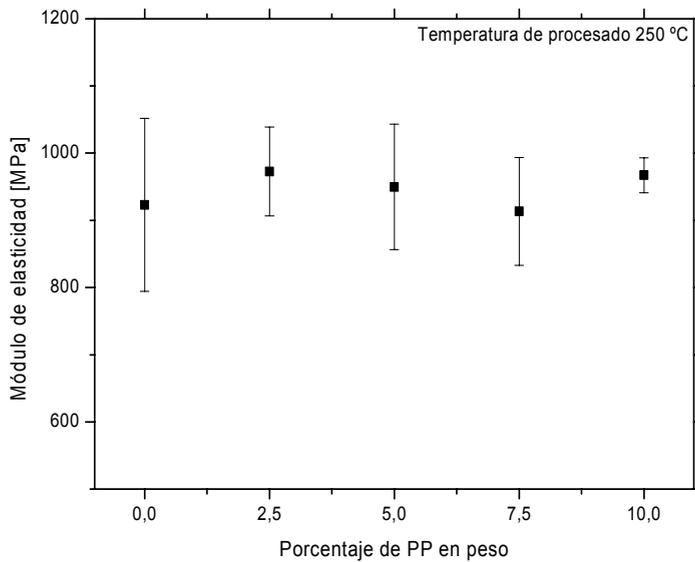


Figura IV. 4-13. Variación del módulo elástico (E) en función del porcentaje en peso de PP para las muestras procesadas a 250 °C.

La evolución del módulo de elasticidad, no indica variaciones significativas frente al incremento del porcentaje en peso de PP, ya que se trata de una propiedad poco susceptible a sufrir cambios (Figura IV. 4-12 y Figura IV. 4-13).

La inmiscibilidad entre ambos polímeros genera la aparición de dos fases, una fase estirénica que forma la matriz, y una fase formada por PP que queda inmersa en la fase de estireno. El comportamiento mecánico de materiales compuestos depende en gran medida de la interacción que tengan ambas fases; en el caso de no interactuar se produce una rápida pérdida de propiedades generalizada. De las propiedades que se obtienen de forma directa, cabe destacar el descenso pronunciado en el alargamiento de las muestras. Otra de las propiedades que se puede obtener a partir del ensayo de tracción y que aporta gran cantidad de información sobre el proceso de deformación y rotura, es el área encerrada bajo la curva del ensayo de tracción. Esta es útil para estimar la tenacidad del material en presencia de PP.

El área que encierra el gráfico de tracción viene influenciada por tres parámetros: tensión de rotura, modulo de elasticidad y alargamiento, aunque el que más influencia tiene sobre la tenacidad del material es el alargamiento. Con esta premisa es de esperar un descenso pronunciado de los valores frente al contenido en PP. En ambos casos, tanto para las muestras procesadas a 220 °C como para las muestras procesadas a 250 °C, se produce un descenso de la energía de rotura del material, Tabla IV. 4-6.

Tabla IV. 4-6. Resultados de la energía de rotura de muestras procesadas a 220 y 250 °C con distintos porcentajes en peso de PP.

% PP	Temperatura de procesado 220 °C		Temperatura de procesado 250 °C	
	Energía de Rotura, [MJ m <sup>-3</sup> ]	Desviación típica (%)	Energía de Rotura, [MJ m <sup>-3</sup> ]	Desviación típica (%)
<b>0</b>	625	±57,5 (±9,2%)	597	±71,0 (±11,9%)
<b>2,5</b>	520	±25,5 (±4,9%)	525	±27,3 (±5,2%)
<b>5</b>	543	±32,2 (±6,0%)	482	±49,6 (±10,3%)
<b>7,5</b>	56	±3,2 (±6,1%)	427	±9,0 (±2,1%)
<b>10</b>	48	±4,8 (±10,0%)	228	±6,8 (±3,0%)

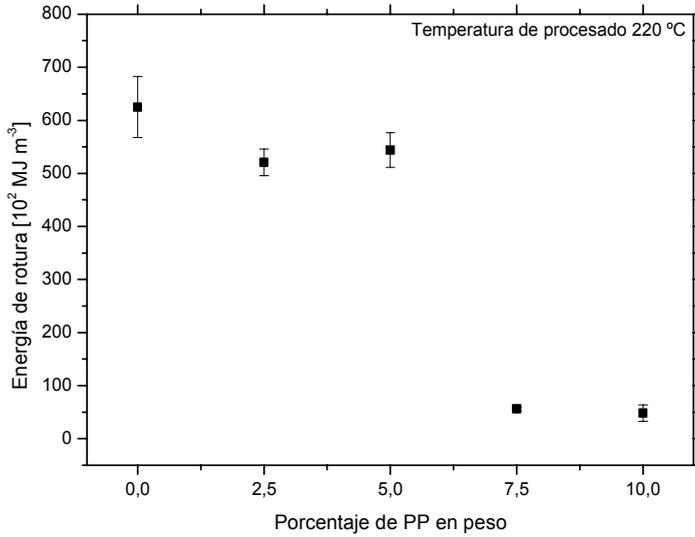


Figura IV. 4-14. Variación de la energía de rotura con el porcentaje en peso de PP en las muestras procesadas a 220 °C.

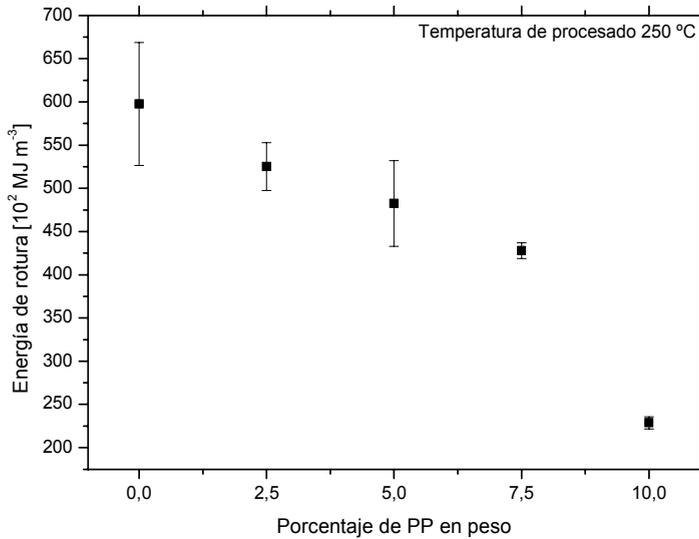


Figura IV. 4-15. Variación de la energía de rotura con el porcentaje en peso de PP en las muestras procesadas a 250 °C.

El área bajo la curva de tracción disminuye a medida que se incrementa el porcentaje de PP; dicho comportamiento está justificado por la pérdida de alargamiento que se había observado con anterioridad. Es de destacar un mayor descenso de los valores a partir del 5% de PP para ambos casos, para las mezclas procesadas a 220 °C y a 250 °C (Figura IV. 4-14 y Figura IV. 4-15).

#### 4.2.2 Comportamiento de las mezclas HIPS-PP frente al impacto.

El comportamiento de un material frente al impacto está directamente relacionado con el comportamiento dúctil de éste, de tal forma que es probable encontrar similar comportamiento que el obtenido en el apartado anterior (4.2.1 Comportamiento mecánico a tracción), en el que la adición de PP provocaba un descenso de la tenacidad representada por el área encerrada por el gráfico de tracción.

Efectivamente el fenómeno se repite en el ensayo de impacto. Las muestras con mayores porcentajes de PP presentan menores valores de energía absorbida, tanto para las muestras procesadas a 220 °C, como para las muestras procesadas a 250 °C, Tabla IV. 4-7.

Tabla IV. 4-7. Valores de energías de impacto en función del porcentaje en peso de PP para el sistema HIPS/PP.

%PP	Temperatura de procesado 220 °C			Temperatura de procesado 250 °C		
	E (kJ m <sup>-2</sup> )	Desviación típica (%)		E (kJ m <sup>-2</sup> )	Desviación típica (%)	
0	39,7	±3,5	(±8,9%)	40,3	±2,3	(±5,7%)
2,5	38,7	±2,7	(±7,1%)	37,4	±2,4	(±6,4%)
5	23,2	±2,9	(±12,7%)	27,2	±1,7	(±6,1%)
7,5	12,0	±1,3	(±11,2%)	26,0	±1,7	(±6,6%)
10	11,1	±0,6	(±5,2%)	13,8	±1,2	(±8,5%)

La representación gráfica de los valores que aparecen en la Tabla IV. 4-7 permite realizar un análisis más detallado del comportamiento de las muestras.

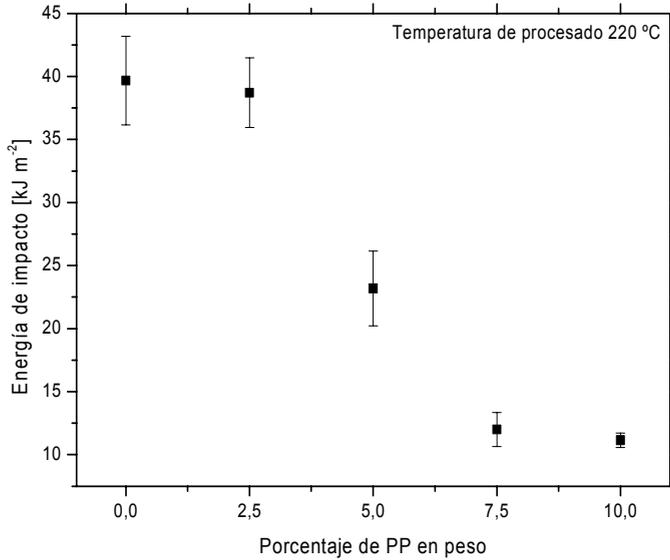


Figura IV. 4-16. Variación de la energía de impacto en función del porcentaje en peso de PP para las muestras procesadas a 220 °C.

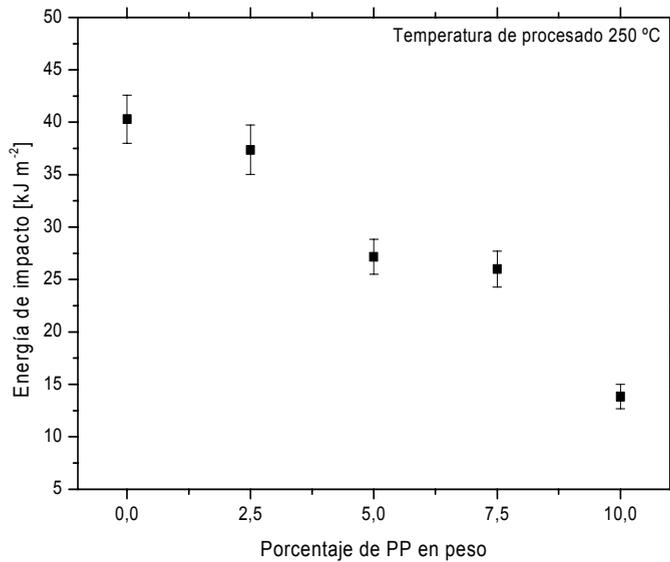


Figura IV. 4-17. Variación de la energía de impacto en función del porcentaje en peso de PP para una temperatura de procesado de 250 °C.

Las muestras, independientemente de la temperatura a la que han sido procesadas, muestran un comportamiento muy similar en contenidos de PP entre el 0 y el 2,5%; por encima del 2,5 los valores descienden bruscamente, tendiendo a estabilizarse en contenidos superiores al 7,5 % (Figura IV. 4-16 y Figura IV. 4-17).

En este caso, es interesante el análisis de la pérdida de energía, en tanto por cien respecto la obtenida sin presencia de PP, debido a la gran variación de los resultados obtenidos a medida que el porcentaje de PP era incrementado (Figura IV. 4-18).

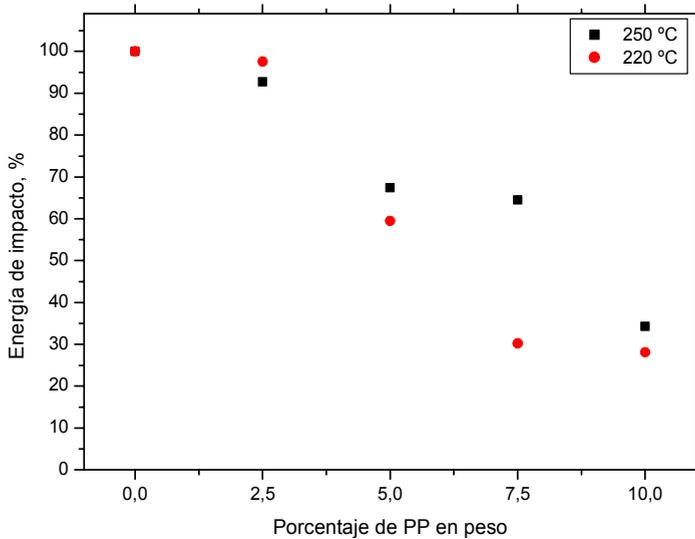


Figura IV. 4-18. Variación porcentual de la energía de impacto en función del porcentaje en peso de PP

Representando los valores de impacto en tanto por cien respecto al valor de la muestra sin PP, el comportamiento de las muestras procesadas a distintas temperaturas es similar.

En cambio la evolución de los valores obtenidos en función de la presencia de PP produce un descenso de estos. Las muestras con 2,5 % de PP no indican pérdida de energía frente a los valores obtenidos en ausencia de este, pero por otro lado, la adición de más PP provoca un rápido descenso de la energía absorbida de tal modo que para un 10 % de PP se produce una pérdida del 70% frente al valor inicial.

#### 4.2.3 Comportamiento de las mezclas HIPS-PP frente a la dureza.

Por último, se realiza la medición de la dureza de las muestras. La simplicidad de los equipos de dureza permite obtener de forma fácil y sencilla los valores de dureza de cualquier muestra. Aunque existen diferentes escalas de dureza, en el caso de los polímeros se ampliamente la escala Shore. Cabe diferenciar entre la escala Shore A, utilizada para materiales blandos, y la escala Shore D para materiales duros. Por la naturaleza del material de carácter duro se han realizado las pertinentes medidas con la escala de dureza Shore D, Tabla IV. 4-8.

Tabla IV. 4-8. Valores de dureza de muestras con distintos porcentajes en peso de PP y procesadas a 220 y 250 °C

% de PP	Dureza Shore D	
	Procesadas a 220 °C	Procesadas a 250 °C
0	77,7	76,9
2,5	74,2	74,0
5	73,5	73,0
7,5	72,1	70,9
10	70,3	69,0

La pérdida de dureza es apreciable a medida que aumenta el porcentaje de polipropileno tanto en las muestras procesadas a 220 °C como a 250 °C, siendo la dureza menor en las muestras procesadas a 250 °C. Esto confirma la relación existente entre el ensayo de dureza y los datos obtenidos en el ensayo de tracción corroborando la pérdida de propiedades mecánicas. Una vez visto el comportamiento mecánico del sistema HIPS/PP en sus diferentes ensayos mecánicos se observa una pérdida de propiedades mecánicas mucho más acusada en las propiedades dúctiles de éste, alargamiento y energía absorbida durante el impacto, de tal modo que se confirma la predicción realizada con la combinación del modelo EBM con el valor del parámetro de solubilidad de los componentes de la mezcla.

### **4.3 Estudio morfológico.**

Con el uso del modelo predictivo se obtenía un valor bajo del parámetro “A”, lo que significaba una mala interacción entre los materiales y por lo tanto un empeoramiento de las propiedades mecánicas.

El uso de la información que suministra el estudio de microestructuras puede aportar más información para entender mejor el comportamiento de muchos materiales. Sin embargo, una de las complejidades que presentan las técnicas de análisis es la correcta interpretación de las zonas observadas, ya que estas deben ser representativas de todo el conjunto. *[97] Guerrero, F. M. and Terol-Villalobos, I. R., 2004; [112] Li, Y.L. et al., 2005; [113] Kwee, T. et al., 2004)*

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de visualización que permite la obtención de imágenes a grandes aumentos y con una profundidad de campo muy amplia, lo que permite la observación de materiales con inmejorables resultados. En el caso del uso de esta técnica en materiales poliméricos requiere de una preparación de las muestras ya que se trata de materiales no conductores, de tal forma que se les practica una deposición metálica sobre la superficie a visualizar.

Las superficies generadas consecuencia de la fractura, bien sea por la realización de un ensayo o bien sea por el uso de una pieza aporta información sobre el comportamiento del material, así como del tipo de esfuerzo al que estaba sometido, de tal forma que la fractura obtenida por un material frágil difiere en gran medida de la fractura obtenida por un material dúctil. Por otro lado, aun siendo el mismo material, la fractura obtenida es distinta en función del tipo de esfuerzo al que haya estado sometido el material.

En este caso, las muestras han sido sometidas a esfuerzos axiales de tracción, y las superficies que se pueden generar están en función del carácter frágil o dúctil que tenga el material; en ese caso cabe diferenciar las superficies generadas por rotura frágil de la rotura dúctil. En el primer caso, la superficie generada se caracteriza por presentar cierta rugosidad; en cambio la superficie generada por un material dúctil se caracteriza por presentar una superficie de rotura fibrosa, en la que se puede apreciar la presencia de deformación plástica durante la rotura del mismo.

En base a estos conceptos básicos referentes a las superficies de fractura se analizan las distintas superficies obtenidas con distintos porcentajes de PP.

Previo al análisis de las diversas muestras es importante analizar la superficie de HIPS en ausencia de PP, y de este modo tener una referencia de los cambios que se producen al adicionar el PP. Antes de realizar la toma de las imágenes, se realizará un

visionado de toda la superficie, de tal forma que la imagen seleccionada será representativa de toda la superficie (Figura IV. 4-19).

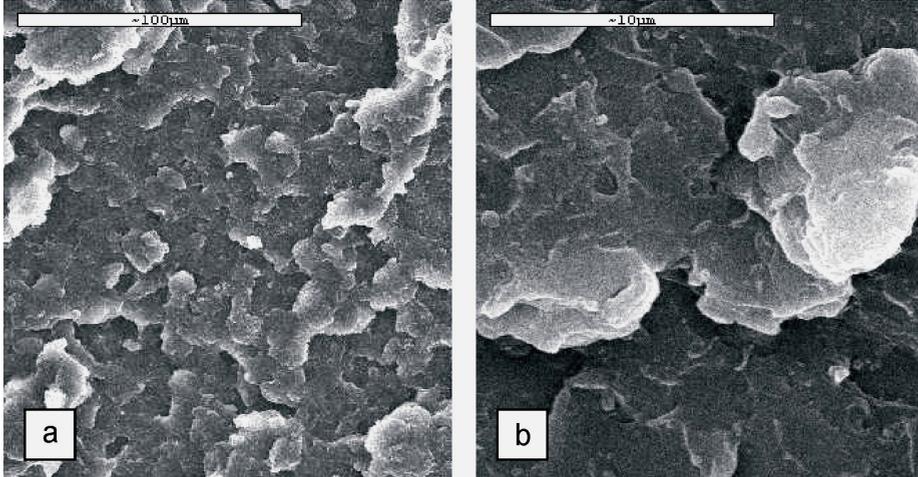


Figura IV. 4-19. Micrografía de HIPS procesado a 220 °C (a: x500; b: x5000).

En ocasiones hay que recurrir a imágenes mucho más ampliadas para la observación de ciertos fenómenos, ya que una imagen del conjunto puede enmascarar información referente a la rotura.

El análisis de la superficie de la muestra en ausencia de PP no presenta ningún fenómeno extraño. Se trata de una superficie de rotura frágil con cierta ductilidad; consecuencia de este fenómeno aparecen zonas deformadas durante el proceso de rotura.

Una vez conocida el tipo de sección que presenta el HIPS procesado a la misma temperatura (220°C) se procede al análisis de las diversas muestras en presencia de PP, con el fin de buscar información adicional que corrobore la predicción realizada con el modelo utilizado.

Inicialmente, no se aprecian cambios significativos de las muestras frente al material sin PP, Figura IV. 4-20; en cambio la observación de la imagen a mayores aumentos permite visualizar una distribución de partículas esféricas de diverso tamaño (Figura IV. 4-21).

Las diversas micrografías indican una clara separación entre las fases que forman el material, así como una mala adhesión de las esferas de PP en la matriz HIPS; este hecho provoca la mala transmisión de esfuerzos y consecuentemente una pérdida de propiedades mecánicas, tanto resistentes como dúctiles.

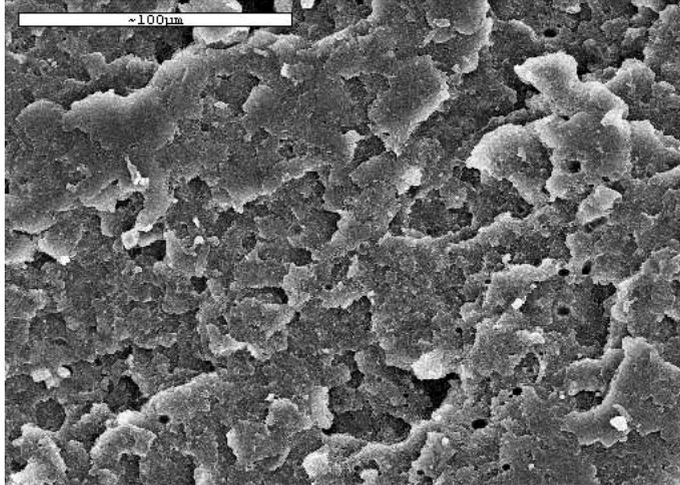


Figura IV. 4-20. Micrografía de HIPS con un 2,5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 500).

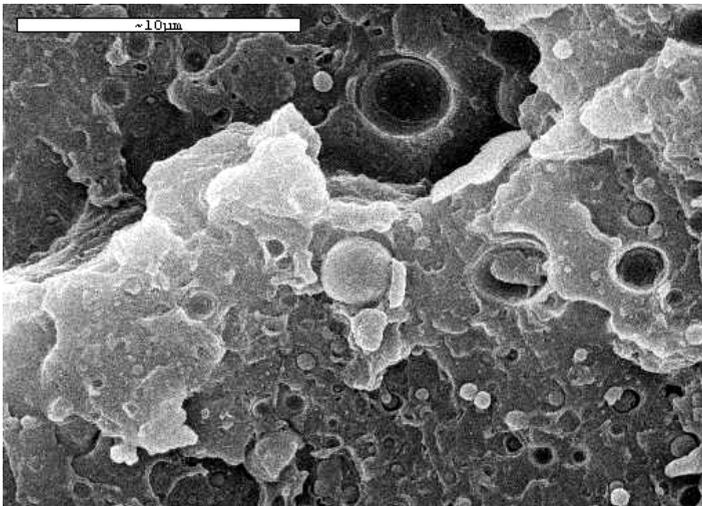


Figura IV. 4-21. Detalle ampliado de la micrografía de HIPS con un 2,5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 5000).

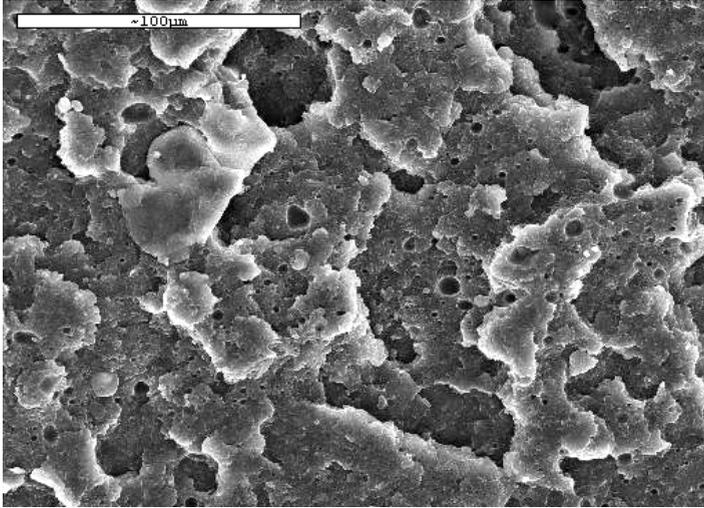


Figura IV. 4-22. Micrografía de HIPS con un 5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 500).

A diferencia de la muestra con 2,5 % de PP, la muestra correspondiente a un HIPS con un 5% de PP a 500 aumentos permite observar ciertas cavidades generadas durante la rotura del material, Figura IV. 4-22.

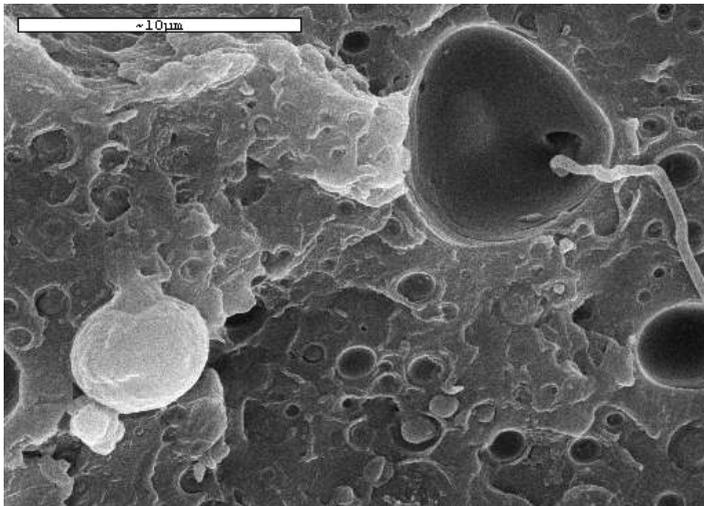


Figura IV. 4-23. Detalle ampliado de la micrografía de HIPS con un 5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 5000).

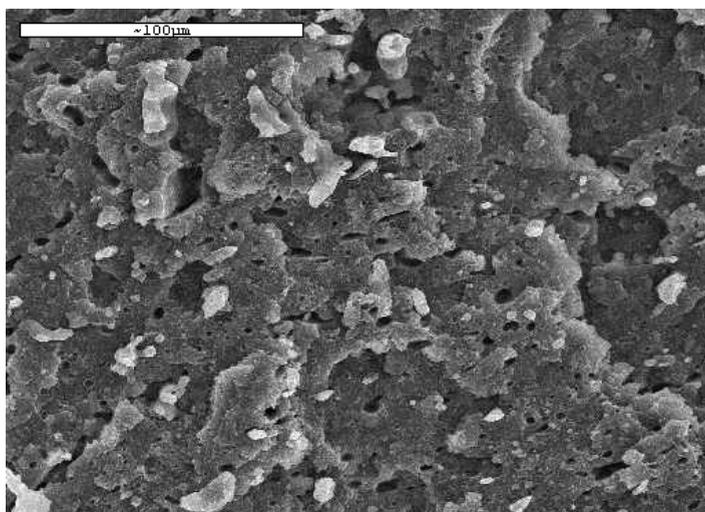


Figura IV. 4-24. Micrografía de HIPS con un 7,5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 500).

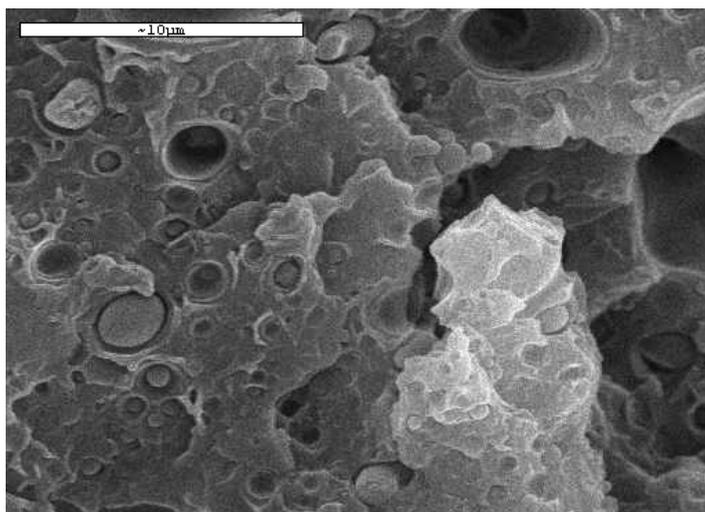


Figura IV. 4-25. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 7,5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 5000).

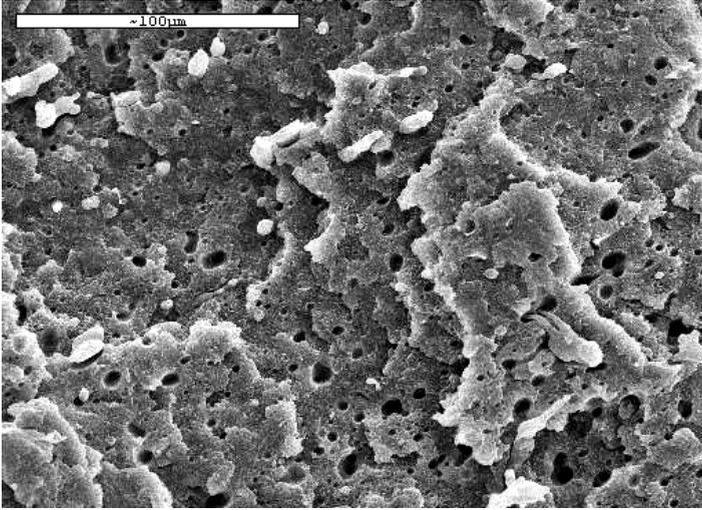


Figura IV. 4-26. Micrografía de HIPS con un 10 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 500).

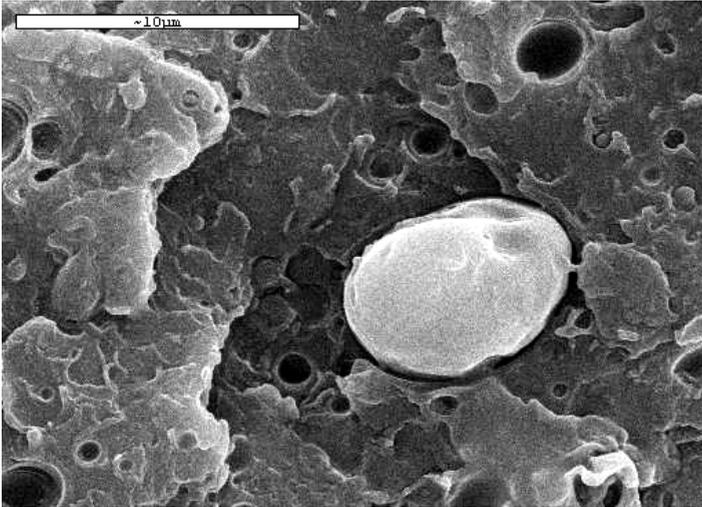


Figura IV. 4-27. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 10 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 5000).

De igual modo se ha realizado el mismo tratamiento para las muestras procesadas a 250 °C, se observan superficies de fractura muy similares a las analizadas anteriormente.

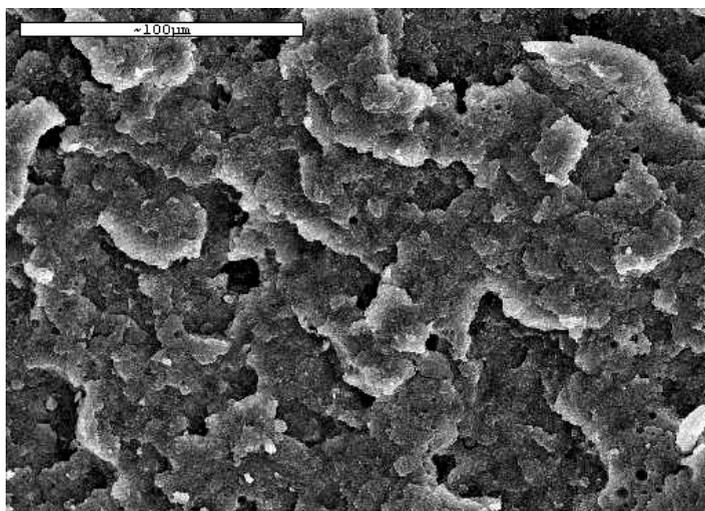


Figura IV. 4-28. Micrografía de HIPS con un 2,5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 500).

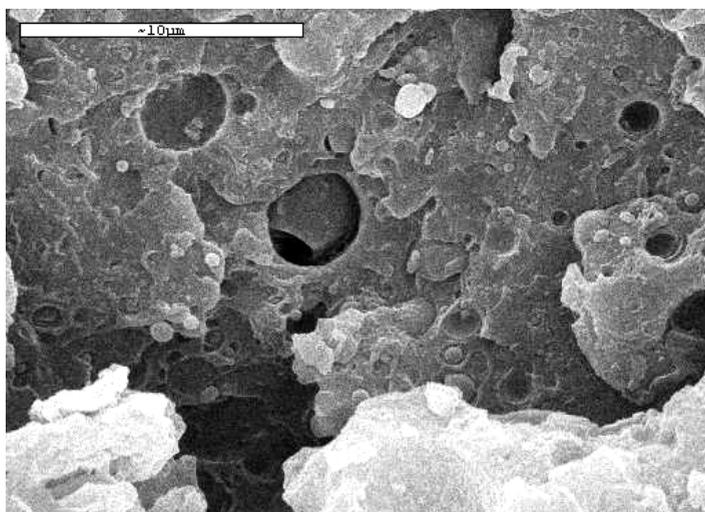


Figura IV. 4-29. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 2,5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 5000).

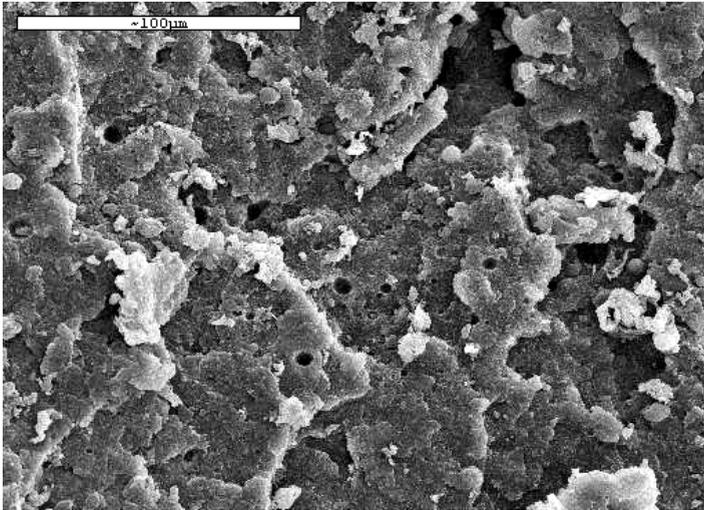


Figura IV. 4-30. Micrografía de HIPS con un 5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 500).

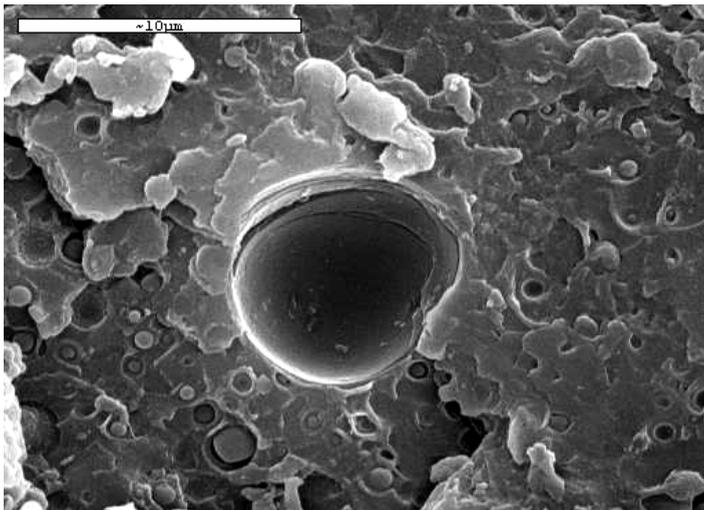


Figura IV. 4-31. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 5000).

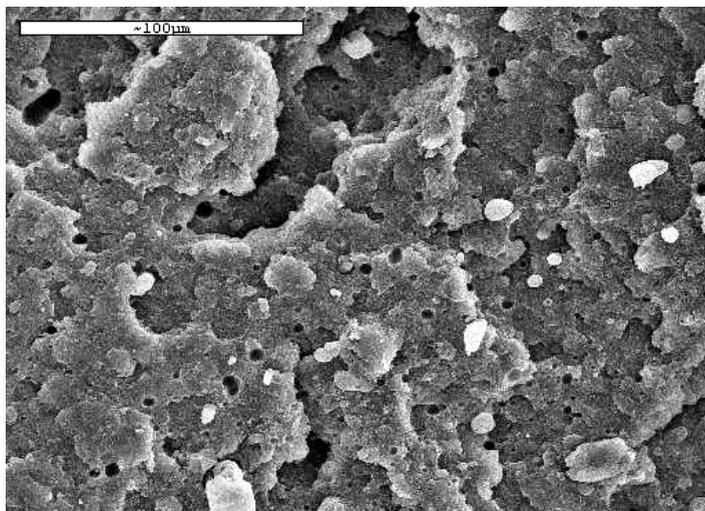


Figura IV. 4-32. Micrografía de HIPS con un 7,5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 500).

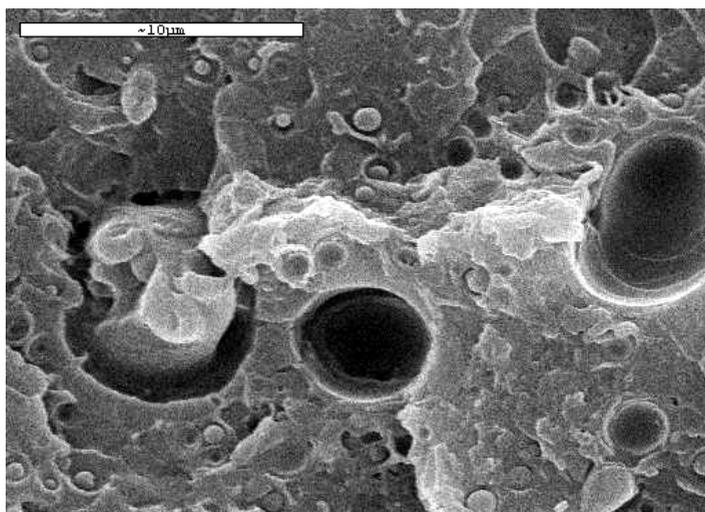


Figura IV. 4-33. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 7,5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 5000).

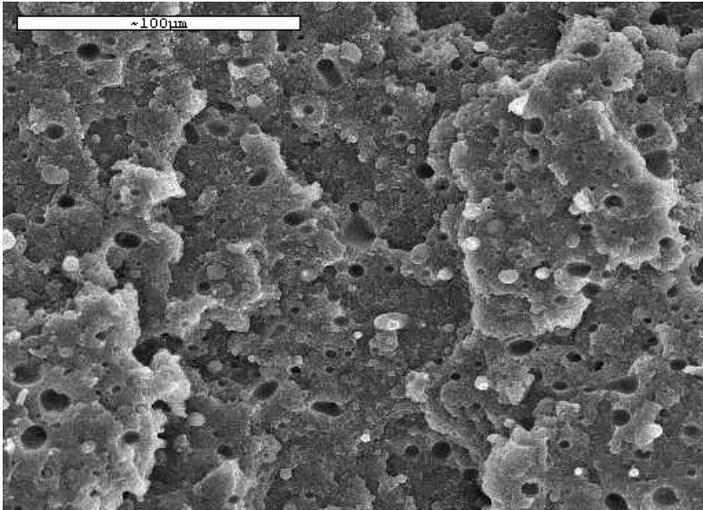


Figura IV. 4-34. Micrografía de HIPS con un 10 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 500).

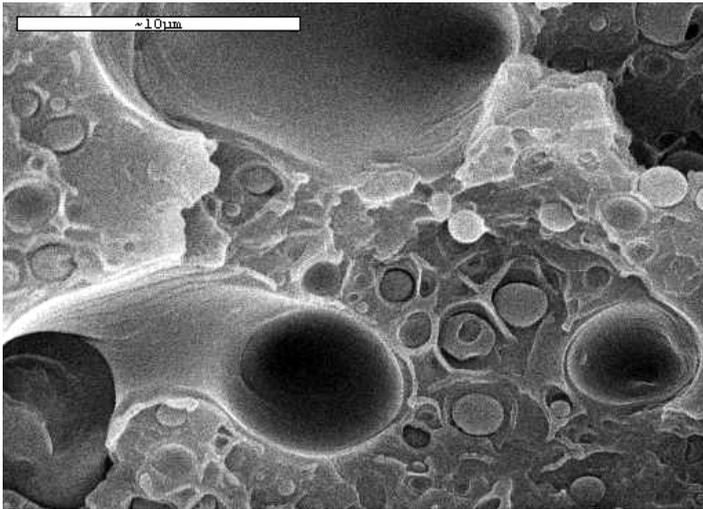


Figura IV. 4-35. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 10 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 5000).

En ocasiones se generan estructura, complejas ocasionadas por la presencia de partículas de PP. En estas estructuras la cercanía de las formas esféricas producidas

por el PP no permite la continuidad de la fase matriz formada por HIPS (Figura IV. 4-35).

La superficie de la fractura obtenida tras el ensayo de tracción se caracteriza por una distribución aleatoria de esferas de diverso tamaño ([10] Ohishi, H. et al., 2001), requiriendo de imágenes de mayor aumento para la observación de las dos fases en porcentajes bajos de PP, 2,5%. Por otro lado, el número de partículas esféricas aumenta a medida que el porcentaje de PP es mayor, facilitando la visualización de ambos compuestos.

Por otro lado, y comparando las muestras procesadas a distintas temperaturas, no se observan diferencias en las secciones de fractura. En ambos casos el aumento de PP genera un incremento de partículas esféricas, al igual que del número de cavidades generadas por el arranque de dichas partículas.

El análisis de las superficies mediante microscopía aporta información complementaria sobre el comportamiento mecánico de las muestras, la inmiscibilidad de los elementos que forman la mezcla genera la mala transmisión de los esfuerzos a través del material, de tal modo que se produce la pérdida generalizada de propiedades mecánicas.

En las diferentes micrografías se observa la presencia de dos fases claramente diferenciadas debido a la inmiscibilidad de los elementos que forman el sistema HIPS/PP. La superficie de rotura muestra la fase dispersa en forma de partículas más o menos redondeadas, pero además, también se observan ciertas cavidades consecuencia del arranque de las partículas confirmando la mala cohesión entre las dos fases.

#### **4.4 Comportamiento térmico.**

Ya en el apartado anterior se han visto los cambios que produce la presencia de PP sobre las superficies de fractura del HIPS; las variaciones en estas propiedades pueden ampliar la información obtenida con el estudio morfológico.

De las distintas técnicas posibles para el análisis del comportamiento de estas mezclas se han utilizado el índice de fluidez y la calorimetría diferencial de barrido. Tanto una como otra aportan información relevante sobre el comportamiento físico del material frente a la temperatura y las variaciones que sufren las diferentes transiciones térmicas que caracterizan a un material polimérico como la temperatura de transición vítrea, fusión o degradación del material.

#### 4.4.1 Índice de Fluidéz.

El estudio del comportamiento térmico se inicia con el análisis de la fluidez del material en función del porcentaje de PP presente. La realización del ensayo requiere de un tamaño de partícula relativamente pequeño, de modo que tras inyectar el material mezclado se ha procedido a la trituración de éste para disminuir el tamaño y realizar de forma correcta el ensayo.

Siguiendo con el estudio de mezclas de HIPS y PP se compararan además las mezclas procesadas a dos temperaturas; una primera define en límite inferior recomendado para el procesado del material (220 °C) y la segunda establece el límite superior recomendado para el procesado (250 °C). La realización del ensayo de fluidez requiere del control de dos parámetros: temperatura de la cámara calefactora y masa utilizada en el embolo. Para el presente estudio se ha utilizado una temperatura de 200 °C y una masa de 5 kg.

Ambas muestras siguen el mismo progreso en función del porcentaje de PP, tanto las procesadas a 220 °C como a 250 °C se incrementa la fluidez del material a medida que aumenta el porcentaje de PP. Este crecimiento no es lineal, sino que se produce un pequeño salto a partir de un 5% de PP tendiendo a estabilizarse en contenidos cercanos al 10 % de PP.

El PP con una temperatura de fusión cercana a los 160 °C, actúa como un lubricante interno favoreciendo el flujo del material y, aumentando, en consecuencia, su índice de fluidez.

Por otro lado, existen claras diferencias entre las muestras procesadas a 220 y 250 °C. La fluidez es menor en todos los porcentajes cuando la temperatura de procesado ha sido más elevada. El uso de elevadas temperaturas de proceso provoca reacciones en el material; la rotura del doble enlace de carbono del butadieno genera uniones entre cadenas adquiriendo cierto grado de entrecruzamiento. Éste provoca una mayor dificultad del deslizamiento de las cadenas entre sí, y consecuentemente se produce una menor fluidez a medida que el material a sufrido mayores temperaturas (Figura IV. 4-36).

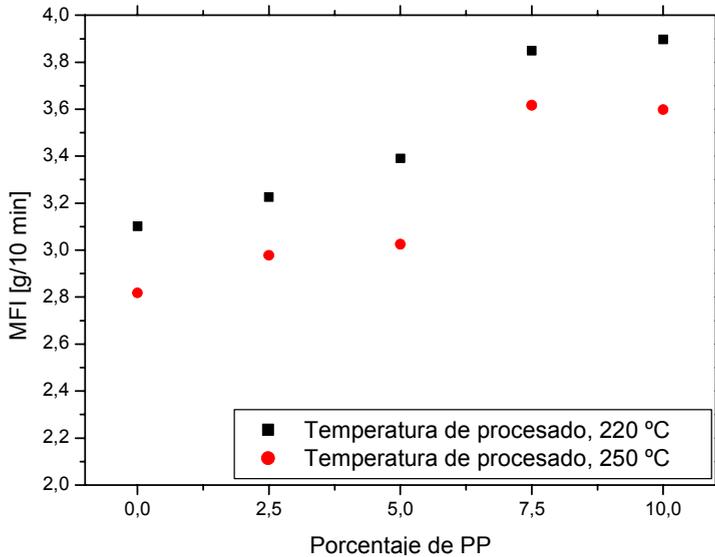


Figura IV. 4-36. Variación del índice de fluidez (MFI) en función del porcentaje de PP de muestras procesadas a 220 y 250 °C.

Bajo las condiciones de ensayo utilizadas el PP presenta elevada fluidez de tal forma que facilita la salida de material a través de la boquilla ya que actúa de lubricante en el interior del cilindro calefactor.

#### 4.4.2 Análisis Térmico.

Vistas las variaciones de fluidez que sufre el material en presencia de PP, se analizará mediante la calorimetría diferencial de barrido las variaciones de las distintas transiciones térmicas, ya que la interacción de los elementos ocasiona alteraciones de la  $T_g$  en el material ([114] Marsano, E. et al., 2004).

Todas las muestras han sufrido un calentamiento previo sin alcanzar en ningún momento degradación alguna en el material; de este modo se eliminará la historia térmica. Este periodo de temperatura se inicia con 30 °C y alcanza los 180 °C a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup>. Con este primer periodo aplicado a todas las muestras se tendrá el mismo punto de partida para la realización del análisis calorimétrico. Posteriormente tras un enfriamiento desde 180 °C hasta los 40 °C, se incrementa la temperatura hasta los 250 °C.

Para facilitar el estudio únicamente se representará el último tramo correspondiente al calentamiento de la muestra una vez eliminada su historia térmica.

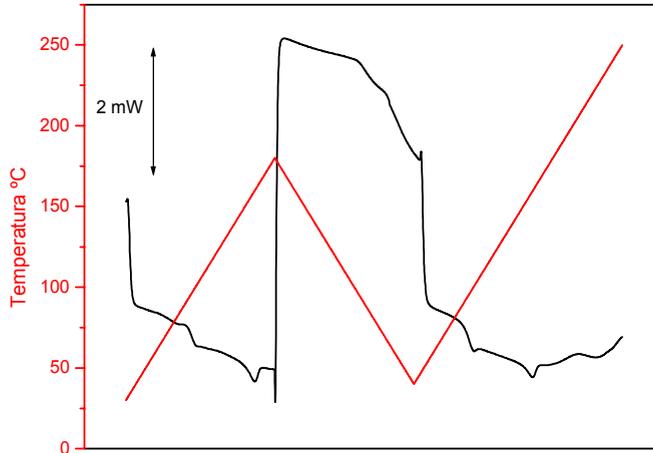


Figura IV. 4-37. Curva calorimétrica y rampa térmica utilizada para el análisis de HIPS con 2,5 % de PP en peso procesado a 220 °C.

Durante el último tramo de calentamiento son tres las transiciones que tienen lugar en el material: un salto de la línea base cerca de los 100 °C indica la transición vítrea del estireno, posteriormente aparece un pico endotérmico producido por la fusión del PP alrededor de 160 °C, y por último la reacción exotérmica debida al entrecruzamiento del butadieno, que se inicia aproximadamente a 180 °C.

La aparición de estas tres reacciones plantea el análisis de cada reacción por separado. Para ello se diferenciarán las tres reacciones desglosando el gráfico en tres partes, una primera de 40 °C hasta los 130 °C, una segunda hasta los 170 °C y la última parte hasta los 250 °C.

La temperatura de transición vítrea indica la temperatura en la que la movilidad de las cadenas se incrementa de forma considerable, esta movilidad puede verse alterada por la presencia de otros materiales dependiendo de su naturaleza.

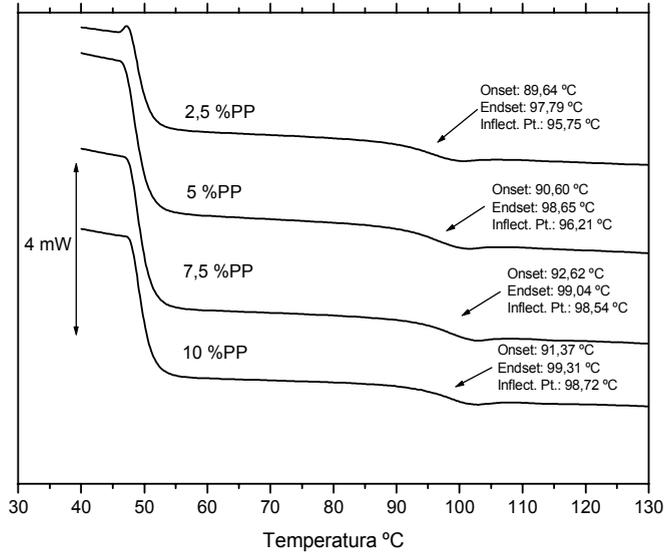


Figura IV. 4-38. Salto de la línea base de HIPS con diferentes porcentajes de PP en peso procesadas a 220 °C.

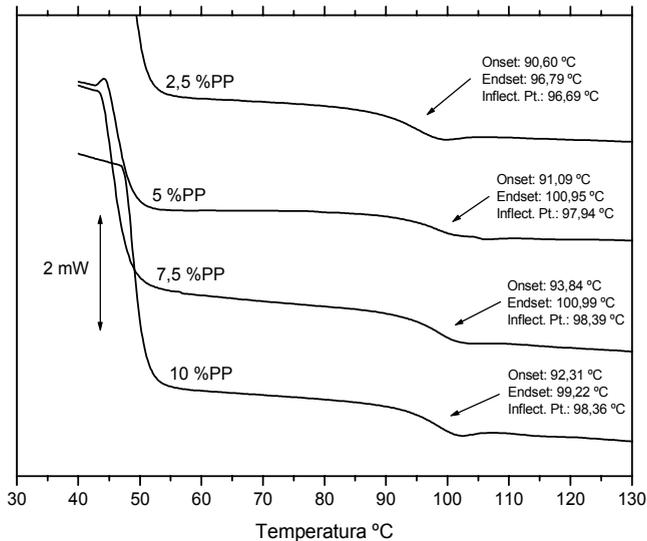


Figura IV. 4-39. Salto de la línea base de HIPS con diferentes porcentajes de PP en peso procesadas a 250 °C.

En el caso del poliestireno de alto impacto, la movilidad de las cadenas viene marcada por la presencia del grupo bencénico el cual dificulta el deslizamiento de estas. Por otro lado, la adición de polipropileno dificultará aún más dicha movilidad; la temperatura de transición vítrea que presenta el HIPS está muy por encima de la  $T_g$  del polipropileno, con lo cual la movilidad de la fase amorfa de este presenta una gran facilidad de movimiento. Por el contrario, y tratándose de un polímero semicristalino, la presencia de la fase cristalina, donde las cadenas adquieren cierto grado de empaquetamiento, dificulta la movilidad del conjunto. Concluyendo, la presencia de PP en el HIPS provoca un incremento de la  $T_g$  de las mezclas, Figura IV. 4-38.

La representación gráfica de los valores obtenidos permite observar rápidamente la tendencia de la  $T_g$  a medida que aumenta la cantidad de PP.

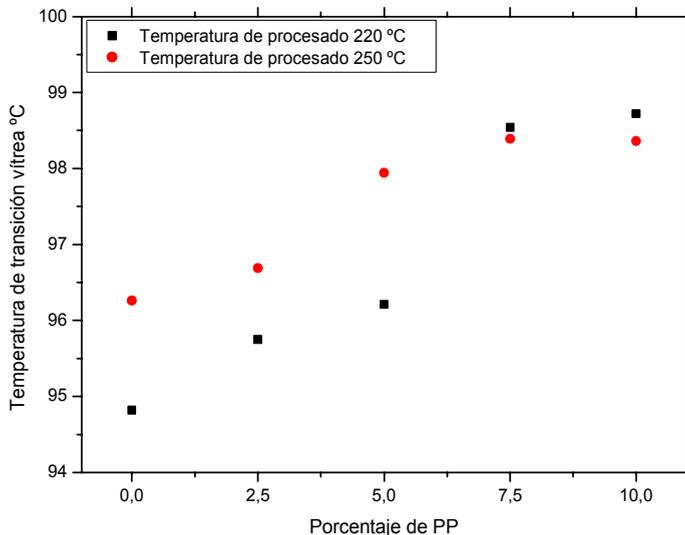


Figura IV. 4-40. Relación entre la temperatura de transición vítrea y el porcentaje de PP en peso de muestras procesadas a distintas temperaturas.

La representación gráfica de los valores obtenidos junto con los valores de  $T_g$  de las muestras en ausencia de PP permite observar dos fenómenos.

En primer lugar, las muestras procesadas a mayor temperatura, 250 °C, presentan valores de  $T_g$  superiores a las procesadas a 220 °C. Inicialmente el uso de temperaturas más altas produciría la rotura de cadenas y consecuentemente un descenso de la  $T_g$  por presentar el material cadenas más cortas. En este caso, la

presencia de butadieno provoca un incremento de la  $T_g$  del material debido a que la temperatura provoca la rotura de dobles enlaces de  $C=C$ , los cuales reaccionan produciendo entrecruzamientos y consecuentemente incrementando la rigidez de la estructura del HIPS. Este fenómeno se aprecia con claridad para las muestras con contenidos de PP entre 0 y 5 %PP en peso; en cambio para contenidos más elevados las diferencias son mínimas, Figura IV. 4-40.

El segundo fenómeno que se observa, y que se repite para las dos temperaturas de procesado, es el incremento de la  $T_g$  en función del porcentaje de PP. La  $T_g$  del material viene marcada por la movilidad de las cadenas, la presencia de PP reduce en gran medida dicha movilidad; este hecho se debe a la influencia de la fase cristalina en el deslizamiento de las cadenas.

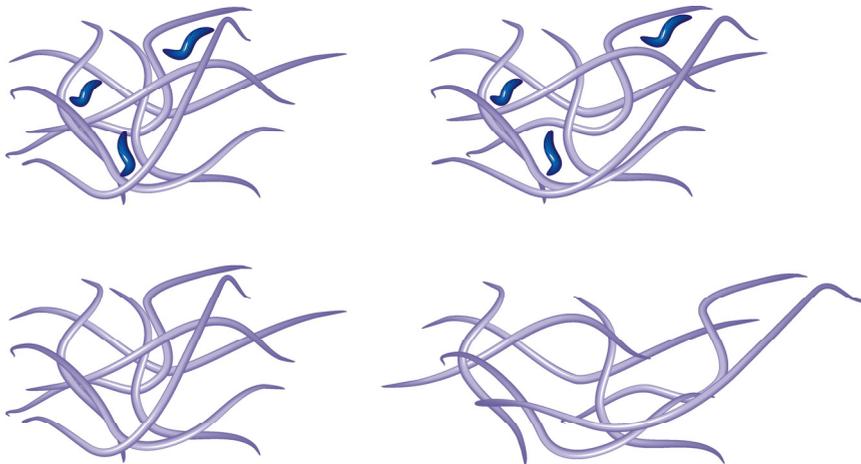


Figura IV. 4-41. Representación gráfica de cadenas poliméricas.

La Figura IV. 4-41 representa un esquema de la movilidad de las cadenas, en la parte inferior la presencia únicamente de cadenas de un mismo polímero no tienen ningún impedimento para que se produzca el deslizamiento. En cambio, en la parte superior se representan cadenas poliméricas de dos materiales de distinto comportamiento. La presencia de cadenas dificulta la movilidad de estas.

La calorimetría diferencial de barrido es en una de sus aplicaciones válida para la identificación de materiales, además de poder cuantificar la presencia de ciertos materiales. En el caso del PP aparece una reacción endotérmica consecuencia de la

fusión de la fracción cristalina, dicha reacción es directamente proporcional con el porcentaje de PP presente en la muestra.

La integración de la reacción endotérmica consecuencia de la presencia de PP permite obtener el valor del área que abarca la mencionada reacción representando la energía de fusión del material, teniendo en cuenta la masa introducida en el horno para la realización del ensayo se obtiene el área normalizada del pico endotérmico.

Con el uso de la ecuación 6, anteriormente mencionada, es posible la determinación del porcentaje de PP presente en la muestra, teniendo en cuenta que la entalpía de fusión para el caso del PP tiene un valor de  $70,09 \text{ J g}^{-1}$ .

La Tabla IV. 4-9 indica los valores experimentales del porcentaje de PP de las distintas mezclas preparadas para una temperatura de procesado de 220 y 250 °C.

Tabla IV. 4-9. Valores del pico endotérmico correspondiente a la presencia de PP en las muestras procesadas a 220 y 250 °C.

%PP (teórico)	Temperatura de procesado			
	220 °C		250 °C	
	$\Delta_{\text{fus}}\text{H} [\text{J g}^{-1}]$	%PP	$\Delta_{\text{fus}}\text{H} [\text{J g}^{-1}]$	%PP
2,5	1,56	2,2	1,64	2,3
5	3,10	4,4	3,00	4,2
7,5	5,75	8,2	5,98	8,5
10	7,24	10,3	7,66	10,9

La acción de la temperatura sobre el butadieno produce la rotura del doble enlace C=C produciéndose reacciones de entrecruzamiento en las cuales se libera cierta cantidad de energía. Esta reacción como se ha visto anteriormente se trata de una reacción irreversible, de tal modo que las muestras sometidas a menores temperaturas habrán sufrido menor grado de entrecruzamiento. Por el contrario las muestras procesadas a temperaturas más elevadas han sufrido mayor número de roturas y mayor entrecruzamiento.

La Tabla IV. 4-10 muestra los valores obtenidos de la reacción de entrecruzamiento de cadenas por la presencia de butadieno para las muestras con diferentes porcentajes de PP.

Tabla IV. 4-10. Valores de la energía liberada durante el entrecruzamiento de cadenas para las muestras procesadas a 220 y 250 °C en función del porcentaje de PP.

		$\Delta H [J g^{-1}]$				
		0	2,5	5	7,5	10
Temperatura de procesado	220 °C	3,71	3,63	3,66	3,58	3,52
	250 °C	3,54	3,40	3,09	3,29	3,41

La energía desprendida por las distintas muestras es muy similar entre sí, aunque las muestras procesadas a 250 °C presentan valores más bajos. El entrecruzamiento que tiene lugar en la fase butadiénica depende de dos factores: de la temperatura y del tiempo que se mantiene el material a elevadas temperaturas.

Durante el procesado del material las diversas temperaturas utilizadas en los equipos se alcanzan de forma paulatina, de tal modo que cuando se requieren temperaturas elevadas en la zona de salida se necesitan mayores temperaturas a lo largo del equipo (extrusora, inyectora). En base a esto las muestras procesadas a 250 °C no sólo han sufrido mayor temperatura durante el procesado, sino que también las han sufrido a lo largo de toda la cámara calefactora del equipo.

Por lo tanto, las muestras procesadas a mayores temperaturas han sufrido mayor grado de entrecruzamiento y por lo tanto su posterior análisis térmico mostrará menor desprendimiento de energía.

La evolución de la energía desprendida por la presencia de butadieno en función de la presencia de PP, muestra un ligero descenso de los valores para ambas series, las procesadas a 220 y a 250 °C; la adición de PP provoca la dilución de la reacción, ya

que el incremento de PP provoca un descenso porcentual de la presencia de butadieno.

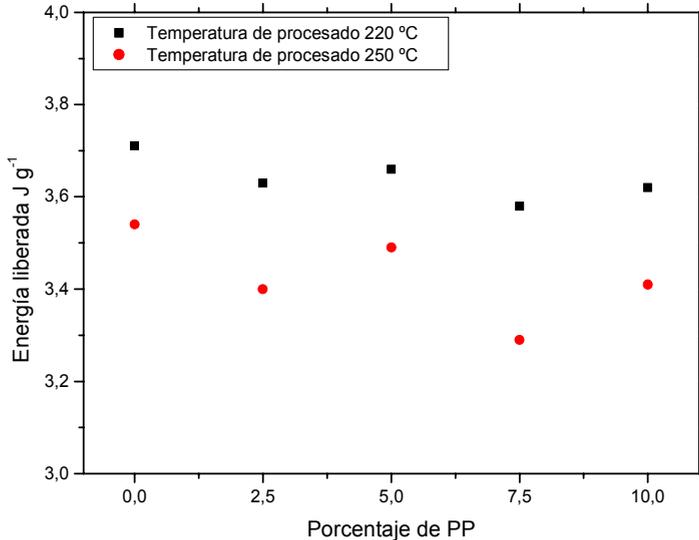


Figura IV. 4-42. Valores de la energía liberada por el entrecruzamiento de cadenas de las muestras procesadas a distintas temperaturas y diferentes porcentajes de PP.

#### 4.5 Caracterización espectroscópica.

La calorimetría diferencial de barrido no es la única técnica que permite la identificación de materiales en distintas mezclas. El análisis espectroscópico permite la identificación de materiales en base al tipo de enlaces que presentan, así como la identificación de nuevos compuestos consecuencia de la interacción de los materiales que forman la mezcla.

Para la realización del análisis por infrarrojos y posterior obtención de los espectros, se han preparado diferentes films de HIPS. La preparación de los films ha sido llevada a cabo mediante la disolución del polímero en presencia de un disolvente. La elaboración de los distintos films, requiere de la elección de un disolvente que sea capaz de disolver perfectamente el material con el fin de poder conseguir un film de espesor fino y de este modo obtener buenos resultados en el estudio espectroscópico.

En este caso el disolvente utilizado ha sido el dicloroetano, capaz de disolver al HIPS sin ningún problema. Tras obtener la disolución, esta es depositada sobre un vidrio y

transcurrido un tiempo el disolvente se evapora y se consigue una fina capa de HIPS válida para poder obtener el espectro infrarrojo.

Las diferentes bandas de absorción que aparecen en los espectros, permiten identificar de forma clara los distintos tipos de enlace. La fórmula química del material analizado puede ayudar en gran medida a la identificación de las diferentes bandas de absorción. La aparición de los distintos picos de absorción no solo aporta información sobre los distintos tipos de enlace que aparecen en el material analizado sino que también se pueden detectar grupos característicos de la degradación de dichos compuestos. Por otro lado, la realización de distintas series, facilita la cuantificación de procesos termo-oxidativos, bastante común en ciertos polímeros.

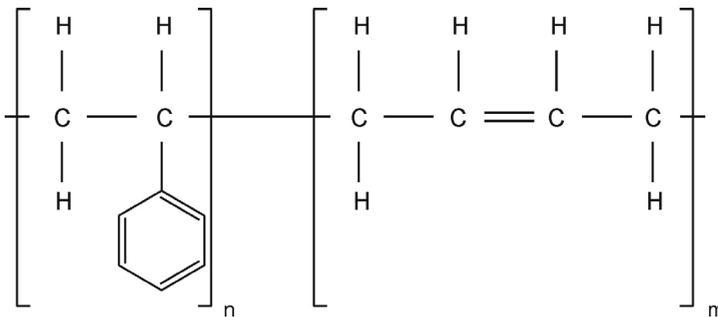


Figura IV. 4-43. Fórmula química de un HIPS.

Son distintas las bandas de absorción que presenta un HIPS, no únicamente atribuibles a los distintos tipos de enlace, sino que también reflejan la posible deformación o vibración de dichos enlaces e incluso intensidad de estos (Tabla IV. 3-4. Bandas de absorción para el espectro FTIR sobre film de HIPS).

Cada material presenta una serie de bandas de absorción características atribuibles a un tipo de enlace, de tal forma que posteriormente servirán de guía para la realización de análisis cuantitativos de las distintas muestras.

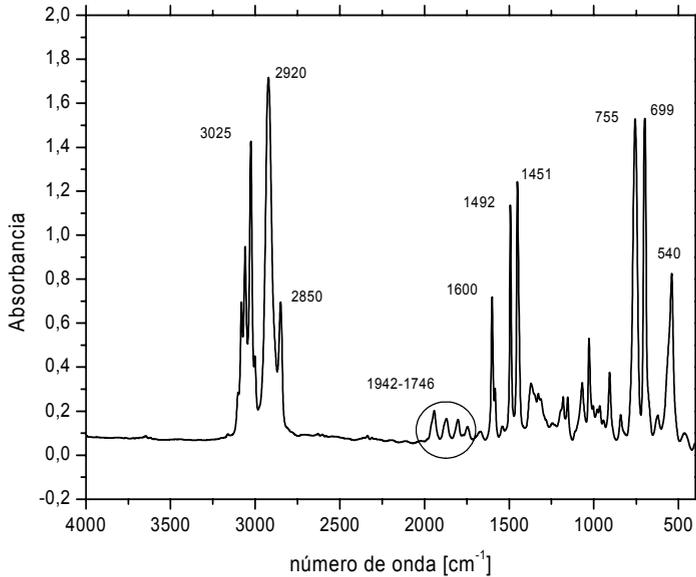


Figura IV. 4-44. Espectro FTIR de film de poliestireno de alto impacto (Empera<sup>®</sup> 514) suministrado por BP.

La disposición y la intensidad de las distintas bandas que aparecen entre 2000 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , indican el grado de sustitución del anillo aromático. En el caso de anillos bencénicos monosustituídos aparecen cuatro picos que pierden intensidad a medida que se alejan del valor de 2000  $\text{cm}^{-1}$ . En los sistemas conjugados aparecen normalmente dos bandas de absorción, una a 1650  $\text{cm}^{-1}$  de mayor intensidad y otra de menor intensidad a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Aunque en ocasiones la presencia de ciertos compuestos pueden variar la localización de las bandas de absorción (Figura IV. 4-44).

En el caso del PP hay que añadir las bandas correspondientes a la presencia del grupo metilo.

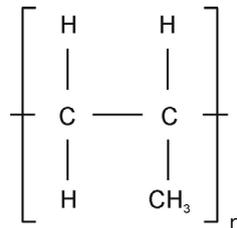


Figura IV. 4-45. Fórmula química de un PP.

La similitud entre los diferentes enlaces que forman distintas estructuras dificulta el estudio cuantitativo y cualitativo de las muestras. La localización de los enlaces característicos de los materiales estudiados permite realizar comparativas entre las áreas correspondientes a picos de las diferentes bandas de absorción de los enlaces.

Tabla IV. 4-11. Bandas de absorción del grupo metilo para el espectro FTIR sobre film de un polipropileno ISPLEN PB 180 G2M.

Tipo de Enlace	Número de Onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Asignación
[- CH <sub>3</sub> ]	2975 – 2950	Vibración de tensión asimétrica
	2885 – 2865	Vibración de tensión simétrica
	1465 – 1440	Vibración de deformación asimétrica
	1390 - 1370	Vibración de deformación simétrica

En el caso del PP las bandas correspondientes al grupo metilo permitirán cuantificar la presencia de éste en las muestras.

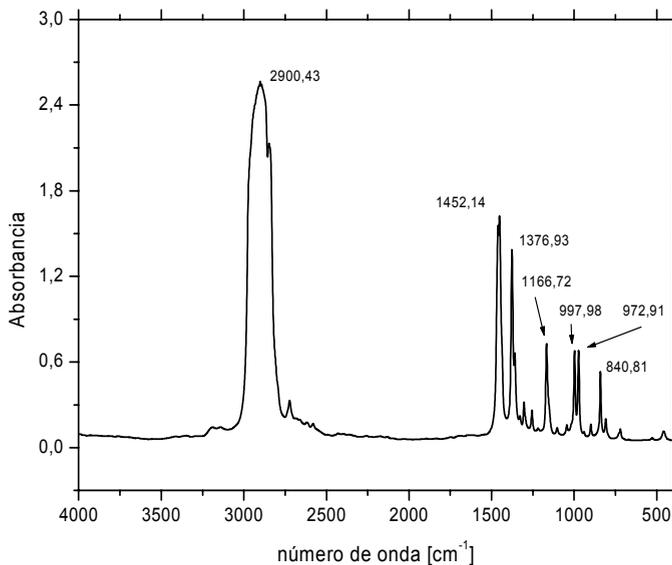


Figura IV. 4-46. Espectro FTIR de film de PP ISPLEN PB 180 G2M.

La vibración de deformación del enlace [C–H] en presencia del grupo metilo muestra dos bandas de vibración, una asimétrica entre 1465-1440  $\text{cm}^{-1}$ , y otra simétrica entre 1390-1370  $\text{cm}^{-1}$ . Esta última banda de absorción es la utilizada como referente para la cuantificación de grupos metilo ya que la banda de absorción asimétrica es frecuentemente superpuesta por ciertas vibraciones del enlace [–CH<sub>2</sub>] que tienen lugar entre 1480-1440  $\text{cm}^{-1}$  (Figura IV. 4-46).

La comparación de espectros de materiales vírgenes con los obtenidos de las muestras formadas por mezclas de HIPS/PP puede aportar gran cantidad de información. La formación de mezclas de materiales inmiscibles no genera la aparición de nuevos compuestos ya que ambos materiales no interactúan entre sí.

En caso contrario, la formación de nuevas especies indica una interacción entre los materiales que forman la mezcla; de este modo el estudio de espectros FTIR permite indicar la inmiscibilidad de dos materiales. Para estudios cualitativos de muestras la comparación de espectros es completamente válida, pero en el momento de realizar estudios cuantitativos es necesario realizar comparativas de muestras con el mismo espesor.

La imposibilidad en ciertas ocasiones de obtener films con el mismo espesor hace que se tengan en cuenta una serie de consideraciones. La absorción de un enlace viene determinada por una constante (k) que depende del tipo de enlace, por (e) que indica el espesor del film, y por (c) que indica la concentración del enlace.

$$A = k \cdot e \cdot [c] \quad \text{ec. 13}$$

Desarrollando la ecuación 13 para dos materiales, uno sin mezclar y otro mezclado, se tienen las siguientes ecuaciones:

$$A_{E1} = k_1 \cdot e_1 \cdot [c_{E1}] \quad \text{ec. 14}$$

$$A_{E2} = k_2 \cdot e_2 \cdot [c_{E2}] \quad \text{ec. 15}$$

Teniendo en cuenta que el estudio se realiza sobre el mismo tipo de enlace, es decir  $k_1 = k_2$ , la ecuación queda normalizada del siguiente modo:

$$\frac{A_{E1}}{A_{E2}} = \frac{e_1}{e_2} \cdot \frac{c_{E1}}{c_{E2}} \Rightarrow \frac{A_{E1}}{A_{E2}} = \%blend \frac{e_1}{e_2} \quad \text{ec.16}$$

La comparación de áreas correspondientes a un mismo tipo de enlace de las diversas muestras con distintos porcentajes de PP servirá para comprobar la reproducibilidad de las señales obtenidas. Si el valor de la relación de áreas es similar será indicativo de una buena sensibilidad de la técnica para la determinación cuantitativa y cualitativa del material, Tabla IV. 4-12.

Tabla IV. 4-12. Relación de áreas de picos característicos del HIPS.

<b>Temperatura de procesamiento 220 °C</b>			
<b>% PP</b>	<b>[=CH-]/[-CH<sub>2</sub>-]</b>	<b>[=CH-]/[-CH]</b>	<b>[=CH-]/[-CH=CH-]</b>
<b>0</b>	0,19	0,38	0,33
<b>2,5</b>	0,17	0,38	0,27
<b>5</b>	0,17	0,33	0,31
<b>7,5</b>	0,17	0,36	0,29
<b>10</b>	0,17	0,39	0,29
<b>Temperatura de procesamiento 250 °C</b>			
<b>% PP</b>	<b>[=CH-]/[-CH<sub>2</sub>-]</b>	<b>[=CH-]/[-CH]</b>	<b>[=CH-]/[-CH=CH-]</b>
<b>0</b>	0,19	0,36	0,27
<b>2,5</b>	0,17	0,33	0,24
<b>5</b>	0,18	0,39	0,26
<b>7,5</b>	0,17	0,37	0,21
<b>10</b>	0,17	0,38	0,21

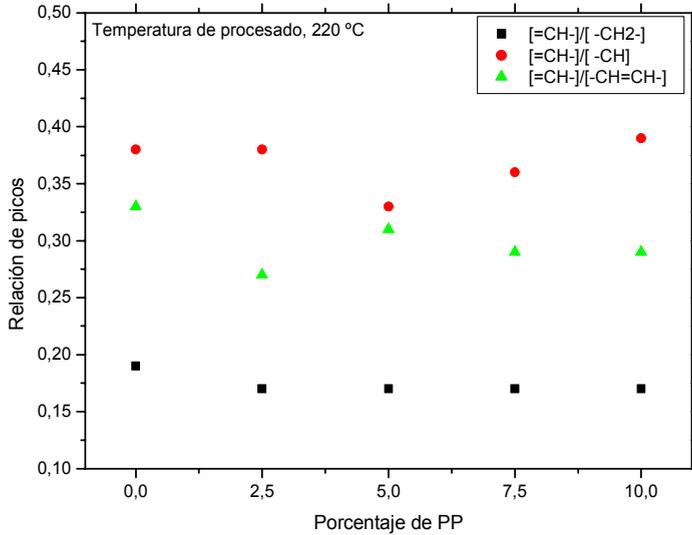


Figura IV. 4-47. Relación de los picos correspondientes a diferentes bandas de absorción en función del porcentaje de PP para las muestras procesadas a 220 °C.

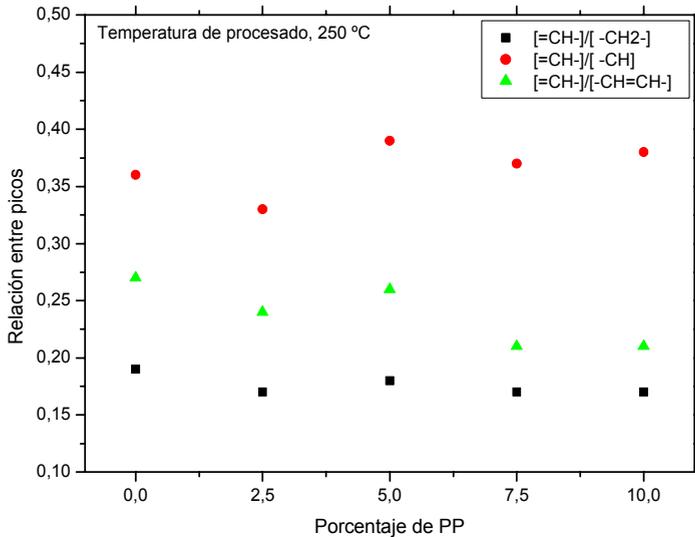


Figura IV. 4-48. Relación de los picos correspondientes a diferentes bandas de absorción en función del porcentaje de PP para las muestras procesadas a 250 °C.

En ambos casos, la relación entre picos no indica variaciones significativas que aporten información sobre modificaciones estructurales en el material por la presencia de PP.

#### **4.6 Conclusiones parciales.**

La combinación del modelo de cajas equivalentes EBM y conceptos de solubilidad a partir de estudios previos realizados en distintas mezclas de materiales permite obtener la relación entre el parámetro "A" del modelo EBM y la diferencia del parámetro de solubilidad " $\delta$ " de los materiales que forman la mezcla. De tal modo, que a partir de los valores de " $\delta$ " se obtiene el valor del parámetro "A" y permite predecir la interacción entre los componentes y su comportamiento mecánico.

El bajo valor obtenido del parámetro "A" indica una mala interacción entre el PP y el HIPS; el estudio de las diferentes propiedades mecánicas muestra una pérdida generalizada de la resistencia y el alargamiento de las muestras, siendo a partir del 5% de PP cuando el descenso de propiedades es mucho más acusado.

La preparación de mezclas a partir de materiales inmiscibles produce una pérdida generalizada de propiedades mecánicas, siendo esta pérdida mucho más acusada en las que hacen referencia al comportamiento dúctil del material. Este efecto se produce para las muestras procesadas a distintas temperaturas de proceso, 220 y 250 °C.

El análisis de imágenes obtenidas mediante SEM aporta información sobre el tipo de fractura obtenido y aunque no es de utilidad para realizar un análisis cuantitativo, si que aportan información cualitativa de las distintas muestras.

La adición de PP, genera la aparición de dos fases claramente diferenciadas, siendo la fase matriz la formada por el material de mayor presencia y la fase dispersa por el de menor. La inmiscibilidad de ambos componentes, HIPS – PP, genera la formación de esferas constituidas por el material de menor presencia en la mezcla.

Las distintas superficies generadas muestran tanto la presencia de esferas como las cavidades generadas por el arranque de dichas partículas de formas esféricas. El incremento de PP en las mezclas produce un aumento de las esferas y/o cavidades en la superficie de rotura, que actúan como puntos débiles en el material.

Como consecuencia de esta estructura se produce un deterioro en el material debido a que la inmiscibilidad del PP con la fase estirénica, y la escasa o nula interacción no permite una correcta transmisión de esfuerzos, y ello repercute en una disminución de

las propiedades mecánicas, tanto dúctiles como resistentes. El PP al no mezclarse y no establecer interacciones con la fase estirénica actúa como un concentrador de tensiones.

La combinación de materiales formando una mezcla no sólo genera cambios en las propiedades mecánicas, sino que también se modifican otras propiedades como las térmicas de elevada importancia para el procesado del material.

La calorimetría diferencial de barrido permite observar los cambios en las distintas reacciones que sufre el material, pero por otra parte, también es una herramienta válida para localizar la presencia de impurezas, ya que cada material se caracteriza por presentar reacciones bien sea endotérmicas o exotérmicas a una temperatura concreta.

La presencia de PP provoca un incremento de la  $T_g$  de las mezclas independientemente de la temperatura de proceso, el empaquetamiento de cadenas debido a la presencia de la fase cristalina del PP dificulta la movilidad de la estructura y consecuentemente se produce un incremento de la  $T_g$ .

Por otro lado, las mezclas procesadas a temperaturas más elevadas presentan mayor  $T_g$ , el entrecruzamiento del butadieno activado por la temperatura genera mayor rigidez de la estructura interna del polímero y por lo tanto menor movilidad de esta.

El cálculo del área correspondiente a picos endotérmicos permite cuantificar la cantidad de material presente en la mezcla en base a la reacción del material virgen, como es el caso del PP.

Por último, el uso de la espectroscopía infrarroja puede apoyar la identificación realizada mediante calorimetría ya que el uso de la técnica aporta información sobre los enlaces que existen en el film analizado.

El uso de los espectros de los materiales sin mezclar aporta información de relevancia de cada a poder identificar picos característicos de cada muestra y de este modo localizar la aparición de nuevos tipos de enlace que marcarían una interacción entre ambos elementos.

La comparación entre las áreas correspondientes a enlaces característicos de un mismo material aporta información sobre la reproducibilidad de los resultados y posteriormente realizar una comparativa entre enlaces propios de los dos materiales con el fin de observar cambios estructurales en la mezcla.

## PRESENCIA DE OTRAS IMPUREZAS.

---

Análisis del material de partida.

Cuantificación de los materiales sobre diversos envases.

Estudio del proceso de recuperación.

Conclusiones parciales.



## **5 Presencia de otras impurezas.**

En el apartado donde se analizaban los diferentes residuos estirénicos se observaban una serie de picaduras de color oscuro sobre las muestras de color blanco o sobre colores claros del material reciclado. La causa de estos defectos superficiales puede deberse fundamentalmente a dos factores, en primer lugar a los diversos materiales que forman el envase de yogurt, y en segundo lugar, al proceso utilizado para su recuperación. El análisis de ambos permitirá conocer el causante de dichas picaduras que aparecen en la superficie del polímero.

### **5.1 Análisis del material de partida.**

El envase de yogurt presenta diversos materiales, los cuales se detallan a continuación:

- ◆ SB, en una primera aproximación, es el material mayoritario, y es utilizado para formar el envase en sí.
- ◆ Papel, se utiliza de soporte para imprimir toda la información referente al producto envasado, así como la imagen corporativa de la marca comercial.
- ◆ Aluminio, aparece formando parte de la tapa del envase, su función es evitar el paso de la luz a través de la tapa y que pueda influir en las propiedades del producto envasado.
- ◆ Film, junto con el papel y el aluminio, aparece un film de material termoplástico que sirve para el cierre hermético del envase mediante temperatura.

El residuo llega a la planta presentando diferentes características, y se puede clasificar en dos grupos de residuos. En primer lugar se trata de residuo en forma de lámina y en la cual está adherida la tapa del envase (Figura IV. 5-1).



Figura IV. 5-1. Residuo de SB procedente de la máquina de envasado.

Este tipo de residuo procede de la puesta en marcha de la máquina. Previo al envasado del producto la máquina requiere de una puesta en marcha donde se deben controlar una serie de parámetros, tales como la velocidad de salida de producto, temperatura de los aros térmicos para el sellado, temperatura del molde de termo-conformado,...., durante estas operaciones se genera cierta cantidad de residuos que son desechados y recogidos para su posterior tratamiento.

En segundo lugar, y también procedente de la puesta en marcha de la envasadora, se genera otro tipo de residuo; en este caso la lámina ha sido termo-conformada y ya es posible apreciar la forma del envase final.

Este tipo de residuo se caracteriza por presentar el papel donde queda reflejada toda la información del producto envasado. Además en este caso, el residuo tiene un inconveniente añadido, al estar termo-conformado ocupa cierto volumen que dificulta el tratamiento de este; de manera que es necesaria la instalación de una prensa donde se compacta el material, Figura IV. 5-2.



Figura IV. 5-2. Envases de yogurt de diferentes marcas comerciales.

Vistas las características que presenta el residuo que llega a la planta de recuperación es necesario identificar el material utilizado para la fabricación del film que sella herméticamente el envase.

La técnica DSC ya ha sido utilizada en anteriores apartados para la identificación de materiales poliméricos. Las diferentes reacciones térmicas que aparecen en el análisis del material permiten identificar el material. En este caso, se observan dos reacciones en el polímero, un salto de la línea base cerca de los 70 °C y un pico endotérmico sobre los 250 °C, indicativo del carácter semi-cristalino del polímero, Figura IV. 5-3.

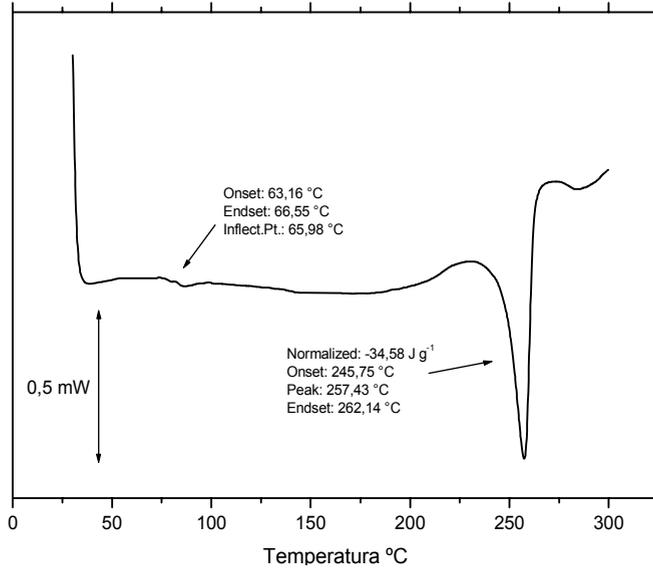


Figura IV. 5-3. Curva calorimétrica de la lámina de poliéster.

En base a los valores obtenidos para la  $T_g$  y para la temperatura de fusión del film, hace pensar que se trata de un politereftalato de etileno, PET; este polímero es considerado como un polímero de ingeniería, que presenta alta estabilidad dimensional y resistencia a largo plazo ([115] Hellerich, W. et al., 1989).

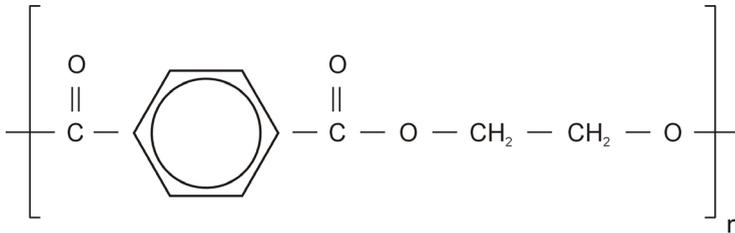


Figura IV. 5-4. Estructura del politereftalato de etileno.

Por confirmar la identificación realizada mediante el DSC se ha utilizado la cromatografía de gases – espectroscopía de masas.

Para el análisis de la muestra se ha utilizado una rampa térmica en la columna de baja intensidad; se inicia con 30 °C hasta alcanzar los 300 °C utilizando una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup>, de este modo los diferentes compuestos aparecerán claramente diferenciados en el tiempo.

El cromatograma muestra dos picos de distinta intensidad con tiempos de retención bajos, cerca de 3 y 9 minutos.

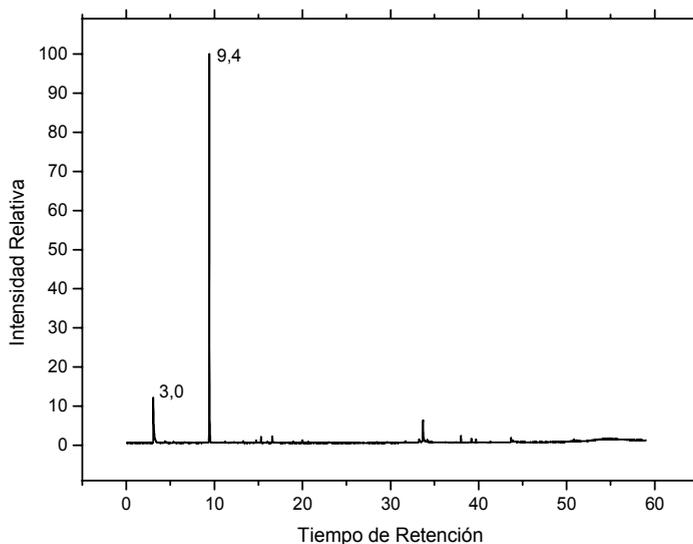


Figura IV. 5-5. Cromatograma del poliéster

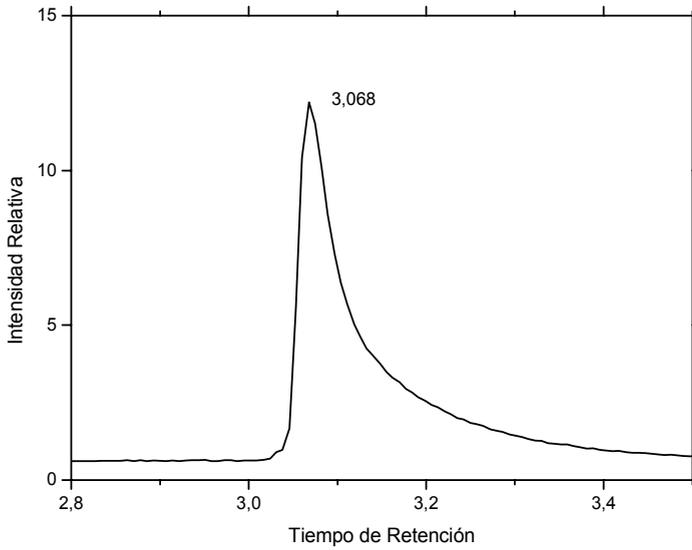


Figura IV. 5-6. Detalle del cromatograma para el primer compuesto del análisis del poliéster

El primer compuesto llega al espectrómetro transcurridos 3,068 minutos, el pico presenta cola, siendo este un fenómeno que aparece con normalidad debido a la interacción de los compuestos con la fase estacionaria de la columna.

El espectro para un tiempo de retención de 3,068 minutos muestra los iones formados a partir de la fragmentación del metil – ester, Figura IV. 5-7.

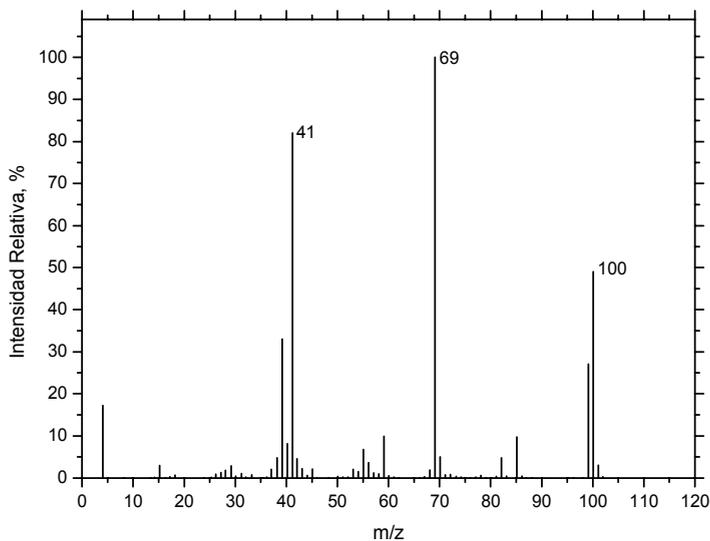


Figura IV. 5-7. Espectro para  $R_T(3,086)$  correspondiente al metil – éster.

Los distintos iones se forman a partir de distintas roturas producidas en la estructura del metil – éster,  $m/z$  100, dando lugar a estructuras de menor peso molecular, 69 y 41  $m/z$ , Figura IV. 5-8.

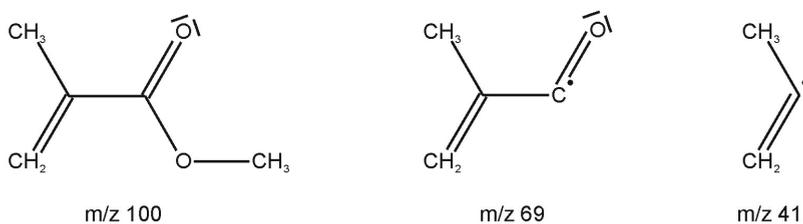


Figura IV. 5-8. Estructuras moleculares formadas de la fragmentación del metil – éster.

El segundo compuesto, de mayor peso molecular, llega al espectrómetro de masas transcurridos 9,439 minutos, Figura IV. 5-9.

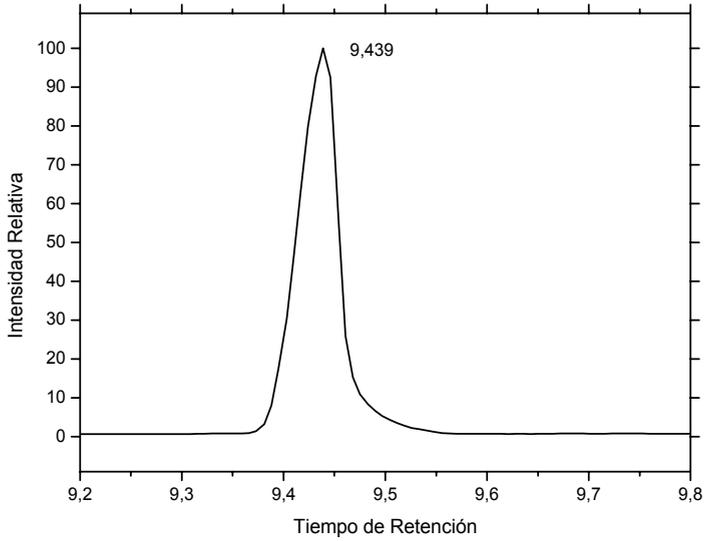


Figura IV. 5-9. Detalle del cromatograma para el segundo compuesto del análisis del poliéster.

La combinación de los iones obtenidos tras la fragmentación del segundo compuesto corresponde a la llegada del butil – éster, Figura IV. 5-10.

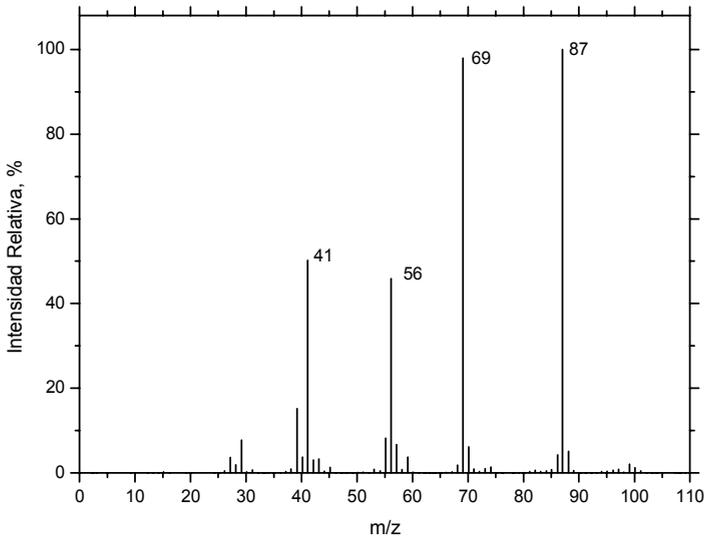


Figura IV. 5-10. Espectro para  $R_{T(9,439)}$  correspondiente al butil – éster.

El butil – éster se fragmenta de diversas formas dando lugar a estructuras con pesos moleculares de 41, 56, 68 y 87 m/z.

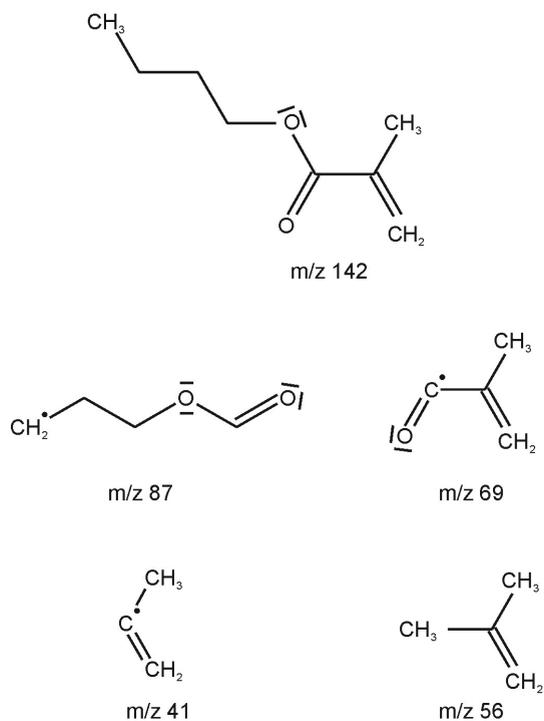


Figura IV-1. Estructuras moleculares formadas de la fragmentación del butil – éster.

El uso de la combinación pirólisis-cromatografía de gases-espectroscopía de masas confirma la presencia de poliéster. Son cuatro los materiales que aparecen en el envase de yogurt, su correcta eliminación es fundamental para conseguir un material reciclado de elevada calidad, ya que la presencia de alguno de ellos al final del proceso puede ser la causa de esas picaduras de color oscuro en la superpie del material.

## 5.2 Cuantificación de los materiales sobre diversos envases.

Tras identificar los materiales que forman los envases de yogurt, un estudio de diversos envases de distintas marcas comerciales permitirá conocer los porcentajes correspondientes a cada material. Para la realización de este punto se ha pesado el envase con todos los materiales y posteriormente se ha tomado el peso a medida que se iban eliminando los mismos.

Tabla IV. 5-1. Valores de los distintos materiales que aparecen en diversas marcas comerciales.

<b>Danone</b>	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 2</b>	<b>Muestra 3</b>	<b>Muestra 4</b>	<b>Media</b>
<b>PS</b>	3,67	3,65	3,71	3,69	3,68
<b>Papel</b>	0,72	0,70	0,71	0,72	0,71
<b>Aluminio</b>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
<b>Poliéster</b>	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
<b>Nestlé</b>	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 2</b>	<b>Muestra 3</b>	<b>Muestra 4</b>	<b>Media</b>
<b>PS</b>	3,98	4,04	4,16	4,05	4,06
<b>Papel</b>	0,80	0,95	0,80	0,77	0,85
<b>Aluminio</b>	0	0	0	0	0
<b>Poliéster</b>	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02
<b>Yoplait</b>	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 2</b>	<b>Muestra 3</b>	<b>Muestra 4</b>	<b>Media</b>
<b>PS</b>	3,49	3,48	3,54	3,52	3,51
<b>Papel</b>	0,69	0,70	0,70	0,64	0,68
<b>Aluminio</b>	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02
<b>Poliéster</b>	0,03	0,03	0,003	0,03	0,03

La composición de los materiales utilizados en los envases de las diferentes marcas comerciales es muy similar, cabe destacar la ausencia de aluminio en los envases de la casa Nestlé.

La presencia de aluminio y poliéster es muy baja no superando en ningún caso el 1%, en cambio en papel supone aproximadamente un 20% del peso, la eliminación de los distintos materiales es de elevada importancia para conseguir un material reciclado que no presente dificultades durante su reprocesado, y mantenga sus propiedades mecánicas, térmicas, ópticas,...

### **5.3 Estudio del proceso de recuperación.**

El sistema de recuperación consta de diversas etapas donde el material es sometido a diferentes procesos, diseñado de tal modo que en cada una de las etapas se elimina parte o la totalidad de los materiales que puedan influir en la calidad del material recuperado.

En primer lugar, el material llega a la planta y pasa por dos molinos, el primero de ellos desmenuza el material para homogeneizar el tamaño de los fragmentos, y en el segundo se tritura para reducir aún más el tamaño de partícula además de separar mecánicamente el papel que está adherido a la lámina. Tras el triturado el material pasa a un separador neumático, donde por diferencia de peso una corriente de aire elimina el papel o cartón que esté separado del plástico.

En segundo lugar, la eliminación del aluminio existente en las tapas de los envases requiere de una disolución de NaOH, capaz de diluir el aluminio además de los restos de papel o cartón que hayan podido quedar de la fase anterior. Posteriormente se enjuaga el material para eliminar el NaOH y alguna partícula de papel que aún pueda quedar mezclado en el material. Tras este paso se han eliminado dos de los cuatro materiales de los que se partía, en este momento queda únicamente la eliminación del poliéster para conseguir un buen resultado final.

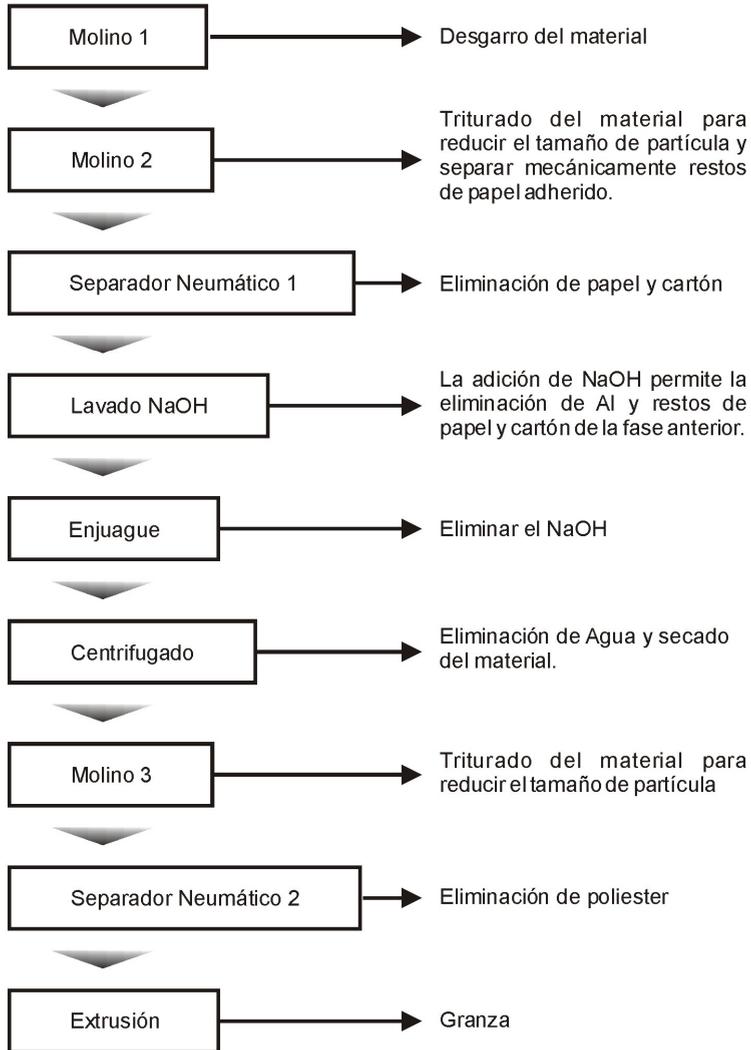


Figura IV. 5-11. Proceso de recuperación de PS a partir de envases de yogurt.

Tras el enjuague del material para eliminar el NaOH se centrifuga para eliminar la mayor cantidad de agua y preparar el material para un nuevo triturado con el que se reduce la partícula.

En este momento es interesante conocer qué características presenta el material, visualmente; el poliestireno y el poliéster se diferencian por el espesor que presentan las partículas.

Para este estudio se han tomado muestras procedentes del proceso de recuperación justo después de haber triturado y lavado el material. El estudio consiste en la toma de 30 fragmentos de cada material tomando su peso, Tabla IV. 5-2.

Tabla IV. 5-2. Distribución de los pesos correspondientes a las fracciones de poliestireno y poliéster.

<b>Poliestireno</b>										
<b>Muestra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Peso [mg]</b>	38,7	15,0	3,6	18,7	20,9	30,6	10,5	34,6	27,5	15,7
<b>Muestra</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>Peso [mg]</b>	16,7	12,0	24,6	99,4	16,5	36,8	38,9	84,7	8,2	25,9
<b>Muestra</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
<b>Peso [mg]</b>	109	27,1	41,6	8,7	9,6	6,7	23,6	25,3	11,6	29,2
<b>Poliéster</b>										
<b>Muestra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>Peso [mg]</b>	2,6	2,4	3,9	3,8	2,9	7,0	1,5	1,3	2,5	1,9
<b>Muestra</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<b>Peso [mg]</b>	1,2	7,9	2,	2,3	2,4	2,0	1,7	2,1	1,1	6,7
<b>Muestra</b>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>	<b>30</b>
<b>Peso [mg]</b>	1,3	1,9	5,3	5,0	0,7	0,4	0,3	1,5	1,2	1,4

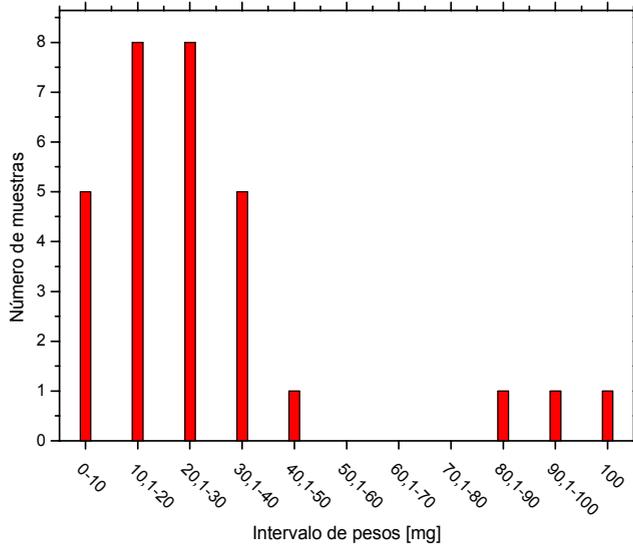


Figura IV. 5-12. Distribución de pesos de las muestras de poliestireno.

El 86 % de las muestras de poliestireno presentan pesos comprendidos entre 0 y 40 mg, aunque el peso más habitual queda situado entre 10 y 30 mg donde se encuentran el 53% de las muestras analizadas, Figura IV. 5-12.

De igual modo los valores correspondientes al poliéster muestran una mayor concentración de muestras en los primeros intervalos de pesos, donde el 66 % de las muestras presenta pesos comprendidos entre 1 y 3 mg, Figura IV. 5-13.

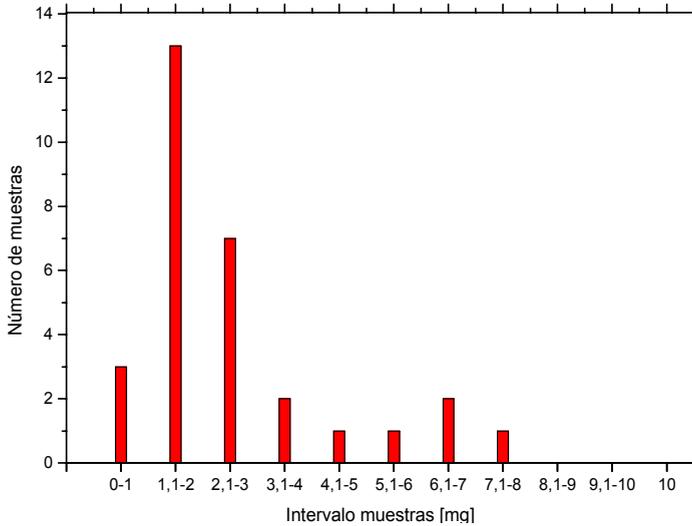


Figura IV. 5-13. Distribución de pesos de las muestras de poliéster.

Las partículas de poliestireno y poliéster presentan grandes diferencias en cuanto a peso se refiere, las muestras de poliestireno son más pesadas que las partículas de poliéster, las cuales no sobrepasan de los 8 mg.

Por otro lado, aunque existan partículas de poliestireno con pesos comprendidos entre 0 y 10 mg, sólo existe un 3% que está por debajo de 5 mg, en cambio el 86 % de las partículas de poliéster están por debajo de 5 mg.

Conocer el peso y tamaño de partícula es fundamental para la correcta elección del sistema de separación neumática que elimine la mayor cantidad de poliéster.

Tras la eliminación de la gran mayoría del poliéster, el material pasa a la extrusora donde se obtiene la granza para su posterior venta.

La eliminación por completo de poliéster al final del proceso es de elevada dificultad. A pesar de utilizar separadores neumáticos hay cierta cantidad de poliéster que no es eliminado ocasionando problemas de picaduras en el material recuperado. Existen diversos factores que intervienen en el proceso que dificultan la total separación. Un incorrecto secado del material antes de pasar por el último molino produce el apelmazamiento del film de poliéster aumentando su peso y dificultando su separación.

Inicialmente la presencia de poliéster al final del proceso de recuperación hace pensar que es este el causante de los defectos superficiales que aparecen en el poliestireno recuperado.

Pero no hay que descartar la posible presencia de algún otro material que no haya sido eliminado por completo. El proceso de recuperación, sin complejidad alguna, requiere de grandes cantidades de agua en sus distintas etapas, además el uso de NaOH en una de ellas obliga a la empresa a realizar un tratamiento sobre estas ya que la normativa sobre vertidos no permite la evacuación directa de este tipo de residuo.

La instalación de una depuradora permite realizar un tratamiento del agua y recircularla, de este modo se evita realizar el vertido y baja considerablemente el consumo de agua. En ciertas ocasiones, el rendimiento de la depuradora no permite eliminar por completo los restos de papel por su elevada presencia, con lo cual es posible el arrastre de partículas de papel junto con el polímero recuperado. El paso del poliestireno con ciertas partículas de papel por la máquina extrusora también puede ser causa de defectos superficiales que empeoren la calidad del material recuperado.

#### **5.4 Conclusiones parciales.**

Los procesos de recuperación son relativamente sencillos; aunque en el caso de la recuperación de productos donde aparecen diversos materiales dificultan el proceso de recuperación. La incorrecta eliminación de los materiales que aparecen junto con la lámina de poliestireno provoca la aparición de ciertas picaduras de color oscuro en el material.

## **V. Conclusiones.**



En base al objetivo principal planteado y a la vista de los resultados obtenidos el presente trabajo ha permitido conocer los diferentes factores que intervienen en la calidad del material finalmente recuperado; tanto los debidos al propio material recuperado, como los que hacen referencia a los diferentes procesos que sufre el material a lo largo de su recuperación.

- ◆ La exposición del material a la radiación UV provoca la pérdida de propiedades mecánicas siendo muy acusadas en las propiedades mecánicas dúctiles. De igual modo la temperatura de procesamiento provoca el mismo efecto, aunque el decrecimiento de propiedades es inferior al caso anterior.
- ◆ Las propiedades mecánicas del HIPS en bajos contenidos de PP muestran un descenso generalizado, siendo el alargamiento la propiedad más afectada por la presencia de PP. Por otro lado, la presencia de PP mejora la procesabilidad del material incrementando la fluidez de éste.
- ◆ La presencia de otras impurezas dificultan el proceso de recuperación, además de empeorar el acabado superficial del material.

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales se pueden establecer las siguientes conclusiones.

### Referente al estudio de la calidad de residuos estirénicos.

- ◆ En las experiencias previas, se ha podido observar que los materiales reciclados van a presentar un comportamiento diferente según sea la materia utilizada para su fabricación.
- ◆ Los defectos que aparecen en el material reciclado van desde problemas que se aprecian visualmente hasta problemas que aparecen cuando el material reciclado es transformado por el usuario.
- ◆ En algunos casos es fácil relacionar la calidad del residuos con el material reciclado; así la presencia de polipropileno es fácilmente detectable, pero en otros casos esto no es tan lineal, sino que factores como es el proceso de transformación van a afectar a la calidad final.
- ◆ Otro punto que se ha constatado es el papel que puede jugar el butadieno, ya que durante el tiempo de proceso sufre una reacción de entrecruzamiento. Esta reacción de entrecruzamiento no sólo puede afectar a las propiedades finales, sino que además puede enmascarar la detección de procesos de degradación en la matriz del poliestireno.

- ◆ Como conclusión final se observa que al intentar reciclar muestras donde pueden concurrir diferentes variables es difícil el definir un procedimiento operativo, y es conveniente el intentar separar estas variables.

### Referente al efecto de la radiación solar sobre el comportamiento del HIPS.

- ◆ La exposición solar afecta de una forma rápida al HIPS pero sobre todo cuando este se encuentra en forma de lámina, principal fuente de residuos empleados en la obtención de material reciclado objeto de este estudio.
- ◆ El sistema de almacenamiento al aire libre y su control, puede ser origen de esta degradación y si bien el sistema de mezcla minimizará este problema, pueden aparecer partidas que puntualmente presenten problemas debido a esta causa.
- ◆ En los residuos se puede detectar este problema mediante ATR, pero de una manera cualitativa.
- ◆ La combinación cromatografía de gases y espectroscopía de masas permite conocer a partir de la relación entre los productos originados en la pirólisis, el grado de degradación de un material conocido.

### Referente a la influencia de la temperatura de procesado sobre las propiedades del HIPS.

- ◆ El poliestireno de alto impacto es a priori un material con buenas propiedades mecánicas. Éstas van a verse afectadas por efecto de la temperatura, produciéndose un incremento de la tensión de rotura y un descenso del alargamiento y de la energía de impacto.
- ◆ La escasa variación de la  $T_g$  directamente relacionada con la fase estirénica y un descenso en la energía liberada consecuencia de la presencia de butadieno, reacción que se acelera con sucesivos procesados, permite concluir que la fase butadiénica es mucho más susceptible frente a la temperatura que la fase estirénica.
- ◆ El entrecruzamiento de cadenas por la presencia de butadieno es la causa de la variación de propiedades mecánicas, ya que este entrecruzamiento rigidiza

el material y consecuentemente un incremento de la resistencia y un descenso de la ductilidad de este.

### Referente a la influencia de la presencia de PP en las propiedades del HIPS.

- ♦ La presencia de PP en el material reciclado de estireno es uno de los factores más influyentes en la calidad final del mismo. Tanto teórica como experimentalmente cuando este se encuentra por encima del 5% se produce un descenso generalizado de las propiedades mecánicas. Ésta es la cantidad que se baraja, no obstante la adición de polietileno como masterbatch, en torno al 2%, produce que el conjunto de poliolefinas supere el 5%; es por ello que se recomienda no superar el 3% de PP en el HIPS reciclado.
- ♦ El efecto de la temperatura va a ser un factor determinante en el procesado del material, aunque el uso de temperaturas elevadas van a producir variaciones en el comportamiento mecánico del HIPS debido al entrecruzamiento de cadenas; estas van a permitir un mejor procesado del material debido a la presencia de polipropileno.

### Referente a la presencia de otras impurezas.

- ♦ Los procesos de recuperación son relativamente sencillos; aunque en el caso de la recuperación de productos donde aparecen diversos materiales dificultan el proceso de recuperación. La incorrecta eliminación de los materiales que aparecen junto con la lámina de poliestireno provoca la aparición de ciertas picaduras de color oscuro en el material.



## **VI. Referencias.**



- [1] A. Horta, C. Sánchez, I. Perez and J. Fernández. (2000). "Los Plásticos más Usados." *Ed. UNED*.
- [2] ANAIP. (2003). "Los plásticos en España. Hechos y cifras." *Ed. ANAIP, Madrid*.
- [3] D. Rana, H. Mounach, J.L. Halary and L. Monnerie. (2005). "Differences in Mechanical Behaviour Between Alternating and Random Styrene-Methyl Methacrylate Copolymers." *Journal of Materials Science*, 40 (4), 943-953.
- [4] J.H. Dubois and F.W. Jonh. (1974). "Plastics." *Ed. Van Nostrand Reinhold*.
- [5] I.S.R. Miles. (1992). "Multicomponent Polymer Systems." *Longman, Avon*.
- [6] G.P.A. Turner. (1980). "Introduction to Saint chemistry and principles of Saint technology." *Ed. Capman and Hall, New York*.
- [7] A. Miravete. (2000). "Materiales Compuestos." *Zaragoza*, 1.
- [8] N.S. Rao. (1991). "Design Formulas for Plastics Engineering." *Ed. Hanser, Munich*.
- [9] R. Santana and S. Manrich. (2003). "Morphology and mechanical properties of polypropylene/high-impact polystyrene blends from postconsumer plastic waste." *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (13), 2861-2867.
- [10] H. Ohishi, T. Ikehara and T. Nishi. (2001). "Phase morphologies and mechanical properties of high-impact polystyrene (HIPS) and polycarbonate blends compatibilized with polystyrene and polyarylate block copolymer." *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (12), 2347-2360.
- [11] V. Rek, T. Grguric, Z. Jelcic and D. Hace. (2004). "Effect of styrene/ethylene/butylene/styrene block copolymer on the dynamic mechanical behaviour and processability of high-impact polystyrene." *E-Polymers*.
- [12] S.R. Salman. (1993). "Photochemical Degradation of Recycled High-Impact Polystyrene." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 32 (1-2), 115-122.

- [13] I. Fortelny, Z. Krulis and D. Michalkova. (2002). "Use os additive compatibilization for recycling of municipal plastics waste." *Polimery*, 47 (7-8), 534-537.
- [14] S. Singh and M. Chanda. (2001). "Chain-epoxidized polystyrene as compatibilizer for blends of polystyrene and polymers having reactive groups." *Journal of Polymer Materials*, 18 (4), 385-391.
- [15] X.D. Wang and X. Cui. (2005). "Effect of Ionomers on Mechanical Properties, Morphology, and Rheology of Polyoxymethylene and its Blends with Methyl Methacrylate-Styrene-Butadiene Copolymer." *European Polymer Journal*, 41 (4), 871-880.
- [16] ANARPLA. (2005). "Asociación Nacional de Recicladores de Plástico." boletín informativo marzo 2005.
- [17] C. Ha, H. Park, Y. Kim, S. Kwon and W. Cho. (1996). "Compatibilizer in polymer blends for the recycling of plastics waste. I. Preliminary studies on 50/50 wt% virgin polyblends." *Polymers for Advanced Technologies*, 7 (5-6), 483-492.
- [18] C. Ha, H. Park and W. Cho. (2000). "Compatibilizers for recycling of the plastic mixture wastes. II. The effect of a compatibilizer for binary blends on the properties of ternary blends." *Journal of Applied Polymer Science*, 76 (7), 1048-1053.
- [19] J. Dewulf and H. Van-Langenhove. (2002). "Quantitative assessment of solid waste treatment systems in the industrial ecology perspective by exergy analysis." *Envirmental Science & Technology*, 36 (5), 1130-1135.
- [20] J. Lee and J. Shin. (2002). "Triboelectrostatic separation of PVC materials from mixed plastics for waste plastic." *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19 (2), 267-272.
- [21] K. Inada, R. Matsuda, C. Fujiwara, M. Nomura, Y. Tamon, I. Nishihara, T. Takao and T. Fujita. (2001). "Identification of plastics by infrared absorption using InGaAsP laser diode." *Resources Conservation and Recycling*, 33 (2), 131-146.

- [22] Z. Zhibo, S. Nishio, Y. Morioka, A. Ueno, H. Ohkita, Y. Tochihara, T. Mizushima and N. Kakuta. (1996). "Thermal and Chemical recycle of waste polymers." *Catalysis Today*, 29 (1-4), 303-308.
- [23] T. Yoshioka, K. Furukawa and A. Okuwaki. (2000). "Chemical recycling of rigid-PVC by oxygen oxidation in NaOH solutions at elevated temperatures." *Polymer Degradation and Stability*, 67 (2), 285-290.
- [24] P. Williams and E. Williams. (1998). "Recycling plastic waste by pyrolysis." *Journal of the Institute of Energy*, 71 (487), 81-93.
- [25] W. Kaminsky. (1993). "Recycling of polymers by pyrolysis." *Journal de Physique IV*, 3 (C7), 1543-1552.
- [26] M. Day, J.D. Cooney, C. Touchette-Barrete and S.E. Sheehan. (1999). "Pyrolysis of mixed plastics used in the electronics industry." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52, 199-224.
- [27] E.R. Charsley and S.B. Warrington. (1992). "Thermal Analysis, Techniques and Applications." *Royal Society of Chemistry*.
- [28] V. Mathot. (1994). "Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers." *Ed. Hanser/Gardner*.
- [29] W.Y. Chiang and D.S. Hwung. (1987). "Properties of Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends." *Polymer Engineering and Science*, 27, 632 - 639.
- [30] Y. Kong and J.N. Hay. (2002). "The Measurement of Crystallinity of Polymers by DSC." *Polymer*, 43, 3873-3878.
- [31] X. Lu and R.A. Weiss. (1996). "Development of Miscible Blends of Bisphenol A Polycarbonate and Lightly Sulfonated Polystyrene Ionomers from Intrapolymer Repulsive Interactions." *Macromolecules*, 29, 1216-1221.

- [32] J. Kolarik and F. Lednicky. (1997). "Ultimate Properties of Polycarbonate Blends: Effects of Inclusion Plastic Deformation and of Matrix Phase Continuity." *Polymer Engineering and Science*, 37, 128-137.
- [33] USERCOM. "Monográficos de Análisis Térmico." *Mettler - Toledo*.
- [34] C. Albano and G. Sánchez. (1999). "Study of the Mechanical, Thermal, and Thermodegradative Properties of Virgin PP with Recycled and Non-Recycled HDPE." *Polymer Engineering and Science*, 39, 1456 - 1462.
- [35] H.E. Kissinger. (1957). "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis." *Analytical Chemistry*, 29, 1702 - 1706.
- [36] A.W. Coats and J.P. Redfern. (1965). "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. II." *Polymer Letters*, 3, 917 - 920.
- [37] H.H. Horowitz and G. Metzger. (1963). "A New Analysis of Thermogravimetric Traces." *Analytical Chemistry*, 35, 1464 - 1468.
- [38] J.H. Flynn and L.A. Wall. (1966). "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data." *Polymer Letters*, 4, 323 - 328.
- [39] M.L. Marín, J. López, J. Vilaplana and A. Jiménez. (1998). "Study of the influence of Heating Rate in Degradation Parameters of Common Polymers." *Recent Research Developments in Macromolecules Research*, 3, 159 - 170.
- [40] S. Basan and O. Güven. (1986). "A comparison of Various Isothermal Thermogravimetric Methods Applied to the Degradation of PVC." *Thermochimica Acta*, 106, 169 - 178.
- [41] X. Gao, D. Chen and D. Dollimore. (1993). "The effect of the Reaction Heat on Kinetic Analysis by TG under a Rising Temperature Program. Part 1." *Thermochimica Acta*, 215, 83-95.

- [42] X. Gao, D. Chen and D. Dollimore. (1993). "The Effect of the Reaction Heat on Kinetic Analysis by TG under a Rising Temperature Program. Part 2." *Thermochimia Acta*, 215, 96-106.
- [43] F. Carrasco. (1993). "The Evaluation of Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data: Comparison Between Established Methods and the General Analytical Equation." *Thermochimia Acta*, 214, 115-134.
- [44] C.A. Wilkie. (1999). "TGA/FTIR: an Extremely Useful Technique for Studying Polymer Degradation." *Polymer Degradation and Stability*, 66, 301-306.
- [45] S. Cheng and B.Z. Wunderlich. (1988). "Thermal Analysis of Thermoplastic Polymers." *Thermochimica Acta*, 134, 161 - 166.
- [46] F. Scholl and D.O. Hummel. (1984). "Atlas of Polymer and Plastics Analysis." 1.
- [47] R. Seymour and C. Carraher. (1995). "Introducción a la Química de los Polímeros." *Ed. Reverté*.
- [48] N. Nagai, T. Matsunobe and T. Imai. (2004). "Infrared Analysis of Depth Profiles in UV-Photochemical Degradation of Polymers." *Polymer Degradation and Stability*, 88, 224-233.
- [49] P.C. Painter and M.M. Coleman. (1999). "Hydrogen Bonding Systems - Polymer Blends." *Ed. Willey-Interscience*, 1 (cap 4).
- [50] L. Jayle, C.B. Bucknall, I.K. Partridge, J.N. Hay, A. Fernyhough and I. Nozue. (1996). "Ternary Blends of Epoxy, Rubber and Polycarbonate: Phase Behaviour, Mechanical Properties and Chemical Interactions." *Polymer*, 37 (10), 1897-1905.
- [51] S.Y. Hobbs and V.H. Watkins. (1999). "Morphology Characterization by Microcopy Techniques - Polymer Blends." *Ed. Willey-Interscience*, 1 (cap 9).

- [52] J. Lyngaae-Jorgensen, K.L. Rasmussen, E.A. Chtcherbakova and L.A. Utracki. (1999). "Flow Induced Deformation of Dual-Phase Continuity in Polymer Blends and Alloys. Part I." *Polymer Engineering and Science*, 39, 1060 - 1071.
- [53] J. Chu and J.L. Sullivan. (1996). "Recyclability of a Continuous E-Glass Fiber Reinforced Polycarbonate Composite." *Polymer Composites*, 17 (4), 556-566.
- [54] Y. Seo and H.J. Kim. (2002). "Effect of a Compatibilizer on the Structural Development of a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer/Polystyrene Blend." *Polymer Engineering and Science*, 42 (5), 951-960.
- [55] L.B. Brennan, D.H. Isaac and J.C. Arnold. (2002). "Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment." *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (3), 572-578.
- [56] S.A. Dauengauer, O.G. Utkina, G.S. Popova and Y.N. Sazanov. (1987). "Investigation of Thermal-Degradation of Polystyrene with the Aid of Thermal-Analysis." *Journal of Thermal Analysis*, 32 (1), 311-314.
- [57] W. Schnabel, G.F. Levchik, C.A. Wilkie, D.D. Jiang and S.V. Levchik. (1999). "Thermal degradation of polystyrene, poly(1,4-butadiene) and copolymers of styrene and 1,4-butadiene irradiated under air or argon with Co-60-gamma-rays." *Polymer Degradation and Stability*, 63 (3), 365-375.
- [58] R. Santana and S. Manrich. (2003). "Studies on morphology and mechanical properties of PP/HIPS blends from postconsumer plastic waste." *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (5), 747-751.
- [59] H. Adler, G. Fahrback and D.J. Stein. (1974). "Crosslinking Reactions in Rubber Particles of High-Impact Polystyrene." *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 13 (6), 418-418.

- [60] W. Stevenson and J.R. White. (2002). "Photo-sensitivity of recycled photo-degraded polystyrene." *Journal of Materials Science*, 37 (6), 1091-1100.
- [61] T.A. Romanova, A.A. Smorodin, A.E. Shatov and V.N. Masyutin. (1977). "Variation of Viscosity and Average Molecular-Weight of Bulk-Polymerized High-Impact Polystyrene During Aging." *Journal of Applied Chemistry of the Ussr*, 50 (11), 2441-2442.
- [62] M.M.F. Aljarrah, S.R. Salman and S.A. Hammo. (1989). "Effect of Thermal Aging on the Optical-Properties of Recycled High-Impact Polystyrene." *Polymer Degradation and Stability*, 23 (1), 75-81.
- [63] I. Lukac, P. Hrdlovic, Z. Manasek and D. Bellus. (1969). "Ultra-Violet Degradation of Polymethyl Methacrylate in Solution in Presence of Free and Bound Photostabilizers." *European Polymer Journal*, 5, 523-&.
- [64] Shlyapin.Vy and Goldenbe.Vi. (1974). "Effect of Photostabilizers on Rate of Photodegradation of Polymethylmethacrylate." *European Polymer Journal*, 10 (8), 679-684.
- [65] F. Gugumus. (1984). "Photostabilizers." *Kunststoffe-German Plastics*, 74 (10), 620-623.
- [66] C. Adam, J. Lacoste and J. Lemaire. (1989). "Photo-oxidation of Elastomeric Materials: Part II-Photo-oxidation of Styrene-Butadiene Copolymer." *Polymer Degradation and Stability*, 26 (3), 269-284.
- [67] K. Sikkema, M.J. Hanner, D.J. Brennan, P.B. Smith and D.B. Priddy. (1992). "Photo-Degradable Polystyrene Part II: Styrene-co-Vinil Ketones." *Polymer Degradation and Stability*, 38 (2), 119-124.
- [68] A. Ghaffar, A. Scott and G. Scott. (1975). "Chemical and Physical Changes Occurring During Uv Degradation of High Impact Polystyrene." *European Polymer Journal*, 11 (3), 271-275.

- [69] A. Ghaffar, A. Scott and G. Scott. (1977). "Initiation Processes in Photodegradation of High Impact Polystyrene .2. Effects of Prior Exposure to Sensitizing Environments." *European Polymer Journal*, 13 (2), 83-88.
- [70] M. Mlinacmisak, J. Jelencic, M. Bravar and R. Dejanovic. (1990). "Thermal and Uv Degradation of Impact-Resistant Polystyrene (li)." *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 176, 105-112.
- [71] M. Mlinacmisak, J. Jelencic and M. Bravar. (1989). "Thermal and Uv Degradation of Impact-Resistant Polystyrene." *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 173, 153-161.
- [72] P.J. Corbett and D.C. Bown. (1970). "Mechanism of Enviromental Stress Cracking in High Impact Polystyrene." *Polymer*, 11 (8), 438-&.
- [73] G.E. Schoolenberg and P. Vink. (1991). "Ultra-Violet Degradation of Polypropylene .1. Degradation Profile and Thickness of the Embrittled Surface-Layer." *Polymer*, 32 (3), 432-437.
- [74] A. Garton and M.R. Adams. (1993). "Far-Uv Degradation of Bisphenol-a Polycarbonate." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 206, 134-POLY.
- [75] E. Ikada and K. Ida. (1991). "Uv Degradation of Low-Density Polyethylene Solutions." *Kobunshi Ronbunshu*, 48 (8), 453-461.
- [76] B. Baum and R.D. Deanin. (1973). "Controlled Uv Degradation in Plastics." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2 (1), 1-28.
- [77] R. Balart, L. Sánchez, J. López and A. Nadal. (2000). "Application of Thermal Analysis to the Study of Recycled Polymer Materials: Blends and Degradation." *Jimenez, A. y Zaikov, G.E. Nova Science Publishers, Inc., Polymer Analysis and Degradation* (11), 181-192.

- [78] N. Nagai, T. Matsunobe and T. Imai. (2005). "Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers." *Polymer Degradation and Stability*, 88 (2), 224-233.
- [79] S.M. Wang, J.R. Chang and R.C.C. Tsiang. (1996). "Infrared studies of thermal oxidative degradation of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene thermoplastic elastomers." *Polymer Degradation and Stability*, 52 (1), 51-57.
- [80] T. Faravelli, M. Pinciroli, F. Pisano, G. Bozzano, M. Dente and E. Ranzi. (2001). "Thermal degradation of polystyrene." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60 (1), 103-121.
- [81] G.N. Ghebremeskel, J.K. Sekinger, J.L. Hoffpauir and C. Hendrix. (1996). "A study of the thermal degradation products of styrene-butadiene type rubber by pyrolysis/GC/MS." *Rubber Chemistry and Technology*, 69 (5), 874-884.
- [82] A. Karaduman. (2002). "Pyrolysis of polystyrene plastic wastes with some organic compounds for enhancing styrene yield." *Energy Sources*, 24 (7), 667-674.
- [83] T. Sawaguchi and M. Seno. (1998). "Controlled thermal degradation of polystyrene leading to selective formation of end-reactive oligomers." *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 36 (1), 209-213.
- [84] M. Brebu, T. Bhaskar, K. Murai, A. Muto, Y. Sakata and M.A. Uddin. (2004). "Thermal degradation of PE and PS mixed with ABS-Br and debromination of pyrolysis oil by Fe- and Ca-based catalysts." *Polymer Degradation and Stability*, 84 (3), 459-467.
- [85] J. Hacaloglu, T. Ersen, N. Ertugrul, M.M. Fares and S. Suzer. (1997). "Pyrolysis mass spectrometric analysis of styrene-butadiene block and random copolymers." *European Polymer Journal*, 33 (2), 199-203.

- [86] V.P. Budtov and M.I. Gandelsman. (1988). "Physico-Mechanical Properties of High-Impact Polystyrene Plastics." *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya B*, 30 (6), 1139-1154.
- [87] K.H. Rahiman, G. Unnikrishnan, A. Sujith and C.K. Radhakrishnan. (2005). "Cure Characteristics and Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber/Acrylonitrile Butadiene Rubber." *Materials Letters*, 59 (6), 633-639.
- [88] Y. Saito, T. Sakita and T. Yuki. (1974). "Flow Instability of Polystyrene, High Impact Polystyrene, Styrene-Acrylonitrile Copolymer and Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Terpolymer." *Kobunshi Ronbunshu*, 31 (8), 493-499.
- [89] G.J. Xu, J.H. Qiao, C. Kuswanti, K. Koelling, J.A. Stuart and B. Lilly. (2002). "Characterization of virgin and postconsumer blended high-impact polystyrene resins for injection molding." *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (1), 1-8.
- [90] A. Boldizar and K. Möller. (2003). "Degradation of ABS During Repeated Processing and Accelerated Ageing." *Polymer Degradation and Stability*, 81, 359-366.
- [91] F.M. Peng. (1990). "Polybutadiene Grafting and Cross-Linking in High-Impact Polystyrene Bulk Thermal-Process." *Journal of Applied Polymer Science*, 40 (7-8), 1289-1302.
- [92] E. Blasius, H. Lohde and H. Hausler. (1973). "Determination of Degree of Crosslinking of Copolymerizates of Copolymerizates of Styrene and Divinylbenzene and of Strong Acid Cation-Exchangers by Pyrolysis Gas-Chromatograph." *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 264 (4), 290-292.
- [93] M. Ghaemy and G. Scott. (1981). "Photo- and Thermal Oxidation of ABS: Correlation of Loss of Impact Strength with Degradation of the Rubber Component." *Polymer Degradation and Stability*, 3, 233-242.

- [94] D.W. Dong, S. Tasaka and N. Inagaki. (2001). "Thermal degradation of monodisperse polystyrene in bean oil." *Polymer Degradation and Stability*, 72 (2), 345-351.
- [95] B.E. Tiganis, L.S. Burn, P. Davis and A.J. Hill. (2002). "Thermal Degradation of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) blends." *Polymer Degradation and Stability*, 76, 425-434.
- [96] M.V. Motyakin and S. Schlick. (2002). "Thermal Degradation at 390 K of Poly(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) (ABS) Containing a Hindered Amine Stabilizer: a Study by ID and 2D Electron Spin Resonance Imaging (ESRI) and (ATR-FTIR)." *Polymer Degradation and Stability*, 76, 25-36.
- [97] F.M. Guerrero and I.R. Terol-Villalobos. (2004). "Characterization of high-impact polystyrene using image analysis techniques." *Revista Mexicana De Fisica*, 50, 72-74.
- [98] P.K. So and L.J. Broutman. (1986). "The Fracture-Behavior of Surface Embrittled Polymers." *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, 26 (17), 1173-1179.
- [99] A. Karaduman, E.H. Simsek, B. Cicek and A.Y. Bilgesu. (2002). "Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62 (2), 273-280.
- [100] J. Kolarik. (2002). "Prediction of the Creep of Heterogeneous Polymer Blends: Rubber Toughened Polypropylene/Poly(Styrene-co-Acrylonitrile)." *Polymer Engineering and Science*, 42 (1), 161-169.
- [101] R. Hernandez, J. Peña, L. Irusta and A. Santamaría. (2000). "The effect of a miscible and an immiscible polymeric modifier on the mechanical and rheological properties of PVC." *European Polymer Journal*, 36, 1011-1025.
- [102] R.J. Crawford. (1998). "Plastics Engineering." Ed. Butterworth & Heinemann, Oxford.

- [103] K.U. Kuno and U. Stelbrink. (1996). "Micromechanics of Composites: Composite Properties of Fibre and Matrix Constituents." *Ed. Hanser*, Munich.
- [104] J. Kolarik. (1994). "A Model for the Yield Strength of Binary Blends of Thermoplastics." *Polymer*, 35 (17), 3631 - 3637.
- [105] L. Robeson and R. Berner. (2001). "Mechanical Properties of Emulsion Polymer Blends." *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 39, 1093-1106.
- [106] J. Kolarik. (1996). "Simultaneous Prediction of the Modulus and Yield Strength of Binary Polymer Blends." *Polymer Engineering and Science*, 36 (20), 2518-2524.
- [107] E. Vaccaro, A. Dibenedetto and S. Huang. (1996). "Yield Strength of Low-Density Polyethylene-Polypropylene Blends." *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (3), 275-281.
- [108] N.C. Zhou. (2004). "Miscibility of Polystyreneisulfonated Polystyrene Blends." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 228 (U514-U514), 552-PMSE Part2.
- [109] E. Fekete, E. Foldes and M. Pukanszky. (2005). "Effect of Molecular Interactions on the Miscibility and Structure of Polymer Blends." *European Polymer Journal*, 41 (4), 727-736.
- [110] J. Silberberg and C.D. Han. (1978). "Effect of Rubber Particle-Size on Mechanical-Properties of High-Impact Polystyrene." *Journal of Applied Polymer Science*, 22 (3), 599-609.
- [111] J.H. Park, Y.T. Sung, W.N. Kim, J.H. Hong, B.K. Hong, T.W. Yoo and H.G. Yoon. (2005). "Effects of blend Composition and Compatibilizer on the Mechanical Properties of Polypropylene/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends." *Polymer Korea*, 29 (1), 19-24.

- [112] Y.L. Li, T.X. Xie and G.S. Yang. (2005). "Effects of Maleated Styrene-(Ethylene-co-Butene)-Styrene on the Morphology and Mechanical and Thermal Properties of Polystyrene/Polyamide 1212 Blends." *Journal of Applied Polymer Science*, 95 (6), 1354-1360.
- [113] T. Kwee, K.A. Mauritz and R.F. Storey. (2004). "Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Linear and Star Poly(Styrene-b-Isobutylene-b-Styrene) Block Copolymers." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 228 (U454-U454), 263-PMSE Part 2.
- [114] E. Marsano, S. Vicini, J. Skopinska, M. Wisniewski and A. Sionkowska. (2004). "Chitosan and Poly(Vinil Pyrrolidone): Compatibility and Miscibility of Blends." *Macromolecular Symposia*, 218, 251-260.
- [115] W. Hellerich, G. Harsch and S. Haenle. (1989). "Guía de materiales plásticos." *Ed. Hanser*.



## **VII. Apéndices.**



## Índice de Tablas.

### I. Introducción.

Tabla I. 1-1. Principales productores de Poliestireno (PS) en España.....	15
Tabla I. 1-2. Propiedades del poliestireno.....	23
Tabla I. 2-1. Principales Propiedades del copolímero SAN. ....	31
Tabla I. 2-2. Principales propiedades del copolímero ABS. ....	36
Tabla I. 2-3. Principales propiedades del SB. ....	40
Tabla I. 3-1. Evolución de los plásticos en España (en 1000 Tn) durante los últimos años. ....	48
Tabla I. 3-2. Evolución de la producción de materias plásticas en España (en Tn). ....	49
Tabla I. 3-3. Evolución del consumo en kg por habitante, de plásticos en España.....	49
Tabla I. 3-4. Usos más frecuentes de los diferentes materiales poliméricos.....	53
Tabla I. 3-5. Consumo registrado en España de los polímeros más importantes. ....	55
Tabla I. 3-6. Tabla de compatibilidades de materiales plásticos (información técnica suministrada por Bayer). ....	59
Tabla I. 3-7. Aditivos comerciales utilizados en a recuperación de plásticos. ....	60
Tabla I. 3-8. Comparativa de precios de materiales vírgenes y reciclados. ....	61
Tabla I. 4-1. Densidades y porcentaje en los RSU de los principales polímeros. ....	66
Tabla I. 4-2. Principales tipos de aditivos y función que desarrollan. ....	73
Tabla I. 5-1. Resultados de la combinación de diversas palabras clave. ....	85
Tabla I. 5-2. Resultados para diferentes criterios de búsqueda. ....	86
Tabla I. 5-3. Factor de impacto de las principales revistas en el campo del estudio de la degradación del PS. ....	88

### III. Experimental.

Tabla III. 1-1. Técnicas de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos.....	106
---	-----

### IV. Resultados y discusión.

Tabla IV. 1-1. Nomenclatura utilizada para las diversas muestras de SB, tanto del residuo como del material reciclado.....	142
Tabla IV. 1-2. Comparativa de las propiedades mecánicas de las muestras recicladas con buen y mal comportamiento y un estireno-butadieno virgen suministrado por BP, Empera® 514. ....	154
Tabla IV. 1-3. Condiciones de procesado para SB-RC-N-04.....	165
Tabla IV. 1-4. Valores de las distintas transiciones que tienen lugar en el SB-RC-N-04.....	167
Tabla IV. 1-5. Porcentaje de PP presente en distintas muestras de SB reciclado.....	170
Tabla IV. 1-6. Relación entre el valor del área del tramo isotérmico y la temperatura utilizada en el tramo isotérmico.....	174
Tabla IV. 1-7. Relación entre el valor del área del cuarto tramo y la temperatura utilizada en el tramo isotérmico.....	177
Tabla IV. 1-8. Relación entre el valor del área del primer y segundo tramo con la temperatura utilizada en el tramo isotérmico.....	178
Tabla IV. 2-1. Resumen de valores de la Tensión de Rotura (R) y el Alargamiento a la rotura (A) de las distintas muestras con distintos tiempos de exposición solar.....	184
Tabla IV. 2-2. Resumen de valores de la Energía de Rotura de las distintas muestras con distintos tiempos de exposición solar.....	187
Tabla IV. 2-3. Resumen de valores de la Módulo de Elasticidad de las distintas muestras con distintos tiempos de exposición solar.....	189

Tabla IV. 2-4. Valores de la entalpía de fusión del PP con distintos tiempos de exposición UV. .....	193
Tabla IV. 2-5. Valores de la Tg y del inicio del “cross - linking” en función de las horas de exposición solar. ....	203
Tabla IV. 2-6. Valores de los tiempos de retención de los principales picos de las muestras con distintas horas de exposición solar.....	223
Tabla IV. 3-1. Resumen de valores de la tensión de rotura (R) y el alargamiento a la rotura (A) de las distintas muestras con distintos temperaturas de procesado.....	237
Tabla IV. 3-2. Resumen de valores del módulo de elasticidad (E) y de la energía de rotura de las distintas muestras con distintos temperaturas de procesado. ....	240
Tabla IV. 3-3. Curvas calorimétricas correspondiente a la zona de inicio de entrecruzamiento del butadieno de las muestras procesadas a distintas temperaturas (210 °C – 290 °C). 251	
Tabla IV. 3-4. Bandas de absorción para el espectro FTIR sobre film de HIPS.....	254
Tabla IV. 3-5. Valores de las áreas de los picos correspondientes a distintos tipos de enlace presentes en el HIPS. ....	256
Tabla IV. 4-1. Valores del parámetro A de distintas mezclas de materiales. ....	281
Tabla IV. 4-2. Valores del parámetro de solubilidad según la ley de Small para diversos materiales. ....	282
Tabla IV. 4-3. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras con distintos porcentajes de PP procesadas a 220 y 250 °C. ....	287
Tabla IV. 4-4. Resultados del alargamiento de muestras procesadas a 220 y 250 °C con distintos porcentajes en peso de PP. ....	289
Tabla IV. 4-5. Resultados del módulo de elasticidad (E) de muestras procesadas a distintas temperaturas, 220 y 250 °C con distintos porcentajes de PP.....	291
Tabla IV. 4-6. Resultados de la energía de rotura de muestras procesadas a 220 y 250 °C con distintos porcentajes en peso de PP. ....	293

Tabla IV. 4-7. Valores de energías de impacto en función del porcentaje en peso de PP para el sistema HIPS/PP.....	295
Tabla IV. 4-8. Valores de dureza de muestras con distintos porcentajes en peso de PP y procesadas a 220 y 250 °C.....	298
Tabla IV. 4-9. Valores del pico endotérmico correspondiente a la presencia de PP en las muestras procesadas a 220 y 250 °C. ....	316
Tabla IV. 4-10. Valores de la energía liberada durante el entrecruzamiento de cadenas para las muestras procesadas a 220 y 250 °C en función del porcentaje de PP. ....	317
Tabla IV. 4-11. Bandas de absorción del grupo metilo para el espectro FTIR sobre film de un polipropileno ISPLEN PB 180 G2M.....	321
Tabla IV. 4-12. Relación de áreas de picos característicos del HIPS. ....	323
Tabla IV. 5-1. Valores de los distintos materiales que aparecen en diversas marcas comerciales.....	338
Tabla IV. 5-2. Distribución de los pesos correspondientes a las fracciones de poliestireno y poliéster. ....	341

## Índice de figuras.

### I. Introducción.

Figura I. 1-1. Evolución de la producción de PS durante los últimos años.....	14
Figura I. 1-2. Principales sectores de consumo de PS en España. ....	15
Figura I. 1-3. Materiales reciclados en España durante en año 2002. ....	16
Figura I. 1-4. Esquema de la molécula de PS.....	17
Figura I. 1-5. Representación de la macromolécula de PS. ....	17
Figura I. 1-6. Diagrama esquemático del proceso de obtención del PS mediante polimerización por suspensión.....	19
Figura I. 1-7. Esquema de la macromolécula de poliestireno. ....	19
Figura I. 1-8. Diagrama del proceso de polimerización en disolución con cinco reactores. ....	21
Figura I. 2-1. Esquema del monómero de copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN).....	27
Figura I. 2-2. Representación de la macromolécula de SAN. ....	28
Figura I. 2-3. Evolución de la producción, importación, exportación, y consumo de copolímero SAN en España.....	29
Figura I. 2-4. Principales sectores de consumo del copolímero SAN. ....	29
Figura I. 2-5. Esquema de la molécula del copolímero estireno-butadieno-acrilonitrilo (ABS)...	32
Figura I. 2-6. Evolución de la producción, importación, exportación, y consumo de copolímero ABS en España.....	33
Figura I. 2-7. Principales sectores de consumo del copolímero ABS.....	34
Figura I. 2-8. Esquema de la molécula del estireno-butadieno (SB). ....	38
Figura I. 3-1. Evolución histórica del consumo de plásticos en España.....	52
Figura I. 3-2. Rangos de transformación de distintos materiales poliméricos. ....	58
Figura I. 4-1. Esquema general de la separación de residuos plásticos mediante flotación. ....	67
Figura I. 5-1. Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referente al PS.....	86

Figura I. 5-2. Artículos relacionados con la degradación del estireno por años. ....	87
Figura I. 5-3. Relación de las principales publicaciones que poseen artículos sobre degradación de estireno. ....	88

## II. Objetivos.

Figura II. 2-1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación. ....	102
--	-----

## III. Experimental.

Figura III. 1-1. Esquema básico de una célula DSC. ....	107
Figura III. 1-2. Esquema de la célula de medida DSC. ....	110
Figura III. 1-3. Esquema de la termobalanza TGA/SDTA 851. ....	117
Figura III. 1-4. Esquema básico del interferómetro de Michelson empleado en FTIR. ....	119
Figura III. 1-5. Esquema de la disposición del pirolizador-cromatógrafo de gases- espectrómetro de masas. ....	129

## IV. Resultados y discusión.

Figura IV. 1-1. Evolución del barril de petróleo WTI (Compresión semanal). Fuente <a href="http://invertirOnline.com">invertirOnline.com</a> ....	140
Figura IV. 1-2. Evolución de los precios del PS virgen y reciclado. ....	141
Figura IV. 1-3. Imagen de residuos triturados preparados para su procesado. ....	143
Figura IV. 1-4. Residuo en forma de lámina utilizada para el envasado de yogurt. ....	145
Figura IV. 1-5. Curvas calorimétricas de distintos residuos de SB. ....	146
Figura IV. 1-6. Imagen de la superficie de material recuperado SB-RC-N-01. ....	147
Figura IV. 1-7. Imagen de la superficie de material recuperado. SB-RC-M-01. ....	148
Figura IV. 1-8. Curvas calorimétricas de SB recuperado de distinta coloración. ....	149

Figura IV. 1-9. Imagen del interior de la granza gasificada.....	150
Figura IV. 1-10. Defecto interno ocasionado por la gasificación del material.....	151
Figura IV. 1-11. Curva de tracción de un SB-RC-N-01 con buenas propiedades durante su reprocesado.....	152
Figura IV. 1-12. Comparativa entre el diagrama de tracción de dos muestras de estireno butadieno reciclado, una con buen comportamiento durante su reprocesado y otra con mal comportamiento.....	153
Figura IV. 1-13. Curva calorimétrica de un PS virgen suministrado por BP, Empera® 116. ....	156
Figura IV. 1-14. Curva de DSC de un Polibutadieno cis – trans suministrado por ACROS ORGANICS.....	157
Figura IV. 1-15. Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido de Empera® 514 suministrado por BP.....	158
Figura IV. 1-16. Curva calorimétrica de diferentes partidas de material recuperado de estireno. ....	159
Figura IV. 1-17. Temperaturas de transición vítrea de diferentes partidas de material recuperado de estireno .....	160
Figura IV. 1-18. Presencia de poliolefinas en los residuos de SB procedentes de la retirada de productos.....	161
Figura IV. 1-19. Curva de DSC de un HDPE 5023 virgen suministrado por REPSOL YPF. ....	162
Figura IV. 1-20. Curva de DSC de un PP ISPLEN® PB 180 G2M suministrado por Repsol YPF. ....	163
Figura IV. 1-21. Reacción exotérmica relacionada con el entrecruzamiento de butadieno.....	164
Figura IV. 1-22. Imágenes de la superficie de SB sometido a diferentes condiciones de procesado. (Temp. extrusión, Temp. Inyección, Tiempo de inyección).....	165
Figura IV. 1-23. Análisis calorimétrico de SB-RC-N-04 extrusionado a 245 °C.....	166
Figura IV. 1-24. Análisis calorimétrico de SB-RC-N-04 extrusionado a 230 °C.....	166
Figura IV. 1-25. Curva calorimétrica de SB-RC-N-05 con presencia de impurezas.....	168

Figura IV. 1-26. Curvas calorimétricas de distintas partidas de SB recuperado con presencia de PE y PP.....	169
Figura IV. 1-27. Curva calorimétrica y rampa de calentamiento utilizada en el análisis de Polibutadieno cis - trans suministrado por Acros Organics .....	171
Figura IV. 1-28. Curva calorimétrica de los dos tramos isotérmicos .....	172
Figura IV. 1-29. Reacción completa del calentamiento de butadieno cis - trans suministrado por Acros Organics.....	172
Figura IV. 1-30. Análisis calorimétrico de butadieno cis – trans con tramo isotérmico de 150 °C. ....	173
Figura IV. 1-31. Curva calorimétrica de los tramos isotérmicos entre 150 – 200 °C. ....	174
Figura IV. 1-32. Energía liberada durante el calentamiento isotérmico.....	175
Figura IV. 1-33. Análisis calorimétrico de la última rampa de calentamiento (100 – 350 °C). ..	176
Figura IV. 1-34. Energía liberada durante el último calentamiento (100 – 350 °C). ....	177
Figura IV. 1-35. Energía liberada durante el primer tramo (30 – isoterma °C) y el tercer tramo (isoterma – 100 °C). ....	179
Figura IV. 1-36. Correlación gráfica entre la energía liberada entre los diferentes tramos y la temperatura utilizada en el tramo isotérmico.....	179
Figura IV. 2-1. Variación de la resistencia del material con la exposición solar. ....	185
Figura IV. 2-2. Variación del alargamiento a la rotura del material con la exposición solar. ....	186
Figura IV. 2-3. Variación de la energía de rotura con la exposición solar. ....	188
Figura IV. 2-4. Variación del módulo de elasticidad en función de la exposición solar. ....	190
Figura IV. 2-5. Curva calorimétrica del polipropileno ISPLEN® PB 180 G2M suministrado por BP. ....	191
Figura IV. 2-6. Curvas calorimétricas de polipropileno a distintos tiempos de exposición UV..	192
Figura IV. 2-7. Detalle del pico endotérmico del PP en función del tiempo de exposición a la radiación UV. ....	193

Figura IV. 2-8. Valores de la entalpía de fusión del PP en función del tiempo de exposición UV. .....	194
Figura IV. 2-9. Detalle del inicio de la degradación del PP en función del tiempo de exposición a la radiación UV.....	195
Figura IV. 2-10. Representación gráfica del inicio de la degradación en función del tiempo de exposición UV. ....	196
Figura IV. 2-11. Micrografías de superficies de poliolefinas altamente degradadas, A – Polietileno, B – Polipropileno, debido a la radiación UV. ....	197
Figura IV. 2-12. Superficie de PP sin exposición solar (x200). ....	197
Figura IV. 2-13. Micrografía de superficie de PP con 100 horas de exposición UV (x200). ....	198
Figura IV. 2-14. Micrografía de superficie de PP con 200 horas de exposición UV (x200). ....	198
Figura IV. 2-15. Micrografía de superficie de PP con 300 horas de exposición UV (x200). ....	199
Figura IV. 2-16. Curva calorimétrica de SB sin exposición solar.....	200
Figura IV. 2-17. Curvas calorimétricas de SB con distintos tiempos de exposición solar. ....	201
Figura IV. 2-18. Salto de la línea base correspondiente a la transición vítrea del SB con distintos tiempos de exposición solar. ....	202
Figura IV. 2-19. Detalle de la zona del inicio del entrecruzamiento de butadieno de las muestras con distintos tiempos de exposición solar. ....	202
Figura IV. 2-20. Superficie de SB sin exposición solar en forma de lámina. ....	204
Figura IV. 2-21. Superficie de SB con 1008 horas de exposición solar. ....	204
Figura IV. 2-22. Superficie de SB con 2016 horas de exposición solar. ....	205
Figura IV. 2-23. Curva termogravimétrica de la lámina de SB sin exposición solar. ....	206
Figura IV. 2-24. Termograma del SB con 1008 horas de exposición solar. ....	206
Figura IV. 2-25. Termograma del SB con 2016 horas de exposición solar. ....	207
Figura IV. 2-26. Detalle del inicio de la degradación de las curvas termogravimétricas de las muestras con distintos tiempos de exposición solar.....	207

Figura IV. 2-27. Detalle del final de la degradación de las curvas termogravimétricas de las muestras con distintos tiempos de exposición solar.....	208
Figura IV. 2-28. Espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB sin exposición solar mediante ATR. ....	210
Figura IV. 2-29. Espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB con 168 horas de exposición solar mediante ATR.....	211
Figura IV. 2-30. Detalle del espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB con 1008 horas de exposición solar mediante ATR.....	211
Figura IV. 2-31. Detalle del espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB con 2016 horas de exposición solar mediante ATR.....	212
Figura IV. 2-32. Espectro infrarrojo de las dos caras de la lámina de SB con 336 horas de exposición solar mediante ATR.....	213
Figura IV. 2-33. Cromatograma de butadieno cis – trans suministrado por Acros Organics.....	216
Figura IV. 2-34. Detalle de los picos de mayor intensidad del cromatograma perteneciente al butadieno cis – trans suministrado por Acros Organics. ....	216
Figura IV. 2-35. Espectro para $R_T (1,36)$ correspondiente al Butadieno suministrado por Acros Organics.....	217
Figura IV. 2-36. Formula química del 1,3 Butadieno.....	217
Figura IV. 2-37. Espectro para $R_T (2,96)$ correspondiente al Butadieno suministrado por Acros Organics.....	218
Figura IV. 2-38. Dimerización de dos moléculas de butadieno para formar una molécula de 4 vinil – ciclohexano.....	218
Figura IV. 2-39. Cromatograma de Empera <sup>®</sup> 116, poliestireno cristal suministrado por BP.....	219
Figura IV. 2-40. Detalle de los picos de mayor intensidad del cromatograma perteneciente al Empera <sup>®</sup> 116, poliestireno cristal suministrado por BP. ....	219
Figura IV. 2-41. Espectro para $R_T (3,68)$ correspondiente al Poliestireno Empera <sup>®</sup> 116 suministrado por BP.....	220

Figura IV. 2-42. Formula química del monómero de estireno (104 m/z) y del benceno (78 m/z). .....	221
Figura IV. 2-43. Espectro para $R_T$ (36,31) correspondiente al Poliestireno Empera <sup>®</sup> 116 suministrado por BP.....	221
Figura IV. 2-44. Formula química del trímero de estireno.....	222
Figura IV. 2-45. Cromatograma de la muestra sin exposición solar.....	222
Figura IV. 2-46. Fragmentos obtenidos de la ionización del monómero de estireno correspondiente a un tiempo de retención de 3,63 min.....	225
Figura IV. 2-47. Iones para un tiempo de retención de 3,63 min. ....	225
Figura IV. 2-48. Espectro para un tiempo de retención de 22,88 min. ....	226
Figura IV. 2-49. Fragmentación del dímero de estireno.....	227
Figura IV. 2-50. Iones para un tiempo de retención de 36,26 min. ....	227
Figura IV. 2-51. Fragmentación del trímero de estireno.....	228
Figura IV. 2-52. Relación entre el dímero (SD) y el trímero de estireno (ST) con el monómero de estireno (SM) frente a las horas de exposición solar.....	229
Figura IV. 2-53. Relación entre el monómero de butadieno (BM) y el monómero de estireno (SM) frente a las horas de exposición solar. ....	230
Figura IV. 3-1. Variación de la tensión de rotura de HIPS con la temperatura de procesado. .	238
Figura IV. 3-2. Variación del alargamiento a la rotura de HIPS con la temperatura de procesado. .....	239
Figura IV. 3-3. Variación del módulo de elasticidad de HIPS con la temperatura de procesado. .....	241
Figura IV. 3-4. Variación de la energía de rotura en función de la temperatura de procesado del HIPS.....	242
Figura IV. 3-5. Relación entre la energía absorbida y la temperatura de procesado. ....	243
Figura IV. 3-6. Relación de la dureza con la temperatura de procesado. ....	244

Figura IV. 3-7. Relación del Índice de Fluidez realizado a distintas temperaturas con la temperatura de procesado. ....	246
Figura IV. 3-8. Curva calorimétrica de Empera <sup>®</sup> 514 suministrado por BP y procesado a 210 °C. ....	248
Figura IV. 3-9. Curvas calorimétricas correspondiente a la zona de la transición vítrea de las muestras procesadas a distintas temperaturas (210 °C y los 290 °C).....	249
Figura IV. 3-10. Evolución de la temperatura de transición vítrea frente la temperatura de procesado. ....	250
Figura IV. 3-11. Energía liberada por el entrecruzamiento del butadieno en función de la temperatura de proceso. ....	252
Figura IV. 3-12. Formula química de un HIPS. ....	253
Figura IV. 3-13. Espectro FTIR de HIPS (Empera <sup>®</sup> 514 de BP) con distintas temperaturas de procesado. ....	255
Figura IV. 3-14. Relación entre los diferentes picos correspondientes a distintos tipos de enlace en función de la temperatura de procesado. ....	257
Figura IV. 3-15. Relación entre el trímero de estireno (TS) con el dímero de butadieno (DB) y el monómero de estireno (MS).....	259
Figura IV. 3-16. Superficie de rotura de un poliestireno de alto impacto (Empera <sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a 220 °C. ....	261
Figura IV. 3-17. Identificación de la región espejo en la superficie de rotura de un poliestireno de alto impacto (Empera <sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a 220 °C. Detalle de la ramificación y crecimiento de microgrietas.....	262
Figura IV. 3-18. Micrografía de la región espejo de un poliestireno de alto impacto (Empera <sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a 220 °C. ....	262
Figura IV. 3-19. Identificación de la región de corte en la superficie de fractura de un poliestireno de alto impacto (Empera <sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a 220 °C. ....	263

Figura IV. 3-20. Micrografía de la región de corte de un poliestireno de alto impacto (Empera <sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a 220 °C. ....	263
Figura IV. 3-21. Superficie de rotura de un poliestireno de alto impacto (Empera <sup>®</sup> 514) suministrado por BP procesado a diferentes temperaturas. ....	265
Figura IV. 3-22. Micrografía de HIPS (Empera <sup>®</sup> 514) procesado a 210 °C para la observación de la superficie de rotura (x500). ....	267
Figura IV. 3-23. Micrografía de HIPS (Empera <sup>®</sup> 514) procesado a 210 °C para la observación de la superficie de rotura (x5000). ....	267
Figura IV. 3-24. Micrografía de HIPS procesado a 220 °C para observación de la superficie de rotura (x500). ....	268
Figura IV. 3-25. Detalle de la superficie de fractura del HIPS procesado a 220 °C (x5000). ....	268
Figura IV. 3-26. Micrografía de HIPS procesado a 230 °C para observación de la superficie de rotura (x500) ....	269
Figura IV. 3-27. Detalle de la superficie de fractura del HIPS procesado a 230 °C (x5000). ....	269
Figura IV. 4-1. Curva calorimétrica de HIPS reciclado con problemas de calidad superficial durante el proceso de recuperación. ....	275
Figura IV. 4-2. Esquema básico del Modelo de Cajas Equivalentes de Kolarik de dos parámetros. ....	278
Figura IV. 4-3. Correlación entre el parámetro "A" y la diferencia de los parámetros de solubilidad de los elementos que componen la mezcla. ....	282
Figura IV. 4-4. Aplicación del modelo EBM sobre el sistema HIPS-PP para la tensión de rotura con $V_{crit}=0$ ; $T_1 = T_2=1,8$ , para un nivel de adhesión A de 0,47. ....	284
Figura IV. 4-5. Comparación de los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo EBM, para las muestras procesadas a 220 °C. ....	285
Figura IV. 4-6. Comparación de los resultados experimentales y los obtenidos mediante el modelo EBM, para las muestras procesadas a 250 °C. ....	286

Figura IV. 4-7. Gráfico de tracción de un poliestireno de alto impacto (Empera® 514) suministrado por BP.....	287
Figura IV. 4-8. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de PP presente en las muestras procesada a 220 °C.....	288
Figura IV. 4-9. Variación de la Tensión de rotura en función del porcentaje en peso de PP presente en las muestras procesadas a 250 °C.....	288
Figura IV. 4-10. Variación del alargamiento en función del porcentaje en peso de PP presente en las muestras procesadas a 220 °C.....	290
Figura IV. 4-11. Variación del alargamiento de las muestras procesadas a 250 °C en función del porcentaje en peso de PP.....	290
Figura IV. 4-12. Variación del módulo elástico (E) en función del porcentaje en peso de PP para las muestras procesadas a 220 °C.....	292
Figura IV. 4-13. Variación del módulo elástico (E) en función del porcentaje en peso de PP para las muestras procesadas a 250 °C.....	292
Figura IV. 4-14. Variación de la energía de rotura con el porcentaje en peso de PP en las muestras procesadas a 220 °C.....	294
Figura IV. 4-15. Variación de la energía de rotura con el porcentaje en peso de PP en las muestras procesadas a 250 °C.....	294
Figura IV. 4-16. Variación de la energía de impacto en función del porcentaje en peso de PP para las muestras procesadas a 220 °C.....	296
Figura IV. 4-17. Variación de la energía de impacto en función del porcentaje en peso de PP para una temperatura de procesado de 250 °C.....	296
Figura IV. 4-18. Variación porcentual de la energía de impacto en función del porcentaje en peso de PP.....	297
Figura IV. 4-19. Micrografía de HIPS procesado a 220 °C (a: x500; b: x5000).....	300
Figura IV. 4-20. Micrografía de HIPS con un 2,5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 500). .....	301

Figura IV. 4-21. Detalle ampliado de la micrografía de HIPS con un 2,5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 5000). .....	301
Figura IV. 4-22. Micrografía de HIPS con un 5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 500). .....	302
Figura IV. 4-23. Detalle ampliado de la micrografía de HIPS con un 5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 5000). .....	302
Figura IV. 4-24. Micrografía de HIPS con un 7,5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 500). .....	303
Figura IV. 4-25. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 7,5 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 5000). .....	303
Figura IV. 4-26. Micrografía de HIPS con un 10 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 500). .....	304
Figura IV. 4-27. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 10 % de PP en peso procesado a 220 °C (x 5000). .....	304
Figura IV. 4-28. Micrografía de HIPS con un 2,5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 500). .....	305
Figura IV. 4-29. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 2,5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 5000). .....	305
Figura IV. 4-30. Micrografía de HIPS con un 5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 500). .....	306
Figura IV. 4-31. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 5000). .....	306
Figura IV. 4-32. Micrografía de HIPS con un 7,5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 500). .....	307
Figura IV. 4-33. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 7,5 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 5000). .....	307

Figura IV. 4-34. Micrografía de HIPS con un 10 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 500). .....	308
Figura IV. 4-35. Detalle ampliado de micrografía de HIPS con un 10 % de PP en peso procesado a 250 °C (x 5000). ....	308
Figura IV. 4-36. Variación del índice de fluidez (MFI) en función del porcentaje de PP de muestras procesadas a 220 y 250 °C. ....	311
Figura IV. 4-37. Curva calorimétrica y rampa térmica utilizada para el análisis de HIPS con un 2,5 % de PP en peso procesado a 220 °C. ....	312
Figura IV. 4-38. Salto de la línea base de HIPS con diferentes porcentajes de PP en peso procesadas a 220 °C. ....	313
Figura IV. 4-39. Salto de la línea base de HIPS con diferentes porcentajes de PP en peso procesadas a 250 °C. ....	313
Figura IV. 4-40. Relación entre la temperatura de transición vítrea y el porcentaje de PP en peso de muestras procesadas a distintas temperaturas. ....	314
Figura IV. 4-41. Representación gráfica de cadenas poliméricas. ....	315
Figura IV. 4-42. Valores de la energía liberada por el entrecruzamiento de cadenas de las muestras procesadas a distintas temperaturas y diferentes porcentajes de PP. ....	318
Figura IV. 4-43. Fórmula química de un HIPS. ....	319
Figura IV. 4-44. Espectro FTIR de film de poliestireno de alto impacto (Empera® 514) suministrado por BP. ....	320
Figura IV. 4-45. Fórmula química de un PP. ....	320
Figura IV. 4-46. Espectro FTIR de film de PP ISPLEN PB 180 G2M. ....	321
Figura IV. 4-47. Relación de los picos correspondientes a diferentes bandas de absorción en función del porcentaje de PP para las muestras procesadas a 220 °C. ....	324
Figura IV. 4-48. Relación de los picos correspondientes a diferentes bandas de absorción en función del porcentaje de PP para las muestras procesadas a 250 °C. ....	324
Figura IV. 5-1. Residuo de SB procedente de la máquina de envasado. ....	330

Figura IV. 5-2. Envases de yogurt de diferentes marcas comerciales. ....	331
Figura IV. 5-3. Curva calorimétrica de la lámina de poliéster. ....	332
Figura IV. 5-4. Estructura del politereftalato de etileno. ....	332
Figura IV. 5-5. Cromatograma del poliéster. ....	333
Figura IV. 5-6. Detalle del cromatograma para el primer compuesto del análisis del poliéster. ....	334
Figura IV. 5-7. Espectro para $R_{T(3,086)}$ correspondiente al metil – éster. ....	335
Figura IV. 5-8. Estructuras moleculares formadas de la fragmentación del metil – éster. ....	335
Figura IV. 5-9. Detalle del cromatograma para el segundo compuesto del análisis del poliéster. ....	336
Figura IV. 5-10. Espectro para $R_{T(9,439)}$ correspondiente al butil – éster. ....	336
Figura IV. 5-11. Proceso de recuperación de PS a partir de envases de yogurt. ....	340
Figura IV. 5-12. Distribución de pesos de las muestras de poliestireno. ....	342
Figura IV. 5-13. Distribución de pesos de las muestras de poliéster. ....	343