

## **0. Introducción**



## Justificación.

El reciclado de los materiales plásticos es un tema de especial interés en la sociedad actual. El consumo de plásticos ha sufrido un enorme incremento en los últimos años, especialmente a partir de los años 80. Paralelamente a este incremento en el consumo, se han ido generando grandes cantidades de residuos.

La relación volumen-peso tan elevada en éste tipo de residuo hace que la eliminación en vertederos no sea la mas adecuada; 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 nuestros días.

La Escuela Politécnica Superior de Alcoy (EPSA), está situada en una zona donde el sector industrial dedicado a la transformación y fabricación de productos plásticos tiene gran peso. El gran desarrollo de 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 una dedicada a 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.

La poliolefinas son un tipo de materiales en los que habitualmente trabaja el grupo <sup>(5,6,7)</sup>, ya que su transformación es muy habitual en los sectores industriales próximos a la EPSA (juguete, menaje, agricultura).

Otro sector donde cabe realizar especial mención es el sector del envase y embalaje, donde actualmente el PET ha sustituido al vidrio y a otros plásticos en artículos como botellas de leche, botellas para refrescos, envases de productos de limpieza... La importancia de este sector radica en la corta vida de los productos ya que se trata de productos de un solo uso que rápidamente pasan a ser un residuo; de este modo se generan grandes cantidades de material que es necesario tratar.

El presente trabajo pretende resolver ciertos problemas de compatibilidad con los que se encuentra tanto el reciclador como el usuario de material reciclado, durante el procesado de materiales reciclados.

## Objetivos

A la hora de estudiar un material reciclado, no podemos realizar un importante esfuerzo en el campo de la caracterización debido a la diversidad del material y a su bajo coste respecto al material virgen.

Por otra parte, las exigencias de los sistemas productivos, nos obligan a realizar una caracterización del material (propiedades mecánicas, térmicas, reológicas...) y a que además el material no presente ningún problema de procesado, de manera que su transformación se efectúe de manera similar al material virgen.

Por ello, nuestro principal objetivo va a consistir en determinar a partir de datos experimentales, que información podemos predecir acerca del comportamiento en proceso de un material reciclado y que modelos podemos emplear. A partir de estos datos se va a estudiar el efecto de la viscosidad en la incompatibilidad de residuos de materiales plásticos durante el proceso de reciclado.

Para estudiar este efecto, se plantean tres sistemas de mezclas, que corresponden con problemas reales encontrados en la industria. Los sistemas estudiados van a incrementar su complejidad a medida que avance el estudio:

- Materiales compatibles y similar viscosidad
- Materiales compatibles y diferente viscosidad
- Materiales incompatibles y diferente viscosidad.

En un primer caso se va a estudiar un sistema formado por dos materiales de la misma naturaleza o composición, y que no difieren excesivamente en su viscosidad. Del estudio de este sistema, se pretenden verificar los modelos más sencillos de compatibilidad y posterior comportamiento mecánico de las mezclas. Del mismo modo, se intentará predecir el comportamiento de las mezclas durante el proceso.

En el segundo sistema se va a estudiar el sistema formado por dos materiales de naturaleza química compatible, pero cuya diferencia en la viscosidad va a originar problemas en el proceso de mezcla.

Los materiales que hemos seleccionado para esta apartado han sido un PP reciclado y diferentes poliolefinas viscosas de alto peso molecular. En este caso, los problemas que hemos planteado resolver son los siguientes:

- Establecer el límite de diferencia de viscosidades para que la mezcla se comporte de manera compatible.
- En el caso de producirse problemas de compatibilidad, estudiar como ésta afecta a las propiedades mecánicas y reológicas de la mezcla.

Por último, abordaremos el sistema de mezclas en principio más desfavorable, dónde además de tener materiales con diferente viscosidad, éstos presentan una incompatibilidad debida a su propia naturaleza. Este caso se puede encontrar en determinadas ocasiones, como es el caso de los residuos de PET, los cuales están contaminados con restos de PE procedentes de los tapones.

En este caso el objetivo perseguido va a ser conocer la influencia del PE en el proceso de inyección del PET, y como éste afecta a las propiedades finales de la mezcla.

## Experimental

Los materiales utilizados para la realización del estudio han sido diferentes tipos de poliolefinas (PE, PP) tanto vírgenes como recicladas, y PET específico para la fabricación de envases mediante el proceso de inyección-soplado. Como modificadores de viscosidad se han empleado distintas poliolefinas de alto peso molecular.

Para la realización de las mezclas se ha utilizado una extrusora de doble husillo con en fin de asegurar una correcta dispersión entre los componentes de la mezcla. Dichas mezclas han sido inyectadas en una inyectora marca Mateu&Sole modelo Meteor 270/75. El molde empleado para la transformación dispone de cavidades para la obtención de probetas normalizadas de tracción y de impacto (Charpy).

Para el estudio reológico se ha utilizado un reómetro capilar de la firma comercial Thermohaake modelo Rheoflizer, siguiendo la metodología descrita en la norma ISO 11443:1995

## Resultados

- Respecto al estudio de mezclas de materiales compatibles y similar viscosidad:

La caracterización del Polipropileno reciclado empleado en el sistema de mezclas, nos ha revelado que se trata de un material de alta calidad que apenas a sufrido degradación térmica durante su procesado.

El estudio de miscibilidad realizado, nos confirma que se trata de un sistema con una alta compatibilidad, de modo que se obtienen valores negativos de energía libre en todo el rango de composiciones.

El modelo de cajas Equivalentes (EBM), es adecuado para predecir las características mecánicas del sistema. La comparación entre los resultados teóricos y experimentales permite validar el modelo tanto para el módulo elástico como para la tensión de rotura.

El modelo propuesto para el cálculo del comportamiento reológico se muestra a priori correcto, ya que ofrece para las mezclas estudiadas, curvas reológicas intermedias a la de los materiales de partida. La validación experimental del modelo reológico propuesto, corrobora el buen funcionamiento del mismo en los tres materiales estudiados, observando una buena correlación entre los avances de flujos experimentales y simulados.

Se han obtenido unos errores relativos relativamente pequeños (en torno al 10%), entre los pesos de las inyectadas obtenidas experimentalmente y mediante simulación, siendo estos valores poco sensibles al origen de los parámetros reológicos utilizados en la simulación.

- Respecto al estudio de mezclas de materiales compatibles y diferente viscosidad:

El uso del PP ISPLEN<sup>®</sup> PB 140 G2M como modificador de viscosidad no va a provocar problemas de compatibilidad, pero su eficacia va a ser limitada, ya que con la adición de un 20%, el MFI de la mezcla tan solo disminuye hasta valores de 10 g/10min, lejos de la zona de MFI óptima para el proceso extrusión-soplado.

De modo general, la adición del PP ISPLEN<sup>®</sup> PB 140 G2M mejora las propiedades mecánicas del PP reciclado, obteniendo en las mezclas valores intermedios a la de los dos componentes, pero sin observar un comportamiento lineal.

El uso de UHMWPE GUR® 5113 como modificador de viscosidad provoca una pérdida generalizada en las propiedades del PP reciclado, independientemente del método de mezclado. El comportamiento mecánico observado en las mezclas es debido a que no existe ningún tipo de cohesión entre los componentes de la mezcla

Debido a que el UHMWPE GUR® 5113 posee una fluidez muy baja, podremos alcanzar los 5 g/10min típicos de un grado para extrusión-soplado, con la adición de un 30% de carga. Los valores de Índice de Fluidez obtenidos son mucho más elevados de lo esperado, ya que debido a la baja miscibilidad entre ambos polímeros, el material de mayor fluidez, en este caso el PP reciclado, se sitúa durante el ensayo en la parte exterior de la mezcla, permaneciendo en contacto con las paredes del cilindro y por consiguiente facilitando la salida de la mezcla a través de la boquilla.

El uso del HDPE ALCUDIA® C-20 como modificador de viscosidad, no ha producido disminuciones importantes en las propiedades mecánicas de las mezclas, obteniéndose incluso cierto incremento en alguna de ellas cuando la proporción de carga se encuentra en torno al 15- 20%.

El estudio reológico, nos ha desvelado que con proporciones de carga en torno al 20% de HDPE ALCUDIA® C-20, se alcanzan los valores de viscosidad típicos del proceso de extrusión-soplado.

Vistos los valores de MFI alcanzados con los tres modificadores de viscosidad incorporados, las proporciones de carga necesarias para conseguir dichas modificaciones, la evolución de las propiedades mecánicas de las mezclas, y considerando el precio de cada uno de los materiales, podemos decir que la opción más interesante para alcanzar los objetivos perseguidos es la de incorporar HDPE ALCUDIA® C-20 al PP reciclado en proporciones en torno al 20%.

- Respecto al estudio de mezclas de materiales incompatibles y diferente viscosidad:

La adición de HDPE al PET virgen mejora el proceso de inyección desapareciendo por completo los problemas durante la extracción de las piezas.

Los resultados obtenidos de la caracterización mecánica nos indican que mientras que la proporción de HDPE no supere el 5%, los valores tanto de Tensión de Rotura ( $R_m$ ) como de Deformación a la Rotura ( $\epsilon_r$ ) se mantienen similares a los obtenidos con el material virgen a la misma temperatura de molde. Para las mezclas con proporciones

de mezcla superiores al 5%, ambos valores descienden de forma acusada, especialmente los valores de Deformación a la Rotura ( $\epsilon_r$ ).

La adición de HDPE influye en gran medida sobre el proceso de cristalización del PET debido al solapamiento existente entre la fusión del HDPE y la cristalización del PET.

Los valores de viscosidad de las mezclas de PET con HDPE disminuyen constantemente a medida que aumenta la proporción de HDPE añadida al PET virgen.

Desde el punto de vista del proceso, la adición de HDPE convierte al PET en un material menos técnico, facilitándose en gran medida el proceso de inyección, aunque se pierdan ciertas propiedades mecánicas.

Las mezclas de PET con HDPE se pueden inyectar sin ninguna complejidad en un molde de inyección standard, observando que la mezcla de material es mucho más fluida que el PET virgen, motivo por el cual podemos disminuir las presiones y las temperaturas de inyección.

## Aportaciones propias.

De modo general, el trabajo es una aportación a la línea general de apoyo que nuestro grupo de investigación realiza en favor de la utilización de materiales plásticos reciclados. La idea general es que el usuario de estos materiales tenga las mismas ventajas que si utilizara un material virgen, destacando aspectos como:

- Control de calidad
- Disposición de herramientas de simulación
- Amplio abanico de 'grados' que permitan adecuar el material al proceso.

Si anteriores trabajos se han centrado más en las propiedades del material (relacionado con la calidad del mismo), en este trabajo se ha abordado el tema del proceso que afecta sobre todo a los dos últimos aspectos.

La aplicación de herramientas de simulación a materiales reciclados tiene poca relevancia bibliográfica, por lo que en ese sentido nuestro trabajo es novedoso. De los resultados se desprende que un reciclador con relativa facilidad puede aportar la información necesaria para la utilización de esta herramienta.

Cuando hablamos de ampliar el abanico de grados modificando la viscosidad, hemos encontrado que aún tratándose de materiales de naturaleza compatible, la diferencia de viscosidad va a ser un factor limitante. En aquellos casos que el propio generador de los residuos sea el que desee utilizarlos modificando la viscosidad, verá que solo puede realizarlo en un intervalo relativamente estrecho de viscosidades. Por el contrario, un reciclador con equipos más potentes de mezcla va a poder abordar este proceso con mayores garantías.

Respecto al último sistema de mezclas estudiado, hemos encontrado que dentro de las limitaciones que tiene el empleo de estas mezclas, vamos a poder aprovechar alguna de las debilidades del sistema en nuestro beneficio; de este modo, las impurezas de PE, dentro de unos límites, pueden ser beneficiosas durante el proceso de transformación del PET.

## Difusión de los resultados

- R. Navarro; S. Ferrandiz; J. López; V.J. Seguí. (2008) "The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate". *Journal of Materials Processing Technology*. (ISSN 0924-0136).195, 110-116.
- R.Navarro; J.López; S.Ferrandiz; J.V.Seguí. (2005) "Effecting of the processing variables in the injection of reinforced polyethylenes". *International Conference on Science and Technology of Composite Materials* (ISBN 987-544-162-7). Universidad Nacional de Mar del Plata. 7, 199-201.
- J.López; S.Ferrandiz; R.Navarro; F.Parres; J.M.Gallego (2007) "Analysis of low impact strength on weld seams for big extrusion blow molded parts". *Abstract book*. University of Porto. 1, 23-23.

- 
- (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) R. Balart, F. Parres, J. López, D. García (2005) "Predictive models of Ethlene-Vinyl Acetate (EVA) copolymers with powdered Zn Fillers. *Macromolecular Symposia*.
  - (6) J.R. Subiela, J. López, R. Balart, J.J. Garcia-Jareño, F. Vicente (2006) "Electrical properties of EVA filled by zinc. *Journal of Materials Science*.
  - (7) R.Navarro, J.López, S. Ferrándiz, J.Seguí (2008) "The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate". *Journal of Materials Processing Technology*.

## **I. Antecedentes.**



# 1 Residuos poliméricos.

## 1.1 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 látex 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 etilvinilacetato, 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-formaldehido.
- ◆ 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. 1-1. 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>
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
2003	3.854	3.505	2.710	4.649	120.10

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 3,9 millones de toneladas.

Tabla I. 1-2. Evolución de la producción de materias plásticas en España (en Tn) (ANAIP)

	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>Variación 03/02 (%)</b>
Plásticos Comerciales	2.376.969	2.325.682	2.418.202	2.525.909	+4.5
Plásticos Termoestables	531.583	513.456	500.426	510.327	+2.0
Plásticos Técnicos	119.373	140.057	168.550	170.924	+1.4
Otros plásticos	611.251	646.490	705.197	646.726	-8.3
<b>Total</b>	<b>3.639.176</b>	<b>3.625.685</b>	<b>3.792.375</b>	<b>3.853.886</b>	<b>+1.6</b>

Similar dirección toman los datos de consumo de plásticos por habitante, con una tendencia clara al alza y un consumo que alcanza casi los 117 kg/hab y año.

Tabla I. 1-3. Evolución del consumo en kg por habitante, de plásticos en España (ANAIP)

	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>
Plásticos comerciales	66.43	67.76	78.25	76.75
Plásticos termoestables	9.87	11.10	12.27	12.08
Plásticos técnicos	5.00	3.63	4.68	4.92
Otros plásticos	19.28	19.08	19.80	17.37
<b>Total</b>	<b>100.58</b>	<b>101.58</b>	<b>115.0</b>	<b>111.12</b>

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, hidrocrqueo, alcoholisis) 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.

## 1.2 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.

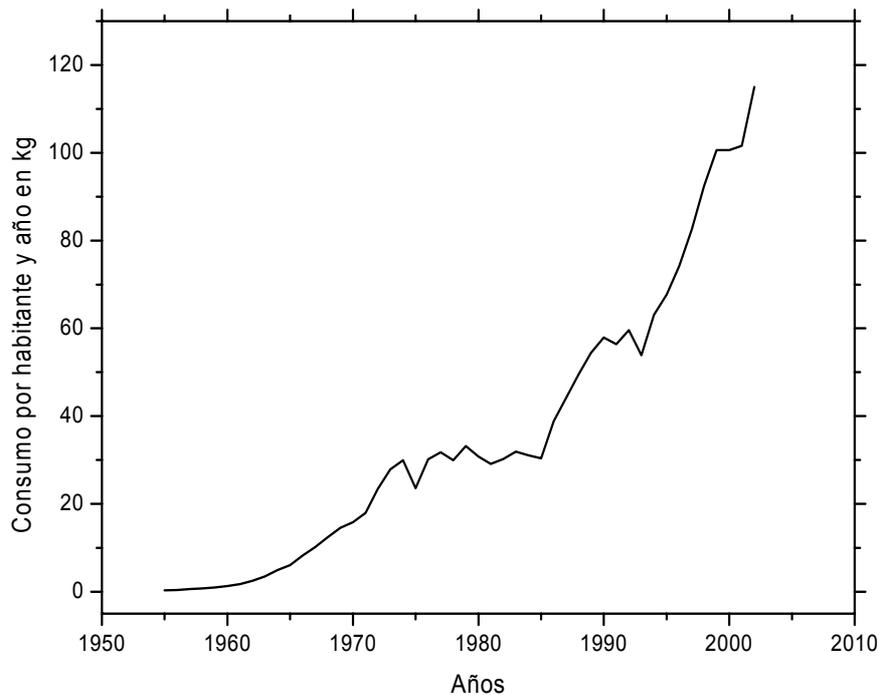


Figura I. 1-1. Evolución histórica del consumo de plásticos en España.

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. 1-4. 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, envases para productos de limpieza
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 2003, así como el incremento sufrido respecto al año anterior y el consumo per cápita por habitante y año.

Tabla I. 1-5. Consumo registrado en España de los polímeros más importantes.

<b>Tipo de plástico</b>	<b>Consumo (Tn)</b>	<b>Consumo (%)</b>	<b>Incremento 03/02 (%)</b>	<b>Consumo per cápita (kg/hab y año)</b>
LDPE	546.097	12.1	0.5	13.13
HDPE	688.480	15.2	-2.5	16.48
PP	761.232	16.8	10.2	19.14
PS	249.421	5.5	-9.2	6.03
PVC	537.302	11.9	-2	13.78
PET	351.623	7.8	12.6	8.19
ABS y SAN	74.833	1.7	24.1	1.79
PMMA	23.145	0.5	2.7	0.6
Resinas Epoxi	39.760	0.9	16	0.95
Poliamidas	50.582	1.1	-3.2	1.3
Poliacetales	11.681	0.3	-10.8	0.28
Vinílicos	89.174	2.0	4	2.13
Poliuretanos	180.140	4.0	5.6	4.41
Otros	927.524	20.5	7.8	22.91
<b>Total</b>	<b>4.530.994</b>		<b>4.2</b>	<b>111.12</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 el nacimiento 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.

### **1.3 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.

### 1.3.1 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 varían su comportamiento durante procesos posteriores ([1] *Rek et al., 2004*; [2] *Salman, 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.

### 1.3.2 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. 1-2)

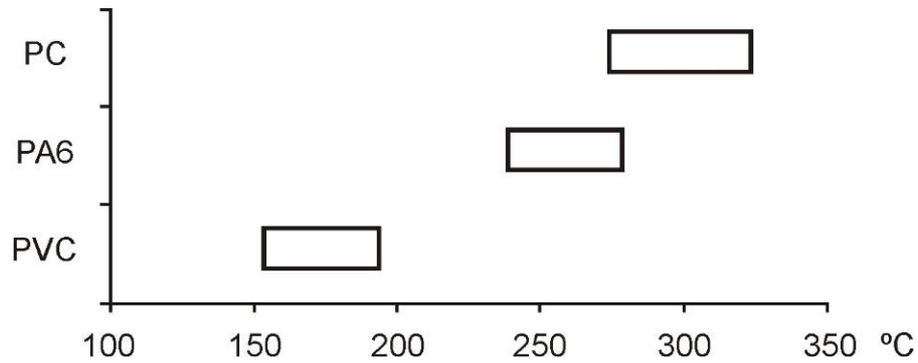


Figura I. 1-2. Rangos de transformación de distintos materiales poliméricos.

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 ésta depende del porcentaje de impureza presente.

Si la impureza está presente en una cantidad inferior al 3% y produce problemas en el producto final o 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. 1-6. 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 más 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 ([3] Fortelny et al., 2002; [4] Singh and Chanda, 2001; [5] Wang and Cui, 2005).
- ◆ Estabilizadores de proceso, que impiden la degradación durante el procesado del material.

Tabla I. 1-7. 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

### 1.3.3 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 deben tenerse en cuenta antes de optar 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. 1-8. Comparativa entre precios de materiales vírgenes y reciclados ([6] ANARPLA, 2005).

Material	Virgen		Reciclado	
	Grado	Precio €/kg	Grado	Precio €/kg
PE	Lineal Octeno	0,97	Natural	0,75
	Primera	0,85	Color	0,63
	Inyección	0,78	Negro	0,63
PP	Homopolímero	0,85	Natural	0,77
	Copolímero	0,90	Negro	0,60
PS	Alto impacto	1,05	Blanco	0,81
	Cristal	1,00	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 1,26 €/kg a diferencia del PE para soplado que presenta un precio de 0,97 €/kg ([6] 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 que 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 la 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 hasta del 10-15 %, permite ampliar la gama de materiales plásticos ofertados y de paso revalorizar materiales (los añadidos), ya que por encontrarse en pequeñas cantidades no son rentables de reciclar ([7] Ha et al., 1996; [8] Ha et al., 2000).

## 2 Sistemas de recuperación.

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

Anteriormente se ha comentado la dificultad de recuperar materiales poliméricos de forma conjunta, la incompatibilidad entre ellos y los diferentes rangos de temperatura que dificultan el proceso de recuperación. Para evitar la presencia de diversos materiales poliméricos en el proceso, es necesaria la separación de éstos. Son diversos los métodos que pueden utilizarse para separar los diferentes materiales, basándose en sus diferencias en cuanto a comportamiento químico y/o físico ([9] Dewulf and Van-Langenhove, 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 fracción inútil de tamaño grueso.

En los procedimientos de separación por gravedad, se vierte 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 tipo separación es mucho más precisa que la que puede realizarse por otros métodos de separación por gravedad.

La Tabla I. 2-1 muestra la densidad y el porcentaje de presencia en los residuos sólidos urbanos (RSU) de los principales polímeros.

Tabla I. 2-1. 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 purezas 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. 2-1).

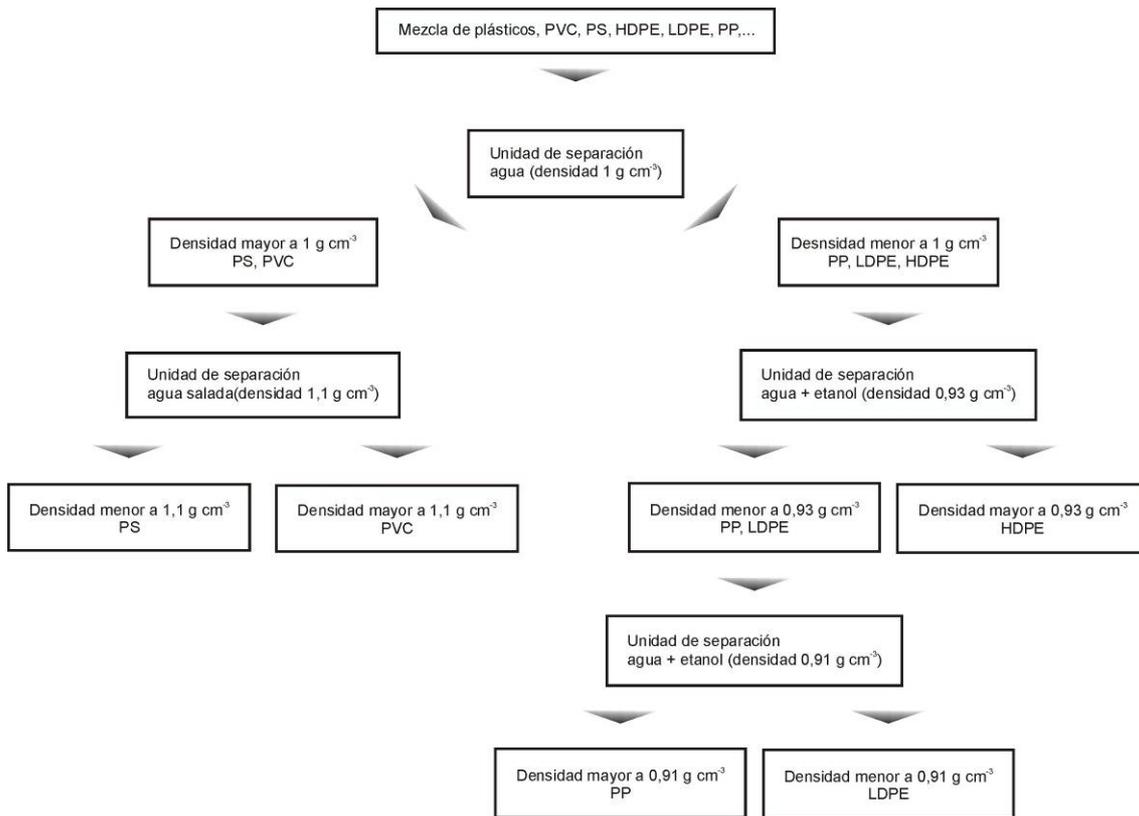


Figura I. 2-1. Esquema general de la separación de residuos plásticos mediante flotación.

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 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.

### 2.1.1 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, etc. Aunque se trata de métodos válidos son excesivamente costosos para su implantación a nivel industrial ([10] Lee and Shin, 2002; [11] Inada et al., 2001).

## 2.2 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.

### 2.2.1 Separación de metales.

La detección y separación de metales presentes en residuos plásticos a reciclar, es un paso vital para evitar posibles daños en toda la maquinaria utilizada en el proceso de

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

#### 2.2.2 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.

#### 2.2.3 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,...

#### 2.2.4 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 los “blends” obtenidos 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.

### 2.2.5 Modificación con aditivos.

La incorporación de aditivos a los plásticos es una práctica usual y necesaria, 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 producen.

Tabla I. 2-2. 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 durante la transformación,

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.

#### 2.2.6 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.

### 2.2.7 Extrusión.

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 graneadora, 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.

## 2.3 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 ([12] *Zhibo 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 ([13] *Yoshioka 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 ([14] *Williams and Williams, 1998*).

El calentamiento de los residuos a altas temperaturas origina su descomposición a través de una serie de reacciones (depólimerización, 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 ([14] *Williams and Williams, 1998*; [15] *Kaminsky, 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 hidrocrqueo.

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, proporcionando 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 hidrocrqueo 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 ([16] Day 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.

#### 2.4 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 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 se pueden alcanzar en los polímeros 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.

### 3 Mezclas de materiales plásticos

De forma paralela a la evolución de la tecnología, la industria se encuentra en una constante búsqueda de nuevos materiales capaces de conseguir mejores prestaciones: materiales más ligeros, de elevada resistencia, más eficientes, más seguros con el fin de satisfacer las cada día más exigentes especificaciones del mercado, de ahí que en la actualidad, el diseño de nuevas formulaciones de materiales, optimizadas, pueda repercutir en importantes beneficios para la industria y para el medioambiente.

En este entorno tan dinámico y exigente, los materiales plásticos están adquiriendo cada día mayor relevancia. No obstante, debido a su baja resistencia mecánica (en comparación con metales y cerámicos) y rigidez, los materiales plásticos encuentran ciertas limitaciones, también desde el punto de vista de su estabilidad térmica.

Sin embargo, existen diferentes formas de optimizar el comportamiento de los materiales plásticos. Una posibilidad interesante es la aditivación. La incorporación de determinadas materias durante el proceso de transformación puede contribuir a mejorar algunas prestaciones del material. Estas materias, denominadas aditivos, se incorporan con una doble finalidad: por un lado pueden ejercer de agentes protectores del material frente a los agentes externos: luz, humedad, calor,... o simplemente mejorar o modificar alguna propiedad: densidad, resistencia mecánica, viscosidad, comportamiento al impacto, rigidez,...

En el primer grupo se encuentran los estabilizantes a la luz que protegen al plástico frente a la acción de la luz solar altamente perjudicial para los materiales, o la incorporación de agentes estabilizantes antioxidantes que se encargan de frenar las reacciones de oxidación que conducen a la fragilización y consecuente degradación. El segundo grupo de aditivos es mucho más extenso y entre ellos se encuentran los modificadores de impacto, generalmente partículas elastoméricas dispersas en el material cuyo comportamiento se pretende modificar, agentes espumantes para mejorar la capacidad de aislamiento y reducir el peso, agentes reticulantes responsables de un entrecruzamiento parcial que contribuye a incrementar la rigidez, agentes antiestáticos para incrementar la conductividad eléctrica de algunos materiales que pueden acumular gran cantidad de electricidad estática por fricción,...

La aditivación es muy útil en el diseño de formulaciones de materiales plásticos y, de hecho, su utilización es masiva en la industria del plástico. No obstante, mediante la incorporación de aditivos, las propiedades alcanzables están limitadas. Al igual que en

el área de los materiales metálicos se ha desarrollado una tecnología basada en la mezcla/aleación de metales puros, consiguiendo unas características ventajosas frente a los metales puros, en el campo de los plásticos se está produciendo el mismo fenómeno. Si bien hace unos años, la práctica totalidad de los materiales plásticos empleados eran materiales vírgenes sin apenas mezclar, en la actualidad las mezclas están adquiriendo cada vez mayor protagonismo, sobre todo en aplicaciones técnicas donde se requieren materiales con excelentes prestaciones.

En principio, dada la facilidad de transformación de la mayoría de los polímeros, los procesos de mezclado se presentan como una alternativa interesante para mejorar sus prestaciones u obtener nuevos materiales capaces de satisfacer especificaciones cada vez más exigentes.

Los procesos de mezclado pueden realizarse en determinados momentos de la producción del polímero, dando lugar a materiales con propiedades muy distintas.

### **Síntesis.**

Cuando la mezcla se lleva a cabo durante el proceso de polimerización de los monómeros, es decir en el momento de la síntesis, se obtienen los copolímeros (si se emplean dos monómeros) o terpolímeros (si se emplean tres monómeros). Un copolímero puede considerarse como una mezcla química ya que el proceso de polimerización conduce a la formación de uniones químicas entre las distintas unidades de los diferentes monómeros.

### **Mezclado físico.**

Cuando la mezcla se lleva a cabo una vez polimerizados los diferentes monómeros, cada uno de los cuales de forma independiente, se obtiene una mezcla física. El blend se considera como una mezcla física donde no hay una unión química entre los monómeros de los diferentes polímeros.

Aunque las prestaciones que se consiguen mediante un proceso de copolimerización son, en la mayoría de las ocasiones, inalcanzables por las mezclas, los bajos costes de preparación y procesado de éstas junto con las buenas prestaciones obtenidas, las sitúan como una alternativa interesante en la preparación y optimización del comportamiento de materiales poliméricos. La utilización de los sistemas de mezclado mecánico convencionales, como extrusoras, para la preparación de estas mezclas, permite obtener una gama de materiales capaces de satisfacer un amplio rango de propiedades.

Las mezclas físicas, existen desde el comienzo de la industria del plástico. Ahora bien, es en las últimas décadas cuando su utilización se ha incrementado considerablemente y ha contribuido a la introducción de estos materiales en sectores industriales y tecnológicos ([17] Robeson, 1984). Inicialmente, el interés en las mezclas de plásticos se centró en el estudio de sistemas completamente miscibles, sin embargo, debido a escasez de sistemas con estas características, poco a poco el interés fue derivando en el estudio de mezclas parcialmente miscibles o inmiscibles y estableciendo la relación de la estructura de los materiales con las posibles interacciones causantes de la miscibilidad parcial y las condiciones termodinámicas adecuadas para llevar a cabo el proceso de mezclado.

### 3.1 Miscibilidad en mezclas de materiales plásticos.

#### 3.1.1 Aproximación termodinámica a la miscibilidad de polímeros.

Dada la naturaleza de estas mezclas, según la estructura de los materiales que la integran, se pueden dar diferentes fenómenos de compatibilidad/interacción que intervienen de forma decisiva en las prestaciones finales del material. Estas situaciones son consecuencia directa de la naturaleza de los polímeros que se someten al proceso de mezclado. Así, por ejemplo, la mezcla de dos polímeros fuertemente polares, con estructuras similares, da lugar a mezclas total o parcialmente miscibles donde se puede identificar una única fase más o menos homogénea.

Otra situación completamente distinta es cuando los dos polímeros que constituyen la mezcla son inmiscibles, entonces se forma un sistema bifásico. Uno de ellos actúa como matriz y el otro como fase dispersa. En general, se trata de mezclas con peores propiedades mecánicas que los sistemas miscibles ya que la adhesión entre las fases no es siempre óptima. Siempre y cuando se produzca cierta interacción entre las fases, las prestaciones finales del blend se verán incrementadas. En este sentido, muchas de las investigaciones que se están desarrollando en los últimos años van dirigidas en gran medida a mejorar la compatibilidad mediante la incorporación de agentes compatibilizantes, como puedan ser los copolímeros en bloque o de injerto.

La miscibilidad de dos polímeros viene regida por las leyes de la termodinámica ([18] Paul and Barlow, 1984).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (1. 1)$$

Siendo:

$G_m$       Energía libre de Gibbs de la mezcla.

$H_m$       Entalpía de la mezcla.

$S_m$       Entropía de la mezcla.

Si  $\Delta G_m$  es negativa en todo el rango de composiciones de la mezcla a una temperatura dada, los dos polímeros serán miscibles para cualquier composición. Si por el contrario  $\Delta G_m$  es positiva en todo el rango de composiciones, los polímeros serán inmiscibles. También puede ocurrir  $\Delta G_m$  sea positiva en un rango de composiciones y negativa en otro; en estas condiciones el sistema mostrará miscibilidad en el rango de composiciones correspondientes a  $\Delta G_m$  negativa, mostrando inmiscibilidad en el resto.

Como consecuencia de ello, la miscibilidad se ve favorecida en mezclas de polímeros de bajo peso molecular ya que el término correspondiente a la variación de la entropía es elevado. Además cuando exista una elevada similitud a nivel estructural entre los polímeros que se pretende mezclar, también existirá una elevada miscibilidad ya que la variación de la entalpía presenta valores bajos en comparación al término de la entropía.

Son muchos los estudios realizados para conocer e interpretar el concepto de interacción/miscibilidad de materiales poliméricos. Dada la dificultad para estimar  $\Delta G_m$ , se han planteado diferentes modelos que permiten llevar a cabo una aproximación. Así pues, el término de la entalpía presenta una dependencia cuadrática con la composición y el término entrópico se estima a partir de la contribución combinatoria a partir de un modelo de red para la mezcla ([19] Paul and Barlow, 1980). Se han desarrollado numerosos modelos para predecir los diferentes términos que intervienen en las consideraciones termodinámicas de las mezclas de polímeros ([20] Taimoori and Modarress, 2001; [21] Pinder, 1998) con aplicabilidad limitada, de ahí la complejidad de predecir si un par de polímeros serán o no miscibles, y, si lo son, en qué rango muestran esta miscibilidad.

$$\Delta H_m = B \cdot v_A \cdot v_B \quad (1. 2)$$

$$\Delta S_m = -R \cdot \left( \frac{\rho_A \cdot v_A \cdot \ln(v_A)}{M_A} + \frac{\rho_B \cdot v_B \cdot \ln(v_B)}{M_B} \right) \quad (1.3)$$

Desde el punto de vista termodinámico, se define un parámetro representativo de la interacción entre los polímeros que forman la mezcla; se trata del parámetro B, o energía de interacción polímero-polímero ([18] Paul and Barlow, 1984; [22] Merfeld and Paul, 1999; [23] Jin et al., 1998)

Siempre y cuando los valores de B sean inferiores a un valor crítico,  $B_{crit}$ , el sistema mostrará solubilidad. Este valor crítico está relacionado con los pesos moleculares medios en peso de las especies que forman el blend a través de la expresión:

$$B_{crit} = \frac{R \cdot T}{2} \cdot \left( \sqrt{\frac{\rho_A}{M_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{M_B}} \right)^2 \quad (1.4)$$

Valores de B comprendidos entre 0 y  $B_{crit}$ , conducen a sistemas estables ya que la  $\Delta G_m$  es negativa, puesto que la contribución del primer término de la derecha de la expresión (1.5) no supera al segundo término.

$$\Delta G_m = B \cdot v_A \cdot v_B + R \cdot T \cdot \left( \frac{\rho_A \cdot v_A \cdot \ln(v_A)}{M_A} + \frac{\rho_B \cdot v_B \cdot \ln(v_B)}{M_B} \right) \quad (1.5)$$

Son muchas las formas de evaluar las energías de interacción polímero-polímero, y en general, resultan ser útiles para llevar a cabo una aproximación a la estructura de un sistema de materiales poliméricos, tanto para mezclas binarias como mezclas ternarias, ya que permiten establecer los rangos de composiciones en que el sistema mostrará cierta miscibilidad ([23] Jin et al., 1998), Algunos métodos sencillos proponen la determinación de B a partir de los parámetros de solubilidad de los diferentes polímeros que integran el blend:

$$B_{AB} = (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (1.6)$$

y a partir de estos valores, ampliamente descritos en bibliografía, se puede determinar el parámetro de interacción ( $\chi$ ) entre dos polímeros para llevar a cabo una aproximación a la intensidad de las interacciones que tienen lugar en la estructura de la mezcla ([24] *Belhaneche-Bensemra and Bedda, 2001*), según la expresión:

$$\chi = \frac{B \cdot V_r}{R \cdot T} \quad (1.7)$$

Siendo

$\chi$	Parámetro de interacción polímero-polímero.
$V_r$	Volumen de referencia.
R	Constante de los gases.
T	Temperatura absoluta.

### 3.1.2 Miscibilidad en sistemas de polímeros.

Aunque existen sistemas de polímeros completamente miscibles (aquellos basados en mezclas de un polímero con diferentes tacticidades o con estructuras basadas en diferentes isómeros) la situación más habitual que se da en las mezclas de materiales poliméricos es la miscibilidad parcial tanto en sistemas bifásicos como en trifásicos, y en muchas ocasiones, la inmiscibilidad total ([25] *Hachiya et al., 1998*; [26] *Iza et al., 2001*).

Si bien los fenómenos de miscibilidad son más sencillos cuando la estructura y morfología de los polímeros es similar, también se está trabajando en el desarrollo de mezclas a priori incompatibles como las resultantes de la mezcla de un termoplástico semicristalino, el PET, con otro completamente amorfo, el PVC, incrementando la compatibilidad mediante la incorporación de copolímeros que actúan en la entrecara ([27] *Akovali and Karababa, 1998*), y en ocasiones para mejorar las prestaciones de las mezclas se incorporan fibras de refuerzo de diversa naturaleza con la finalidad de transmitir los esfuerzos en la entrecara ([28] *Matuana et al., 1998*).

Gran parte de las mezclas comerciales se centran en el segmento de los plásticos técnicos o de ingeniería, de ahí que se esté trabajando en la realización y compatibilización de blends de plásticos técnicos y de altas prestaciones ([29] *Seo and*

*Kim, 2002*) intentando mejorar la miscibilidad/compatibilidad a través de determinados tipos de interacciones.

En los últimos años se han llevado a cabo numerosos estudios cinéticos y termodinámicos sobre el proceso de separación de fases en el proceso de la mezcla. Sin embargo, la percepción general es que la mayoría de los sistemas de polímeros son inmiscibles como resultado de los bajos niveles de entropía de la mezcla como consecuencia del elevado peso molecular de los polímeros que integran dicha mezcla. A medida que incrementa el peso molecular de las especies que integran la mezcla, los grados de libertad del sistema se ven reducidos como se muestra en el modelo de red de Flory para las mezclas ([19] Paul and Barlow, 1980; [30] Ballauf and Dorgan, 1999). La principal diferencia entre mezclas de sistemas de componentes de bajo peso molecular con los de alto peso molecular radica en las diferentes posibilidades de ordenación en cada uno de los sistemas (Figura I. 3-1).

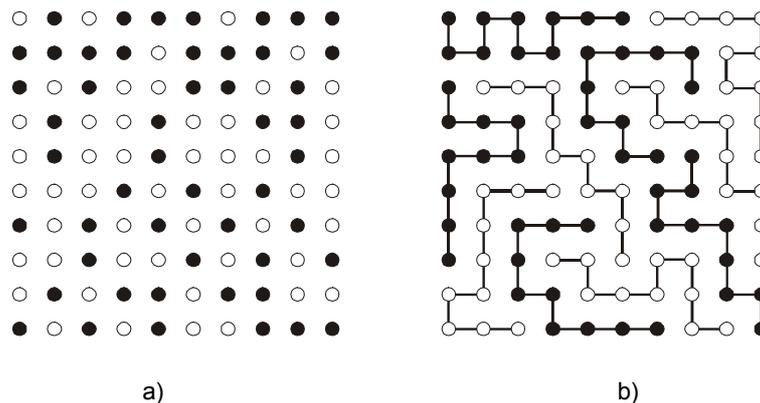


Figura I. 3-1. Representación esquemática de las posibilidades de mezclado de especies de bajo peso molecular (a) y alto peso molecular (b).

Las posibilidades de ordenación en sistemas con especies de bajo peso molecular son muy superiores a las de aquellos con especies de alto peso molecular. Como consecuencia de ello, los sistemas con especies de bajo peso molecular tienen entropías de mezcla elevadas mientras los sistemas con especies de elevado peso molecular contribuyen a la energía libre de Gibbs de la mezcla con un término entrópico de bajo valor, incluso cero para especies de peso molecular infinito.

De cualquier forma, esta noción de incompatibilidad ha ido evolucionando gradualmente ya que determinadas interacciones entre polímeros distintos pueden

incidir en un incremento de la miscibilidad. Además, se ha demostrado la influencia de otros factores como las condiciones de procesado, en la miscibilidad del sistema.

Aunque las mezclas de la mayoría de los polímeros presenten una separación de fases en su estructura como resultado de esta falta de miscibilidad, puede darse cierta compatibilidad entre los componentes que posibilita la preparación de estas. Por lo general, estos sistemas parcialmente miscibles suelen presentar dos temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) ([31] *Prolongo et al., 2002*). En caso de existir inmiscibilidad total, los valores de la  $T_g$  de cada uno de los componentes se mantienen en la misma temperatura, sin experimentar variación alguna. No obstante, en aquellos sistemas que presentan una miscibilidad parcial, aparecen dos  $T_g$  con los valores desplazados. Estas corresponden a la  $T_g$  de las fases ricas en cada uno de los componentes, que mantienen suficiente entidad como para experimentar esta transición térmica. La morfología de estas mezclas parcialmente miscibles es bastante característica, con un componente o fase rica en uno de los componentes que actúa como matriz, en la cual se encuentra disperso el otro componente o fase rica en otro componente ([32] *Zhong et al., 1997*; [33] *Schneider, 1999*). Recientes estudios en sistemas parcialmente miscibles proponen la existencia de una zona de co-continuidad en la cual ambos componentes contribuyen a las prestaciones finales del blend como si de matriz se trataran.

En este tipo de estructuras, los fenómenos de adhesión entre las fases juegan un papel decisivo en las prestaciones finales de la mezcla. Las interacciones en las zonas de contacto entre las dos fases, da lugar a una serie de fenómenos interfaciales de vital importancia para entender el comportamiento mecánico de las mezclas ([34] *Quintanilla, 1999*). La existencia de intensas interacciones en la entrecara conduce a una buena transmisión de tensiones en el sistema y este trabaja como un todo. Si los fenómenos de adhesión entre las fases no son intensos, el sistema carece de cohesión y, ante cualquier sollicitación externa, cederá fracturándose.

Así pues, aunque la miscibilidad total no es una situación generalizada en las mezclas de polímeros, la existencia de cierta solubilidad puede mejorar considerablemente los fenómenos de adhesión en la entrecara incrementando el nivel de compatibilidad e interacción entre ambos componentes que integran el blend y ello repercute en una optimización de las prestaciones del material ([35] *Shah and Poledna, 2003*). Son numerosas las mezclas que se comercializan a nivel industrial con nombres comerciales que se están imponiendo en el mercado (Tabla I. 3-1). La mayoría de estas mezclas no presenta solubilidad total (Tabla I. 3-2) donde se muestra un resumen de las características de diferentes mezclas utilizadas a nivel industrial ([17] *Robeson, 1984*), pero la existencia de miscibilidad en determinados rangos de

composiciones contribuye a la obtención de materiales con propiedades coherentes, en muchas ocasiones inalcanzables por los polímeros individuales.

Tabla I. 3-1. Ejemplos de blends de utilización en el sector de los plásticos técnicos.

<b>Componente principal del blend</b>	<b>Abreviación</b>	<b>Selección de Nombres Comerciales (Registrado por marcas comerciales)</b>
Mezclas de ABS	ABS+PA	Triax
	ABS+PC	Bayblend, Cycolor, Lupilon, Pulse, Terblend
	ABS+PVC	Lustran ABS, Novaloy, Royalite
	ABS+TPV	Desmopan, Estane, Prevail
Mezclas-ASA	ASA+PC	Bayblend, Geloy, Terblend A
	ASA+PVC	Geloy
Mezclas-PBT	PBT+ASA	Ultraur S
	PBT+PET	Valox
Mezclas-PC	PC+PBT	Azloy, Lupilon, Valox, Xenoy
	PC+PET	Makroblend, Sabre, Xenoy
Mezclas-PS	PS+PE	Styroblend
	PS+PP	Hivalloy
Mezclas-PP	PP+EP(D)M	Kelton, Santoprene
Mezclas-PPO	PPO+PS	Noryl, Luranyl
	PPO+PA	Norly GTX

Son muchas las ventajas que puede aportar una mezcla de diferentes materiales poliméricos ([17] Robeson, 1984; [19] Paul and Barlow, 1980). Entre otras características, se pretende mejorar la procesabilidad mediante el efecto plastificante de uno de los componentes, la resistencia mecánica y rigidez como consecuencia de la dispersión de un componente de alto módulo que actúa como una fibra de refuerzo, la resistencia al impacto mediante la dispersión de una fase de naturaleza

elastomérica en la matriz del plásticos frágiles, mejorar la lubricidad, la resistencia a la abrasión, la energía de impacto a bajas temperaturas, la estabilidad dimensional a temperaturas altas, resistencia química, ...

Tabla I. 3-2. Propiedades optimizadas mediante el blending para diferentes sistemas.

<b>Polímero base</b>	<b>Polímero modificador</b>	<b>Fases</b>	<b>Propiedad modificada</b>
PP	EPDM	Inmiscible	Mejora en flexibilidad y resistencia
HDPE	BR	Inmiscible	Mejora en flexibilidad y resistencia
LDPE, HDPE	Copolímeros de etileno	Inmiscible	Mejora en aceptación de cargas, flexibilidad y resistencia al desgarro
PS	PMMA	Inmiscible	Apariencia aperlada
PMMA	PET	Inmiscible	Menor coste y deformación
PBT	PET	Miscible	Menor coste, mejora el acabado
PC	Polietileno	Inmiscible	Mejora en la absorción de energía
PVC	Polietileno clorado (CPE) (<42 % Cl)	Inmiscible	Resistencia al impacto
HIPS	PPO	Miscible	Incremento de resistencia y HDT
ABS	PC	Inmiscible	Incremento de resistencia y HDT
ABS	Polisulfonas	Inmiscible	Incremento de resistencia y HDT
ABS	TPU	Depende del TPU utilizado	Incremento de dureza y durabilidad
ABS	$\alpha$ -MSAN	Miscible	Incremento de HDT

En definitiva, cualquier propiedad de un material polimérico puede intentar mejorarse a través de un proceso de mezclado con el material apropiado. Lo realmente complejo en la preparación de mezclas es la optimización de la formulación ya que, tal y como se ha visto anteriormente, los fenómenos de miscibilidad son determinantes en las prestaciones finales de estas. Además, no basta sólo con definir los materiales y los rangos de composición más apropiados; es necesario definir el conjunto de aditivos que se emplearán con determinada finalidad en dicha mezcla.

Otro punto importante es considerar la procesabilidad de estas mezclas. Si existe una similitud en cuanto a fluidez de ambos componentes, el procesado será relativamente sencillo, pero en aquellos casos en que exista una gran diferencia entre la fluidez de los dos componentes el proceso será más complejo y requerirá de la adición de determinadas materias para disminuir esta diferencia de fluidez y facilitar el procesado.

## 4 Propiedades reológicas de los materiales termoplásticos.

### 4.1 Principios básicos de la reología

El método más habitual de transformación de un polímero es mediante moldeo, donde el plástico en estado fluido adapta su forma a un molde o matriz para posteriormente solidificar, y por tanto tomar “forma”.

Es pues la viscosidad (y su concepto opuesto, la fluidez) una propiedad de la materia que intuitivamente todo el mundo conoce (lo mismo que rigidez, dureza). Pero desde un punto de vista técnico hemos de definir las expresiones matemáticas que nos determinan esta propiedad.

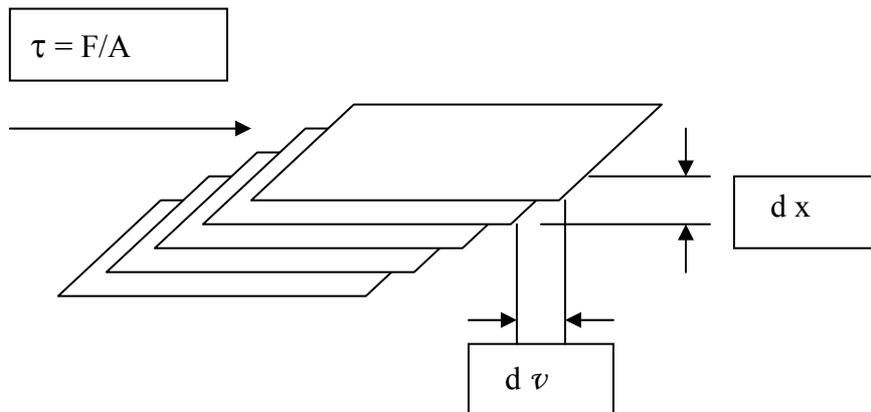
La ciencia encargada de este fenómeno es la Reología, que relaciona las tensiones y deformaciones permanentes e irreversibles que se producen al aplicar estos esfuerzos sobre la materia; es a la fin el fenómeno de flujo de un material, una deformación irreversible en la cual un material no vuelve a su configuración original una vez termina de aplicarse un esfuerzo.

La Reología, dentro del estudio de los plásticos, se aplica dentro de dos campos muy importantes para el conocimiento de estos materiales:

- El estudio del plástico cuando se encuentra en estado fluido, previo a la transformación.
- La deformación del material plástico cuando en estado sólido sufre esfuerzos por encima de su límite elástico. Son los fenómenos de viscoelasticidad y plastodeformación, de capital importancia para los materiales plásticos.

Es dentro del primer apartado, donde nos centraremos en el presente estudio, en aquella parte de la Reología que estudia las propiedades en cuando el material se encuentra como fluido.

Cuando aplicamos un esfuerzo cortante o de cizalla a un fluido vamos a originar un flujo laminar en este; las diferentes láminas se moverán a diferente velocidad según su posición, originando una deformación, es la velocidad de cizalla; si con poco esfuerzo conseguimos gran movilidad hablamos de fluidos poco viscosos, si es necesario realizar un esfuerzo importante o el deslizamiento es lento hablamos de fluidos viscosos.



La relación entre el esfuerzo de cizalla y el gradiente de velocidades generado es lo que definimos como la viscosidad:

$$\eta = \frac{(\tau)}{dv/dx} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.8)$$

La exposición original de esta relación es la *Ley de Newton*, la cual establece que para líquidos ideales la razón del esfuerzo a la velocidad de cizalla es una constante. Esta constante es la viscosidad ( $\eta$ ).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.9)$$

Esta es una hipótesis cierta para líquidos ideales (o newtonianos), pero las viscosidades de muchos líquidos, particularmente muchos de interés industrial, son dependientes del esfuerzo/velocidad de cizalla.

Los plásticos, en estado fundido, presentan un comportamiento que se desvía de la ley de Newton. Las diferencias que existen a nivel molecular entre los materiales poliméricos y los fluidos son las causas de este comportamiento anómalo:

- Los pesos moleculares son muy altos (usualmente entre  $10^4$  y  $10^9$  g/mol).
- Raramente todas las moléculas de un polímero tienen exactamente el mismo peso molecular (lo cual afecta al comportamiento reológico)

- Las moléculas de polímero pueden asumir una gran cantidad de configuraciones (alineamiento, entrecruzamiento) que afectan al flujo.

A partir de lo anterior, podemos prever que no tendrán un comportamiento "ideal", como efectivamente ocurre, de modo que dicho comportamiento se conoce como fluido no Newtoniano.

En general, se reconocen tres clases de comportamiento de flujo para fluidos no-Newtonianos:

- Fluidos independientes del tiempo: son fluidos cuya viscosidad es independiente del tiempo, pero depende de la velocidad de cizalla y de la temperatura.
- Fluidos dependientes del tiempo: son fluidos cuya viscosidad depende del tiempo y además depende de la velocidad de cizalla y de la temperatura.
- Materiales viscoelásticos: son fluidos no-Newtonianos que muestran un comportamiento predominantemente viscoso, pero exhiben de manera parcial un comportamiento elástico.

En nuestro caso nos centraremos de forma más amplia en el primer tipo de comportamiento de flujo para fluidos no-Newtonianos donde la viscosidad es independiente del tiempo

Existen modelos que buscan describir el comportamiento de flujo de estos materiales, es decir, predecir la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de cizalla. Cada modelo contiene parámetros, que son determinados al ajustar la curva del modelo a los datos experimentales.

Uno de los más utilizados es el modelo de la "Ley de la Potencia" de Ostwald de Waele. En este modelo la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de cizalla está dada mediante:

$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (1. 10)$$

Donde:

$\tau$  = Esfuerzo cortante

$\dot{\gamma}$  = Velocidad de cizalla o de cizalla

K = Constante de la ley de potencia

n = índice de la ley de potencia

De modo que n es una medida de la desviación del comportamiento newtoniano.

- Cuando  $n=1$  la Ley de la Potencia se transforma en la Ley de Newton de la viscosidad, entonces  $K$ =viscosidad. Se tendrá así un fluido newtoniano, donde la viscosidad permanecerá constante con respecto a la velocidad de cizalla.
- Cuando  $n<1$ , se tendrá un fluido no newtoniano de tipo pseudoplástico (o plástico), en el cual la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla.
- Cuando  $n>1$ , se tendrá un fluido no newtoniano de tipo dilatante, en el cual la viscosidad aumenta al aumentar la velocidad de cizalla.

Es decir, aquellos materiales cuya viscosidad disminuye cuando la velocidad de cizalla aumenta se les denomina pseudoplásticos (Figura I. 4-1). Cuando la velocidad de cizalla aumenta, las cadenas moleculares del polímero en un fundido o en una solución se 'desenredan', se estiran y se orientan de forma paralela a la dirección de flujo. Gracias a esta orientación de las moléculas, éstas pueden deslizarse más fácilmente, unas sobre otras, resultando en una reducción de la fricción interna y, por lo tanto viscosidad más baja.

Experimentalmente se ha encontrado que la mayoría de los plásticos fundidos se comportan razonablemente como fluidos pseudoplásticos (o plásticos).

La viscosidad de las sustancias dilatantes a diferencia de los pseudoplásticos, se incrementa con el aumento de velocidad de cizalla. Este comportamiento lo presentan ciertas pastas de PVC.

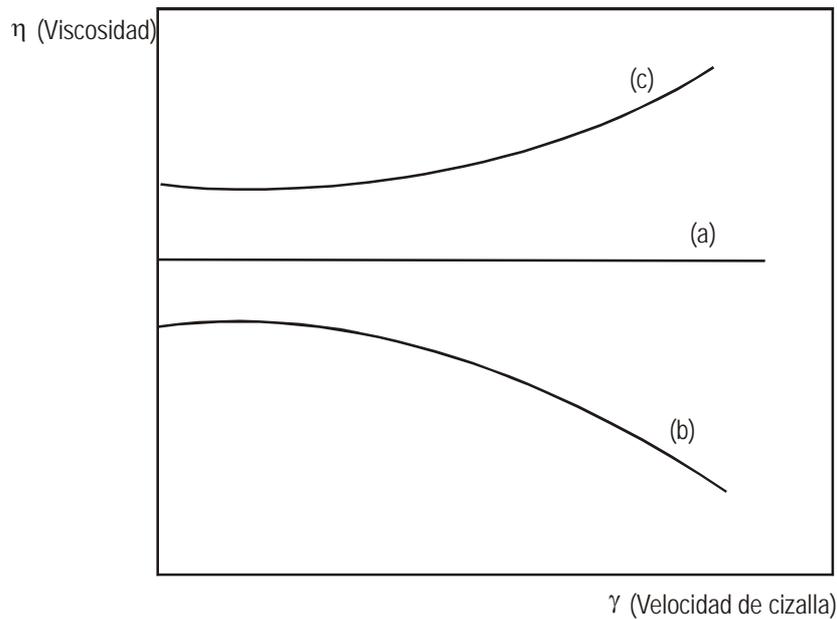


Figura I. 4-1. Curvas de viscosidad para (a) Newtonianos, (b) pseudoplásticos, (c) dilatantes

#### 4.2 Relación de la viscosidad con la estructura del polímero

La viscosidad de un material fundido es función de la temperatura, presión, velocidad de cizalla, peso molecular, distribución de pesos moleculares y estructura.

Estudiando la relación entre la viscosidad y la velocidad de cizalla de un polímero podemos decir de modo general que a baja velocidad de cizalla (zona I), la curva de viscosidad es constante e independiente de ésta (región Newtoniana). En este tramo la estructura del sistema está determinada por los movimientos correspondientes al estado térmico: la fricción en el sistema es constante y máxima. La zona Newtoniana es la que tiene una mayor viscosidad y se conoce como viscosidad a deformación cero ( $\eta_0$ ) (Figura I. 4-2):

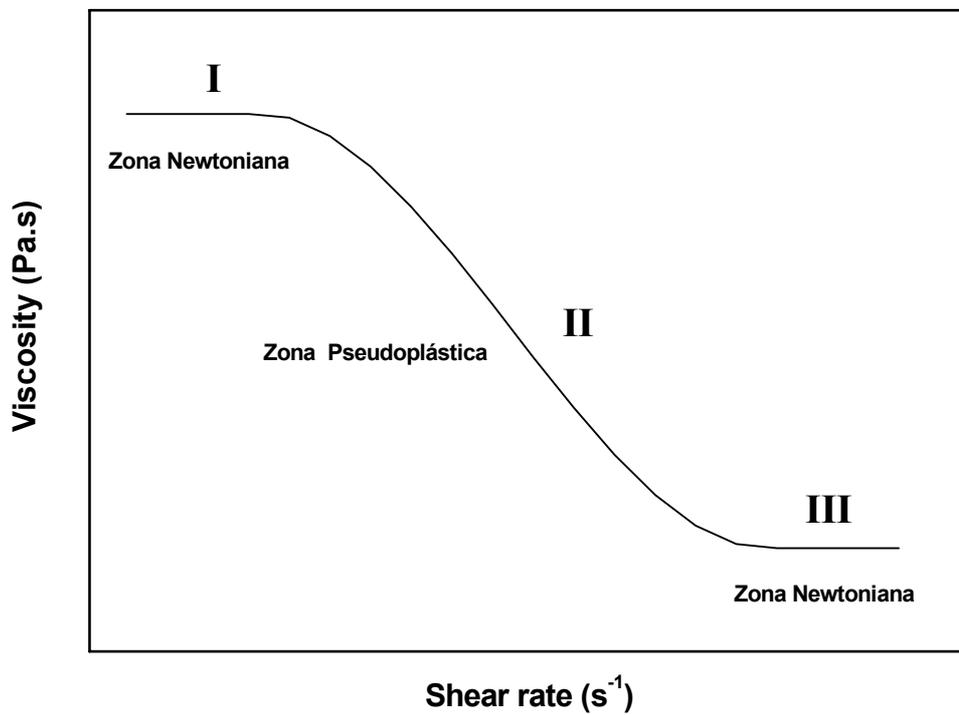


Figura I. 4-2. Curva de flujo para un material pseudoplástico

Conforme aumenta la velocidad de cizalla se produce el fenómeno de desenmarañamiento, es decir, la fricción entre las moléculas es cada vez menor y disminuye la viscosidad de manera progresiva. La zona II, donde la viscosidad es dependiente de la cizalla, es la más importante de la curva de flujo ya que la mayor parte de los procesos de transformación de plásticos trabajan con velocidades de cizalla dentro de esta zona (Figura I. 4-3).

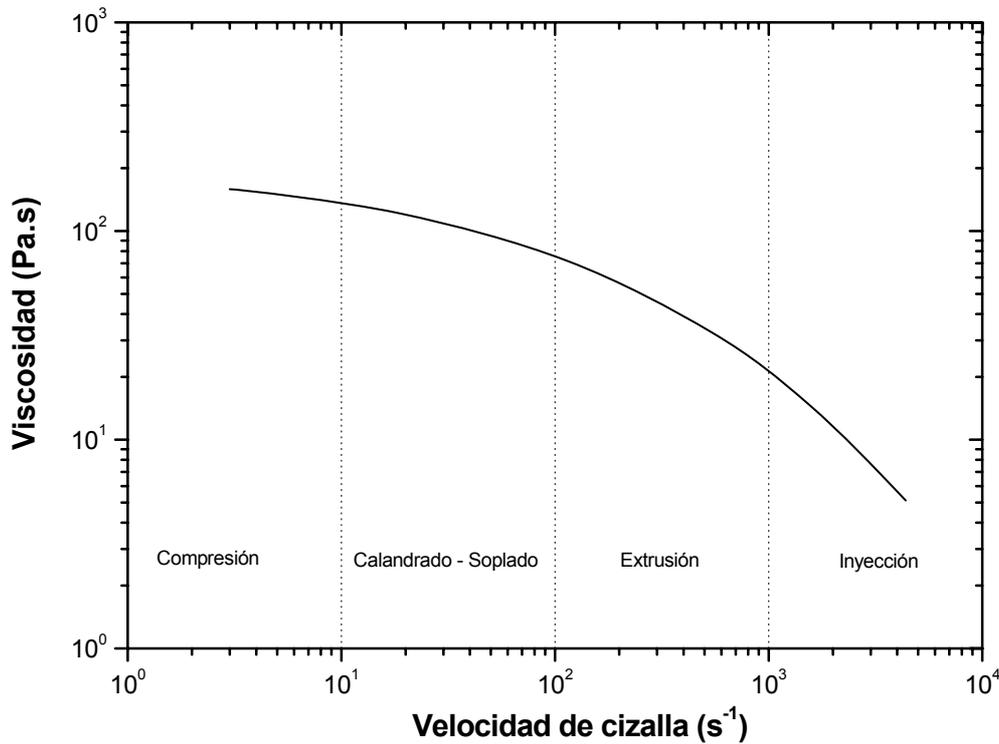


Figura I. 4-3. Velocidades de cizalla típicas para diferentes procesos de transformación

En el proceso de inyección, por ejemplo, se requieren velocidades de cizalla entre  $1000$  y  $100.000 \text{ s}^{-1}$ . Este valor máximo es función de las condiciones transformación y de las dimensiones de la pieza a moldear (principalmente de la entrada de material a la pieza).

Cada material tiene un valor crítico de cizalla, y que en el caso de Polipropileno se sitúa en torno a los  $24.000 \text{ s}^{-1}$ , por encima del cual se producen inestabilidades de flujo y degradaciones prematuras del polímero.

Como se ha podido comprobar, para explicar la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla, el modelo de la "Ley de la Potencia" de Ostwald de Waele es incompleto ya que solo predice la zona pseudoplástica. Existen otros modelos que predicen las curvas de flujo en las tres zonas de la Figura I. 4-2, de los cuales los modelos de Cross y Carreau ([36] Han and Yu, 1972) son los más utilizados.

Modelo de Cross:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta - \eta_0} = 1 + (\lambda \dot{\gamma})^{\alpha}$$

Modelo de Carreau:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta - \eta_0} = [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\beta}$$

En ambos casos el parámetro  $\lambda$  es una constante de tiempo característica, cuya inversa está relacionada con la velocidad de deformación a la cual empieza el comportamiento pseudoplástico. Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  son adimensionales y están relacionados con la velocidad de reducción de la viscosidad con la cizalla en la zona II (Figura I. 4-2).

Los materiales viscoelásticos sufren además efectos de memoria debido al carácter elástico que les caracteriza, provocando la aparición de esfuerzos normales, los cuales dependen de la velocidad de cizalla. Manifestaciones de este tipo de esfuerzos son, por ejemplo, el hinchamiento del material a la salida de la boquilla de extrusión. Su origen se encuentra en la naturaleza anisotrópica de estos materiales, en su capacidad de formar estructuras y en las fuerzas de recuperación que tienden a restaurar la estructura original de las macromoléculas deformadas por cizalla.

Numerosos modelos alternativos se han estudiado para materiales pseudoplásticos con y sin cargas, ([37] D.A.Drew, 1998).

Otro factor importante que se relaciona con la viscosidad de un material fundido es la temperatura a la cual se va a procesar. Si un material sensible a la temperatura se expone al calor prolongadamente, el resultado es una degradación térmica que puede conducir a una reducción de la viscosidad o bien a un aumento a través de procesos de entrecruzamiento.

La expresión comúnmente usada para relacionar la viscosidad con la temperatura es la ecuación de Arrhenius ([38] Rao, 1991):

$$\eta = A \cdot e^{\Delta E / RT} \quad (I. 11)$$

donde, A es una constante propia del material, E es la energía de activación, R la constante universal de los gases y T, la temperatura en Kelvins. Un valor elevado de la energía de activación indica materiales poliméricos con una alta sensibilidad a la temperatura.

Como se comentó anteriormente, la viscosidad, además de la velocidad de cizalla y de la temperatura, depende de los siguientes parámetros:

**Presión:** la presión reduce la movilidad y en consecuencia incrementa la viscosidad. Comparándolo con el efecto de la temperatura, el efecto de la presión no es significativo. Teóricamente el efecto de la presión puede calcularse con la siguiente expresión:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(\alpha_p \cdot p) \quad (I. 12)$$

donde  $\eta$ = viscosidad a presión  $p$ ,  $\eta_0$ =viscosidad a deformación cero,  $\alpha_p$  coeficiente de presión y  $p$ =presión en bares ([39] Prentice, 1997).

**Peso molecular:** La relación entre viscosidad y el peso molecular puede describirse con la ecuación de Mark-Houwink-Sakarada ([40] Billmeyer, 1987):

$$\eta = K \cdot M_w^{3.5} \quad (I. 13)$$

donde el valor de  $K$  es una constante que depende del material. Esta variación es importante para pequeñas velocidades de cizalla (zona Newtoniana), donde una reducción en el peso molecular o en las ramificaciones hace decrecer significativamente la viscosidad.

Para altos valores de velocidad de cizalla, es mucho menor ya que orientación reduce el efecto. La citada ecuación además indica la no linealidad entre la viscosidad y la estructura del polímero ([41] Pierce, 1982).

**Cristalinidad:** los materiales semicristalinos y muy polares presentan una mayor caída de viscosidad con la velocidad de cizalla ya que el desenrollamiento molecular modifica su morfología.

**Aditivos:** el efecto sobre la viscosidad depende de la cantidad y la naturaleza de los mismos. Así pues, como se observa en la Figura I. 4-4, las cargas y los aditivos ignifugantes contribuyen a aumentar la viscosidad, mientras que los lubricantes y los plastificantes la reducen.

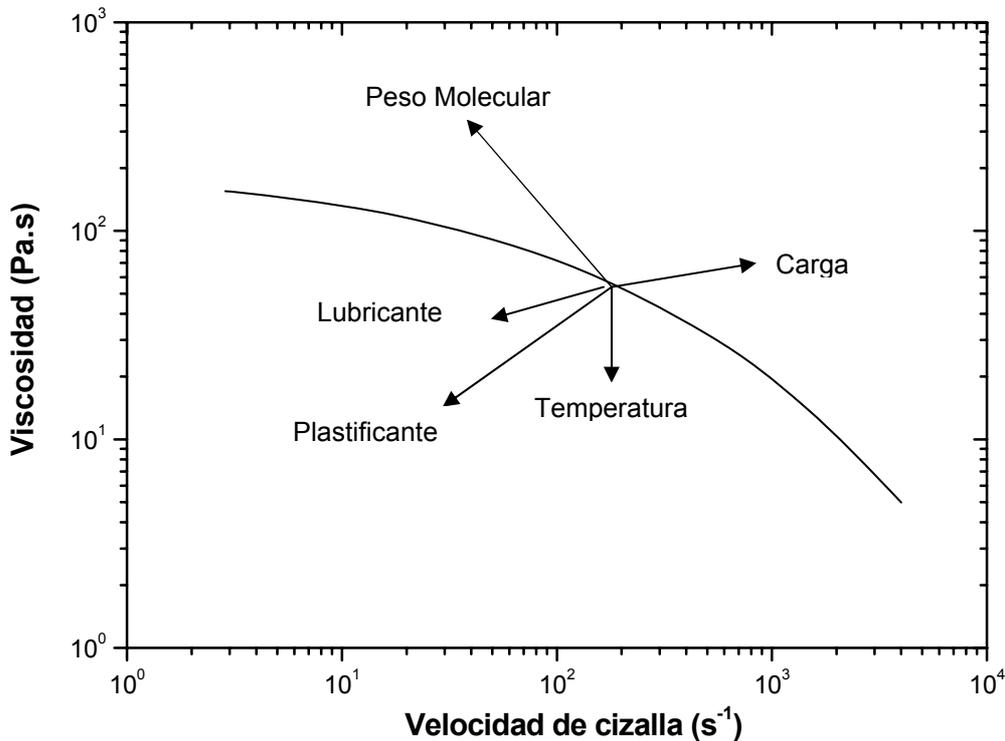


Figura I. 4-4. Influencia del peso molecular, la temperatura y diferentes aditivos sobre la curva de viscosidad de un material.

#### 4.3 Reología de mezclas de polímeros.

En estos últimos años se ha realizado un importante esfuerzo en desarrollar modelos matemáticos para poder predecir las propiedades reológicas de mezclas de polímeros, habiéndose obtenido razonables aproximaciones al comportamiento real de la mezcla ([42] Utracki L.A. , 2002).

Los modelos básicos de caracterización geológica de un material presuponen que a lo largo del flujo de material en estado fundido, existen propiedades como la continuidad, la homogeneidad y la isotropía. El principio de continuidad presupone que no existe ningún tipo de discontinuidad a lo largo del flujo; el de homogeneidad indica que no debe existir ningún gradiente de concentración de materia a lo largo del flujo, y la isotropía implica que el flujo general no impone ningún tipo de orientación sobre flujo de cada uno de los elementos que lo forman. Lógicamente, en el sistema multifásico formado por una mezcla de polímeros no se cumplen las premisas anteriores.

Por estos motivos los modelos matemáticos desarrollados para explicar el comportamiento reológico de una mezcla de polímeros, van a estar condicionados en gran medida por el grado de miscibilidad existente entre los componentes de la misma.

Para mezclas de polímeros compatibles, se han desarrollado modelos basados en la ley de mezclas 'logarítmica' ([43] Plochocki, 1978), de modo que la viscosidad de un sistema bifásico quedaría definida por la siguiente ecuación:

$$\log \eta = \phi_1 \cdot \log \eta_1 + \phi_2 \cdot \log \eta_2 \quad (1. 14)$$

donde  $\Phi$  es la fracción volumétrica de cada una de las fases y  $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$ .

Por otra parte, autores como Heitmiller ([44] Heitmiller, 1964) desarrollaron una ecuación suponiendo un flujo multiestratificado:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{w_1}{\eta_1} + \frac{w_2}{\eta_2} \quad (1. 15)$$

donde  $w$  denota la fracción en peso de cada uno de los componentes.

Otros autores como Carley y posteriormente McAllister's ([45] Carley and Crossan, 1981) elaboraron modelos basados en el modelo de Arrhenius, llegando a la siguiente expresión:

$$\ln \mu = x_1 \cdot \ln \mu_1 + x_2 \cdot \ln \mu_2 \quad (1. 16)$$

donde  $\mu$  es la viscosidad Newtoniana y  $x$  la fracción molar.

Otros autores han sugerido que la representación de la viscosidad frente a la composición de la mezcla, podría ser usada para clasificar el comportamiento reológico de las mezclas. Uno de ellos, Utracki ([42] Utracki L.A., 2002), sugiere que el logaritmo de la regla de aditivación podría usarse para predecir el comportamiento de flujo de una mezcla según la siguiente ecuación:

$$\log F = \sum_i w_i \cdot \log F_i \quad (1. 17)$$

dónde  $F$  y  $F_i$  son parámetros reológicos, por ejemplo la viscosidad cero o viscosidad Newtoniana ( $\eta_0$ ) de la mezcla del componente  $i$ , y  $w_i$  es una medida de la composición, usualmente expresada como peso o fracción de volumen de los componentes.

El uso de la ecuación anterior hace posible distinguir entre mezclas con una desviación positiva de la regla (PDB positive deviation blends), o una desviación negativa (NDB negative deviation blends) y una desviación positiva-negativa (PNDB positive-negative deviation blends) con una dependencia sinusoidal respecto del comportamiento de la regla de aditivación. Estos diferentes tipos de desviaciones, nos indicaran el grado de compatibilidad entre los componentes de la mezcla.

Además de estas interpretaciones cuantitativas, se han desarrollado ecuaciones para la caracterización reológica de mezclas a partir de la observación morfológica de la microestructura del blend mediante microscopia electrónica de barrido ([36] Han and Yu, 1972; [46] Starita, 1972).

Como es sabido, todos estos mencionados estudios reológicos se han realizado mediante sofisticados reómetros los cuales tienen un coste muy elevado y requieren para su manejo de personal especializado, por lo que dicho equipamiento suelen poseerlo los grandes fabricantes de polímeros y los laboratorios de investigación, lejos del alcance de los transformadores. El único parámetro reológico fácilmente accesible que dispone el transformador es el Índice de Fluidez (MFI). El Índice de Fluidez lo suele suministrar el suministrador de material o puede ser medido fácilmente en un equipamiento de bajo coste, al alcance de cualquier transformador. El MFI se define como el peso de polímero en gramos que se puede extruir a través de un capilar y en unas determinadas condiciones a lo largo de 10 minutos. A partir de este valor el transformador suele elegir el grado de material que más se ajusta a su proceso de transformación.

A pesar de que el MFI es un buen indicador del grado de material a utilizar, es un valor influenciado en gran medida por las condiciones del ensayo y las propiedades físicas y la estructura molecular del polímero. Por otro lado, teóricamente, el valor del MFI se ve afectado por la distribución del peso molecular, aunque autores como Smith ([47] Smith, 1977) y Borzenski ([48] Borzenski, 1978), han demostrado que este factor afecta al flujo de polímero únicamente a muy bajas ( $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) y muy altas ( $10^4 \text{ s}^{-1}$ ) velocidades de cizalla, mientras que el ensayo MFI se realiza bajo velocidades de cizalla medias. A pesar de estas limitaciones, el MFI sigue siendo un parámetro

simple y de fácil obtención para cualquier transformador que nos determina la habilidad de una resina para fluir. Sin embargo, es importante conocer la uniformidad de un flujo y otras propiedades reológicas que deben obtenerse mediante un reómetro. Este equipo permite determinar y cuantificar las relaciones entre la velocidad de cizalla y la viscosidad de los polímeros.

Han sido varios autores los que han propuesto distintos métodos para estimar los reogramas a partir del MFI y otros parámetros:

- Shenoy ([49] *Shenoy et al., 1983*) desarrolló un método para estimar el reograma de un material polimérico a partir de su MFI y de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )
- Menges et al ([50] *Menges g., 1983*) propusieron unas ecuaciones matemáticas para obtener reogramas a partir de la viscosidad cero (zero-shear viscosity) y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de un polímero.

## 5 Introducción a los principales materiales utilizados

### 5.1 Polipropileno

#### 5.1.1 Introducción

El polipropileno es un termoplástico perteneciente a la familia de las poliolefinas, ya que los monómeros de propileno (Figura I. 5-1), de los que se compone, solo contienen átomos de carbono e hidrogeno unidos mediante enlaces covalentes.

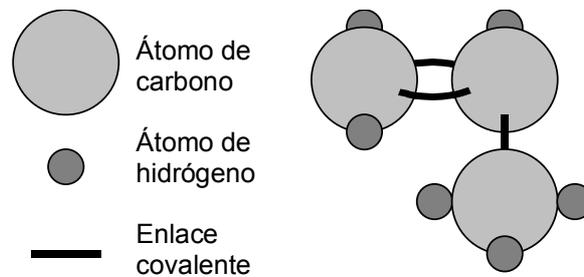


Figura I. 5-1. Molécula de propileno.

Su desarrollo comienza en 1954, cuando el investigador italiano Giulio Natta consigue polimerizarlo gracias al catalizador diseñado por Ziegler obteniendo polipropileno isotáctico. Estos dos investigadores obtuvieron el premio Nobel de química en 1963.

El polipropileno isotáctico suscitó tanto interés que solo pasaron tres años entre el descubrimiento de laboratorio y la primera producción comercial, siendo rápidamente explotadas su excelente combinación de propiedades térmicas y mecánicas.

Actualmente el polipropileno es uno de los más importantes termoplásticos comerciales; su consumo se incrementa más rápido que el total de todos los termoplásticos. Esta situación está llamada a continuar en el futuro por las siguientes razones:

- ◆ El bajo costo relativo del producto es debido al bajo costo del monómero y a la eficiente tecnología de polimerización, comparada con otros termoplásticos. Los continuos avances tecnológicos en métodos de producción prometen una futura reducción de costos debida a estas técnicas mejoradas.
- ◆ El polímero puede ser modificado para multitud de aplicaciones. A causa de la copolimerización, la orientación y otras técnicas, las propiedades físicas del producto pueden ser variadas hasta englobar un amplio rango de requerimientos térmicos y mecánicos.
- ◆ La facilidad en el procesado de estos polímeros concede un uso económico en la mayoría de técnicas de fabricación comercial. Modificaciones en la reología de fusión incrementan esta versatilidad. La versatilidad de este producto unida con su bajo costo favorece la introducción y desarrollos de nuevas aplicaciones. Es en resumen, dar al polipropileno nuevas aplicaciones y formas de uso significativamente diferentes a las disponibles actualmente .

#### 5.1.1.1 Polimerización

La polimerización es el proceso por el cual los monómeros se unen formando las macromoléculas.

Existen varios tipos de polimerización: reticular, por condensación y por adición. Dependiendo del tipo de monómeros que tengamos se producirá un tipo de polimerización u otro. Así, en el caso de los termoestables la polimerización será reticular. La polimerización por condensación se dará en monómeros que al unirse desprendan algún producto residual, generalmente agua. La polimerización por adición, la más sencilla de todas, se produce cuando el monómero tiene un doble enlace covalente en su estructura, generalmente uniendo dos átomos de carbono. Este doble enlace se rompe en un reactor mediante la aplicación de calor, presión y la presencia de un catalizador. Una vez roto este doble enlace obtenemos un mero, que es químicamente muy reactivo y tiende a unirse con otros meros, formando de esta forma los polímeros (las macromoléculas).

El polipropileno se obtiene mediante polimerización por adición (Figura I. 5-2). Esta presenta una serie de problemas adicionales frente al resto de polímeros que se obtienen por este procedimiento, ya que es el único que, teniendo un monómero asimétrico, puede presentar un alto grado de cristalinidad si conseguimos controlar su isotacticidad. En la polimerización del polipropileno debemos controlar muy

estrictamente la posición en la que se van uniendo los meros, ya que una pequeña variación en el porcentaje de cadena isotáctica frente al total, producirá una variación significativa en las propiedades mecánicas del material.

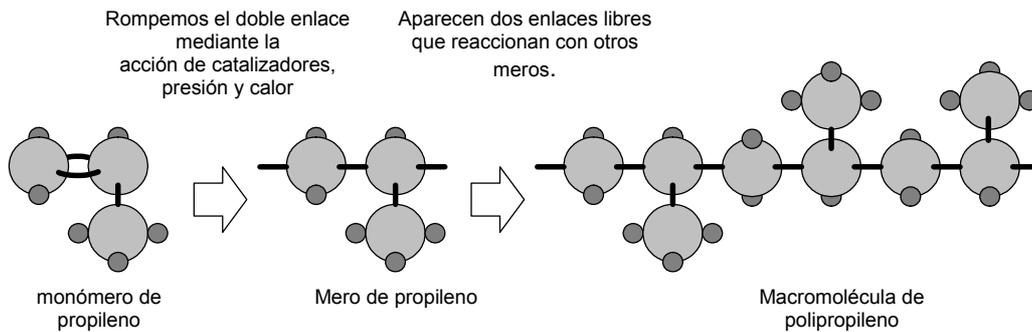


Figura I. 5-2. Esquema de la polimerización del polipropileno.

El proceso de polimerización es controlable gracias a los catalizadores (Tabla I. 5-1). Estos nos permiten obtener los distintos tipos y grados de polipropilenos utilizando unos u otros y variando las condiciones de polimerización: temperatura, presión, cantidad de catalizador.

En el proceso de polimerización del polipropileno se utilizan catalizadores Zeigler-Natta, los cuales son una combinación de halogenuros de metales de transición y halogenuros de alquilaluminio.

En la actualidad se también se utilizan otro tipo de catalizadores llamados catalizadores metallocénicos, consistentes principalmente en metallocenos (metales de transición), combinados con alquilaluminios. Estos catalizadores permiten producir tanto homopolímero como copolímero de una extraordinaria uniformidad en lo referente a microestructura, peso molecular, distribución de ramificaciones... controlando la estructura del metalloceno. También permiten producir, además de polipropileno isotáctico, atáctico y sindiotáctico.

Tabla I. 5-1. Algunos catalizadores empleados en la polimerización del polipropileno

Catalizador	Estereoespecificidad	Temperatura de polimerización
$\text{Cl}_3\text{-Al (C}_2\text{H}_5\text{)I}$	Isotático	+70 °C
$\text{Cl}_3\text{-Aminas}$	Isotático	+70 °C
$\text{Zr (C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{)Cl}$	Isotático	+70 °C
$\text{Cl}_4\text{V-Al (C}_2\text{H}_5\text{) Cl}$	Sindiotático	-78 °C
$\text{Cl}_4\text{V-Al (C}_2\text{H}_5\text{)}_3$	Atático	-78 °C

#### 5.1.1.2 Estructura del PP

La estructura molecular viene determinada principalmente por el tamaño y el orden estructural de las macromoléculas, de las cuales dependen las propiedades físico-mecánicas del material.

#### **Tamaño macromolecular.**

El polipropileno, como todos los polímeros ya sean sintéticos o naturales, está formado por un grupo de macromoléculas de diferentes longitudes y pesos moleculares con una distribución comprendida entre un amplio margen de valores. Por tanto el polímero no puede estar caracterizado por un peso molecular absoluto, sino por el peso molecular medio. El parámetro que nos da información acerca del peso molecular es el índice de fluidez (MFI). Este valor es inversamente proporcional al peso molecular, es decir, a mayor índice de fluidez, menor longitud de las macromoléculas.

#### **Orden estructural**

Podemos distinguir dos grados en el orden estructural del polipropileno:

El primero, perteneciente a la macromolécula simple, es esencial para el desarrollo de los demás tipos de ordenamientos. Este primer orden estructural es el que se refiere a la posición de los monómeros unos respecto a otros. Tendremos tres posibles ordenamientos (Figura I. 5-4):

- Monómeros desordenados originan macromoléculas atácticas
- Monómeros con configuraciones alternadas originan macromoléculas sindiotácticas.
- Monómeros con la misma configuración dan lugar a macromoléculas isotácticas, las cuales adquieren una configuración helicoidal. Este es el polipropileno utilizado comercialmente.

El segundo orden estructural, más complejo que el anterior, se produce debido a la estructura regular de moléculas isotácticas o sindiotácticas. Gracias a esta regularidad pueden producirse “empaquetamientos” de segmentos moleculares muy próximos entre si, produciéndose de este modo un orden tridimensional que forma una estructura cristalina. En la figura a continuación (Figura I. 5-3) se muestra la disposición de la estructura cristalina.

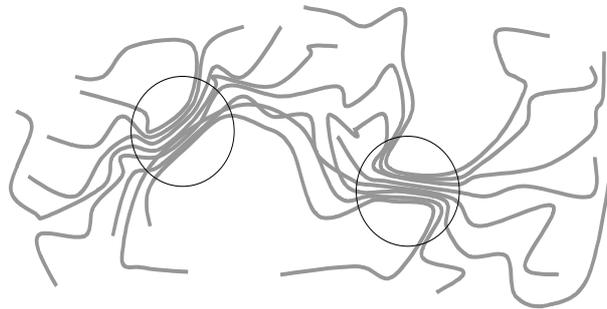


Figura I. 5-3. Estructura cristalina del polipropileno.

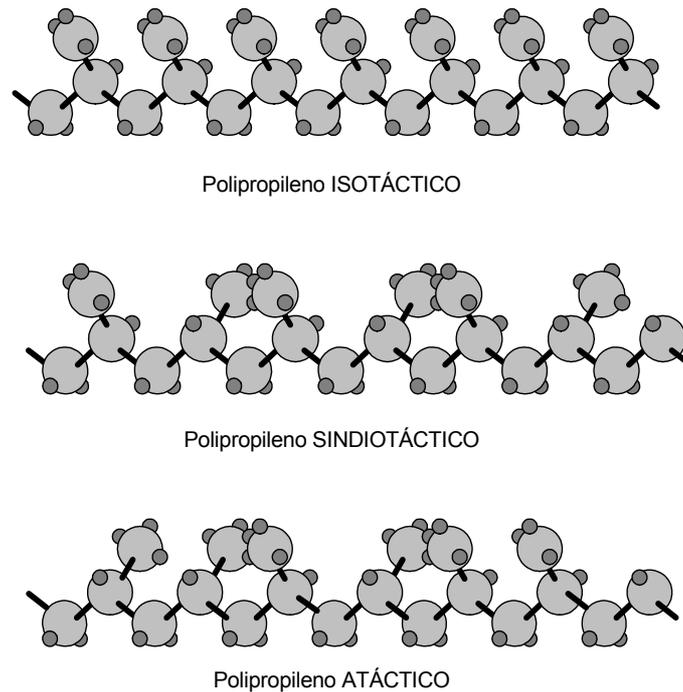


Figura I. 5-4. Configuraciones isotácticas, sindiotácticas, y atácticas

El grado de cristalinidad, así como otros datos acerca de la estructura del polipropileno pueden ser determinados mediante una serie de procesos analíticos basados en diferentes criterios. Los más utilizados son la solubilización fraccional, la determinación de la densidad, la difracción de rayos X y el análisis térmico. Este análisis térmico, denominado escáner de calorimetría diferencial (DSC), nos provee de información muy útil acerca de la estructura del polipropileno mediante la determinación de parámetros tales como la temperatura de transición vítrea, el calor de fusión, y la distribución de la cristalinidad entre otros.

### **Estructura del copolímero.**

Un copolímero es un plástico que contiene dos o más monómeros distintos en su estructura.

Mediante la introducción de comonómeros (monómeros de otros plásticos, como por ejemplo etileno) en las macromoléculas variamos la estructura molecular del

polipropileno, y en consecuencia sus propiedades. Estos comonómeros permiten la producción de grados de polímero con un amplio margen de propiedades físicas. Para obtener los distintos grados de copolímeros se varían el porcentaje de los componentes y sus pesos moleculares.

La copolimerización es utilizada para modificar la cristalinidad del polímero de forma controlada introduciendo irregularidades en las macromoléculas. El mejor resultado en términos de calidad viene dado por una distribución homogénea de las moléculas del comonómero. Cada cadena, independientemente de su longitud, ha de tener el mismo porcentaje de comonómero.

Los copolímeros de polipropileno más utilizados contienen etileno-propileno en fase elastomérica. En algunos casos el polietileno se presenta como una tercera fase del copolímero. La *Tabla I. 5-2* muestra los copolímeros más usuales del polipropileno.

Los copolímeros pueden ser producidos por mezclado mecánico de dos componentes.

*Tabla I. 5-2. Copolímeros propileno-etileno.*

<b>Esquema (P=propileno. E=etileno.)</b>	<b>Nombre</b>
PPPPPPPPPPPPPPPPPP	homopolímero polipropileno
PPPPEPPPPEPPEPPP	copolímero random
PPPPPPPP + EPEPEPE	copolímero en bloque
PPPPP + EPEP + EEEE	copolímero en bloque (polietileno como 3ª fase)
EPEPEPEPEPEPEPEPE	copolímero elastómero

La caracterización de estos copolímeros es difícil debido a la multiplicidad de tipos estructurales presentes. Una caracterización en profundidad requiere el conocimiento de la distribución de pesos moleculares, cristalinidad y composición. Debemos utilizar diferentes técnicas de fraccionamiento combinadas y analizar cada fracción usando los procedimientos de análisis anteriormente mencionados.

### 5.1.1.3 Tipos de polipropilenos

A modo de recapitulación de lo visto hasta ahora diremos que:

- ◆ Todo el polipropileno utilizado industrialmente es isotáctico, ya sea homo o copolímero.
- ◆ El polipropileno lo podemos encontrar en estado puro como homopolímero, o como copolímero si está mezclado con polietileno u otro plástico.
- ◆ Los copolímeros pueden ser copolímeros random (también llamados “estadísticos”), o copolímeros en bloque (o de alto impacto), conocidos popularmente por “copolímeros” o sencillamente “copo”.

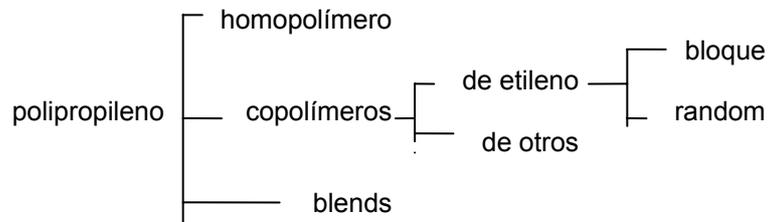


Figura I. 5-5. Esquema de los distintos compuestos en los que interviene el propileno:

Cada tipo presenta un balance de propiedades distinto, lo que nos permite elegir el material que más se ajuste a nuestras necesidades.

Partiendo de estos productos, podemos añadir cargas minerales o fibras para mejorar algunas de sus propiedades, obteniendo así los tipos reforzados.

Si les añadimos aditivos o estabilizantes especiales mejoraremos ciertas propiedades como la transparencia, la resistencia al fuego o a la intemperie, o las propiedades antiestáticas.

## 5.2 Polietilén Tereftalato (PET)

### 5.2.1 Introducción

El Polietilén Tereftalato (PET), es un polímero de poliéster termoplástico que se desarrolló, por primera vez en 1941, por British Calico Printers para el uso de fibras sintéticas. Los derechos de la patente fueron vendidos con posterioridad a DuPont e ICI que, sucesivamente, fueron vendiendo los derechos a muchas otras compañías.

A pesar de que inicialmente se producían para fibras, el PET se empezó a usar para films de embalajes en los años 60 y a principios de los 70 en el moldeo por soplado de botellas lo que ha representado su mayor utilización y despegue posterior.

La primera formulación del PET se obtiene en España a principios de la década de los 80, por el equipo técnico hoy al frente de la empresa Catalana de Polimers, entonces llamada Akzo.

El Polietilentereftalato (PET) es un plástico fuerte, ligero y de alto rendimiento. Las aplicaciones de este polifacético plástico suponen un amplio abanico que incluyen empaquetado, textiles y películas fotográficas, entre muchas otras.

Desde su introducción a mediados de los años 50, sobre todo en su estado como fibra con el poliéster, ha ido en constante evolución, llegándose a su aplicación más reciente : los envases.

El uso más extendido del PET en estos últimos tiempos en el sector envase ha sido la fabricación de botellas. Hace unos años, los fabricantes de bebidas observaron que aumentaba el consumo de éstas cuando el producto se envasaba en botellas más grandes, pero vieron que la ganancia potencial se podía perder si se usaban botellas de vidrio ya que aumentaba el peso del envase y se rompían con más facilidad.

El factor definitivo fue la crisis del petróleo de 1973, que incremento drásticamente el costo de la energía que se necesitaba para producir el vidrio, y convirtió en económicamente atractivas a las botellas elaboradas con plástico.

Es interesante observar que los incrementos en los precios del petróleo afectan más a los materiales como el vidrio y el aluminio, cuya fabricación necesita grandes

cantidades de energía que a los polímeros, que provienen de compuestos básicos del petróleo. El “contenido total de petróleo” es mayor para el vidrio y el aluminio que la mayoría de la polímeros debido simplemente a la energía que se usa en su manufactura : para el vidrio se requiere energía que permita alcanzar altas temperaturas , pero, en el aluminio se consume mucha energía en el procedimiento electrolítico que se usa en la extracción del mineral y su refino.

A lo largo de los 20 años que lleva en el mercado, el PET se ha diversificado en múltiples sectores sustituyendo a materiales tradicionalmente implantados o planteando nuevas alternativas de envasado impensables hasta el momento. Esta diversificación tan importante ha originado que el PET haya experimentado un gran crecimiento en su consumo y que siga siendo el material de embalaje que actualmente presenta las mayores expectativas de crecimiento en España. Una trayectoria semejante de crecimiento viene experimentando en Europa y que se estima continuará durante los próximos años.

Con relación a la cadena de transformación industrial y si analizamos someramente la situación en el mercado nacional, podemos indicar:

*Producción de resina de PET:* la producción nacional de las empresas productoras de resina se destina principalmente al consumo interior y una parte menor a la exportación. Mientras que en 2000 la producción nacional de resina de PET fue de 288.000 tm, en el año 2004 la capacidad instalada fue superior a las 400.000 tm, estimándose el consumo interior global superior a las 350.000 tm (Tabla I. 5-3).

Tabla I. 5-3. Producción y consumo de PET en España (en miles de toneladas) Fuente: CEP 2005.

	2000	2001	2002	2003	2004
Producción	288,9	327,3	348,0	378,1	402,1
Importación	70,2	82,0	100,4	120,4	118,0
Exportación	142,6	153,3	155,4	167,0	160,9
Consumo aparente	216,5	256,0	293,0	331,5	359,2

*Equipos de transformación de PET:* aunque la mayor parte de los equipos de transformación son de origen extranjero, se ha desarrollado una industria nacional de proveedores de equipos relevante y con mayor peso cada día. Podemos estimar que el 2002 aproximadamente el 10-15 % de la capacidad instalada de producción de envases es de producción nacional.

*Fabricantes de envases de PET:* el sector empresarial fabricante de envases de PET al que nos referimos tiene una vida muy corta (no alcanza los 25 años) y las sociedades pioneras fueron POLIESA, IBERPLÁSTICOS, HOLANPLAST y CAIBA. Más tarde fueron surgiendo otras compañías. En la actualidad sólo algunas empresas pioneras continúan su andadura mientras que la mayor parte han pasado a integrarse dentro de importantes grupos de embalaje con carácter multinacional. La capacidad de transformación para producir "envases huecos" en el mercado español ha evolucionado paralelamente al mercado existiendo actualmente una situación de sobrecapacidad dada la estacionalidad que presenta el mercado y al desarrollo tecnológico de los equipos de producción. Así de esta forma en 1995 la capacidad de transformación era de una 90.000 tm, en el año 98 en unas 189.000 tm y en el 2002 de unas 240.000 tm.

En el 1995 el número de compañías transformadoras era de 37. En el año 98 se duplicó esta cifra hasta las 70 compañías. Alcanzando en el 2002 más de 160 compañías involucradas en la transformación de PET. Hay que hacer constar que la mayoría de estas empresas son envasadores que soplan sus botellas en línea mientras que únicamente una veintena son fabricantes puros de envases. Durante estos dos o tres últimos años se ha desarrollado una industria muy importante de fabricación de lámina de PET que mediante su posterior termoformado ha permitido desarrollar un nuevo mercado de "envases planos" que hasta el momento estaba en manos de otros materiales.

*Envasadores / transformadores en PET:* la evolución tecnológica del envase con la aparición del pie "petaloide" frente al inicial de fondo esférico que demandaba el uso de un "base cup" de HDPE encolado al PET, así como el aumento de capacidad de producción de las sopladoras de envases desde las 600 botellas/hora del año 1980 a las más de 24.000 botellas/hora obtenidas a mediados de la década de los 90 ha supuesto un desarrollo fundamental en el mercado de este material. Dicha evolución ha permitido que lo habitual sea encontrar en la cabecera de las líneas de envasado, equipos, generalmente de soplado que permiten producir botellas de PET en línea a partir de preformas suministradas desde el exterior. Como alternativa a estos equipos de soplado en línea, existen máquinas integradas que producen envases a partir de la resina de PET.

Esta versatilidad industrial hace que en general los propios envasadores se hayan convertido en los mayores productores de envases apoyados desde el exterior por los suministradores de resina de PET o por fabricantes de preformas.

*Recicladores de PET:* a partir de 1998 se comienza a desarrollar la industria del reciclado coincidiendo con la puesta a disposición del mercado de las primeras balas de botellas provenientes de las primeras plantas de selección ([51] Awaja and Pavel, 2005).

Hasta nuestros días se ha producido un desarrollo industrial muy relevante dentro del mundo del reciclado ([52] Awaja, 2005). El volumen de las inversiones realizadas y la consiguiente capacidad instalada - superior a 50.000 Tm/año - nos permite confirmar que existe un grupo de empresas sólidas y tecnológicamente desarrolladas capaces de procesar, con lo más exigentes niveles de calidad, el material procedente de las plantas de selección españolas.

#### 5.2.1.1 Transformación del PET

A continuación se van a detallar los diferentes procesos básicos por los que se puede transformar el PET:

##### **Extrusión**

El PET puede extruirse para producir semielaborados y láminas. La temperatura durante la extrusión se debe situar en torno a las 250°C, sin llegar nunca a superar los 290°C en el cilindro.

Una vez obtenidas las láminas de PET (comúnmente utilizadas para la fabricación de cintas de audio y vídeo), es posible la orientación biaxial de las láminas mediante el estiraje.

La extrusión es un proceso de transformación del PET importante, ya que muchas de las botellas de bebida se obtienen por extrusión-soplado.

Por este método se obtienen también las fibras textiles para la fabricación de tejidos y material de relleno.

##### **Termoconformado**

Es un proceso posterior al de extrusión que nos permite transformar el material semielaborado.

Si las planchas de PET a utilizar en el termoconformado son de pequeño espesor, no existe ningún problema para su utilización en el termoconformado en vacío. En cambio, si las planchas a utilizar son de un espesor grueso, el termoconformado se hace más difícil debido al elevado punto de fusión (255°C), ya que la masa fundida tiene muy poca consistencia, siendo necesario aire de apoyo para que no se combe el material.

### **Inyección.**

Es el proceso mediante el cual fundimos el PET (existen grados especiales para tal fin), y lo inyectamos a presión dentro de una cavidad.

Mediante la inyección de PET podremos fabricar algunos envases (normalmente para productos cosméticos), carcasas, e incluso se están desarrollando sistemas para la obtención de piezas de la carrocería de los automóviles.

Mediante este sistema de transformación también se obtienen las 'preformas' que posteriormente serán sopladas para la obtención de botellas.

La inyección del PET se puede efectuar en una máquina convencional con la salvedad de disponer de un sistema de deshumidificación para reducir al 0.04% el contenido de humedad en la resina, que nos permita obtener en el producto final las propiedades esperadas.

Las temperaturas de transformación en inyección del PET están en torno a los 280°C siendo un valor relativamente elevado si lo comparamos con los termoplásticos más comunes para inyección (Tabla I. 5-4).

Tabla I. 5-4. Temperaturas típicas de transformación del PET y otros termoplásticos

	<b>PET</b>	<b>PVC</b>	<b>PP</b>	<b>HDPE</b>	<b>LDPE</b>	<b>PS</b>
Temperaturas del proceso de inyección (°C)	270-290	160-195	190-280	175-200	175-260	175-260

### 5.2.1.2 El reciclado de PET

Uno de los elementos significativos del PET es su carácter reciclable ([53] *Awaja and Pavel, 2005*). En Europa, gracias a la mejora en los sistemas de recogida selectiva, la cantidad en peso de PET reciclado ha ido aumentando un 30% anual desde el año 2001 hasta alcanzar un total de 500.000 toneladas de botellas recogidas en el 2003. Algunos países como Bélgica, Noruega, Alemania, Suiza y Suecia alcanzaron en el año 2003 el 70% de recuperación del total de botellas de PET consumidas.

Existen numerosas aplicaciones en las que el PET reciclado está siendo utilizado en la actualidad (Tabla I. 5-5), y otras muchas en las que podría serlo en un futuro, dependiendo de la cantidad y calidad disponible.

Tabla I. 5-5. Aplicaciones del PET reciclado en Europa en el año 2003 ([54] *Petcore, 2003*)

<b>APLICACIONES</b>	<b>Cantidades consumidas (%)</b>
Fibras textiles	72
Láminas	14
Películas	4
Envases - Botellas	8
Otras	2

Este espectacular aumento del PET en el sector presenta un importante problema desde el punto de vista medioambiental. Por este motivo se están realizando importantes esfuerzos para desarrollar nuevos y mejores métodos de reciclado que permitan la recuperación y el reciclado de este material.

La recuperación de los envases de PET se puede llevar a cabo de tres modos distintos:

***Recuperación de energía:***

Puesto que los recipientes plásticos son derivados de hidrocarburos, es posible emplearlos como combustibles alternativos. Este tipo de recuperación se puede emplear para:

- Generar energía eléctrica o térmica mediante hornos rotativos.
- Reemplazar los combustibles tradicionales (aceites, carbón o coque) en grandes hornos industriales.
- Producir gas de síntesis a partir de la gasificación del PET, para emplearlos como gas combustible para la producción de energía.

***Reciclado químico:***

El propósito del reciclado químico del PET es la obtención de precursores de materiales plásticos (polímeros de bajo peso molecular) y monómeros (materiales para la producción de nuevos materiales plásticos, combustibles gaseosos y líquidos).

Esta opción de recuperación de PET es la menos interesante desde el punto de vista medioambiental ya que el valor añadido al material recuperado es nulo.

***Reciclado mecánico:***

El propósito del reciclado mecánico del PET no es otro que obtener productos con un nivel de calidad adecuada para alcanzar las necesidades del mercado que lo demanda. Este tipo de recuperación es la que presenta un mayor atractivo desde el punto de vista industrial ya que el material reciclado puede alcanzar en el mercado un precio bastante elevado comparado con el precio del material virgen.

Previo al reciclado mecánico del PET se deben tener en cuenta una serie de consideraciones:

***Identificación:***

La correcta identificación de los materiales plásticos va a facilitar de modo notable la recuperación de los mismos a lo largo de todo el proceso de reciclado.

Existen diferentes formas de identificar las materias plásticas según el país de que se trate. La directiva europea exige la codificación numérica del 01 al 19, dentro de un símbolo que indique la reciclabilidad del material, pudiendo completar la información con la abreviación del material, colocada en la parte inferior del símbolo.

En la actualidad la Unión Europea está elaborando un símbolo único para su utilización en todos los países comunitarios.

En la figura a continuación se encuentran los símbolos identificativos actuales en diferentes países europeos (Alemania ,Italia, Suecia..) y en E.E.U.U (Figura I. 5-6).

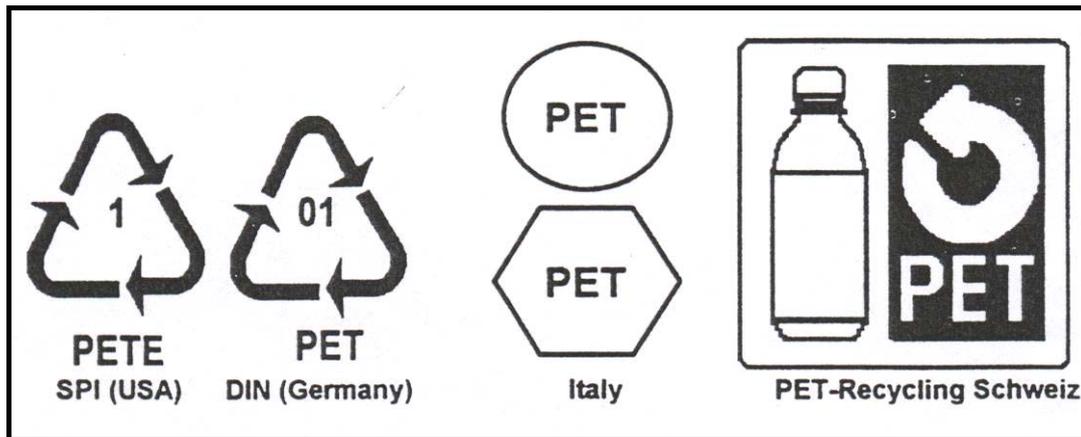


Figura I. 5-6. Sistemas de identificación para contenedores de PET

#### *Contaminación:*

La contaminación siempre representa una complicación añadida al proceso de reciclado de cualquier material. En algunos casos, según la calidad y el precio exigido al material reciclado se permite la permanencia de contaminantes hasta cierta proporción límite.

Los contaminantes en el caso del PET suelen provenir de residuos residentes en los envases ([52] Awaja, 2005), de suciedades y de otros contaminantes introducidos en el material durante las fases de manipulación y transporte.

Otra fuente de contaminación en el PET son eventualmente otros polímeros y otros materiales como papel (procedente de las etiquetas), metales, etc.

En el caso de materiales poliméricos debemos tener en cuenta la compatibilidad entre PET-contaminante para poder entender las proporciones máximas de contaminante permitido (Figura I. 5-7) ([55] Kalfoglou et al., 1995).

Las proporciones de estos materiales deben estar perfectamente controladas para que no superen la proporción máxima establecida para un correcto proceso de recuperación.

- Columna : Plástico principal en la mezcla  
 - Fila : Segundo componente o impureza

● COMPATIBLE  
 ⊗ PARCIALMENTE COMPATIBLE  
 ○ INCOMPATIBLE

	ABS	ASA	PA	PBT	PBT+PC	PC	PC+ABS	PC+PBT	PE	PET	PMMA	POM	PP	PPO	PPO+PS	PS	PVC	SAN	TPU
ABS	●	●	⊗	●	●	●	●	●	⊗	⊗	●	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	●	●	●
ASA	●	●	⊗	●	●	●	●	●	⊗	⊗	●	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	●	●	●
PA	⊗	⊗	●	⊗	⊗	○	○	○	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	⊗	⊗	○	⊗	●
PBT	●	●	⊗	●	●	●	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	●	⊗
(PBT+PC)	●	●	⊗	●	●	●	●	●	⊗	⊗	⊗	○	⊗	⊗	⊗	⊗	○	●	●
PC	●	●	○	●	●	●	●	●	⊗	●	●	○	⊗	⊗	⊗	⊗	○	●	●
(PC+ABS)	●	●	⊗	●	●	●	●	●	⊗	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	●	●
PC+PBT	●	●	○	●	●	●	●	●	⊗	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	●	●
PE	○	○	○	○	○	⊗	○	○	●	○	○	○	●	○	⊗	○	⊗	○	⊗
PET	●	●	⊗	●	●	●	●	●	⊗	●	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	●	⊗
PMMA	●	●	⊗	⊗	⊗	●	●	●	⊗	⊗	●	○	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	●	⊗
POM	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○	○	○	⊗	⊗	○	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
PP	○	○	⊗	○	○	○	○	○	⊗	○	○	○	●	○	⊗	○	⊗	○	⊗
PPO	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	●	●	●	○	⊗	⊗
PPO+PS	⊗	⊗	●	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	●	●	●	○	⊗	⊗
PS	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	●	●	●	⊗	⊗	⊗
PVC	●	●	○	○	○	○	○	○	⊗	○	●	●	⊗	○	⊗	⊗	●	●	●
SAN	●	●	⊗	●	●	●	●	●	⊗	⊗	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗	●	●	●
TPU	●	●	●	⊗	●	●	●	●	⊗	●	●	●	⊗	⊗	⊗	⊗	●	●	●

Figura I. 5-7. Compatibilidad entre polímeros (Bayer)

El proceso de reciclado mecánico del PET se puede resumir en las siguientes fases:

*Fase 1. Recogida de los residuos de PET:*

Las fuentes más comunes para de obtención de materia prima para el reciclado de PET son:

- Envases depositados en los contenedores situados para tal fin.
- Envases de PET incluidos en los Residuos sólidos Urbanos (RSU).
- Residuos industriales: industrias textiles (fibras), industrias productoras de film, etc.

*Fase 2. Separación manual/automática de envases de PET:*

La separación de los envases de PET entre el resto de residuos se realiza normalmente de forma manual (separación en cinta). No obstante existen sofisticados sistemas automáticos de separación de materiales.

*Fase 3. Empaquetamiento:*

Después de la separación, los envases de PET son prensados y empaquetados en balas de dimensiones normalizadas para el posterior transporte a la planta de reciclado mecánico dónde finalizará el proceso (Figura I. 5-8).

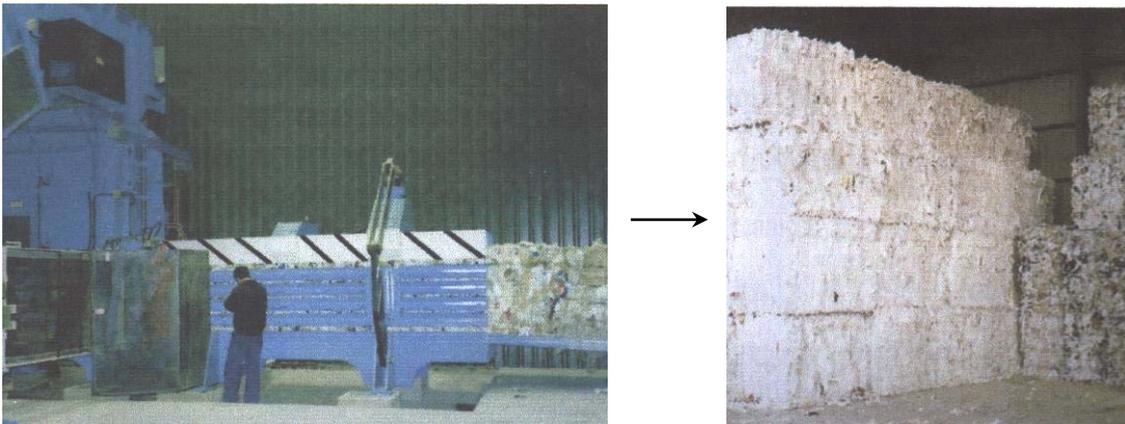


Figura I. 5-8. Prensado, embalaje y almacenaje del material.

*Fase 4. Triturado:*

Ya en la planta de reciclado, se procede al triturado de los envases por medio de molinos de gran tamaño (Figura I. 5-9).



Figura I. 5-9. Trituración del PET

*Fase 5. Separación mediante aire de papel y metales presentes en el material:*

Gracias a diferencia de densidad entre PET, papel/cartón y metales, se pueden separar estos materiales de modo no muy complejo.

La separación del papel se hace simplemente mediante unos ventiladores de potencia regulable.

La separación de metales se efectúa de igual modo, solo que combinando el sistema de ventiladores con un sistema de detección de metales (Figura I. 5-10).

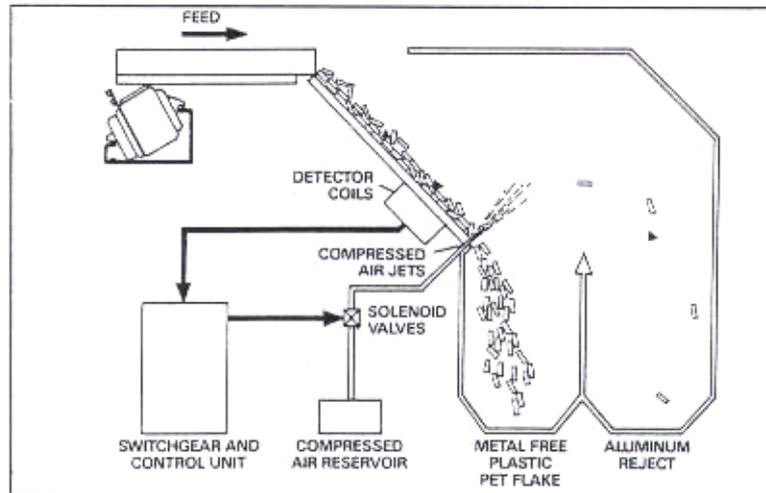


Figura I. 5-10. Sistema de detección/separación de metales

*Fase 6. Lavado con agua caliente:*

El material obtenido tras la fase anterior se somete durante 1-1,5 minutos a un lavado con agua caliente a 80°C aproximadamente.

En esta fase se consigue limpiar el PET de impurezas (suciedad, aceites, adhesivos, etc) y eliminar el estado tensional al que está sometido el PET en las botellas, ya que se obtienen mediante estirado biaxial (Injection- blow molding).

*Fase 7. Separación mediante flotación:*

Mediante un sistema flotación en agua se separa el PE (densidad <1) presente en el residuo procedente de los tapones de las botellas, de modo que queda suspendido en el baño, mientras que el PET (densidad >1) se sitúa en el fondo del recipiente.

*Fase 8. Lavado y secado:*

### Fase 9. Extrusión y triturado:

Mediante el proceso de extrusión se homogeneiza todo el material presente en la fracción obtenida tras la fase anterior. En esta fase se incorporan al material los diferentes aditivos necesarios para la obtención de una granza de PET reciclado con las características deseadas. Estos aditivos suelen ser estabilizantes, colorantes y otros polímeros (en el caso de querer obtener un blend) (Figura I. 5-11).



Figura I. 5-11. Equipo de extrusión de materiales reciclados.

### 5.2.2 Propiedades del PET

El PET es una resina de poliéster termoplástico, perteneciente al grupo de los poliésteres saturados lineales. El PET se puede transformar por los sistemas comúnmente habituales. Es un material de ingeniería y se utiliza especialmente siempre que se requieran buena estabilidad dimensional y resistencia a largo plazo; sus propiedades más interesantes son el deslizamiento, la resistencia al desgaste y sus propiedades térmicas ([56] Huglin and Zlatev, 1974).

Algunos de sus nombres comerciales se detallan en el siguiente cuadro (Tabla I. 5-6):

Tabla I. 5-6. Empresas productoras de PET y nombres comerciales.

Nombre comercial	Empresa fabricante
Arnite A	Dsm
Crastin	Ciba
Grilpet	Ems
Impet	Hoechst
Melinite	Ici
Petlon	Bayer

**\*Propiedades:**

**Densidad:** La densidad del PET cristalino se sitúa en torno a 1,38 g/cm<sup>3</sup> y la del PET amorfo en torno a 1,33 g/cm<sup>3</sup>.

**Estructura:** El PET, por su velocidad lenta de cristalización, en función del tipo y de las condiciones de inyección, puede tener estado amorfo-transparente o semicristalino-opaco, con un 30% a un 40% de cristalinidad. Si la temperatura del molde no supera los 40°C, se obtiene una estructura amorfa, con una transparencia total del material.

En cambio, si la temperatura del molde supera los 40°C (incluso pudiendo llegar a 140°C), se obtiene una estructura semicristalina, con un cierto grado de opacidad en el material.

**Materiales de refuerzo y carga:** se pueden utilizar algunos materiales de refuerzo y carga como fibras de vidrio, esferas de vidrio, cargas minerales, talco, fibras de carbono y aramida, y esferas de fibra de vidrio para reforzar termoplásticos (GMT)

**Color e imagen:** presenta brillo y transparencia en estado amorfo. Ofrece la misma claridad que el cristal y por tanto es el polímero que permite ensalzar el producto que contiene. Acepta tonalidades de todo tipo (verdosas, azuladas ...). De hecho es el principal plástico que se ha utilizado como sustituto del cristal en el envasado de cosméticos.

También hay que indicar que el PET semicristalino es opaco, pudiendo llegar a blanco.

Presenta un buen brillo superficial.

**Resistencia a agentes químicos:** en el siguiente cuadro se detalla la resistencia del PET frente a agentes químicos (Tabla I. 5-7):

Tabla I. 5-7. Resistencia del PET frente a agentes químicos. Datos obtenidos del Departamento Técnico de la empresa Catalana de Polimers

<b>Agente</b>	<b>Resistencia al agente</b>	
<b>Alcoholes</b>	Metanol	Si
	Etanol	Si
	Isipropanol	Parcial
	Cicloexanol	Si
	Glicol	Si
	Glicerina	Si
	Alcohol bencílico	Parcial
<b>Aldehidos</b>	Acetaldehído	Si
	Formaldehído	SI
<b>Hidrocarburos</b>	Benceno	Si
	Tolueno	Si
	Xileno	Si

	Hidrocarburos Alifáticos	Si
	Bencinas	Si
	Aceites minerales	Si
<b>Compuestos orgánicos clorados</b>	Tetracloruro de carbono	Parcial
	Cloroformo	Parcial
	Difenilos clorados	Si
	Tricloroetileno	Si
<b>Ester</b>	Acetato de etilo	Si
<b>Disolventes</b>	Eter	Si
	Acetona	No
	Nitrobenceno	No
	Fenol	No
<b>Ácidos</b>	Fórmico 90%	Si
	Acético	Si
	Clorhídrico 10%	Si
	Clorhídrico 30%	Parcial
	Fluorhídrico 10 y 35 %	Si
	Nitríco 10%	Si
	Nitríco 65 y 100%	No
	Fosfórico 30 y 85%	Si
	Sulfúrico 20%	Parcial
	Sulfúrico 80% o más	No
	Anhídrido sulfuroso seco	Si

<b>Soluciones acuosas</b>	Hidróxido amónico	No
<b>Alcalinas</b>	Hidróxido cálcico	Parcial
	Hidróxido sódico	No
<b>Sales (soluciones)</b>	Dicromato	Si
	Carbonatos alcalinos	Si
	Cianuros	Si
	Fluoruros	Si
<b>Sustancias varias</b>	Cloro	Si
	Agua	Si
	Peróxido de Hidrógeno	Si
	Oxígeno	Si

**Propiedades mecánicas:** para hablar de propiedades mecánicas tenemos que distinguir entre PET semicristalino y amorfo:

Podemos decir que el PET semicristalino tiene dureza, rigidez y resistencia elevadas con buena tenacidad incluso a  $-30^{\circ}\text{C}$ . También es de destacar su buena resistencia a largo plazo y su baja abrasión y buen deslizamiento.

Por otro lado el PET amorfo se comporta como el semicristalino, pero con menor dureza y rigidez, debido lógicamente a su estructura interna.

A continuación se expone un cuadro dónde se observan las propiedades mecánicas más importantes del PET y la comparación con otros polímeros (Tabla I. 5-8):

Tabla I. 5-8. Propiedades mecánicas comparativas

Propiedades ASTM	PET	PVC (Flexible)	PP	HDPE	LDPE	PS
Resistencia a tracción ( Psi )	7000-10000	1500-3500	4500-6000	3200-4500	1900-4000	5200-7500
Resistencia a compresión (Psi)	11000-15000	900-1700	5500-8000	2700-3600	----	12000-13000
Resistencia a flexión ( Psi )	14000-18000	----	6000-8000	----	----	10000-14600
Módulo de elasticidad ( x 10 <sup>3</sup> Psi )	400-600	----	165-225	155-158	38-75	330-475
Módulo de flexión ( 73 °F )	3350-450	----	170-250	145-225	40-105	380-490

**Propiedades eléctricas:** podemos decir que el PET ofrece un buen aislamiento, elevada rigidez dieléctrica, sin apenas influencia de la humedad del aire. Este material también posee un buen comportamiento dieléctrico ([57] Gupta, 1979).

A continuación se expone un cuadro dónde se pueden observar las propiedades físicas térmicas más importantes del PET y la comparación con las propiedades de otros polímeros (Tabla I. 5-9):

Tabla I. 5-9. Propiedades comparativas eléctricas

Propiedades ASTM	PET	PVC	PP	HDPE	LDPE	PS
Coefficiente de dilatación lineal (x10 <sup>4</sup> pulg.pulg.°C)	65	70-250	81-100	59-100	----	50-83
Conductividad térmica (x 10 <sup>4</sup> cal-cm/seg-cm <sup>2</sup> )	3.3-3.6	3-4	2.8	11-12	----	3.0

---

Resistividad dieléctica(v.mil)	420-450	300-400	600	450-500	-----	500-575
-----------------------------------	---------	---------	-----	---------	-------	---------

**Propiedades térmicas:** podemos decir, que junto con las propiedades mecánicas es donde más destaca el PET del resto de los materiales.

El PET semicristalino tiene muy buena resistencia al calor, situándose su temperatura de utilización entre -30 y +110°C, durante un largo periodo de tiempo. Si el periodo de utilización es corto, el PET sería capaz de soportar temperaturas incluso superiores (en torno a 240°C).

El PET amorfo es menos resistente al calor que el cristalino y podría llegar a enturbiarse por cristalización incipiente si se supera la temperatura de inicio de cristalización.

La temperatura de fusión del PET es de 255°C, momento en que empiezan a fundir las cristalitas (parte cristalina del PET).

Otra característica térmica importante es que el PET al quemarse produce humo denso y empieza a gotear.

## 6 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 apartado que consiste en el estudio bibliográfico sobre el reciclado de Polietilén Tereftalato (PET) y el reciclado de Polipropileno (PP), con el fin de establecer una plataforma de apoyo para los posteriores estudios.

### 6.1 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 multidisciplinares, 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 reciclado del Polietilén Tereftalato y del PP.

## **6.2 Estudio bibliográfico sobre el reciclado de Polietilén Tereftalato (PET).**

### **6.2.1 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:

- ◆ Polyethylene Terephthalate – PET
- ◆ High Density Polyethylene – HDPE
- ◆ Recycled
- ◆ Recycling
- ◆ Blends
- ◆ Rheology
- ◆ Viscosity

Finalizada la búsqueda se han encontrado 394 artículos de los cuales quedan 344 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 reciclado del PET.

Tabla I. 6-1. Resultados de la combinación de diversas palabras clave.

<b>Web of Science</b>			
<b>Funciones de búsqueda</b>		<b>Resultados</b>	
		HDPE	45
		Recycled	50
PET	and	Recycling	42
		Blends	246
		Rheology	8
		Viscosity	3
Total			394

Cabe destacar el elevado número de artículos encontrados referente a la combinación de las palabras “PET” con “Blends”.

En la Figura I. 6-1 se puede observar los trabajos obtenidos dependiendo del criterio de búsqueda utilizado.

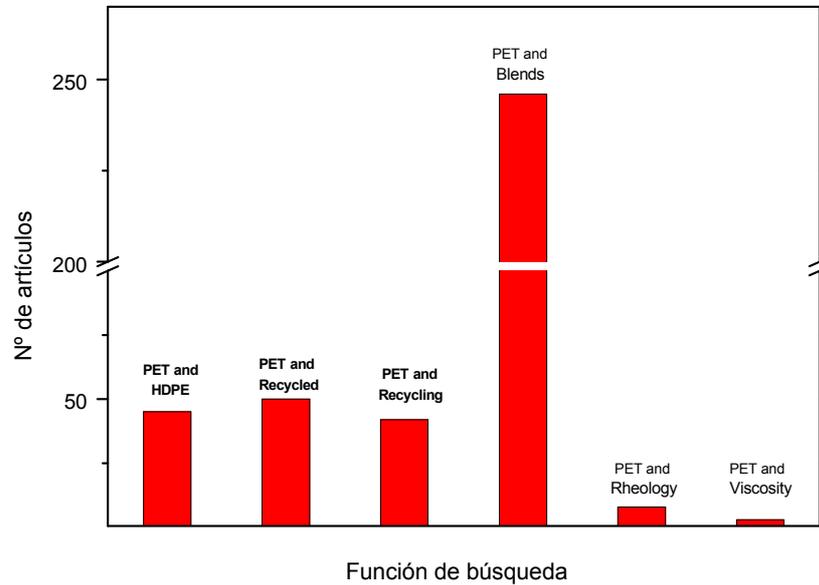


Figura I. 6-1. Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referentes al PET.

### 6.2.2 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. 6-2 muestra la evolución sufrida durante los diez últimos años.

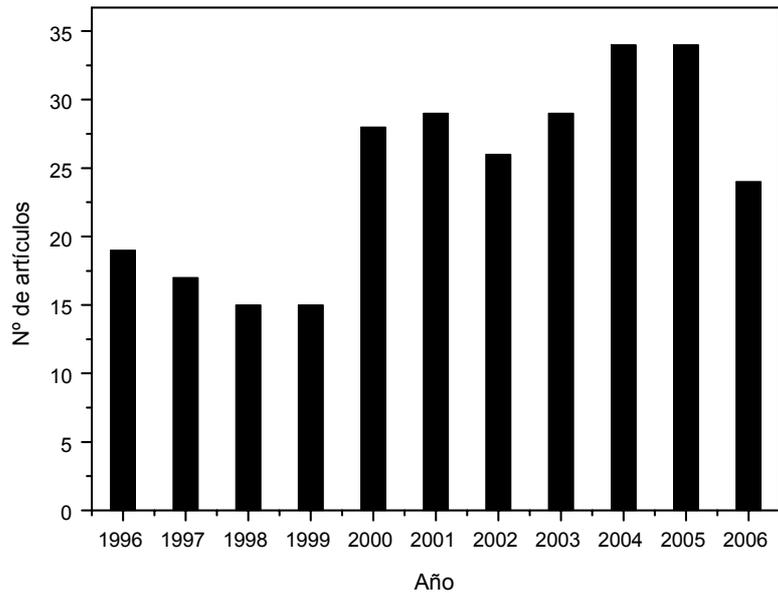


Figura I. 6-2. Artículos relacionados con el reciclado del PET por años.

Desde el año 1996 hasta 2000 los artículos publicados estaban en torno a 15 artículos anuales, pero a partir del año 2000 la cifra de artículos publicados se duplica manteniéndose hasta la actualidad.

### 6.2.3 Estudio estadístico por tipo de publicación.

Son diversas las publicaciones que tratan el estudio del reciclado del PET, de entre todas destacan "Polymer Engineering and Science" (John Wiley & Sons Inc), "Polymer" (Ed: Elsevier Science Ltd) y "Journal Applied Polymer Science" (John Wiley & Sons Inc) con un número de artículos publicados que supone un 35 % del total de publicaciones (Figura I. 6-3).

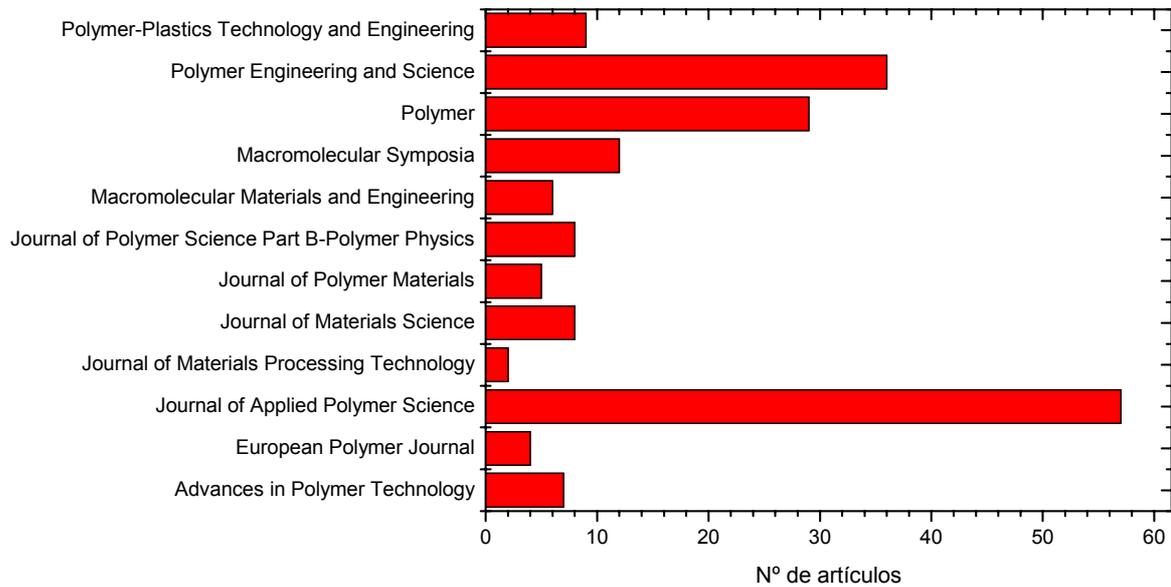


Figura I. 6-3. Relación de las principales publicaciones que poseen artículos sobre reciclado de PET.

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 al reciclado de PET presentan factores de impacto superiores a 1, cabe destacar la publicación de artículos en la revista "Polymer" con un factor de impacto de 2.849 (Figura I. 6-2).

Tabla I. 6-2. Factor de impacto de las principales revistas en el campo del estudio del reciclado de PET (Journal Citation Report 2005. Thomson Scientific).

Publicación	Factor de Impacto
Advances in Polymer Technology	0.541
European Polymer Journal	1.768
Journal of Applied Polymer Science	1.072
Journal of Materials Processing Technology	0.592

---

Journal of Materials Science	0.901
Journal of Polymer Materials	0.393
Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics	1.739
Macromolecular Materials and Engineering	1.421
Macromolecular Symposia	0.913
Polymer	2.849
Polymer Engineering and Science	1.076
Polymer-Plastics Technology and Engineering	0.358

---

### 6.3 Estudio bibliográfico sobre el reciclado de Polipropileno (PP)

#### 6.3.1 Palabras clava de búsqueda

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:

- ◆ Polypropylene – PP
- ◆ Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene - UHMWPE
- ◆ Polyethylene – PE
- ◆ Recycled
- ◆ Recycling
- ◆ Blends
- ◆ Rheology
- ◆ Capillary

Finalizada la búsqueda se han encontrado 1986 artículos de los cuales quedan 1628 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 reciclado de PP.

Tabla I. 6-3. Resultados de la combinación de diversas palabras clave.

Web of Science		
Funciones de búsqueda		Resultados
		UHMWPE
		5
		HDPE
		82
		Polyethylene -PE
		697
		Recycled
		43
PP	And	Recycling
		36
		Blends
		1007
		Rheology
		79
		Capillary
		37
Total		1986

Cabe destacar el elevado número de artículos encontrados referente a la combinación de las palabras “PP” con “PE” y “Blends”. Una nueva combinación de palabras restringe mucho más la búsqueda de modo que se obtiene la siguiente relación de artículos.

Tabla I. 6-4. Resultados para diferentes criterios de búsqueda.

Web of Science					
Funciones de búsqueda					
	PP and HDPE and Blends	PP and UHMWPE and Blends	PP and PE and Capillary	PP and Recycled/Reciclyng and PE	PP and Rheology/Viscosity and PE
Resultados	105	34	6	6	9

En la Figura I. 6-4 se puede observar los trabajos obtenidos dependiendo del criterio de búsqueda utilizado.

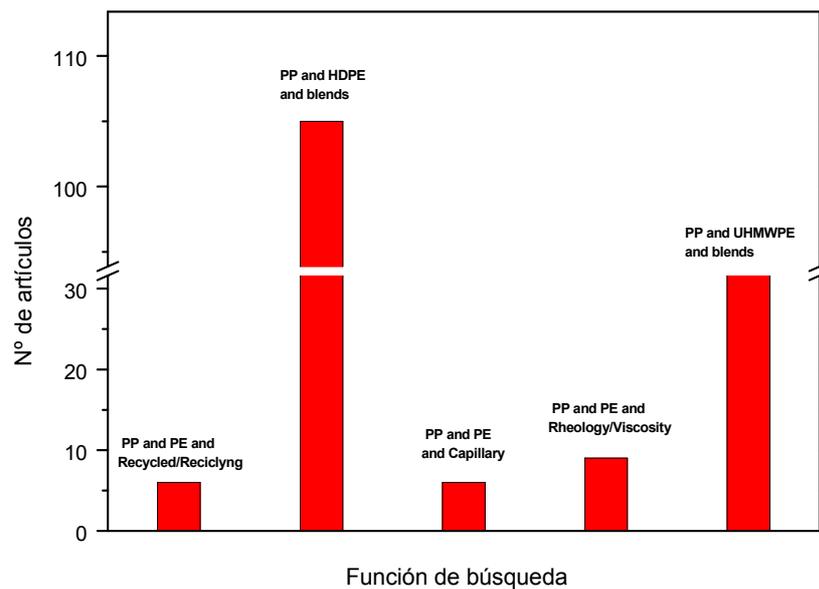


Figura I. 6-4. Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referentes al PP.

Observando la figura destacan la gran cantidad de artículos publicados sobre mezclas de PP con HDPE y UHMWPE.

### 6.3.2 Estudio estadístico por año de publicación.

La Figura I. 6-5 muestra la evolución anual en los últimos 10 años del número de artículos publicados sobre el PP reciclado.

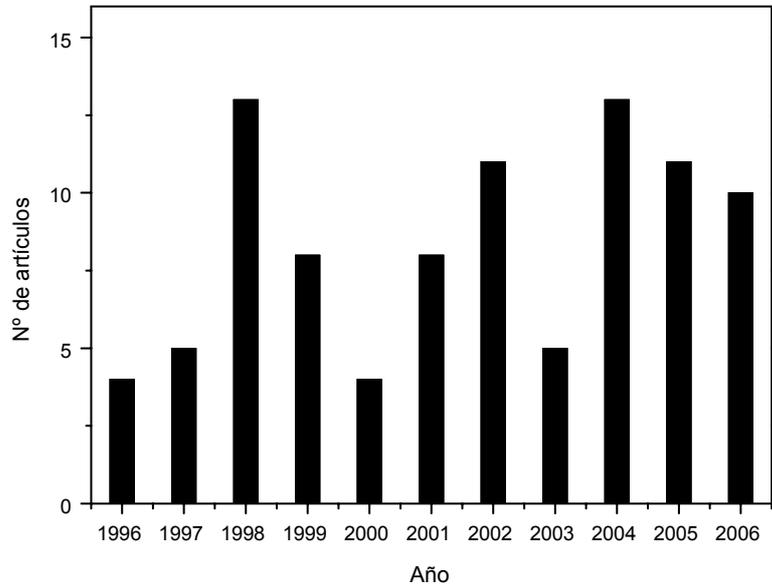


Figura I. 6-5. Artículos relacionados con el reciclado del PP por años.

### 6.3.3 Estudio estadístico por tipo de publicación.

Existen diversas publicaciones que tratan el estudio del reciclado de PP, de entre todas ellas destacan algunas por el número de artículos publicados en ellas. La figura siguiente muestra las principales publicaciones con mayor presencia en el campo del reciclado de PP, así como el número de artículos publicados.

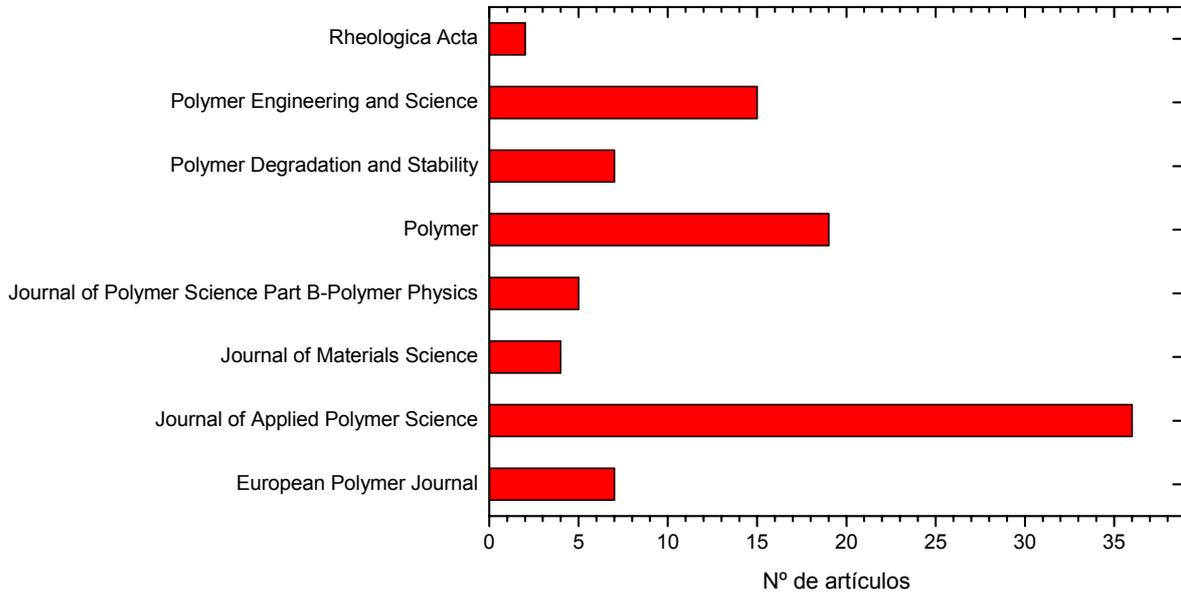


Figura I. 6-6. Relación de las principales publicaciones que poseen artículos sobre reciclado de PP.

Observando la figura anterior cabe destacar la publicación “Polymer Engineering and Science” (John Wiley & Sons Inc), “Polimer Degradation and Stabily” (Ed: Elsevier Science Ltd) y “Journal Applied Polymer Science” (John Wiley & Sons Inc) con un número de artículos publicados que supone un 73 % del total de publicaciones.

La Tabla I. 6-5 muestra el factor de impacto de las principales publicaciones con mayor número de artículos en el campo del reciclado de PP. Como dato de referencia destacar que el factor de impacto promedio de las revistas dedicadas al campo de los polímeros es de 1,573.

Tabla I. 6-5. Factor de impacto de las principales revistas en el campo del estudio del reciclado de PET (Journal Citation Report 2005. Thomson Scientific).

<b>Publicación</b>	<b>Factor de Impacto</b>
European Polymer Journal	1.768
Journal of Applied Polymer Science	1.072
Journal of Materials Science	0.901
Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics	1.739
Polymer	2.849
Polymer Degradation and Stability	1.749
Polymer Engineering and Science	1.076
Rheologica Acta	1.432

## 7 Referencias

- [1] Rek, V., Grguric, T., Jelcic, Z. and Hace, D. (2004). "Effect of styrene/ethylene/butylene/styrene block copolymer on the dynamic mechanical behaviour and processability of high-impact polystyrene." *E-Polymers*.
- [2] Salman, S. R. (1993). "Photochemical Degradation of Recycled High-Impact Polystyrene." *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 32 (1-2), 115-122.
- [3] Fortelny, I., Krulis, Z. and Michalkova, D. (2002). "Use of additive compatibilization for recycling of municipal plastics waste." *Polimery*, 47 (7-8), 534-537.
- [4] Singh, S. and Chanda, M. (2001). "Chain-epoxidized polystyrene as compatibilizer for blends of polystyrene and polymers having reactive groups." *Journal of Polymer Materials*, 18 (4), 385-391.
- [5] Wang, X. D. and Cui, X. (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.
- [6] ANARPLA. (2005). "Asociación Nacional de Recicladores de Plástico." boletín informativo marzo 2005.
- [7] Ha, C., Park, H., Kim, Y., Kwon, S. and Cho, W. (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.
- [8] Ha, C., Park, H. and Cho, W. (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.
- [9] Dewulf, J. and Van-Langenhove, H. (2002). "Quantitative assessment of solid waste treatment systems in the industrial ecology perspective by exergy analysis." *Environmental Science & Technology*, 36 (5), 1130-1135.
- [10] Lee, J. and Shin, J. (2002). "Trielectrostatic separation of PVC materials from mixed plastics for waste plastic." *Korean Journal of Chemical Engineering*, 19 (2), 267-272.
- [11] Inada, K., Matsuda, R., Fujiwara, C., Nomura, M., Tamon, Y., Nishihara, I., Takao, T. and Fujita, T. (2001). "Identification of plastics by infrared absorption using InGaAsP laser diode." *Resources Conservation and Recycling*, 33 (2), 131-146.

- [12] Zhibo, Z., Nishio, S., Morioka, Y., Ueno, A., Ohkita, H., Tochihara, Y., Mizushima, T. and Kakuta, N. (1996). "Thermal and Chemical recycle of waste polymers." *Catalysis Today*, 29 (1-4), 303-308.
- [13] Yoshioka, T., Furukawa, K. and Okuwaki, A. (2000). "Chemical recycling of rigid-PVC by oxygen oxidation in NaOH solutions at elevated temperatures." *Polymer Degradation and Stability*, 67 (2), 285-290.
- [14] Williams, P. and Williams, E. (1998). "Recycling plastic waste by pyrolysis." *Journal of the Institute of Energy*, 71 (487), 81-93.
- [15] Kaminsky, W. (1993). "Recycling of polymers by pyrolysis." *Journal de Physique IV*, 3 (C7), 1543-1552.
- [16] Day, M., Cooney, J. D., Touchette-Barrete, C. and Sheehan, S. E. (1999). "Pyrolysis of mixed plastics used in the electronics industry." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 52, 199-224.
- [17] Robeson, L. M. (1984). "Applications of Polymer Blends - Emphasis on Recent Advances." *Polymer Engineering and Science*, 24 (8), 587-597.
- [18] Paul, D. R. and Barlow, J. W. (1984). "A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends." *Polymer*, 25, 487-494.
- [19] Paul, D. R. and Barlow, J. W. (1980). "Polymer blends (or alloys)." *J. Macromol.Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, 18 (1), 109-168.
- [20] Taimoori, M. and Modarress, H. (2001). "A theoretical and experimental heat of mixing study for polymer-polymer mixtures." *Polymer Engineering and Science*, 41 (5), 867-872.
- [21] Pinder, D. N. (1998). "Dynamical measurements on ternary polymer solutions: determination of polymer-polymer interaction parameters, and critical exponents." *Recent Research Developments in Macromolecules Research*, 3, 143-157.
- [22] Merfeld, G. D. and Paul, D. R. (1999). "Polymer-polymer interactions based on mean field approximations" en "Polymer Blends", Vol. 1 cap. 3, Ed. Wiley-Interscience, New York.
- [23] Jin, D. W., Shon, K. H., Kim, B. K. and Jeong, H. M. (1998). "Compatibility enhancement of ABS/PVC blends." *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (4), 705-709.
- [24] Belhaneche-Bensemra, N. and Bedda, A. (2001). "Study of the properties of PVC/ABS blends." *Macromolecular Symposia*, 176, 145-153.

- [25] Hachiya, H., Takayama, S. and Takeda, K. (1998). "Properties of immiscible polymer alloys without compatibilizer." *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 2515-2520.
- [26] Iza, M., Bousmina, M. and Jérôme, R. (2001). "Rheology of compatibilized immiscible viscoelastic polymer blends." *Rheology Acta*, 40, 10-22.
- [27] Akovali, G. and Karababa, E. (1998). "Compatibility study of waste poly(ethylene terephthalate) with poly(vinyl chloride).II." *Journal of Applied Polymer Science*, 68, 765-774.
- [28] Matuana, L. M., Woodhams, R. T., Balatinecz, J. J. and Park, C. B. (1998). "Influence of interfacial interactions on the properties of PVC/Cellulosic fiber composites." *Polymer composites*, 19 (4), 446-455.
- [29] Seo, Y. and Kim, H. (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.
- [30] Ballauf, M. and Dorgan, J. R. (1999). "Fundamentals of rigid-chain (liquid crystal) polymers" en "Polymer Blends", Vol. 1 cap. 7, Ed. Willey-Interscience, New York.
- [31] Prolongo, M. G., Salom, C. and Masegosa, R. M. (2002). "Glass transitions and interactions in polymer blends containing poly(4-hydroxystyrene) brominated." *Polymer*, 43, 93-102.
- [32] Zhong, Z., Zheng, S., Yang, K. and Guo, Q. (1997). "Blends of poly(vinyl chloride) with acrylonitrile-chlorinated polyethylene-styrene copolymer I. Miscibility, phase behavior and thermal properties." *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B36 (4), 441-454.
- [33] Schneider, H. A. (1999). "The meaning of the glass temperature of random copolymers and miscible polymer blends." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56, 983-989.
- [34] Quintanilla, J. (1999). "Microstructure and properties of random heterogeneous materials: a review of theoretical results." *Polymer Engineering and Science*, 39 (3), 559-585.
- [35] Shah, A. C. and Poledna, D. J. (2003). "Review of PVC dispersion and blending resin products." *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 9 (3), 146.
- [36] Han, C. D. and Yu, T. C. (1972). "Rheological Behavior of 2-Phase Polymer Melts." *Polymer Engineering and Science*, 12 (2), 81-&.
- [37] D.A.Drew, D. D. J., S.L. Passman, R. Guillier. (1998). "Particulate FLOws: Processing and Rheology." *Springer Verlag, New york*.

- [38] Rao, N. S. (1991). "Design Formulas for Plastics Engineers " *Hanser Publishers Munich*.
- [39] Prentice, P. (1997). "Rheology and its role in plastic." *Rapra Reports*,7, *Shropshire (UK)*.
- [40] Billmeyer, F. W. (1987). "References of intrinsic viscosimetry and MW determination." *Textbook of Polymer Science, Lab Manual Appendix B*.
- [41] Pierce, P. C. (1982). "Rheological Measurements." *John Wiley & Sons, New York*.
- [42] Utracki L.A. , K. M. R. (2002). "The Rheology of Polymer Blends and Alloys " *Polymer Blends Handbook*, 1, 449-546.
- [43] Plochocki, A. (1978). *Polymer Blends, Academic Press, New York*, 2.
- [44] Heitmiller, R. F., Naar RZ, Zabusky HH. (1964). *J.Appl Polym Sci*, 8, 883.
- [45] Carley, J. F. and Crossan, S. C. (1981). "Viscosities of Molten Polymer Blends." *Polymer Engineering and Science*, 21 (5), 249-258.
- [46] Starita, J. M. (1972). "Microstructure of Melt Blended Polymer Systems." *Transactions of the Society of Rheology*, 16 (2), 339-&.
- [47] Smith, J. D. (1977). "Typical Elements .3. - Group-4 and Group-5." *Annual Reports on the Progress of Chemistry Section a-Physical & Inorganic Chemistry*, 74, 140-159.
- [48] Borzenski, F. J. (1978). *Plastics Compounding*, 25.
- [49] Shenoy, A. V., Chattopadhyay, S. and Nadkarni, V. M. (1983). "From Melt Flow Index to Rheogram." *Rheologica Acta*, 22 (1), 90-101.
- [50] Menges g., J. W., W. Michaeli, . (1983). *Kunststoffe*, 68 (47).
- [51] Awaja, F. and Pavel, D. (2005). "Injection stretch blow moulding process of reactive extruded recycled PET and virgin PET blends." *European Polymer Journal*, 41 (11), 2614-2634.
- [52] Awaja, F. P., D. (2005). "Recycling of PET." *European Polymer Journal*, 41 (7), 1453-1477.
- [53] Awaja, F. and Pavel, D. (2005). "Statistical models for optimisation of properties of bottles produced using blends of reactive extruded recycled PET and virgin PET." *European Polymer Journal*, 41 (9), 2097-2106.
- [54] Petcore. (2003). "PET containers recycling Europe."

- [55] Kalfoglou, N. K., Skafidas, D. S., Kallitsis, J. K., Lambert, J.-C. and Van der Stappen, L. (1995). "Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends." *Polymer*, 36 (23), 4453-4462.
- [56] Huglin, M. B. and Zlatev, V. B. (1974). "Some properties of polyethylene terephthalate-acrylic acid copolymers and ionomers." *European Polymer Journal*, 10 (2), 199-203.
- [57] Gupta, A., Chand, N. (1979). "Determination on dielectric constant of polyethylene terephthalate-acrylic acid copolymers and ionomers." *European Polymer Journal*, 15 (6), 551-556.

## **II. Objetivos**



## 1 Objetivos

A la hora de estudiar un material reciclado, no podemos realizar un importante esfuerzo en el campo de la caracterización debido a la diversidad del material y a su bajo coste respecto al material virgen.

Por otra parte, las exigencias de los sistemas productivos, nos obligan a realizar una caracterización del material (propiedades mecánicas, térmicas, reológicas...) y a que además el material no presente ningún problema de procesado, de manera que su transformación se efectúe de manera similar al material virgen.

Por ello, nuestro principal objetivo va a consistir en determinar a partir de datos experimentales, que información podemos predecir acerca del comportamiento en proceso de un material reciclado y que modelos podemos emplear.

En la práctica, el uso de determinados materiales procedentes de residuos puede plantear diferentes problemas a la hora de un procesado óptimo.

Uno de los problemas usuales que podemos encontrar es que tengamos un residuo de cierta calidad pero cuya viscosidad no sea la adecuada al proceso en el que se pretende utilizar. Para modificar o adecuar esta viscosidad podemos adicionar un porcentaje de otra materia plástica de manera que la mezcla resultante sea la adecuada. Disminuir la viscosidad puede resultar relativamente fácil mediante la adición de aditivos específicos o del mismo tipo de plástico con mayor fluidez. La incorporación de una matriz plástica del mismo componente, pero con menor longitud de cadena (mayor fluidez) no debe ser problemática.

Si intentamos realizar dicha modificación de modo inverso, es decir, aumentar la viscosidad, no va a resultar tan sencillo. No podemos utilizar aditivos ad hoc y por otra parte introducir un plástico de mayor longitud de cadena en una matriz más fluida no va a ser tan fácil.

En una mezcla de materiales, además de la incompatibilidad debida a la propia naturaleza de los materiales, podemos encontrar problemas de mezcla debido a una diferencia en la viscosidad.

Para estudiar este problema se han planteado tres sistemas posibles, que corresponden con problemas reales encontrados en la industria. Los sistemas estudiados van a incrementar su complejidad a medida que avance el estudio:

- Materiales compatibles y similar viscosidad
- Materiales compatibles y diferente viscosidad
- Materiales incompatibles y diferente viscosidad.

En un primer caso se va a estudiar un sistema formado por dos materiales de la misma naturaleza o composición, y que no difieren excesivamente en su viscosidad. Del estudio de este sistema, se pretenden verificar los modelos más sencillos de compatibilidad y posterior comportamiento mecánico de las mezclas. Del mismo modo, se intentará predecir el comportamiento de las mezclas durante el proceso.

Para ello, vamos a comprobar como se comporta la mezcla de un polipropileno reciclado con uno virgen durante el proceso de inyección, comparándolo con los resultados de simulación utilizando uno de los programas más usuales en la industria (Moldflow®). Paralelamente inyectaremos tanto el material virgen como el reciclado.

El uso del Moldflow® exige la introducción de los parámetros reológicos del material. En el caso del material virgen, utilizaremos los parámetros facilitados por el propio fabricante y por tanto es de esperar la mejor correlación entre resultados experimentales y simulados. En el caso del material reciclado, esos parámetros se obtendrán experimentalmente, por lo que tampoco deben variar mucho los resultados. En el caso de la mezcla de ambos, esos parámetros serán calculados mediante la utilización de un modelo y por tanto pueden ser diferentes. Contrastando los resultados obtenidos a partir de estos tres tipos de material, se podrá obtener la siguiente información:

- La bondad del modelo utilizado
- La posibilidad de simular el material reciclado del mismo modo que se hace con el virgen.
- La seguridad que puede tener el reciclador al preparar mezclas a partir de dos materiales de distinta fluidez, con unas propiedades reológicas intermedias.

En el segundo sistema a estudiar, nos centraremos en el mismo polipropileno reciclado, pero nuestra intención será disminuir su fluidez. Para ello se van utilizar diferentes poliolefinas viscosas, con mayor peso molecular por lo que podremos encontrar incompatibilidades en el proceso de mezcla. Este sistema intentará reproducir el caso real que se da en la industria cuando se tienen restos de piezas de inyección que no pueden reintroducirse en el mismo proceso y se pretende utilizarlos

para la fabricación de piezas con menores especificaciones técnicas mediante el proceso de extrusión-soplado.

En este caso, los problemas que hemos planteado resolver son los siguientes:

- Establecer el límite de diferencia de viscosidades para que la mezcla se comporte de manera compatible.
- En el caso de obtener problemas de compatibilidad, estudiar como ésta afecta a las propiedades mecánicas y reológicas de la mezcla.

Si en el primer sistema de mezclas planteado, la información que se obtenga iría enfocada al reciclador o 'compounder', en este caso también sería aplicable al transformador que generara cierta cantidad de material reciclado.

Por último, abordaremos el sistema de mezclas en principio más desfavorable, dónde además de tener una mezcla de materiales con diferente viscosidad, éstos presentan una incompatibilidad debida a su propia naturaleza. Este caso se reproduce a nivel industrial cuando se tienen residuos de PET de botillería, los cuales están contaminados con restos de PE procedentes de los tapones. Se da el caso que el PET procedente del proceso de inyección-soplado no presenta una adecuada viscosidad para su transformación mediante otros métodos como es la inyección convencional, por lo que la valorización del residuo es bastante complicada.

En este caso el objetivo perseguido va a ser conocer la influencia de estas impurezas durante el proceso y las propiedades finales de las piezas.

Esta información será de utilidad, tanto para los recicladores de esta materia prima, como para los posibles transformadores.

## 2 Planificación de la investigación

Para alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo se han establecido una serie de etapas a desarrollar durante la investigación.

### 2.1 Sistemas compatibles

Se va a estudiar el sistema formado por un PP virgen (MFI 20 g/10min) empleado para el proceso de inyección, y un PP reciclado (MFI 12,9 g/10min) procedente de rechazos de piezas de juguetería de gran tamaño, obtenidas mediante inyección.

#### 2.1.1 Caracterización previa de los materiales de partida

En el caso del material virgen empleado en este sistema, se realiza la caracterización reológica para completar los datos del material suministrados por el fabricante.

Respecto al material reciclado, ya que lo único que conocemos de él es su procedencia del sector juguetero, se realiza una completa caracterización térmica, mecánica y reológica con el fin de conocer el nivel de degradación existente y de este modo evaluar su compatibilidad respecto al material virgen.

#### 2.1.2 Estudio de miscibilidad y cálculo del comportamiento mecánico

Se realizará en primer lugar un análisis de miscibilidad de los componentes que integran el sistema. Para ello, se determinará a partir de metodologías establecidas en trabajos anteriores, la capacidad de disolución de un componente en otro. Este nivel de miscibilidad determinará las prestaciones mecánicas de las mezclas resultantes, puesto que los fenómenos de interacción que aparecen en ella, están fuertemente ligados con el grado de miscibilidad existente.

A continuación se realizará una predicción del comportamiento mecánico de la mezcla, principalmente en cuanto a su módulo de elasticidad y tensión de rotura. Para ello se utilizarán los modelos predictivos basados en el modelo de cajas equivalentes (EBM) combinado con la teoría de la percloración. Posteriormente, los datos obtenidos se compararán con los resultados experimentales.

### 2.1.3 Comportamiento en proceso.

Se va a estudiar como se comporta el sistema de mezclas durante su procesado, inyectando tanto el material virgen como el reciclado.

Los resultados conseguidos (avances de flujo y peso de las inyectadas) serán contrastados con los obtenidos a partir de simulaciones.

Para las simulaciones de proceso se utilizará uno de los programas más usuales en la industria (Moldflow®). El uso del Moldflow® exige la introducción de los parámetros reológicos del material. En el caso del material virgen, utilizaremos los parámetros facilitados por el propio fabricante. En el caso del material reciclado, esos parámetros se obtendrán experimentalmente a partir de las curvas reológicas. En el caso de la mezcla de ambos, esos parámetros serán calculados mediante la utilización de un modelo que nos permitirá conocer los parámetros reológicos de la mezcla a partir de los parámetros reológicos de los materiales que la integran.

### 2.1.4 Revisión de los resultados y conclusiones

Para valorar la importancia de utilizar el modelo propuesto para el cálculo de los parámetros reológicos de la mezcla de materiales, se realizará un estudio en el cual se compararan dichos resultados con los obtenidos a partir de variaciones simples de las curvas reológicas. Para ello, se propone alterar las curvas de viscosidad de los materiales de partida (PP reciclado y PP virgen) un  $\pm 25\%$  y observar como estas variaciones afectan al avance de flujo.

## 2.2 Sistemas incompatibles debido al proceso.

En este apartado abordaremos la incompatibilidad de proceso, con el objetivo de ver hasta que punto se puede modificar la viscosidad de una poliolefina sin complicar en exceso su transformación.

### 2.2.1 Estudio del material de partida. PP reciclado

En este sistema utilizaremos el mismo polipropileno reciclado propuesto para el apartado anterior, pero ahora nuestra intención será disminuir su fluidez.

Este material posee un Índice de Fluidez medio-bajo, que desde el punto de vista industrial, nos interesa disminuir todavía más, para su posible utilización en piezas con menores especificaciones técnicas de calidad, fabricadas mediante el proceso de extrusión soplado.

Para ello se van utilizar diferentes poliolefinas viscosas, con mayor peso molecular por lo que encontraremos incompatibilidades en el proceso de mezcla.

### 2.2.2 Materiales incorporados.

Es necesario determinar las prestaciones de los modificadores de viscosidad que posteriormente formarán parte de las mezclas. La caracterización se establecerá con el objetivo de determinar las propiedades térmicas (punto de fusión, cristalinidad, temperatura de inicio de degradación), propiedades reológicas (índice de fluidez "MFI", curvas reológicas), así como las propiedades mecánicas (tensión de rotura, deformación a la rotura, límite elástico, resistencia al impacto y dureza).

### 2.2.3 Estudio de las mezclas de PP reciclado y los modificadores de viscosidad.

Una parte fundamental de este trabajo será el estudio de las mezclas obtenidas que permitirá definir las prestaciones de las mismas, para de este modo evaluar si se alcanzan los objetivos propuestos.

Para ello en primer lugar se realizará la preparación de las mezclas. Con la finalidad de estudiar la influencia que el método de mezclado ejerce sobre la dispersión de la mezcla y en consecuencia, sobre las propiedades finales, se realizarán las mezclas de dos modos distintos:

- Sin extrusión previa, por lo que ambos componentes se mezclarán durante el proceso de inyección.
- Mediante la utilización de una extrusora de doble husillo corrotatoria, utilizando si es necesario dosificadores volumétricos externos.

A continuación, las mezclas preparadas serán inyectadas para obtener probetas normalizadas de tracción e impacto. Previo a esta transformación, se realizará un proceso de secado en estufa con el fin de eliminar posibles restos de humedad en la granza.

A partir de estas probetas inyectadas, se realizará una completa caracterización mecánica. Para ello se realizarán ensayos de tracción, impacto y dureza. Estos ensayos se efectuarán a todas las composiciones de las diferentes mezclas con tal de obtener información que nos permita conocer la influencia que la incompatibilidad de proceso ejerce sobre estas propiedades.

Finalmente, mediante el ensayo de índice de fluidez y reometría capilar se va realizar un completo estudio reológico a cada una de las mezclas con el fin de poder estudiar la evolución de la viscosidad a lo largo de un intervalo de velocidades de cizalla.

### 2.3 Sistemas incompatibles debido a la composición.

En este último apartado se abordará el sistema de mezclas en principio más desfavorable, dónde además de tener una mezcla de materiales con diferente viscosidad, éstos presentan una incompatibilidad debida a su propia naturaleza.

Este sistema estará formado por un material como el PET, el cual se suele transformar a elevadas temperaturas mediante el proceso de inyección-soplado, mezclado con un HDPE, material que se transforma a temperaturas inferiores mediante la técnica de inyección.

El interés del estudio de esta mezcla, la cual no es aconsejable, es debido a que reproduce un caso real en la industria, ya que durante el proceso de reciclaje del PET, el reciclador suele encontrar como contaminante el PE proveniente de los tapones de los envases.

Por tanto, el estudio de este sistema puede ser interesante a la hora de obtener datos para modelizar el comportamiento de la mezcla y desde el punto de vista práctico, representa un caso real en la industria del reciclaje.

#### 2.3.1 Estudio de los materiales de partida

Cuando abordamos este apartado, se opta por trabajar con materiales vírgenes ya que los posibles problemas que van a encontrarse durante el reciclado pueden ser originados básicamente por dos causas:

- Por el propio proceso de reciclado
- Por tratarse de material reciclado

El trabajar con un material virgen nos va a obviar todos aquellos problemas asociados a la procedencia del material (degradaciones, hidrólisis, contaminaciones...) y permite centrarnos en los problemas que derivan únicamente del propio proceso de reciclado. De modo que si no se consigue reutilizar el material virgen, adaptándolo a otros procesos de transformación (y por lo tanto no es posible aumentar sus posibilidades de reciclado), difícilmente podremos tener éxito con el material recuperado.

Para ello emplearemos un PET virgen específico para la fabricación de envases mediante el proceso de inyección-soplado suministrado por la empresa BRILEN S.A y un Polietileno de alta densidad específico para la inyección de taponería de la empresa BP.

### 2.3.2 Estudio de las mezclas de PET.

La preparación de las mezclas de PET de botellería y HDPE se realizará en una extrusora de doble husillo para asegurar una correcta dispersión entre los componentes de la mezcla prestando especial atención al correcto procesado del PET, el cual precisa de un cuidadoso proceso de secado.

A partir de las mezclas de PET con diferentes porcentajes de HDPE, se realizará un estudio de optimización del proceso de inyección que constará de dos etapas:

- Estudio de la Influencia de la temperatura del molde en el proceso de inyección
- Influencia de la adición de HDPE en el proceso de inyección del PET

De igual modo que se plantea en los anteriores sistemas de mezclas, se realizará una completa caracterización mecánica, térmica y reológica con el fin conocer como influyen los parámetros de proceso y la proporción de HDPE añadida, sobre las propiedades finales de la mezcla.

### 2.3.3 Inyección de una pieza real

En este último apartado se pretenden aplicar los resultados obtenidos en el estudio de mezclas, al proceso de inyección de una pieza real.

Para ello se seleccionará una pieza de dimensiones medias y geometría standard de modo que los resultados obtenidos puedan generalizarse a una mayor cantidad de piezas fabricadas por inyección.

El molde a utilizar deberá poseer ciertas complejidades, ya que en el mercado existen infinidad de moldes con diferentes grados de complejidad.



### **III. Experimental.**



## 1 Preparación de las muestras.

### 1.1 Mezclado

El objetivo del mezclado es el de distribuir los aditivos (en es este caso modificadores de viscosidad) entre el polímero base de la manera más homogénea posible, sin dañarlo en exceso.

Esta operación se lleva a cabo normalmente en máquinas que trabajan de manera discontinua, provocando un movimiento relativo entre las distintas partículas de la mezcla.

En este caso el proceso de mezclado de ha realizado en una extrusora de doble husillo para asegurar una correcta dispersión entre los componentes de la mezcla ([1] Chowdhury et al., 2007). Para ello se ha utilizado una extrusora corrotatoria de la marca COLLIN modelo ZK 25, de 25 mm de diámetro de husillos i relación logitud-diámetro de 24 (Figura III. 1-1).



Figura III. 1-1. Extrusora de doble husillo utilizada para la preparación de mezclas

Los parámetros que se han programado en la máquina para cada mezcla han sido las temperaturas (cinco zonas y boquilla) y la velocidad de rotación de los husillos. En este modelo de extrusora además podemos conocer la temperatura real del fundido a la salida de la misma (mediante un termopar situado en la boquilla) y el par de giro que efectúa el motor para hacer girar los husillos. Mediante este último valor, podemos evaluar la resistencia que ofrece la mezcla fundida a avanzar dentro del cilindro.

Para realizar la adición de cada uno de los componentes de la mezcla se han utilizado sendos dosificadores volumétricos conectados a la extrusora.

Una vez extruido el material, éste sale en forma de hilo continuo por un orificio de sección circular de 4 mm. El hilo de plástico se conduce a través de una cubeta de refrigeración para que solidifique y posteriormente se introduce en una granceadora para obtener el tamaño de granza adecuado. Mediante la regulación de la velocidad de tracción de los rodillos y la velocidad de giro de las cuchillas vamos a poder ajustar a nuestras necesidades el diámetro y la longitud de la granza.

## 1.2 Secado

Un requisito esencial para el correcto procesado de la resina de polietilentereftalato (PET), es el control cuidadoso del secado del material ([2] *Langevin et al., 1994*).

El PET, en forma sólida, absorbe humedad del medio ambiente (semejante a un desecante). Así, durante el almacenaje, la resina absorberá humedad hasta alcanzar el equilibrio. Este valor puede ser tan alto como 0.6% en peso, dependiendo de las condiciones del lugar dónde sea almacenado. En la práctica, la resina no absorbe niveles de humedad mayores a 0.2% en peso si se mantiene en un lugar cubierto y durante periodos cortos de tiempo. Sin embargo, para fabricar un buen producto de PET, se requiere reducir la humedad a menos de 0.004% (40 partes por millón) antes de inyectar el material.

El motivo de tan exhaustivo proceso de secado es que a temperaturas superiores al punto de fusión, el agua presente hidroliza rápidamente al polímero, reduciendo su peso molecular así como sus propiedades características.

La hidrólisis puede ocurrir en el sólido desde temperaturas tan bajas como 150°C, aunque a poca velocidad. A medida que la temperatura se incrementa, la velocidad de hidrólisis también aumenta. Existe, sin embargo, un límite de temperatura máxima de

secado sin causar una caída excesiva de viscosidad intrínseca (V.I.). En la práctica, desde el punto de vista económico y de eficiencia, las mejores condiciones de secado se alcanzan entre 165°C y 170°C.

Desde el punto de vista del procesado del material, un alto nivel de humedad en la resina puede provocar problemas de extracción de la pieza inyectada por pegado al molde.

Por lo tanto, antes de introducir el material en la máquina de inyección, se realiza un secado previo. Este secado, se realiza en un deshumidificador, programando el tiempo de permanencia y la temperatura de secado.

Respecto a las mezclas de PET con PE, indicar que el secado se realiza únicamente del PET realizando a continuación el mezclado con el PE, ya que en este caso el PE no es un material higroscópico.

### 1.3 Inyección

El proceso de inyección es aquel en el cual un material termoplástico, en estado fundido y homogeneizado, es inyectado en un molde y transcurrido un cierto tiempo el material solidifica adoptando la geometría del molde.

Las etapas de las que consta el proceso de inyección se exponen en la a continuación (Figura III. 1-2):

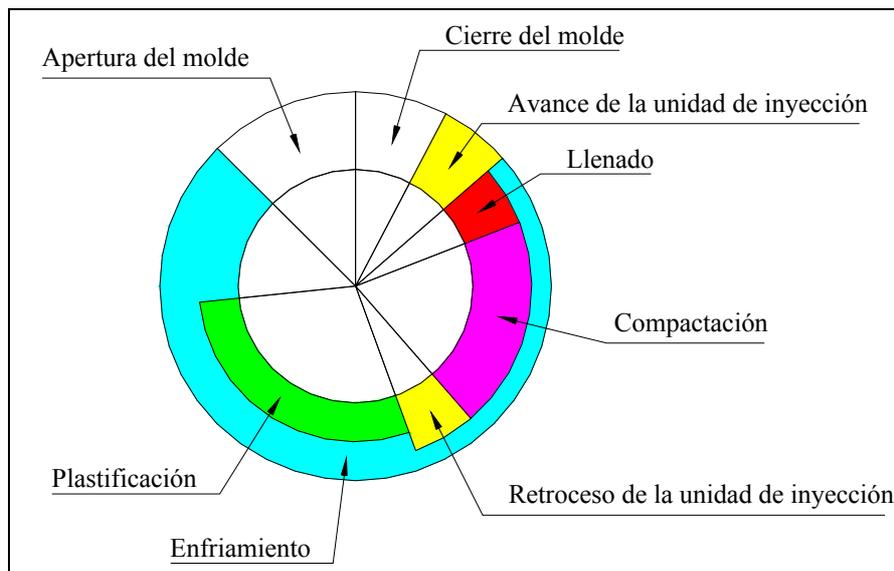


Figura III. 1-2. Esquema del proceso de moldeo por inyección.

### Análisis del proceso

Cronológicamente el proceso de inyección se divide en tres fases:

- Fase de llenado.
- Fase de presurización.
- Fase de compensación.

Las dos últimas fases están solapadas en muchas zonas de la pieza. En este apartado se va a analizar cada una de las fases.

#### **Fase de llenado.**

Esta fase se produce en primer lugar. El flujo de plástico va entrando en el molde, a una velocidad determinada.

A medida que va entrando el plástico, se va formando una capa fría sobre las paredes del molde. Esta capa obstruye parcialmente el paso de flujo.

En la Figura III. 1-3 se muestra el proceso de llenado. El plástico llena el sistema de mazarota y los corredores. Cuando entra en la cavidad, forma una pequeña burbuja. El plástico que está en contacto con el molde frío se enfría rápidamente mientras que el núcleo del flujo permanece caliente. Al ir inyectando material, el plástico fluye en esta

región, desplazándose, forma la próxima capa límite y el próximo núcleo derretido. Es como una burbuja que está hinchada con plástico caliente desde el centro. La piel o capa tiene un esfuerzo de cizallamiento pequeño y por eso tiene un nivel de orientación molecular muy bajo.

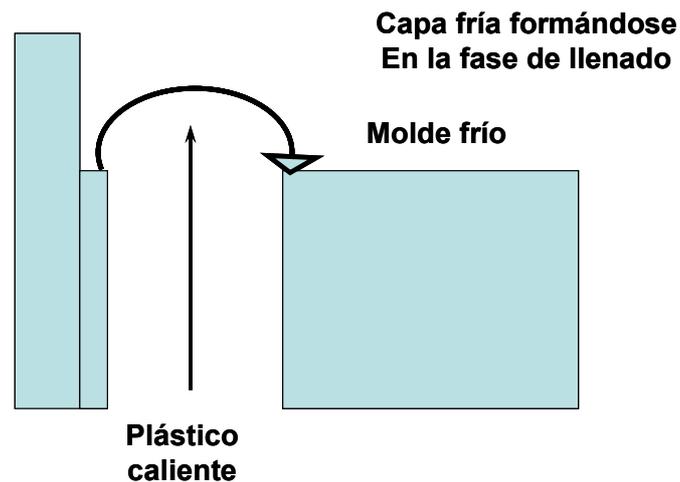


Figura III. 1-3. Proceso de llenado.

### **Fase de presurización.**

En esta fase el comportamiento del flujo es similar al de la fase de llenado.

Una vez llenado el molde se mantiene la introducción del flujo de plástico a una velocidad menor, aumentando la presión. Esto es debido al carácter de compresibilidad de los plásticos, que permite la introducción de hasta un 15% más de material.

Esta fase tiene por objeto la compactación de la pieza, a efectos de lograr una densidad uniforme y de aminorar la posterior contracción por efecto térmico.

En la fase de presurización, debido al poco caudal existente se origina un esfuerzo cortante mínimo. Por otra parte, la capa sólida experimenta un aumento de espesor debido a la poca generación de calor.

En la fase de presurización toda la cavidad tiende a igualarse en presión, allanándose la curva de distribución de presiones a lo largo del recorrido de flujo que había resultado de la fase de llenado.

La fase de presurización desde el punto de vista del comportamiento del flujo es parecida a la anterior. La diferencia mayor es el incremento de la presión hidrostática, la cual no es causa de esfuerzos residuales.

### **Fase de compactación.**

Después de la fase de presurización se produce un cambio volumétrico de hasta un 25% desde la fusión hasta su estado sólido y como se ha comentado anteriormente, el aporte de material en la fase de presurización es de tan sólo un 15%, luego es preciso compensar el restante 10%.

Esta fase tiene por objeto el aporte de material plástico fundido cuando la pieza empieza a contraer por enfriamiento.

Esto ocurre cuando el plástico empieza a cambiar de estado líquido a sólido. Como la distribución de la temperatura en toda la pieza es imposible que sea completamente uniforme, hay zonas que solidifican antes que otras quedando la pieza con una mezcla sólido-líquido de forma que se asemeja a un delta fluvial. El flujo va a pasar por los estrechos canales líquidos que quedan en donde la velocidad va a ser muy elevada, produciéndose un alto grado de orientación y por tanto de tensiones.

El flujo en esta fase presenta una inestabilidad alta, porque la configuración del delta cambia constantemente.

La óptima calidad de la pieza depende de las tensiones que se crean en esta fase, por lo que se debe controlar el flujo y minimizar estas tensiones.

La duración de esta fase y la presión necesaria, son de máxima importancia para evitar rechupes y marcas superficiales, así como para que no se obtengan valores de tensiones demasiado altos.

La fase de compactación debe estar en concordancia con el tiempo de enfriamiento de la pieza, hasta que el plástico solidifique totalmente.

Las muestras han sido inyectadas en una inyectora marca Mateu&Sole modelo Meteor 270/75 (Figura III. 1-4) con las siguientes características principales:

- Diámetro del husillo (relación L/D): 35 mm
- Presión máxima de inyección 173,5 Mpa
- Volumen teórico de inyección: 155 cm<sup>3</sup>
- Peso máximo de inyección (PS): 140 gr
- Caudal máximo de inyección: 106 cm<sup>3</sup>/s
- Fuerza de cierre : 750 kN
- Zonas de calefacción en husillo: 4+1



Figura III. 1-4. Máquina de inyección utilizada.

El molde empleado para la transformación es de una configuración dinámica de cuatro figuras dos de ellas del tipo mostrado en la figura. Trabajamos sobre una probeta de tracción y una probeta de ensayos Charpy (Figura III. 1-5). El molde está compuesto por llaves de cierre que permiten la selección de las figuras a inyectar (Figura III. 1-6).

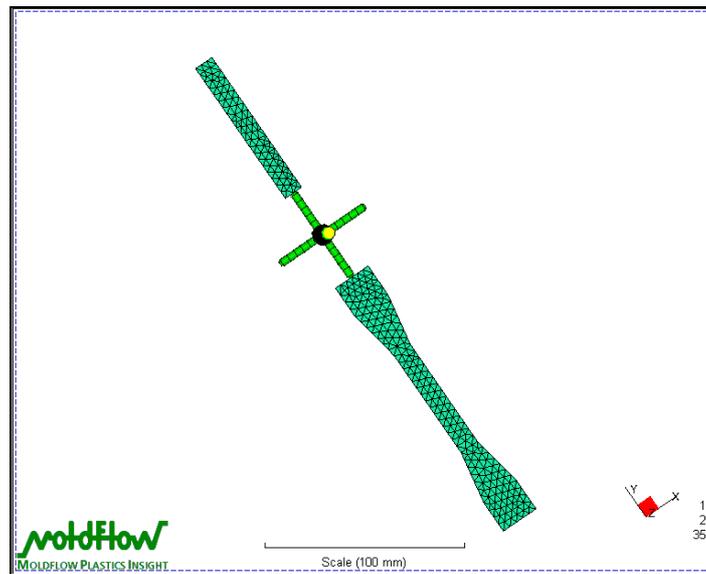


Figura III. 1-5. Visualización de las probetas inyectadas

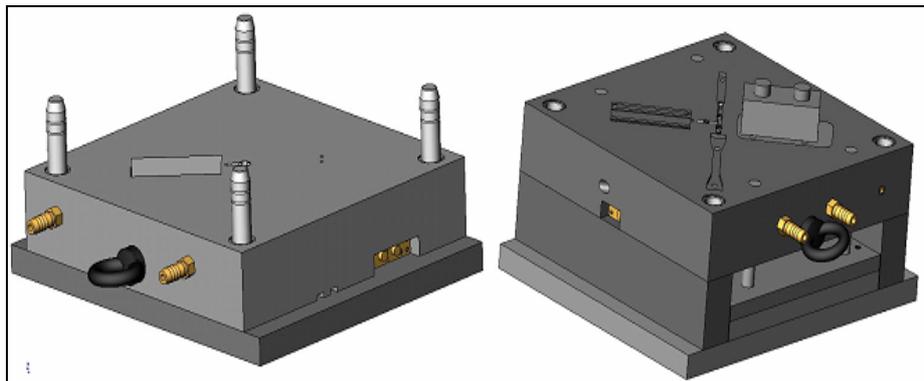


Figura III. 1-6. Vista del molde utilizado

El molde está equipado con un conjunto de sensores de presión y temperatura para la captación de información durante el proceso. Este conjunto de sensores se complementa con un sistema de adquisición de datos para el archivo y visualización de las señales.

Las características de los sensores colocados en el molde son las siguientes:

- Transductores de presión y temperatura KISTLER 6190A, para rango 0÷2000 bar y T<sub>max</sub> de 450°C, localizados en la cara superior de una figura “caja” y en la cara superior de la figura probeta de tracción.
- Transductor de presión KISTLER 6157BA para rango 0÷2000 bar, localizado en la base del bebedero.
- Transductores de temperatura KISTLER 6192<sup>a</sup> para T<sub>max</sub> de 450°C, localizados en la cara inferior de una figura denominada “placa de doble espesor”.

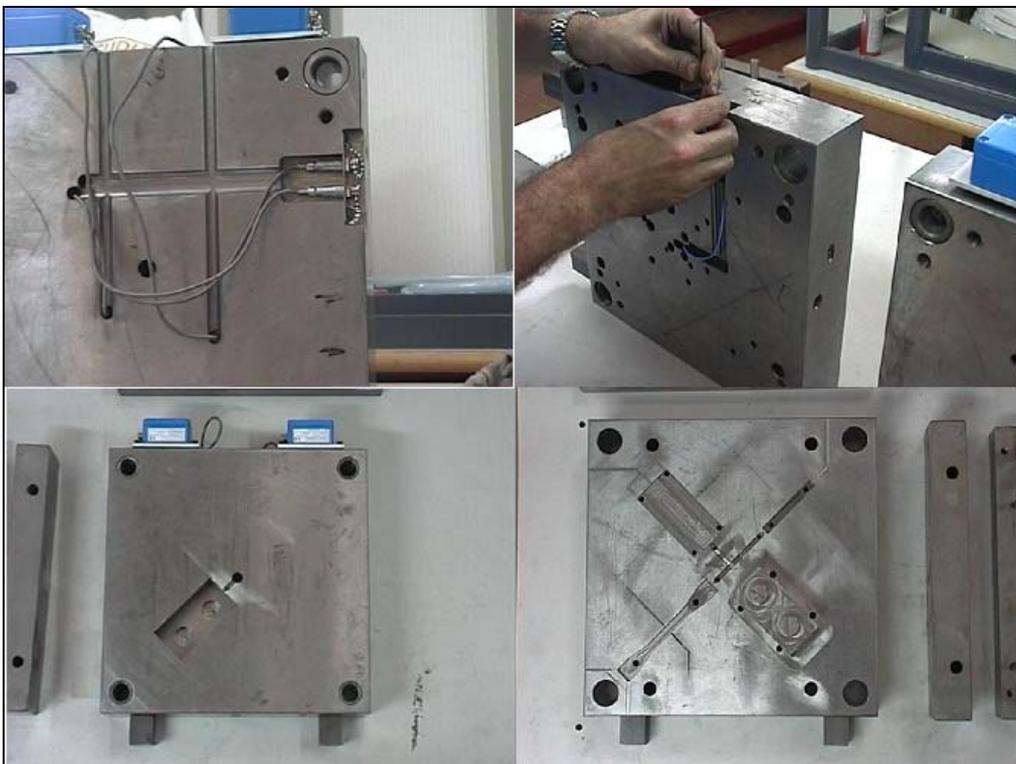


Figura III. 1-7. Detalle de los sensores instalados en el molde

## 2 Caracterización térmica

La caracterización térmica engloba una serie de técnicas que permiten evaluar determinadas propiedades físicas y químicas de una muestra cuando se somete a un programa de temperatura ([3] Charsley and Warrington, 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. 2-1.

Tabla III. 2-1. Técnicas de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos.

Técnica	Aplicaciones
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	Cinéticas de reacción, análisis de perezas, 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

## 2.1 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...([4] Mathot, 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. 2-1. 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 ( $T_p$ ).

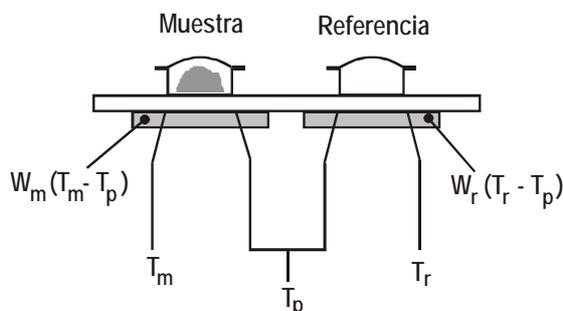


Figura III. 2-1. Esquema básico de una célula DSC.

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:

$$E_m = W_m (T_m - T_p) \quad (\text{III. 8})$$

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

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([5] *Chiang and Hwung, 1987*).

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 ([6] *Lu and Weiss, 1996*; [7] *Kolarik and Lednicky, 1997*)

Una aplicación muy habitual de la calorimetría diferencial es la determinación de la fracción de materia cristalina en materiales semicristalinos ([8] *USERCOM*, ; [9] *Albano and Sánchez, 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 ([10] Kissinger, 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 ([8] 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. 2-2 se muestra un esquema más detallado del equipo.

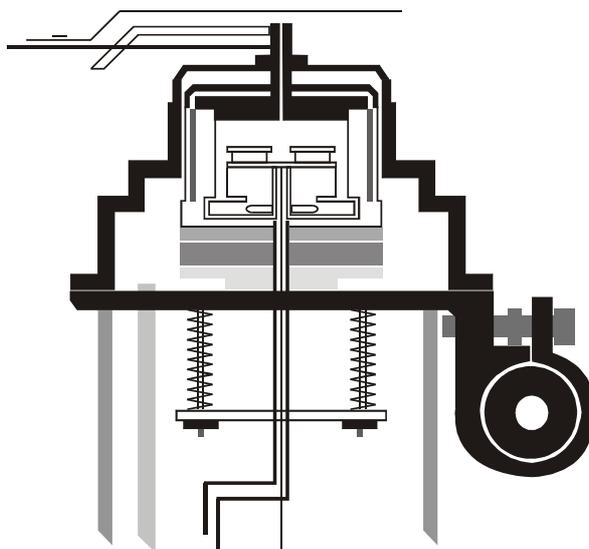


Figura III. 2-2. Esquema de la célula de medida DSC.

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 ± 200 mW
- Resolución: 0,04 μW

Como crisoles de medida se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 μl, 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.

## 2.2 Análisis Termomecánico (TMA)

El análisis termomecánico viene definido por la medida del cambio de dimensiones de una muestra, bajo la acción de la temperatura.

La muestra estará sometida por lo general a una carga muy pequeña, midiendo la expansión, contracción o penetración de la probeta en función de la temperatura, obteniéndose información de gran importancia práctica en ensayos de materiales.

Los resultados vendrán expresados mediante gráficas en las que se podrán observar los cambios en las dimensiones de las probetas en función de la variación de la temperatura.

Llevando a cabo una serie de programas de calentamiento, se pueden obtener los siguientes datos:

- Curva completa TMA
- Temperatura de transición vítrea ( Tg)
- Punto de reblandecimiento
- Coeficiente de expansión
- Determinación y evaluación automática de los cambios de espesores totales o parciales.

El equipo utilizado para la realización de los análisis termomecánicos es el Mettler TMA-40, el cual consta de un cabezal que se apoya sobre la parte superior de la muestra a estudiar. Este cabezal continúa mediante una varilla que penetra a través del cuerpo de un transductor lineal de desplazamiento, con el fin de medir los cambios dimensionales de la muestra. Todo el conjunto se encuentra recubierto por un horno encargado de controlar la temperatura.

La aplicación de la carga sobre la muestra se puede realizar de forma manual colocando las pesas apropiadas, o mediante sistemas más sofisticados que utilizan circuitos electromagnéticos.

Las características del equipo Mettler TMA utilizado son las siguientes:

- Rango de medida de temperaturas: T<sup>a</sup> ambiente – 1000 °C. También se dispone de un accesorio de bajas temperaturas con rango de medidas desde - 100 °C hasta 300 °C.
- Precisión de calentamiento: + - 1°C
- Rango de velocidad de calentamiento: 0 °C/min – 100 °C/min
- Altura máxima de la muestra : 20 mm
- Diámetro máximo de la muestra: 10 mm
- Rango de carga: 0 – 0.5 N (en intervalos de 0.0025 N)

### 3 Caracterización mecánica.

#### 3.1 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 deformación 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 deformación 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.

### 3.2 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).

### 3.3 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.

Los ensayos de impacto se realizan mediante una máquina de impacto Charpy (Metrotec, S.A, San Sebastián, Spain) con masas regulables para rangos de energías de 1 y 6 J. Las probetas utilizadas han sido entalladas. La preparación de las probetas y el desarrollo del ensayo se realiza siguiendo la norma, UNE-EN ISO 179. Se ha utilizado un número no inferior a 5 probetas para cada uno de los materiales ensayados.

## 4 Caracterización reológica

### 4.1 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.

### 4.2 Reometría capilar

La reometría capilar permite determinar y estudiar el comportamiento del flujo del polímero en estado fundido en las mismas condiciones de gradiente de velocidad y temperatura que se requieren durante la transformación del material. Adicionalmente a otras técnicas, nos permite la determinación y el estudio de otros fenómenos de gran interés tecnológico como los fenómenos de inestabilidad (“melt fracture”), el hinchamiento postextrusión (“Die swell”) y el flujo elongacional y el estirado.

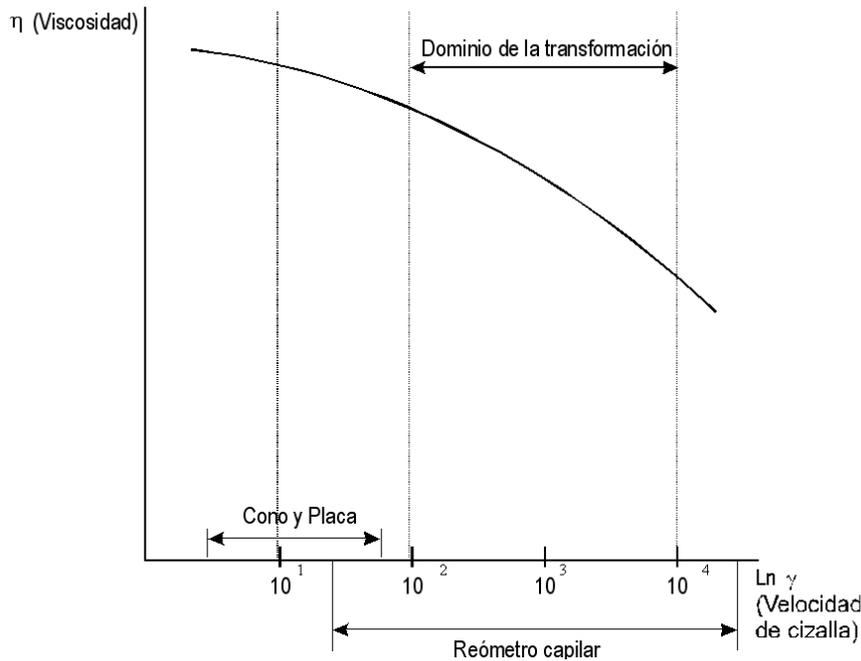


Figura III. 4-1. Dominio de los reómetros

En la figura anterior (Figura III. 4-1) se muestran los rangos de velocidades de cizalla que se pueden estudiar con los diferentes tipos de reómetros (de cono, placa y capilares). Se puede observar claramente que el reómetro capilar es el equipo que nos permite experimentar en las mismas condiciones que el proceso al que queremos extrapolar los resultados.

Esta familia de reómetros capilares es la más antigua y la que tiene mayor aceptación comercial. En la figura se muestra un esquema de un reómetro capilar con sistema pistón-cilindro-boquilla (reómetro de extrusión). Los reómetros de extrusión son principalmente utilizados para medir la viscosidad de polímeros fundidos y otros materiales viscosos.

El reómetro capilar se basa en un sistema muy sencillo de trabajo. El pistón se mueve a una velocidad constante dentro del cilindro de acero endurecido. En el extremo final del cilindro hay una boquilla, de una longitud y un diámetro determinado. Estos parámetros geométricos se deben determinar antes de realizar los ensayos en función del polímero a estudiar y en función de la precisión que se quiera alcanzar. Alrededor del cilindro existen unas resistencias que nos permiten calentar el material a estudiar hasta la temperatura deseada, el rango varía entre 20 y 400 °C. La fuerza necesaria para que el material se extruya constantemente a través de la boquilla es aplicada por

la cédula de carga que soporta al pistón. Si ajustamos diferentes velocidades del pistón podemos leer en un display la fuerza que ejerce el pistón y de esta manera podemos realizar medidas en varios puntos.

En la siguiente figura se muestra esquemáticamente las principales partes de un reómetro capilar (Figura III. 4-2).

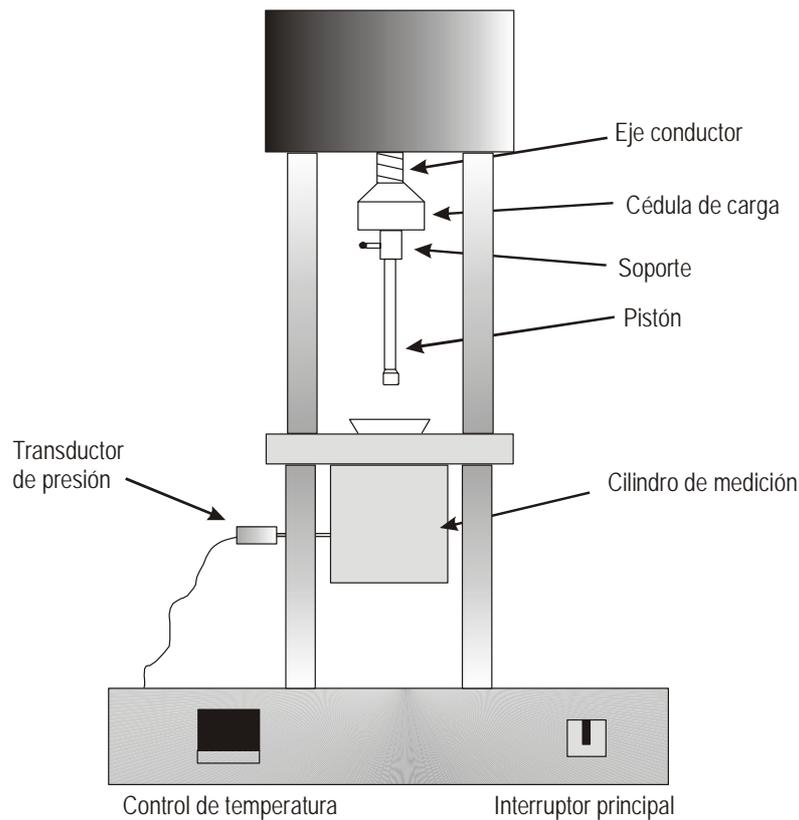


Figura III. 4-2. Esquema del reómetro capilar

Los ensayos se realizan siguiendo la metodología descrita en la norma ISO 11443:1995 "Plastics – Determination of the fluidity of plastics using capillary and slid-die rheometers".

En nuestro estudio se ha utilizado un reómetro capilar de la firma comercial Thermohaake modelo Rheoflizer (Figura III. 4-3), cuyas características técnicas son las siguientes (Tabla III. 4-1):

Tabla III. 4-1. Características técnicas del reómetro Thermohaake-Reoflizer

<b>Características Reómetro Rheoflizer</b>		
	<b>Fabricante</b>	<b>Baumüller</b>
<b>Motor</b>	Tipo	DS-56-S
	RPM	3000 1/min
<b>Caja de cambios - Ratio de cambio</b>		28:1
<b>Diámetro Eje</b>		10 mm
<b>Fuerza Máxima</b>		20Kn
<b>Velocidad</b>	Mínima	0,00179 mm/s
	Máxima	17,851 mm/s



Figura III. 4-3. Reómetro Rheofixer

A continuación se describen los principales componentes del reómetro:

#### **Cilindro de medición.**

El componente que se encuentra debajo del plato de base entre los dos pilares de la base contiene el cilindro de medición, las resistencias para calentarlo, los fusibles térmicos y el soporte para las diferentes boquillas.

Antes de realizar cualquier medida, el cilindro de medición y el pistón se deben limpiar cuidadosamente. El cilindro se llena de la grana sólida de material, compactándolo manualmente, para a continuación calentar todo el conjunto hasta la temperatura determinada, quedando a la espera el material de ser empujado por el pistón para salir por la boquilla colocada en la parte inferior del cilindro.

#### **Capilar o boquilla.**

En el reómetro capilar se pueden montar diferentes capilares para realizar mediciones. El rango de velocidades de cizalla está influenciado por el diámetro interior del capilar. Diámetros pequeños aumentan la velocidad de cizalla para una velocidad constante del pistón, mientras que con diámetros mayores la velocidad de cizalla disminuye.

Para determinar la velocidad de cizalla real se tiene que utilizar la corrección de Bagley, las medidas se tienen que realizar al menos con tres boquillas de diferente relación L/D.

La parte superior de las boquillas está en contacto con el cilindro de medición, y siempre está en la misma posición, por lo que es necesario disponer de diferentes soportes para las diferentes longitudes de boquilla ya que la boquilla va sujeta por la parte inferior.

En la Figura III. 4-4 se muestran las tres boquillas utilizadas en los ensayos. Todas tienen el mismo diámetro (1mm) pero tienen distintas longitudes (10, 20, 30 mm).



Figura III. 4-4. Soportes y boquillas de diferentes relaciones L/D (30, 20, 10)

### **Sistema de calentamiento.**

Para asegurar una temperatura homogénea en el cilindro de medición, el equipo está equipado con dos circuitos de calefacción independientes. Estos dos sistemas de calefacción se controlan por separado cada uno con un termopar. El controlador de temperatura que está integrado en el sistema se basa en un control de doble zona. El controlador siempre muestra, para cada una de las zonas, el valor programado y el valor actual de la temperatura.

El control de la temperatura del equipo se puede variar de dos maneras distintas, desde el panel frontal de la base del reómetro y desde el software controlador.

Como referencia de la velocidad de calentamiento del sistema se estima que esta aumenta  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto, pero cuando se superan los  $250^{\circ}\text{C}$  la velocidad de calentamiento disminuye. Aproximadamente para calentar el cilindro desde temperatura ambiente hasta  $200^{\circ}\text{C}$  se necesitan sobre 30 minutos. Este tiempo incluye el tiempo de espera necesario para alcanzar un valor final estable.

El cilindro se enfría únicamente por convección, por lo que los tiempos de enfriamiento son considerablemente más altos que los de calentamiento.

#### **Cédula de carga.**

Para mediciones directas con el reómetro la presión de fundido se determina directamente a través de la fuerza del pistón. Para ello el sistema incluye una cédula de carga en el soporte del pistón. El dispositivo tiene una amplia resolución alcanzando hasta 20.000N.

#### **Transductor de presión.**

La presión que se alcanza a la entrada de la boquilla se mide con un transductor de presión. El transductor está en una abertura en la parte inferior y roscado al del cilindro de medición.



Figura III. 4-5. Transductor de presión utilizado

## 5 Caracterización morfológica

### 5.1 Microscopía óptica

El material óptico empleado ha sido una lupa Olympus modelo SZX7 en la que se han utilizado las lentes de 40x aumentos. Esta lupa incorpora un sistema de adaptador de cámara fotográfica. La cámara utilizada para las capturas de las imágenes de las muestras es una Olympus Cammedia C-5060 zoom. Otras imágenes se han capturado mediante el uso de una lupa Olympus BH- MTV con lente de 10x aumentos, dotada con un sistema de captura de imágenes mediante una cámara Sony CCD-iris modelo SSC-C370 P. A través de la cámara se transmitían las imágenes a una placa capturadora que nos permitía guardar las imágenes.

### 5.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El microscopio atómico de fuerzas (AFM) permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie de muestras tanto conductoras como aislantes sin ninguna preparación especial de las muestras ([25] Zagorski et al., 2003). El equipo utilizado (Figura III. 5-1) es de la casa Digital Instruments, y es el modelo Nanoscope IIIa, capaz de operar en el modo de contacto y el de contacto intermitente ("tapping").



Figura III. 5-1. AFM utilizado

Lleva acoplado un microscopio óptico que permite la visualización del conjunto punta-muestra para así poder situar la punta sobre una zona determinada de la muestra. De esta forma se vence, en cierto modo, una de las principales limitaciones de este tipo de microscopios, que es su carácter local o "ciego", es decir, la imposibilidad de efectuar barridos muy grandes de la superficie. El software del equipo permite realizar el análisis cuantitativo de las imágenes obtenidas. El microscopio puede trabajar en los siguientes modos:

**Modo de contacto:** Es el más empleado. Se utilizan puntas de nitruro de silicio. En determinadas muestras se puede alcanzar resolución atómica o molecular. En este modo se puede también obtener la imagen correspondiente, y simultáneamente, de fricción gracias al fotodetector de cuatro partes que lleva incorporado el AFM. También se tiene la posibilidad de efectuar medidas de modulación de fuerzas así como imágenes de "volumen de fuerzas" que pueden dar información sobre diferencias de las propiedades elásticas. Todos estos análisis se pueden llevar a cabo tanto en condiciones ambientales como en medio líquido. Esta última posibilidad es muy interesante ya que en las medidas en aire se producen fuertes fuerzas laterales durante la medida, las fuerzas aplicadas pueden ser de unos 10 nN, que pueden afectar a la estabilidad mecánica de la muestra si ésta es blanda (por ejemplo de naturaleza orgánica). En ambiente líquido estas fuerzas desaparecen llegándose a aplicar fuerzas en el rango de los 10 pN.

**Modo de contacto intermitente ("tapping"):** Este modo se utiliza para analizar muestras cuyo estudio en el modo de contacto resulta problemático. Se emplean puntas de silicio y no es posible alcanzar resolución atómica. En este modo la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente o discreto. De esta manera se reduce la interacción entre la punta y la muestra. Con el equipo actual que disponemos sólo se puede obtener información topográfica pero sí podemos realizar las medidas tanto al aire como en medio líquido.

## 6 Referencias

- [1] Chowdhury, R., Banerji, M. S. and Shivakumar, K. (2007). "Polymer blends of carboxylated butadiene-acrylonitrile copolymer (nitrile rubber) and polyamide 6 developed in twin screw extrusion." *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (1), 372-377.
- [2] Langevin, D., Grenet, J. and Saiter, J. M. (1994). "Moisture sorption in pet influence on the thermokinetic parameters." *European Polymer Journal*, 30 (3), 339-345.
- [3] Charsley, E. R. and Warrington, S. B. (1992). "Thermal Analysis, Techniques and Applications." *Royal Society of Chemistry*.
- [4] Mathot, V. (1994). "Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers." Ed. *Hanser/Gardner*.
- [5] Chiang, W. Y. and Hwung, D. S. (1987). "Properties of Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends." *Polymer Engineering and Science*, 27, 632 - 639.
- [6] Lu, X. and Weiss, R. A. (1996). "Development of Miscible Blends of Bisphenol A Polycarbonate and Lightly Sulfonated Polystyrene Ionomers from Intrapolymer Repulsive Interactions." *Macromolecules*, 29, 1216-1221.
- [7] Kolarik, J. and Lednicky, F. (1997). "Ultimate Properties of Polycarbonate Blends: Effects of Inclusion Plastic Deformation and of Matrix Phase Continuity." *Polymer Engineering and Science*, 37, 128-137.
- [8] USERCOM. "Monográficos de Análisis Térmico." *Mettler - Toledo*.
- [9] Albano, C. and Sánchez, G. (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.
- [10] Kissinger, H. E. (1957). "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis." *Analytical Chemistry*, 29, 1702 - 1706.
- [11] Coats, A. W. and Redfern, J. P. (1965). "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data. II." *Polymer Letters*, 3, 917 - 920.
- [12] Horowitz, H. H. and Metzger, G. (1963). "A New Analysis of Thermogravimetric Traces." *Analytical Chemistry*, 35, 1464 - 1468.
- [13] Flynn, J. H. and Wall, L. A. (1966). "A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data." *Polymer Letters*, 4, 323 - 328.

- [14] Marín, M. L., López, J., Vilaplana, J. and Jiménez, A. (1998). "Study of the influence of Heating Rate in Degradation Parameters of Common Polymers." *Recent Research Developments in Macromolecules Research*, 3, 159 - 170.
- [15] Basan, S. and Güven, O. (1986). "A comparison of Various Isothermal Thermogravimetric Methods Applied to the Degradation of PVC." *Thermochimica Acta*, 106, 169 - 178.
- [16] Gao, X., Chen, D. and Dollimore, D. (1993). "The effect of the Reaction Heat on Kinetic Analysis by TG under a Rising Temperature Program. Part 1." *Thermochimica Acta*, 215, 83-95.
- [17] Gao, X., Chen, D. and Dollimore, D. (1993). "The Effect of the Reaction Heat on Kinetic Analysis by TG under a Rising Temperature Program. Part 2." *Thermochimica Acta*, 215, 96-106.
- [18] Carrasco, F. (1993). "The Evaluation of Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data: Comparison Between Established Methods and the General Analytical Equation." *Thermochimica Acta*, 214, 115-134.
- [19] Wilkie, C. A. (1999). "TGA/FTIR: an Extremely Useful Technique for Studying Polymer Degradation." *Polymer Degradation and Stability*, 66, 301-306.
- [20] Cheng, S. and Wunderlich, B. Z. (1988). "Thermal Analysis of Thermoplastic Polymers." *Thermochimica Acta*, 134, 161 - 166.
- [21] Hobbs, S. Y. and Watkins, V. H. (1999). "Morphology Characterization by Microcopy Techniques - Polymer Blends." *Ed. Willey-Interscience*, 1 (cap 9).
- [22] Lyngaae-Jorgensen, J., Rasmussen, K. L., Chtcherbakova, E. A. and Utracki, L. A. (1999). "Flow Induced Deformation of Dual-Phase Continuity in Polymer Blends and Alloys. Part I." *Polymer Engineering and Science*, 39, 1060 - 1071.
- [23] Chu, J. and Sullivan, J. L. (1996). "Recyclability of a Continuous E-Glass Fiber Reinforced Polycarbonate Composite." *Polymer Composites*, 17 (4), 556-566.
- [24] Seo, Y. and Kim, H. J. (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.
- [25] Zagorski, D. L., Vilensky, A. I., Kosarev, S. A., Miterev, A. M., Zhdanov, G. S. and Mchedlishvili, B. V. (2003). "AFM method for investigation of irradiated polymers." *Radiation Measurements*, 36 (1-6), 233-237.



## **IV. Resultados y discusión.**



A la hora de estudiar un material reciclado, no podemos realizar un importante esfuerzo en el campo de la caracterización debido a la diversidad del material y a su bajo coste respecto al material virgen.

Por otra parte, las exigencias de los sistemas productivos, nos obligan a realizar una caracterización del material (propiedades mecánicas, térmicas, reológicas...) y a que además el material no presente ningún problema de procesado, de manera que su transformación se efectúe de manera similar al material virgen.

Para alcanzar un compromiso entre ambas premisas, podemos realizar una serie de aproximaciones que nos permiten con pocos datos experimentales, asegurar la calidad del material.

Para ver hasta que punto esta serie de aproximaciones son válidas, se han estudiado tres sistemas aumentando su complejidad a medida que avanza el estudio:

- Materiales compatibles y similar viscosidad
- Materiales compatibles y diferente viscosidad
- Materiales incompatibles y diferente viscosidad.

## 1 Sistemas compatibles.

El caso más sencillo que se nos puede plantear es el de materiales de la misma naturaleza o composición, y que no difieran excesivamente en su viscosidad.

Para el estudio de este tipo de sistema hemos seleccionado un Polipropileno virgen fabricado por Repsol, con un índice de fluidez 20 g/10min. Este material se emplea en el proceso de inyección, y se utiliza en ocasiones mezclado con material reciclado con el fin de aprovechar residuos de polipropileno del mismo proceso o similares, que se dan en la misma planta de producción.

El segundo componente del sistema es un Polipropileno copolímero reciclado con un índice de fluidez de 12,9 g/10min. Este material procede de rechazos de piezas de juguetaría de gran tamaño, transformadas mediante el proceso de inyección.

### 1.1 Caracterización previa de los materiales de partida.

#### 1.1.1 Propiedades del Polipropileno ISPLEN® PB 180 G2M

El PP ISPLEN® PB 180 G2M es un copolímero heterofásico de alta fluidez que se caracteriza por sus excelentes propiedades de flujo, lo que lo hace muy adecuado para aplicaciones de moldeo por inyección. En especial, está recomendado por el fabricante para la fabricación de objetos de paredes finas donde se requiera, además, buenas propiedades mecánicas, buen comportamiento al frente al impacto y una considerable rigidez.

Por su combinación de propiedades, este material está indicado para aquellas aplicaciones en las que se necesite una excelente procesabilidad y al mismo tiempo, unas buenas propiedades mecánicas. Algunas de las aplicaciones típicas son:

- Mobiliario doméstico y de ocio
- Envases, contenedores y recipientes de uso doméstico
- Envases para la conservación del frío en productos alimenticios: helados, bandejas para frutas y verduras...

- Piezas técnicas deportivas y de juguetes
- Base para la preparación de compuestos

En cuanto a las propiedades del material necesarias para el presente estudio, algunas de ellas son suministradas por el fabricante (Tabla IV. 1-1) y el resto se han obtenido tras la caracterización correspondiente

Tabla IV. 1-1. Propiedades del PP ISPLEN® PB 180 G2M.

PROPIEDAD	SIMBOLO	VALOR	UNIDADES
<b>Físicas</b>			
Densidad	$\rho$	0,905	g/cm <sup>3</sup>
Índice de fluidez	MFI (230;2,16)	20	g/10min
<b>Mecánicas</b>			
Resist max a tracción	R	20,5	MPa
Módulo elast a tracción	E	495	MPa

Del mismo modo, los parámetros reológicos del material, referentes al modelo de Cross-WLF son suministrados por el fabricante (Tabla IV. 1-2), obteniendo a partir de ellos la curva de viscosidad (Figura IV. 1-1).

Tabla IV. 1-2. Parámetros del modelo Cross-WLF del PP PB 180 G2M

	<b>D<sub>2</sub></b>	<b>D<sub>3</sub></b>	<b>Ā<sub>2</sub></b>	<b>n</b>	<b>τ*</b>	<b>D<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>
	<b>(K)</b>	<b>(K/Pa)</b>	<b>(K)</b>	<b>(-)</b>	<b>(Pa)</b>	<b>(Pa.s)</b>	<b>(-)</b>
<b>PP</b>							
<b>PB 180 G2M</b>	263,15	0	51,6	0,216	57463,6	2,72E+20	49,83

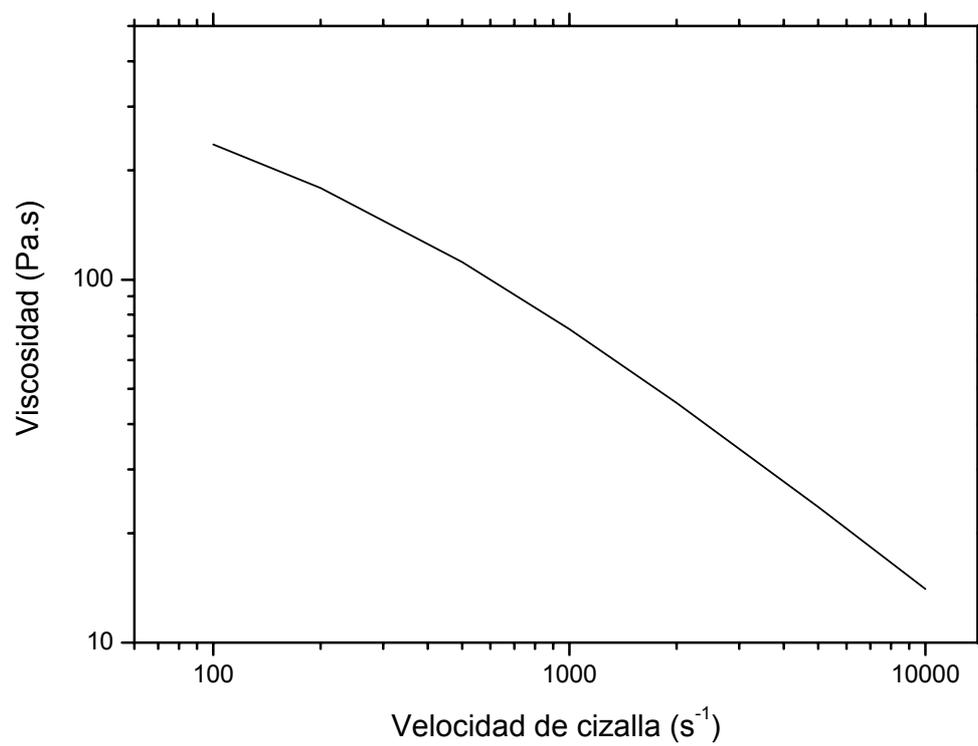


Figura IV. 1-1. Curva de viscosidad del PP ISPLEN® PB 180 G2M

### 1.1.2 Caracterización del PP reciclado

Respecto a este material, el único dato que se conoce es su procedencia del sector juguetero, a partir de piezas transformadas mediante inyección, por lo que se ha tenido que realizar una completa caracterización previa.

#### 1.1.2.1 Propiedades térmicas

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 ([1] Charsley and Warrington, 1992). 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 ([2] Dauengauer 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.

Para el estudio térmico del material se han realizado dos tipos de ensayo. En el primero se pretende estudiar la cristalinidad del mismo, eliminando en primer lugar la historia térmica que pueda tener el material debido al proceso de conformado que haya podido sufrir. Este programa térmico consiste en tres tramos claramente diferenciados realizados en atmósfera inerte (nitrógeno). El primero de ellos consiste en un calentamiento controlado de la muestra sin llegar a temperaturas que puedan ocasionar cambios irreversibles: este periodo de temperatura se inicia con 30°C y alcanza los 280°C a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup>. Tras este primer calentamiento se procede a enfriar la muestra hasta 30°C con una velocidad de enfriamiento controlada para dejarla en perfecto estado para su estudio. Finalizadas estas dos etapas, es de nuevo calentada hasta 280°C con la finalidad de producir la fusión completa del material.

De este primer estudio térmico podemos deducir que el Polipropileno reciclado que disponemos es de alta calidad y que no ha sufrido apenas degradación térmica durante su transformación (Figura IV. 1-2). Por otro lado, el estudio de los valores de las Energías de Fusión de los dos ciclos de calentamiento efectuados, nos indica que el material durante su transformación ha tenido un enfriamiento lento y controlado, ya que los valores de cristalinidad (respecto al valor máximo teórico del PP) son muy similares en ambos ciclos (Tabla IV. 1-3). Esta cristalinidad, desde el punto de vista del proceso es la esperada ya que se sabe que el material proviene de la inyección de piezas de gran tamaño, dónde los tiempos de enfriamiento suelen ser largos para evitar problemas de contracciones en las piezas y agarres en el molde durante la extracción.

Tabla IV. 1-3. Características térmicas de los picos obtenidos en la calorimetría del PP reciclado.

Primer ciclo			Segundo ciclo		
T.Fusión (°C)	E.Fusión (J/g)	Cristalin. (%)	T.Fusión (°C)	E.Fusión (J/g)	Cristalin. (%)
166,1	80,4	47	164,2	86,4	50,8

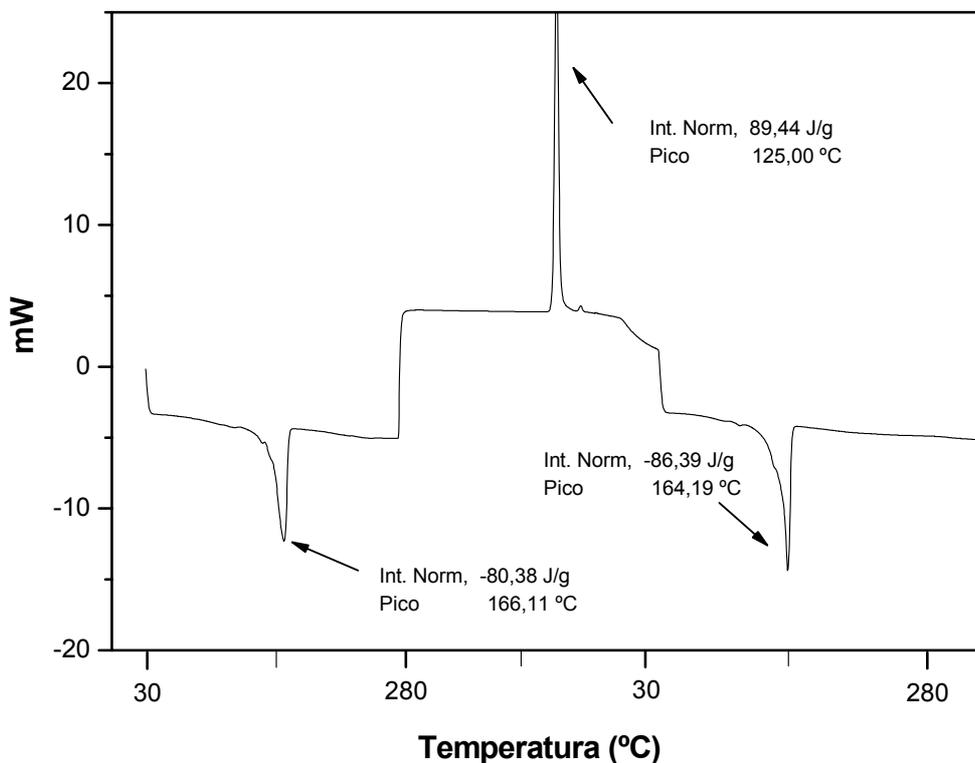


Figura IV. 1-2. Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del PP reciclado

A continuación, para completar el estudio térmico del material, se ha realizado un ensayo de degradación en atmósfera oxidante, con el fin de determinar la temperatura máxima a utilizar durante la transformación.

En este caso no es necesario emplear programas de temperatura dinámicos para determinar la degradación previa del material, ya que sabemos que el material reciclado no ha estado expuesto a agentes ambientales.

Por ello se trabaja con un programa de temperatura isoterma, calentando la muestra hasta 260°C a una velocidad de 10°C min<sup>-1</sup> y posteriormente manteniéndola a esta temperatura durante 40 minutos (Figura IV. 1-3).

Del resultado de este ensayo se concluye que el Polipropileno reciclado que disponemos tiene una excelente resistencia a la degradación térmica, ya que el proceso de degradación se inicia en torno a los 225°C, valor muy similar al de cualquier Polipropileno virgen destinado al proceso de inyección.

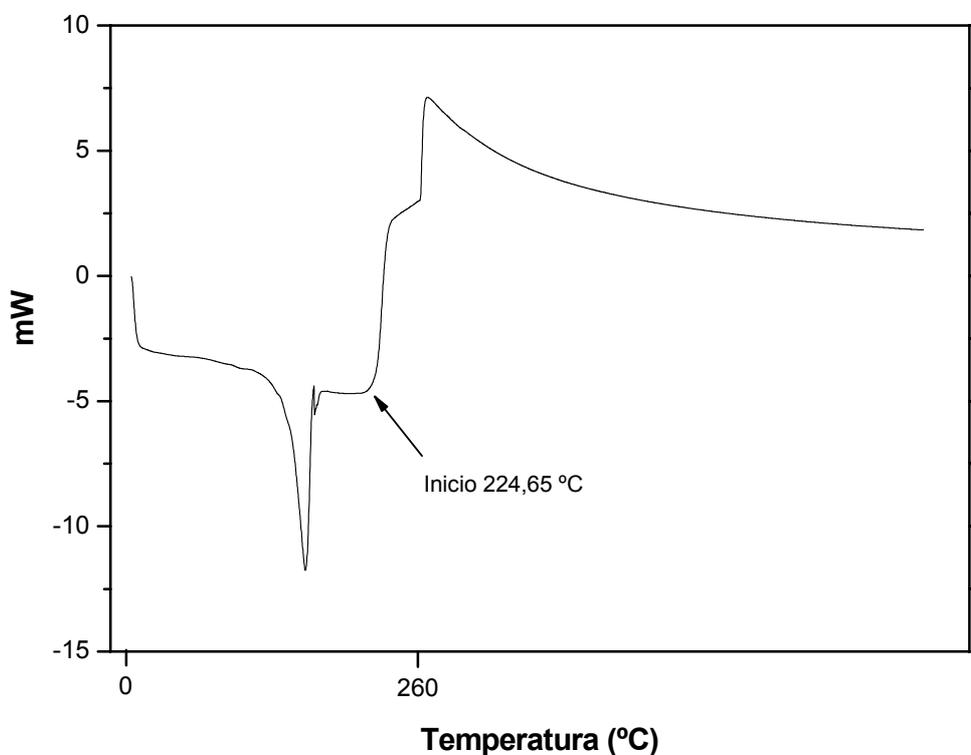


Figura IV. 1-3. Curva calorimétrica del PP reciclado sometido a degradación térmica

#### 1.1.2.2 Propiedades reológicas

El estudio de las propiedades reológicas del PP reciclado se inicia con el análisis de la fluidez del material. La realización del ensayo requiere de un tamaño de partícula relativamente pequeño, por lo que el material suministrado no requiere de ningún procesado previo.

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 han utilizado los parámetros establecidos por la norma ISO 1133: una temperatura de 230 °C y una masa de 2.16 kg.

Tras el muestreo requerido por la norma, se obtiene un valor medio de fluidez de 12,9 g/10 min, valor típico de un polipropileno para todo tipo de aplicaciones en moldeo por inyección y óptimo para el llenado de moldes complejos y de gran tamaño.

A continuación, se realizan los ensayos de reología capilar para conocer más a fondo las propiedades reológicas de material de partida. Para ello se realizan los ensayos siguiendo la norma ISO 11443:1995 en la cual establecen todos los parámetros de ensayo. La temperatura de ensayo se fija en 230°C ya que es un valor típico para la transformación de este material y a su vez nos permite establecer relaciones con el valor obtenido en el índice de fluidez a la misma temperatura.

Para realizar el ensayo en primer lugar se llena el cilindro con material en granza. A continuación iniciamos el ensayo con la etapa de calentamiento. Para ello desplazamos el pistón a una velocidad constante hasta que toca el material, en este punto, el pistón se detiene y se inicia una etapa de estabilización térmica durante al menos cinco minutos. De esta forma se consigue un equilibrio térmico en todo el volumen de la muestra.

Antes de realizar el ensayo, la muestra se comprime hasta una presión marcada por el operario, en nuestro caso 20 bares, y luego se descomprime hasta una presión inferior de 10 bares. Una vez se ha realizado este proceso el sistema prosigue con el ensayo desplazando el pistón a una velocidad de cizalla predeterminada hasta que la presión se estabiliza. Por lo tanto tenemos que medir el valor de la presión estabilizada. Esta presión es la diferencia de presiones que existe entre la presión a la entrada del capilar (atmosférica + presión del pistón) y la presión que hay a la salida del capilar (atmosférica).

A partir de esta medida de presión se calcula el esfuerzo cortante y a continuación se obtiene el valor de viscosidad, utilizando la velocidad de cizalla utilizada.

Una vez hemos tomado la presión para una velocidad de cizalla modificamos la velocidad y repetimos el experimento con las siete velocidades de cizalla propuestas para el estudio (100, 200, 500, 1.000, 2.000, 5.000, 10.000 1/s). Cada vez que aumentamos la velocidad de cizalla se observa que la presión a la que se estabiliza es superior a la anterior como se observa en gráfica que nos ofrece el equipo de ensayo (Figura IV. 1-4).

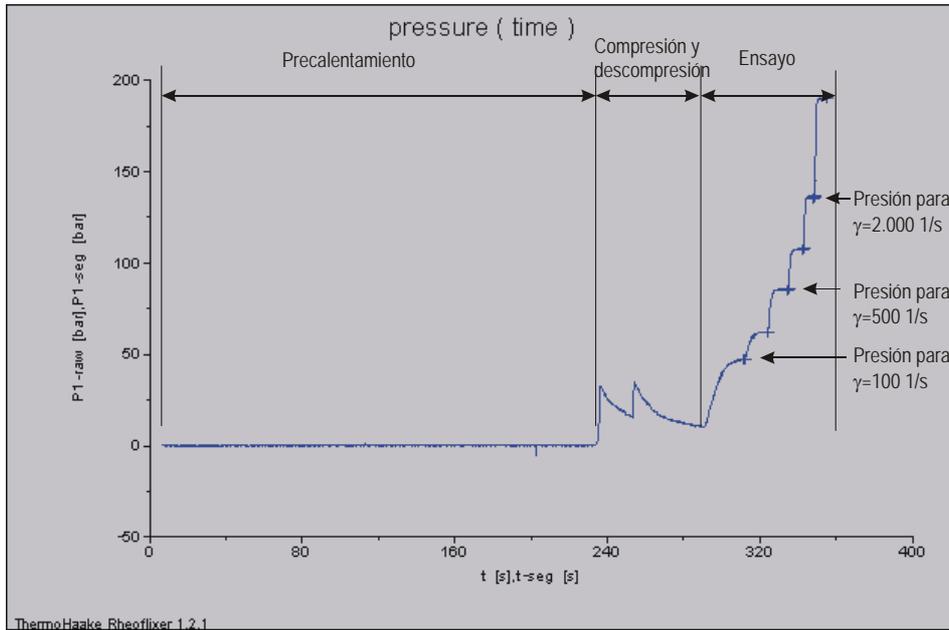


Figura IV. 1-4. Etapas del ensayo y presiones para las diferentes velocidades de cizalla

Este procedimiento se repite al menos en cinco ocasiones obteniendo los valores medios de las presiones y en consecuencia, los valores del esfuerzo cortante, que junto con el valor de la velocidad de cizalla (conocido durante el ensayo) nos permite obtener los valores de viscosidad en cada tramo de estudio (Tabla IV. 1-4).

Tabla IV. 1-4. Valores viscosidad del PP reciclado para diferentes velocidades de cizalla

Velocidad de cizalla $\gamma$ (1/s)	Esfuerzo cortante $\tau$ (Pa)	Viscosidad $\eta$ (Pa.s)
100	30380	303,80
200	42715	213,58
500	63070	126,14
1000	80600	80,60
2000	100750	50,38
5000	133550	26,71
10000	166050	16,61

De la representación de los valores obtenidos, podemos observar claramente el comportamiento pseudoplástico del material, es decir, la disminución de los valores de viscosidad a medida que aumentamos la velocidad de cizalla.

Estudiando con detalle los valores de viscosidad en el rango de velocidades de cizalla típico del proceso de inyección (1000 -10000 1/s), comprobamos como estos varían en el intervalo de 80.6 y 16.6 Pa.s, valores éstos usuales en los polipropilenos utilizados en el proceso de inyección (Figura IV. 1-5).

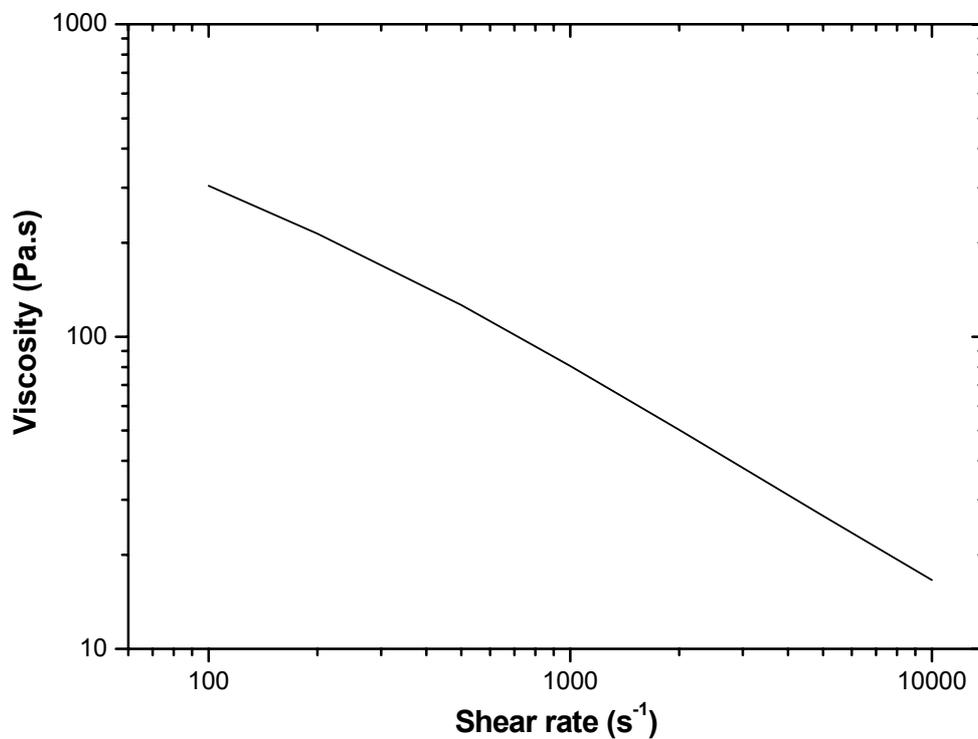


Figura IV. 1-5. Curva de viscosidad del polipropileno reciclado

### 1.1.2.3 Propiedades mecánicas

Para la caracterización mecánica se ha utilizado el ensayo de tracción y el de impacto ya que proporcionan información sobre el comportamiento mecánico del material.

El ensayo de tracción tiene la característica de que con un único ensayo se puede conocer la tensión de rotura, el módulo elástico y la deformación 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 las 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 del material reciclado.

Un parámetro a controlar en el ensayo de tracción es la velocidad de aplicación de las cargas. Durante el ensayo ésta debe permanecer constante, adoptando valores relativamente bajos. En este caso se ha utilizado una velocidad de  $20 \text{ mm min}^{-1}$ .

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 la deformación a la rotura.

Tanto la tensión de rotura como el módulo de elasticidad y la deformación, 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 nos indica la tenacidad del material o energía de rotura.

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

Tanto la resistencia a la tracción como el módulo elástico de los materiales recuperados, 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 PP reciclado no se produce este

fenómeno, ya que durante los diferentes ensayos realizados se observa una mínima pérdida de propiedades mecánicas, tanto resistentes como dúctiles

Comparando los valores del ensayo de tracción obtenidos para el PP reciclado, con los de un PP virgen de similar índice de fluidez (PP ISPLEN® PB 170 de REPSOL), observamos de nuevo que estamos frente a un material recuperado de muy buena calidad el cual ha sufrido muy poca degradación durante su transformación. En cuanto a resistencia máxima a tracción nos encontramos que el material reciclado alcanza valores en torno a 22 MPa mientras que el virgen se sitúa en torno a 24 Mpa. Algo similar ocurre en cuanto a la deformación ya que con el material reciclado se obtiene una deformación máxima en torno 38% mientras que el virgen ésta se sitúa en el 50 % (Figura IV. 1-6).

En cuanto al módulo de elasticidad, los valores alcanzados por el PP reciclado son muy similares a los obtenidos por el material virgen; frente a los cerca de 530 MPa del material reciclado, el material virgen alcanza valores entre 545 y 550MPa (Tabla IV. 1-5)

Otro parámetro a estudiar del ensayo de tracción es el área englobada bajo la curva de tracción, la cual aporta información sobre la energía necesaria para deformar elástica y plásticamente el material hasta producir su rotura.

La tensión de rotura y la deformación 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 que estos valores de energía de rotura son muy similares en el material virgen y el reciclado siendo para el material recuperado 709,55 MJ m<sup>-3</sup> y para el virgen 939,21 MJ m<sup>-3</sup>.

Tabla IV. 1-5. Propiedades mecánicas de las muestras de PP reciclado y del PP virgen ISPLEN® PB 170.

	<b>R</b>	<b>Desviación</b>	<b>E</b>	<b>Desviación</b>	<b>ε<sub>r</sub></b>	<b>Desviación</b>
	<b>[MPa]</b>	<b>Típica (%)</b>	<b>[MPa]</b>	<b>Típica (%)</b>	<b>(%)</b>	<b>Típica (%)</b>
<b>PP Reciclado</b>	22,2	± 0,3 (±1,3%)	532	±5,0 (±0,9%)	38,7	±2,0 (±6,9%)
<b>PP ISPLEN PB 170</b>	24,3	± 0,4 (±1,6%)	547	±4,0 (±0,8%)	52,4	±5,0 (±9,1%)

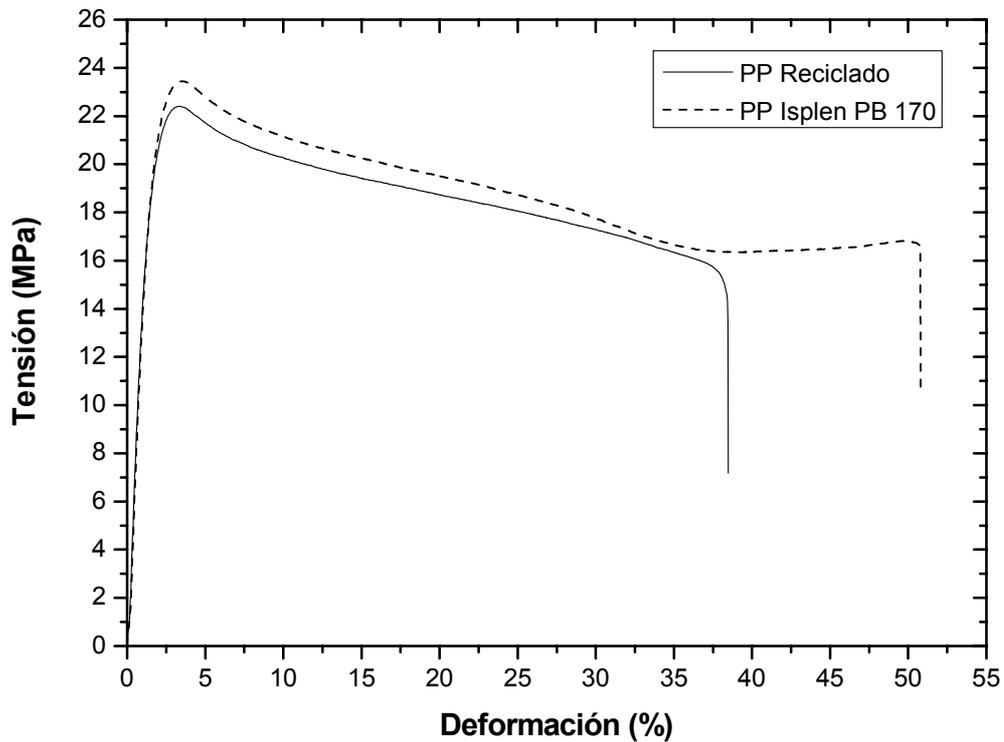


Figura IV. 1-6. Diagramas de tracción del PP reciclado y del PP ISPLEN® PB 170.

Para completar la caracterización mecánica del PP reciclado, se ha analizado el comportamiento de este material frente al impacto y se ha comparado con el del PP virgen.

Como es sabido, el comportamiento de un material frente al impacto se relaciona directamente con su comportamiento dúctil, de tal forma que en nuestro caso es probable encontrar cierta semejanza con el comportamiento obtenido en el apartado anterior (comportamiento a tracción), donde el PP reciclado y el virgen obtenían valores muy similares.

Tal como hemos predicho, el valor medio de la energía de impacto obtenida para el PP reciclado ha sido de 7,78 kJ m<sup>-2</sup>, muy semejante al valor obtenido para el PP ISPLEN® PB 170, que se sitúa en 8,05 kJ m<sup>-2</sup> (Tabla IV. 1-6).

Tabla IV. 1-6. Valores de energías de impacto del PP reciclado y del PP ISPLEN® PB 170

	<b>E (kJ m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Desviación Típica (%)</b>
<b>PP Reciclado</b>	7,78	± 0,1 (±1,3%)
<b>PP ISPLEN® PB 170</b>	8,05	± 0,1 (±1,2%)

## 1.2 Estudio de miscibilidad y cálculo del comportamiento mecánico

El estudio de la miscibilidad de los componentes que integran este sistema objeto de estudio es de vital importancia, ya que este aspecto condiciona en gran medida sus propiedades finales. Una buena adherencia en la entrecara de las fases viene determinada por el grado de miscibilidad de los materiales en contacto y ello contribuye a la mejora de las propiedades de la mezcla ([3] Utracki, 1991).

Tal como se vio en el apartado Introducción, el estado de miscibilidad de una mezcla viene determinado por la energía libre de Gibbs,  $\Delta G_m$ , que se define como:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (\text{IV. 9})$$

Siendo:

$G_m$       Energía libre de Gibbs de la mezcla.

$H_m$       Entalpía de la mezcla.

$S_m$       Entropía de la mezcla.

Aplicando los diferentes modelos desarrollados para predecir los parámetros que intervienen en la anterior ecuación, ésta queda del siguiente modo:

$$\Delta G_m = B \cdot v_A \cdot v_B + R \cdot T \cdot \left( \frac{\rho_A \cdot v_A \cdot \ln(v_A)}{M_A} + \frac{\rho_B \cdot v_B \cdot \ln(v_B)}{M_B} \right) \quad (\text{IV. 2})$$

Siendo:      B      Energía de interacción polímero-polímero

              v      La fracción volumétrica de cada componente en la mezcla

              T      Temperatura de trabajo

### M      Peso molecular medio

En nuestro caso, la energía de interacción polímero-polímero, la calculamos a partir de los parámetros de solubilidad de los componentes de la mezcla según la ecuación:

$$B_{AB} = (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (IV. 3)$$

tomando un valor de cero, ya que se trata de una mezcla de dos polipropilenos.

De este modo, la Energía libre de Gibbs de la mezcla adoptará valores negativos en todo el rango de composiciones, lo cual nos indica que existe una miscibilidad total.

Por lo tanto, para una mezcla de los dos polipropilenos que integran el sistema, procesados a una temperatura de 230°C y considerando una proporción de mezcla al 50%, la ecuación IV.2 quedaría del siguiente modo:

$$\Delta G_m = K \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \quad (IV. 4)$$

Siendo

$$K = R \cdot T \cdot \rho_{pp} \cdot 0,5 \cdot \ln(0,5) \quad (IV. 5)$$

En el caso de que exista una gran diferencia entre los pesos moleculares de los dos polímeros que forman el sistema, la Energía libre de Gibbs sería:

$$\Delta G_m \cong K \left( \frac{1}{M_A} \right) \quad (IV. 6)$$

Siendo  $M_A$  el menor valor de peso molecular de ambos polímeros.

Si por el contrario, los pesos moleculares son muy similares, la ecuación quedaría:

$$\Delta G_m \cong K \left( \frac{2}{M_A} \right) \quad (\text{IV. 7})$$

Por lo tanto, se puede decir que la Energía libre de Gibbs del sistema, quedaría comprendida entre dos valores límite (Figura IV. 1-7).

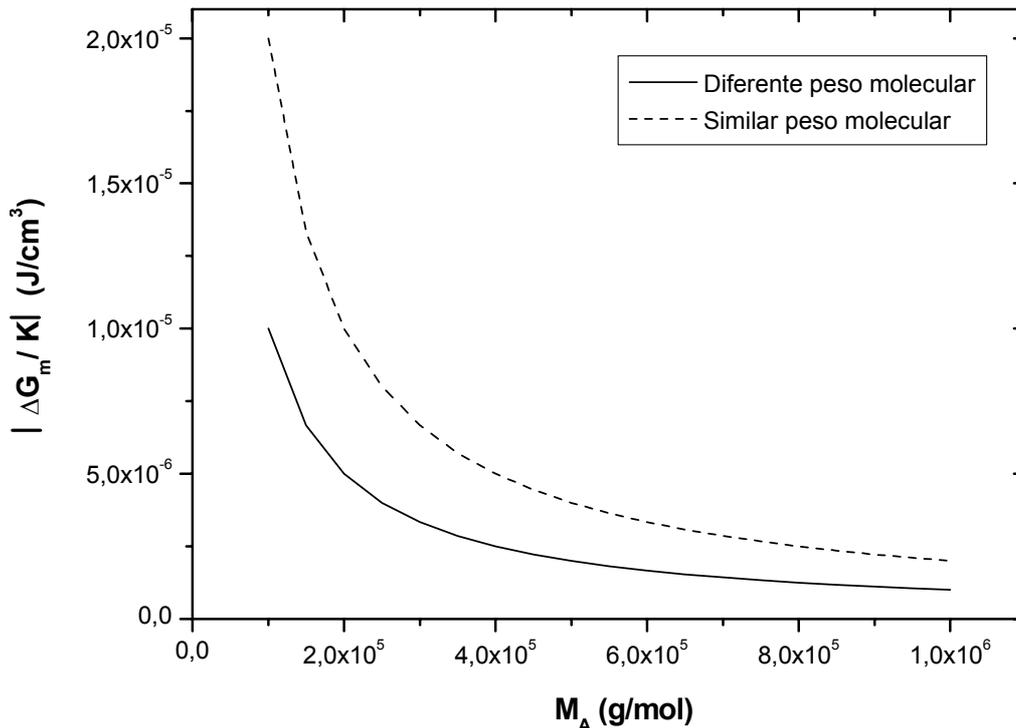


Figura IV. 1-7. Energía libre de una mezcla de dos polímeros en función del peso molecular de sus componentes

Dado que en nuestro caso el valor del peso molecular medio de ambos materiales es desconocido, utilizamos la aproximación de Bremner ([4] Bremner T. , 1990) , la cual establece para el Polipropileno una relación experimental entre el peso molecular medio y el Índice de Fluidez mediante la siguiente ecuación:

$$M_w^{3,7} \cong \frac{1,675}{(MFI_{230/2,16}) \cdot 10^{-21}} \quad (\text{IV. 8})$$

Aplicando la ecuación anterior con los valores de MFI conocidos de ambos materiales, nos es posible, a partir de las ecuaciones IV.6 y IV.7, conocer la zona del gráfico en la que estamos trabajando (Figura IV. 1-8). Dicho zona nos indica que a priori se trata de un sistema con compatibilidad total.

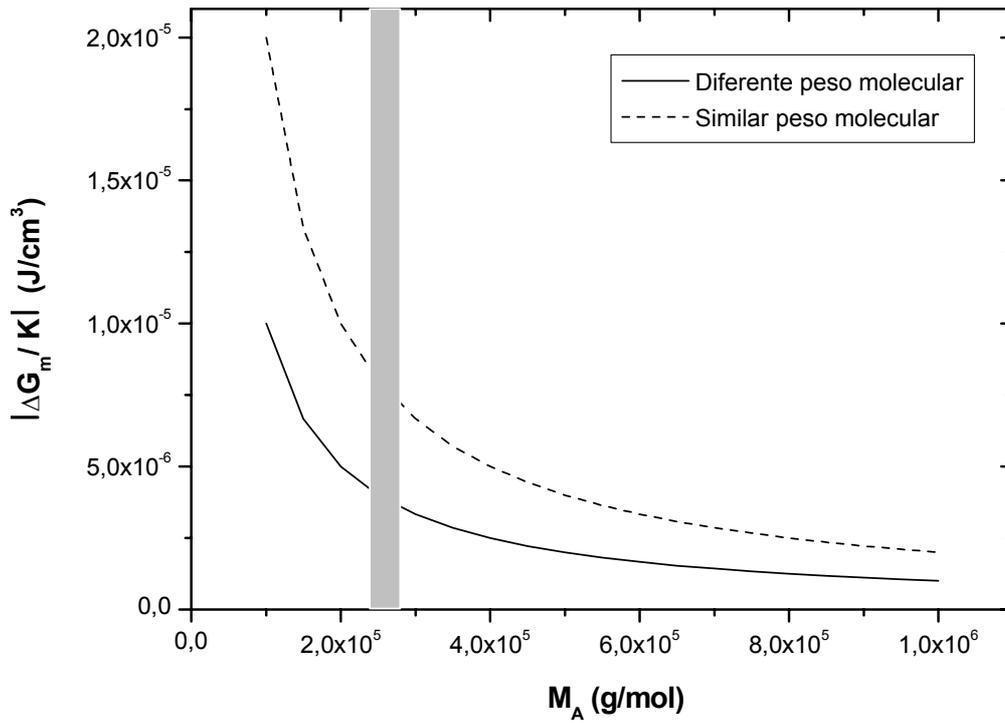


Figura IV. 1-8. Rango de energía libre para el sistema estudiado

Otro aspecto que podemos predecir es el comportamiento mecánico de las mezclas

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) ([5] Kolarik, 2002; [6] Xu et al., 2002; [7] Hernandez et al., 2000; [8] Kolarik and Lednicky, 1997).

Diversas variaciones del modelo EBM han sido utilizados en el estudio sobre materiales compuestos ([9] Miravete, 2000; [10] Crawford, 1998; [11] Kuno and Stellbrink, 1996), además de ser utilizado para modelizar comportamientos a largo plazo ([12] Rao, 1991).

Kolarik y sus colaboradores han utilizado un modelo de cajas que considera dos parámetros consiguiendo buenos resultados (Figura IV. 1-9).

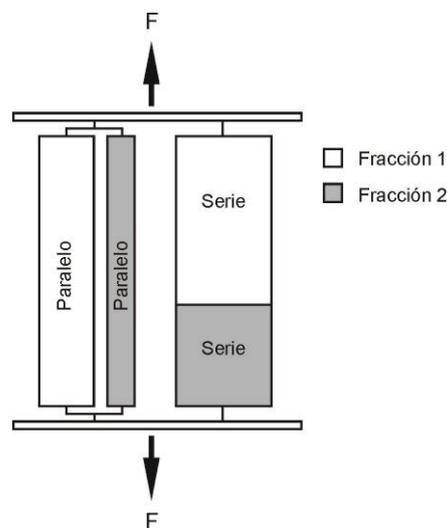


Figura IV. 1-9. Esquema básico del Modelo de Cajas Equivalentes de Kolarik de dos parámetros.

El acoplamiento de las fracciones en paralelo implica que la deformación 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. En las condiciones de este modelo, en las fracciones que trabajan en paralelo existe una continuidad de fases completa.

Las fracciones que trabajan en serie determinan las propiedades mecánicas mínimas del sistema, ya que los componentes son discontinuos en este acoplamiento. Como la

tensión se transmite a través de las diferentes entrecaras de los diversos componentes, los fenómenos de adhesión interfacial son de importancia máxima. Este modelo se caracteriza por la utilización de dos parámetros, definidos a través de 4 fracciones en volumen, de los cuales, solamente dos son independientes, y permite una mejor concordancia de los valores obtenidos según el modelo y los valores experimentales.

La notación, y las relaciones entre variables que se utilizan en el modelo de cajas equivalentes con dos parámetros es la siguiente (Tabla IV. 1-7):

Tabla IV. 1-7. Notación y relaciones entre variables del modelo de cajas equivalentes

Notación utilizada	Relación entre variables
$v_{1p}$ : fracción en volumen del material 1 que trabaja en paralelo.	$V_p = V_{1p} + V_{2p}$
$v_{2p}$ : fracción en volumen del material 2 que trabaja en paralelo.	$V_s = V_{1s} + V_{2s}$
$v_{1s}$ : fracción en volumen del material 1 que trabaja en serie.	$V_1 = V_{1p} + V_{1s}$
$v_{2s}$ : fracción en volumen del material 2 que trabaja en serie.	$V_2 = V_{2p} + V_{2s}$
$v_s$ : fracción en volumen total que trabaja en serie.	$V_1 + V_2 = 1 = V_p + V_s$
$v_p$ : fracción en volumen total que trabaja en paralelo.	

En estas condiciones, tal y como se ha descrito anteriormente, las fracciones en paralelo contribuyen a las prestaciones del material según la Regla de las Mezclas, derivándose la siguiente expresión para la predicción del Modulo Elástico:

$$E_p = E_1 \cdot \frac{v_{1p}}{v_p} + E_2 \cdot \frac{v_{2p}}{v_p} = (E_1 \cdot v_{1p} + E_2 \cdot v_{2p}) \cdot \frac{1}{v_p} \quad (\text{IV. 9})$$

La contribución a las propiedades mecánicas de las fracciones en serie, viene dada por la inversa de la Regla de las Mezclas, quedando:

$$E_s = \frac{1}{\left[ \left( \frac{v_{1s}/v_s}{E_1} \right) + \left( \frac{v_{2s}/v_s}{E_2} \right) \right]} = \frac{v_s}{\left[ \left( \frac{v_{1s}}{E_1} \right) + \left( \frac{v_{2s}}{E_2} \right) \right]} \quad (\text{IV. 10})$$

Dado que las fracciones en paralelo se encuentran en paralelo con las fracciones en serie, el módulo global, se determinará globalmente según la Regla de las Mezclas:

$$E_b = E_p \cdot v_p + E_s \cdot v_s \quad (\text{IV. 11})$$

y substituyendo las expresiones (IV.13) y (IV.14) se obtiene la expresión que rige el módulo elástico de la mezcla:

$$E_b = (E_1 \cdot v_{1p} + E_2 \cdot v_{2p}) + \frac{v_s^2}{\left[ \left( \frac{v_{1s}}{E_1} \right) + \left( \frac{v_{2s}}{E_2} \right) \right]} \quad (\text{IV. 12})$$

Para la obtención de los volúmenes en paralelo y en serie utilizamos la teoría de la percloración para lo cual es importante 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.

$$V_{1p} = \left[ (V_1 - V_{\text{CRIT}1}) / (1 - V_{\text{CRIT}1}) \right]^{T1} \quad (\text{IV. 13})$$

Los valores del volumen y del exponente crítico utilizados varían dependiendo de los componentes que forman la mezcla aunque es común encontrar en la bibliografía, los valores de 0,16 para el  $V_{\text{CRIT}}$  y 1,8 para  $T$  ([13] Hernandez et al., 2000; [14] Robeson and Berner, 2001; [15] Vaccaro et al., 1997).

Por lo tanto, para una mezcla al 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  $V_s = 0,6$ ,

Aplicando la ecuación IV.12 al sistema objeto de estudio, compuesto por una mezcla al 50% de Polipropileno virgen PB 180 G2M y Polipropileno reciclado, obtenemos un

módulo elástico teórico para la mezcla de 513,2 Mpa, muy similar al obtenido experimentalmente (Tabla IV. 1-8).

Tabla IV. 1-8. Valores del módulo de elasticidad (E) para una mezcla al 50% obtenido experimentalmente y mediante EMB

E (MPa)					
PP Virgen	PP Reciclado	PP <sub>Mezcla 50%</sub> exp	PP <sub>Mezcla 50%</sub> teórico	Error (%)	
495 (±1,8)	532 (±0,5)	509 (±2,3)	513,2	0,83	

El modelo de cajas equivalente (EBM) también puede aplicarse para la predicción de la tensión de rotura de una mezcla mediante las siguientes consideraciones. En este caso, y dada la importancia que adquiere desde el punto de vista de la resistencia mecánica los fenómenos de interacción en la entrecara, ([16] Jin et al., 1998) el modelo permite estimar los rangos o límites entre los cuales se encuentran las propiedades de tensión de rotura de la mezcla.

Cuando la fuerza de interacción en la entrecara tiende a cero, el acoplamiento en serie no contribuye a la resistencia del sistema, y ésta viene definida por el acoplamiento en paralelo, según la regla de las mezclas, definiendo el límite inferior de resistencia del material.

$$\sigma_{R(\min)} = \sigma_1 \cdot V_{1p} + \sigma_2 \cdot V_{2p} \quad (\text{IV. 14})$$

Cuando la fuerza de interacción entre las fases que constituyen la mezcla es elevada, se pueden transmitir esfuerzos entre los diferentes componentes a través de la entrecara, de tal manera que al valor mínimo se le añade la contribución del acoplamiento en serie. Suponiendo que el acoplamiento en serie rompe al alcanzar la tensión más baja de los dos componentes que integran la mezcla, se tiene la siguiente expresión para el límite superior:

$$\sigma_{R(\min)} = \sigma_1 \cdot V_{1p} + \sigma_2 \cdot V_{2p} + \min(\sigma_1, \sigma_2) \cdot V_s \quad (\text{IV. 15})$$

Para situaciones intermedias en lo referente a la interacción, diferentes autores proponen la incorporación de un parámetro A indicativo de la intensidad de las fuerzas de interacción en la entrecara. Valores bajos de A indican una baja interacción en la entrecara y valores cercanos a la unidad son representativos de una buena adherencia, interacción en la entrecara.

$$\sigma_{R(\min)} = \sigma_1 \cdot V_{1p} + \sigma_2 \cdot V_{2p} + A \cdot \min(\sigma_1, \sigma_2) \cdot V_s \quad (\text{IV. 16})$$

donde:

$\sigma_1$ : tensión de rotura del material 1

$\sigma_2$ : tensión de rotura del material 2

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, adoptando un valor de 1 en nuestro caso por tratarse de dos materiales totalmente compatibles.

Tomando los valores de  $V_{1p}$ ,  $V_{2p}$  y  $V_s$ , obtenidos mediante la teoría de la percloración, la ecuación IV.13 queda del siguiente modo.

$$\sigma_{R(\min)} = 0,2 \cdot \sigma_1 + 0,2 \cdot \sigma_2 + 0,6 \cdot \min(\sigma_1, \sigma_2) \quad (\text{IV. 17})$$

Mediante de esta ecuación, se puede predecir la tensión de rotura de la mezcla. Como se puede observar (Tabla IV. 1-9), el valor de la resistencia a la rotura obtenido a partir del modelo predictivo es muy similar al obtenido experimentalmente, por lo que se puede considerar el modelo como válido.

Tabla IV. 1-9. Valores de tensión de rotura (R) para una mezcla al 50% obtenido experimentalmente y mediante EMB

<b>R (MPa)</b>					
<b>PP Virgen</b>	<b>PP Reciclado</b>	<b>PP<sub>Mezcla 50%</sub> exp</b>	<b>PP<sub>Mezcla 50%</sub> teórico</b>	<b>Error (%)</b>	
20,5 (±0,2)	22,2 (±0,3)	20,7 (±0,1)	20,8	0,5	

### 1.3 Comportamiento en proceso.

Como se ha visto en el apartado anterior, existen varios modelos para calcular el comportamiento mecánico de las mezclas de materiales termoplásticos.

El parámetro fundamental que nos caracteriza el comportamiento de un material durante el proceso de inyección es su comportamiento reológico.

En el presente estudio se pretende caracterizar reológicamente dos materiales con un alto índice de compatibilidad, para posteriormente elaborar un modelo que nos permita evaluar el comportamiento en proceso de la mezcla.

A continuación, este modelo será validado experimentalmente y mediante software específico de simulación.

#### 1.3.1 Propiedades reológicas de los materiales de partida

Actualmente existen en el mercado varios programas específicos de simulación de inyección, los cuales incorporan modelos para evaluar la viscosidad del material.

El modelo reológico más extendido entre el software de simulación de inyección es el atribuido a Cross-WLF el cual ofrece una buena aproximación al comportamiento real del material, relacionando la viscosidad con parámetros como la temperatura, la velocidad de cizalla y la presión.

La expresión del modelo es la mostrada a continuación:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left( \frac{\eta_0}{\tau^*} \cdot \dot{\gamma} \right)^{1-n}} \quad (\text{IV. 18})$$

Donde  $\eta_0$  (Pa.s) es la viscosidad del material en condiciones de cizalla nula,  $\tau^*$  (Pa) es la constante del modelo que señala la tensión de cizalla a partir de la cual se inicia el comportamiento pseudoplástico del material y  $n$  es la constante del modelo que simboliza del comportamiento pseudoplástico del material.

Para la determinación de la viscosidad del material con cizalla nula se considera la expresión de Williams-Landel-Ferry.

$$\eta_0 = D_1 \cdot e^{\frac{-A_1(T-\tilde{T})}{A_2+(T-\tilde{T})}} \quad \text{si } T \geq \tilde{T} \quad (\text{IV. 19})$$

Dónde ;

$$A_2 = \tilde{A}_2 + D_3 \cdot p$$

$$\tilde{T} = D_2 + D_3 \cdot p$$

Siendo  $\tilde{T}$  (K) la temperatura de transición del material, dependiente de la presión.  $D_2$  (K) la constante del modelo que marca la temperatura de transición del material a presión atmosférica.  $D_3$  (K/Pa) la constante del modelo que simboliza la variación de la temperatura de transición del material en función de la presión.  $D_1$  (Pa.s) la constante del modelo que marca la viscosidad del material, en condiciones de cizalla nula, a la temperatura de transición del material y presión atmosférica.  $A_1$  y  $\tilde{A}_2$  (K) son constantes del modelo.

Por lo tanto, el modelo precisa del conocimiento de siete parámetros, tres de los cuales ( $D_2$ ,  $D_3$  y  $\tilde{A}_2$ ), son propios de cada tipo de polímero (PP, ABS, PE,...) y los cuatro restantes, ( $n$ ,  $\tau^*$ ,  $D_1$ ,  $A_1$ ), son específicos para cada grado de material.

Al igual que en el anterior apartado, el sistema de mezclas a estudiar va a ser el formado por un Polipropileno recuperado procedente del proceso de inyección y un Polipropileno virgen fabricado por Repsol con denominación comercial PB 180 G2M específico para moldeo por inyección.

De este último se conocen los parámetros del modelo de Cross-WLF ya que son suministrados por el fabricante (Tabla IV. 1-10).

Tabla IV. 1-10. Parámetros del modelo Cross-WLF del PP PB 180 G2M

	$D_2$ (K)	$D_3$ (K/Pa)	$\tilde{A}_2$ (K)	$n$ (-)	$\tau^*$ (Pa)	$D_1$ (Pa.s)	$A_1$ (-)
<b>PP</b>							
<b>PB 180 G2M</b>	263,15	0	51,6	0,216	57463,6	2,72E+20	49,83

Para la determinación de los parámetros del modelo Cross-WLF del material reciclado, se realiza la caracterización reológica del material mediante reómetro capilar.

A partir de la curva de viscosidad real, obtenida tras las correspondientes correcciones, se obtienen los cuatro parámetros particulares del modelo de Cross-WLF del material ( $n$ ,  $\tau^*$ ,  $D_1$ ,  $A_1$ ), realizando un ajuste mediante el criterio de minimización Chi Cuadrado. Dicho ajuste se realiza utilizando el software de análisis numérico Origin<sup>®</sup> pro 7.5, obteniendo un valor de correlación entre valores estimados y reales muy próximo a la unidad.

Señalar que los restantes tres parámetros ( $D_2$ ,  $D_3$  y  $\tilde{A}_2$ ), mantienen los mismos valores que los suministrados para el material virgen ya que:

- $D_2$  (K) es la constante del modelo que marca la temperatura de transición vítrea del Polipropileno a presión atmosférica.
- $D_3$  (K/Pa) es la constante que indica la variación de la temperatura de transición vítrea del material respecto a la presión y que toma valor cero, ya que en el caso del Polipropileno no existe tal variación.
- $\tilde{A}_2$  (K) es una constante que toma el valor de 51,6 K para cualquier Polipropileno.

De modo que los parámetros del modelo de Cross-WLF que se obtienen para el material reciclado son los siguientes (Tabla IV. 1-11):

Tabla IV. 1-11. Parámetros del modelo Cross-WLF del PP reciclado

	$D_2$ (K)	$D_3$ (K/Pa)	$\tilde{A}_2$ (K)	$n$ (-)	$\tau^*$ (Pa)	$D_1$ (Pa.s)	$A_1$ (-)
<b>PP reciclado</b>	263,15	0	51,6	0,275	38004,35	2,23E+12	26,36

### 1.3.2 Cálculo del comportamiento reológico de las mezclas

Como se ha comentado con anterioridad, los estudios reológicos de un material requieren de equipamiento muy específico, solo al alcance de fabricantes de polímeros y laboratorios de investigación.

En ocasiones, el transformador necesita conocer el comportamiento reológico de una mezcla de polímeros, y para ello solamente dispone de las especificaciones suministradas por los fabricantes.

El presente estudio plantea un método para calcular el comportamiento reológico de una mezcla de polímeros a partir de las características reológicas de ambos componentes por separado.

Basándonos en el estudio de la ecuación de Cross-WLF y en el conocimiento del significado físico de los distintos parámetros que intervienen, se plantea un modelo donde, aplicando la ley de mezclas ([17] Plochocki, 1978), se calculan los distintos parámetros del modelo para una mezcla.

Partiendo de que la representación de la curva de viscosidad frente a la velocidad de cizalla es logarítmica, se calculan los parámetros  $\tau^*$  y  $D1$  del siguiente modo:

$$\log \tau^* = \phi_1 \cdot \log \tau_1^* + \phi_2 \cdot \log \tau_2^* \quad (\text{IV. 20})$$

$$\log D1 = \phi_1 \cdot \log D1_1 + \phi_2 \cdot \log D1_2 \quad (\text{IV. 21})$$

Donde  $\Phi$  es la fracción en peso de cada uno de los componentes y  $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$ .

Del mismo modo, y observando que los parámetros  $n$  y  $A1$  aparecen en la ecuación de Cross-WLF como exponentes, el cálculo se realiza como:

$$n = \phi_1 \cdot n_1 + \phi_2 \cdot n_2 \quad (\text{IV. 22})$$

$$A1 = \phi_1 \cdot A1_1 + \phi_2 \cdot A1_2 \quad (\text{IV. 23})$$

Siendo  $\Phi$  la fracción en peso de cada uno de los componentes y  $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$ .

Señalar que los restantes tres parámetros de la ecuación ( $D_2$ ,  $D_3$  y  $\tilde{A}_2$ ), adoptan valores constantes, siempre y cuando se trabaje con distintos grados del mismo material.

Con el fin de verificar el modelo propuesto, se aplican las expresiones anteriores a una mezcla al 50% en peso de los dos materiales propuestos para el estudio. En este caso se obtienen unos parámetros de la ecuación de Cross-WLF (Tabla IV. 1-12) cuya representación gráfica nos muestra, como era de esperar, un comportamiento reológico intermedio al de los dos materiales de partida para todo el rango de velocidades de cizalla estudiado (Figura IV. 1-10).

Tabla IV. 1-12. Parámetros del modelo Cross-WLF obtenidos para una mezcla al 50%

	$D_2$ (K)	$D_3$ (K/Pa)	$\tilde{A}_2$ (K)	$n$ (-)	$\tau^*$ (Pa)	$D_1$ (Pa.s)	$A_1$ (-)
<b>Mezcla al 50% en peso</b>	263,15	0	51,6	0,246	46731,85	2,46E+16	38,09

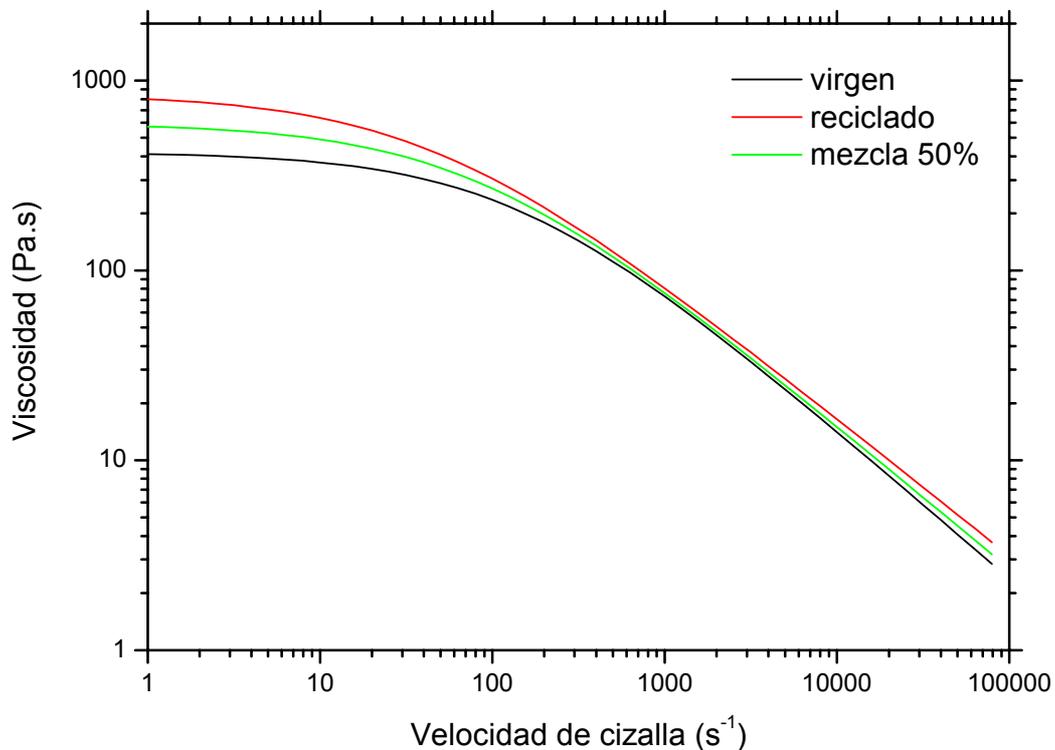


Figura IV. 1-10. Curvas de viscosidad de los materiales estudiados

### 1.3.3 Validación del modelo reológico de mezclas.

Se ha visto en el apartado anterior, como a partir de un modelo predictivo, se puede estimar el comportamiento reológico de una mezcla de polímeros, conociendo únicamente las características de flujo de los componentes de partida.

A continuación, se pretende validar experimentalmente dicho modelo, mediante la realización de pruebas de llenado en una maquina de inyección. Para ello se emplea un molde de laboratorio de probetas de ensayo normalizadas, y se selecciona, mediante el cierre de las válvulas de paso correspondientes, la probeta de tracción, la cual nos permitirá observar con mayor claridad el avance de flujo de material.

Estas pruebas se realizan con los tres materiales caracterizados reológicamente en el apartado anterior:

- Polipropileno virgen Repsol PB 180 G2M
- Polipropileno recuperado procedente del proceso de inyección.
- Mezcla al 50% en peso de ambos materiales.

Para la realización de estas pruebas de llenado se selecciona como parámetro de estudio la velocidad de inyección, manteniendo constantes el resto de los parámetros, como son las temperaturas del husillo y la temperatura del molde.

Al tratarse de dos grados de Polipropileno muy similares se opta por utilizar en todas las pruebas, los parámetros de transformación suministrados por el fabricante del material virgen (Tabla IV. 1-13).

Tabla IV. 1-13. Parámetros de inyección utilizados en las pruebas de llenado

T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	T4(°C)	T5(°C)	T <sub>BOQUILLA</sub> (°C)	T <sub>FUNDIDO</sub> (°C)	T <sub>MOLDE</sub> (°C)
160	170	190	200	220	230	230	30

Para la determinación de las distintas velocidades de inyección con las que se van a realizar las pruebas de llenado, se realiza en primer lugar un ensayo en el cual se obtiene la velocidad de inyección mínima con la cual se produce un completo llenado de la cavidad y el tiempo de inyección necesario para ello.

A continuación se realizan las pruebas de llenado, manteniendo constante el tiempo de inyección y disminuyendo progresivamente la velocidad de inyección hasta que no se observa flujo de material en el interior de la cavidad.

Este procedimiento operatorio se sigue del mismo modo para los tres materiales propuestos, estabilizando la máquina y obteniendo a continuación en cada una de las pruebas una muestra de cinco inyectadas a partir de las cuales se calcula el peso medio.

Paralelamente a las pruebas de llenado en máquina, se realizan las simulaciones del proceso mediante el programa Moldflow<sup>®</sup> con la intención de comparar el avance de flujo experimental con el teórico. Para ello se introducen en el simulador los parámetros de inyección utilizados en máquina y las características reológicas de cada uno de los materiales, a partir de los parámetros del modelo de Cross-WLF.

De cada una de las simulaciones se obtiene el avance teórico del flujo y el peso teórico de la inyectada para cada una de las velocidades de inyección propuestas.

Comparando el avance de flujo experimental con el teórico, se observa como en el caso del PP virgen, estos son muy similares en todo el rango de velocidades de inyección (Figura IV. 1-11).

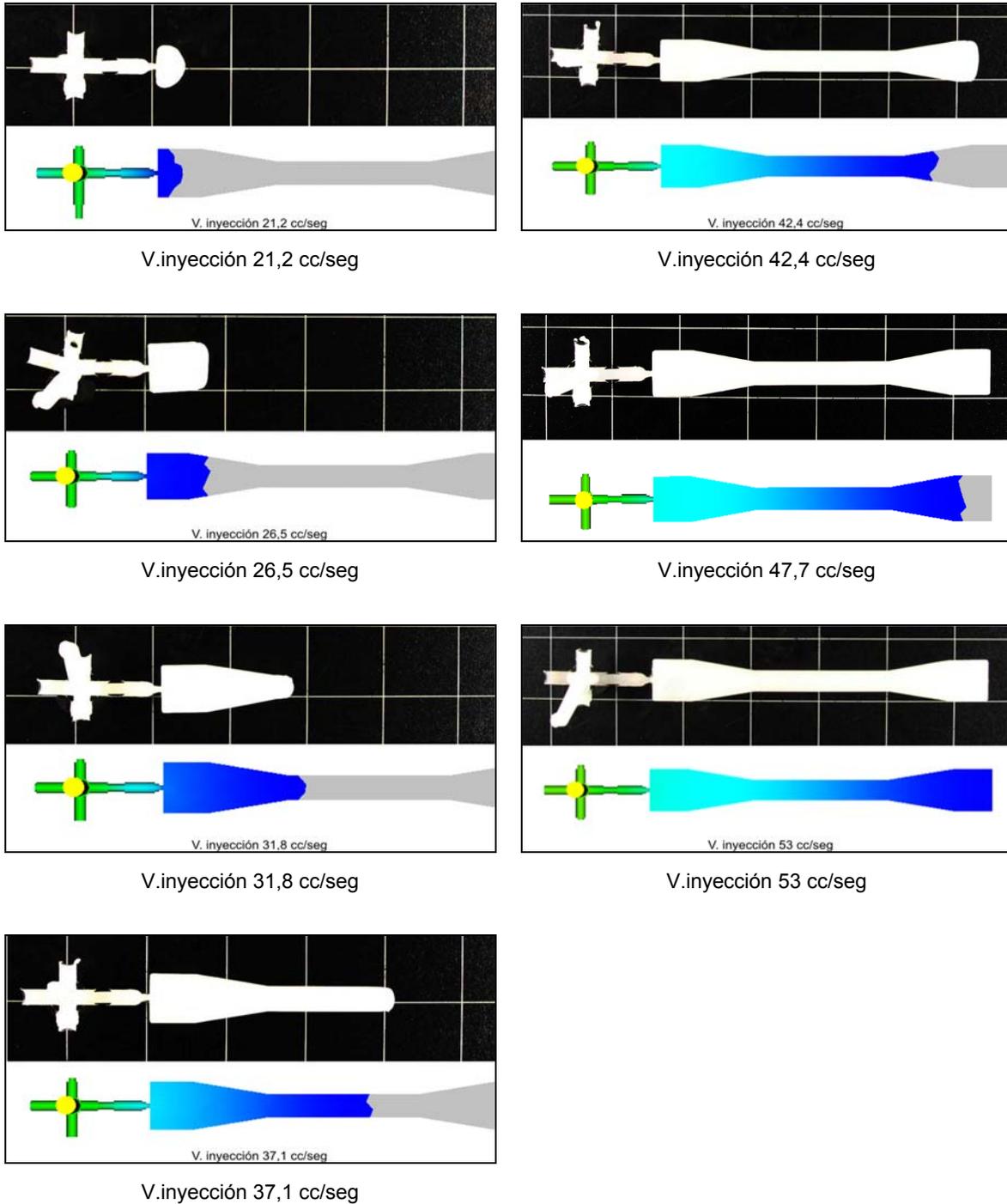


Figura IV. 1-11. Avances de flujo experimentales y simulados del PP virgen Repsol PB 180 G2M a diferentes velocidades de inyección

En el caso del material reciclado, de igual modo, se observa una buena correlación entre avances de flujos experimentales y teóricos, con la salvedad de alguna pequeña diferencia a bajas velocidades de inyección (Figura IV. 1-12).

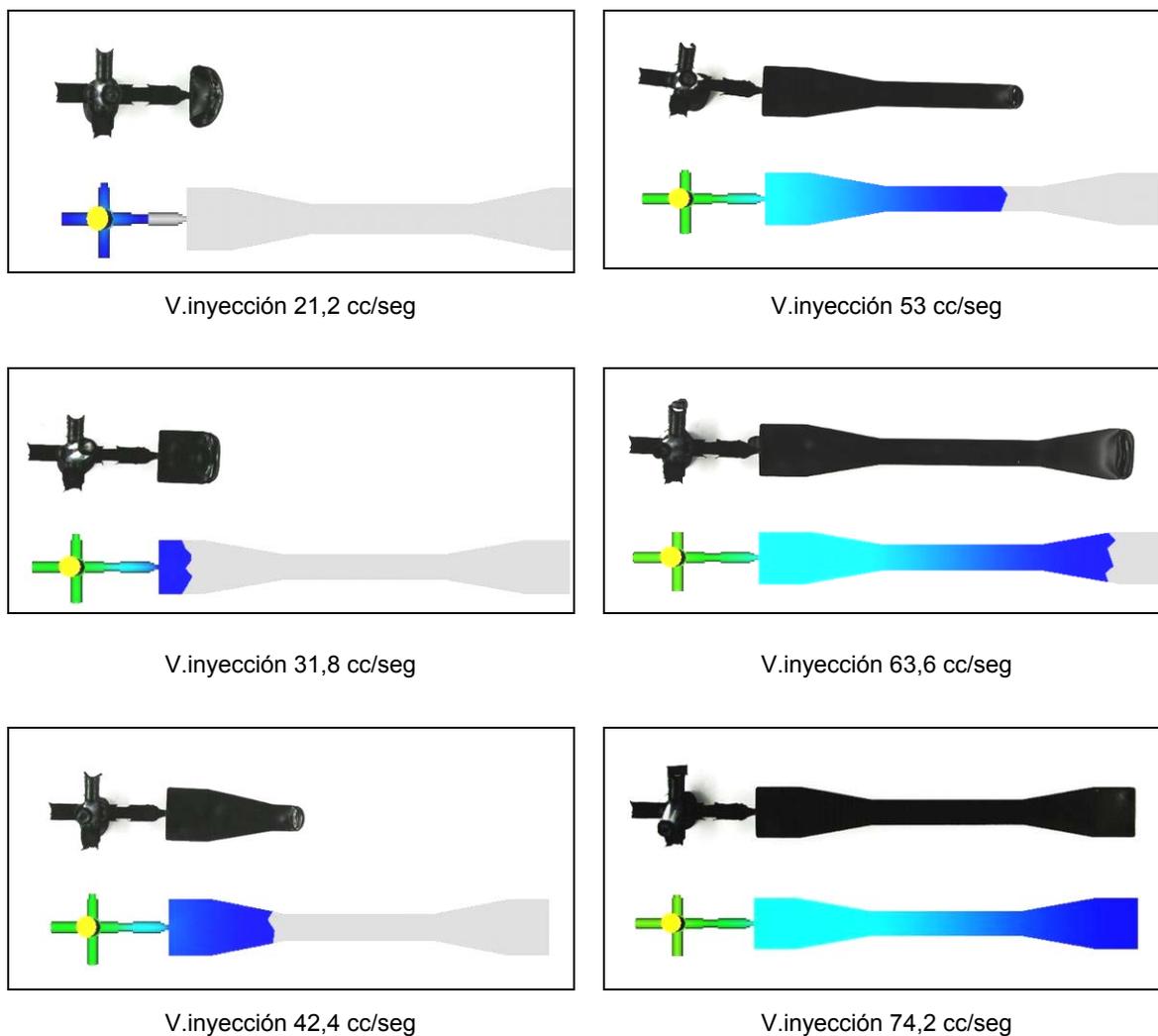


Figura IV. 1-12. Avances de flujo experimentales y simulados del PP reciclado a diferentes velocidades de inyección

Finalmente del estudio de avance de flujo realizado para la mezcla al 50% en peso de ambos Polipropilenos, se deduce que el modelo propuesto ofrece una buena aproximación al comportamiento reológico real de la mezcla, ya que se observan unos avances de flujo experimentales y teóricos muy similares, incluso a bajas velocidades de cizalla (Figura IV. 1-13).

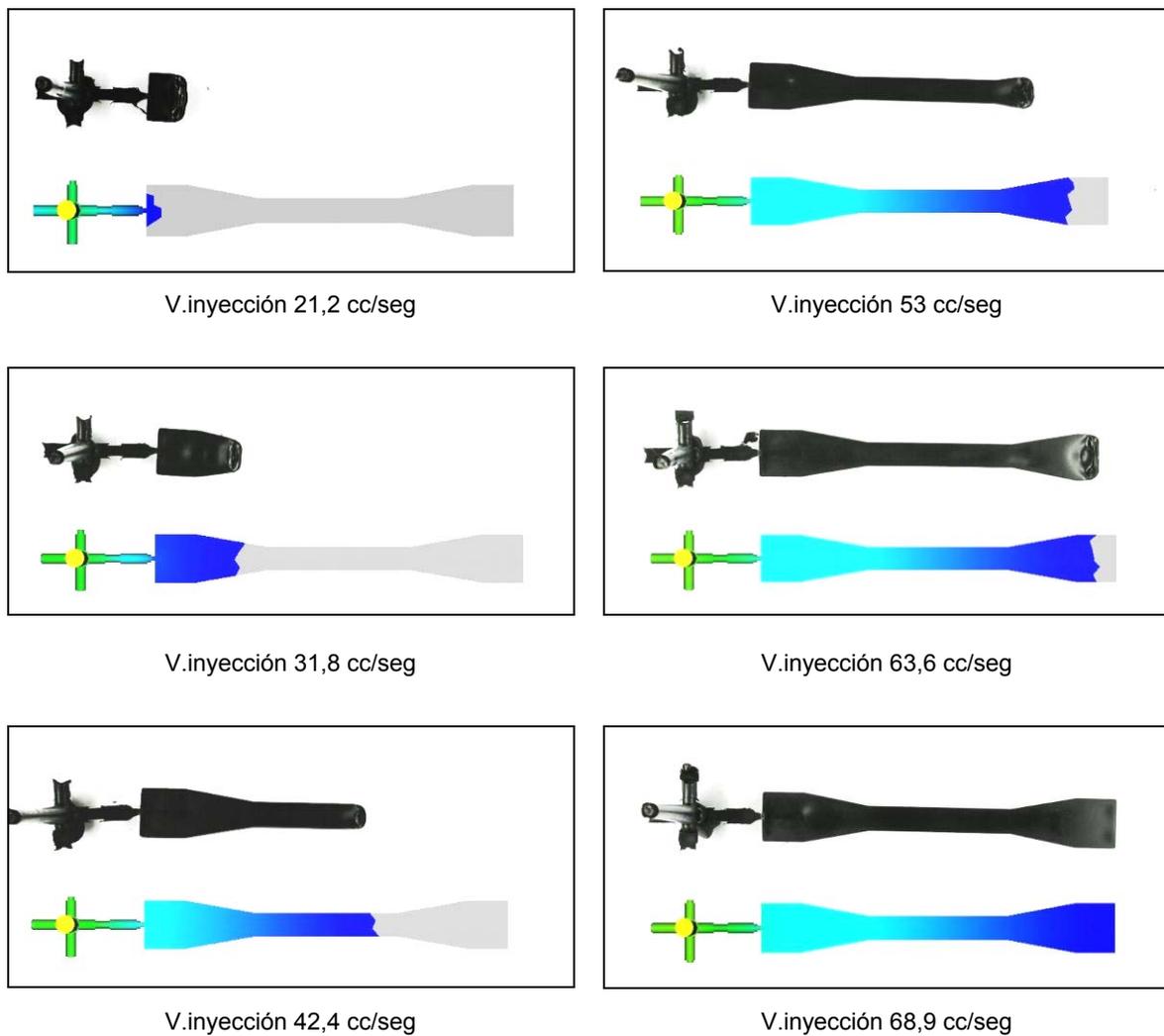


Figura IV. 1-13. Avances de flujo experimentales y simulados de una mezcla al 50% en peso de ambos Polipropilenos, a diferentes velocidades de inyección.

Tal como se indicó anteriormente, con la intención se establecer una comparación cuantitativa del avance de flujo entre las pruebas experimentales y las simuladas, se obtiene el peso medio de las inyectadas en cada una de las condiciones propuestas.

Si observamos la evolución de los pesos de las inyectas obtenidos mediante simulación, vemos como las diferencias entre los tres materiales se acentúan a medida que se incrementa la velocidad de inyección (Figura IV. 1-14).

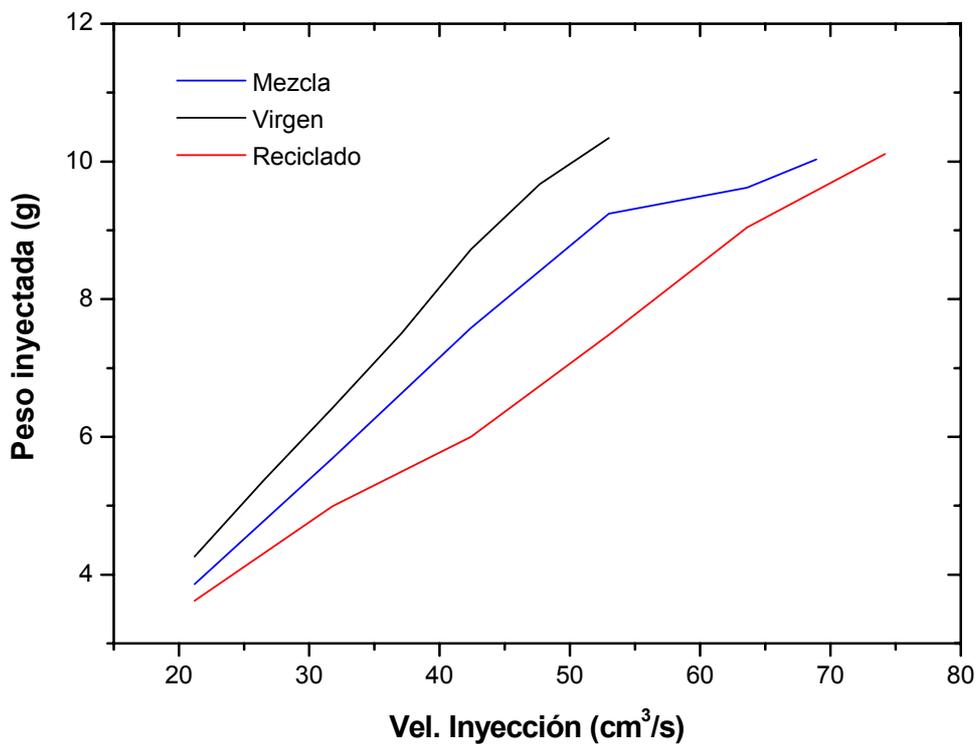


Figura IV. 1-14. Pesos de las inyectadas obtenidos mediante simulación para diferentes velocidades de inyección.

Atendiendo a la evolución de los pesos de las inyectadas realizadas experimentalmente en máquina, se observa como en el caso de la mezcla, los valores se ajustan en mayor modo a la tendencia observada en el material reciclado, siendo la tendencia del material virgen un tanto diferente (Figura IV. 1-15).

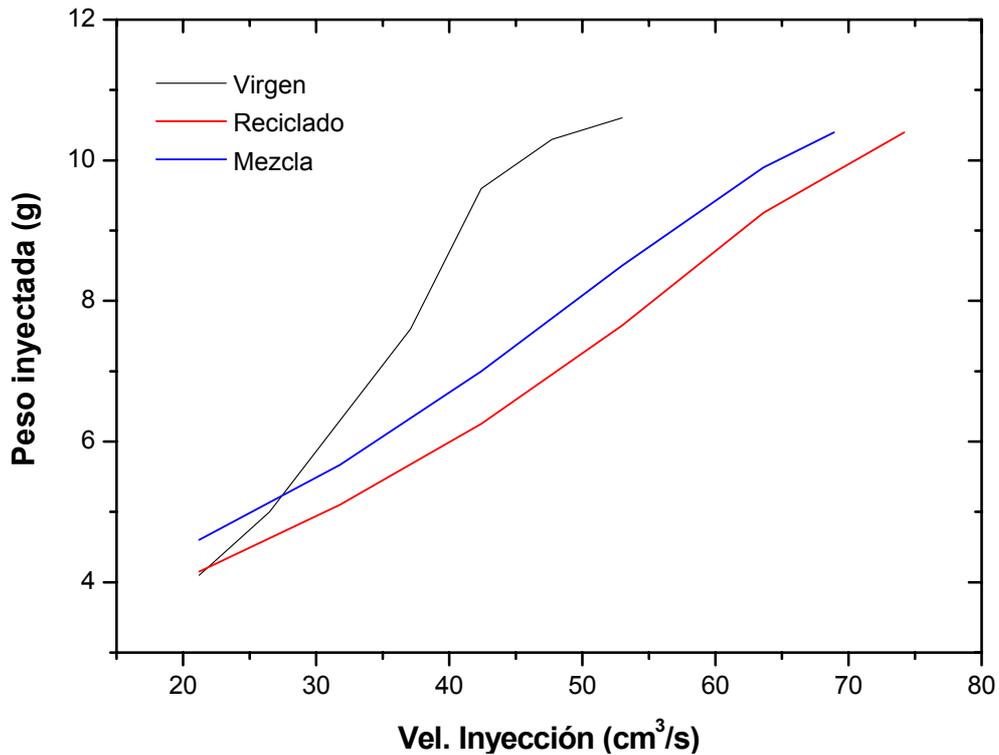


Figura IV. 1-15. Pesos de las inyectadas obtenidos experimentalmente para diferentes velocidades de inyección.

Por otro lado, si analizamos la diferencia de pesos entre las simulaciones y las pruebas experimentales, podemos decir que la zona de mayor error corresponde con las velocidades medias de inyección, alcanzando en los tres casos errores absolutos inferiores a 1 gramo. Estos errores no se consideran significativos dado que la pieza tiene un peso en torno a 10 gramos.

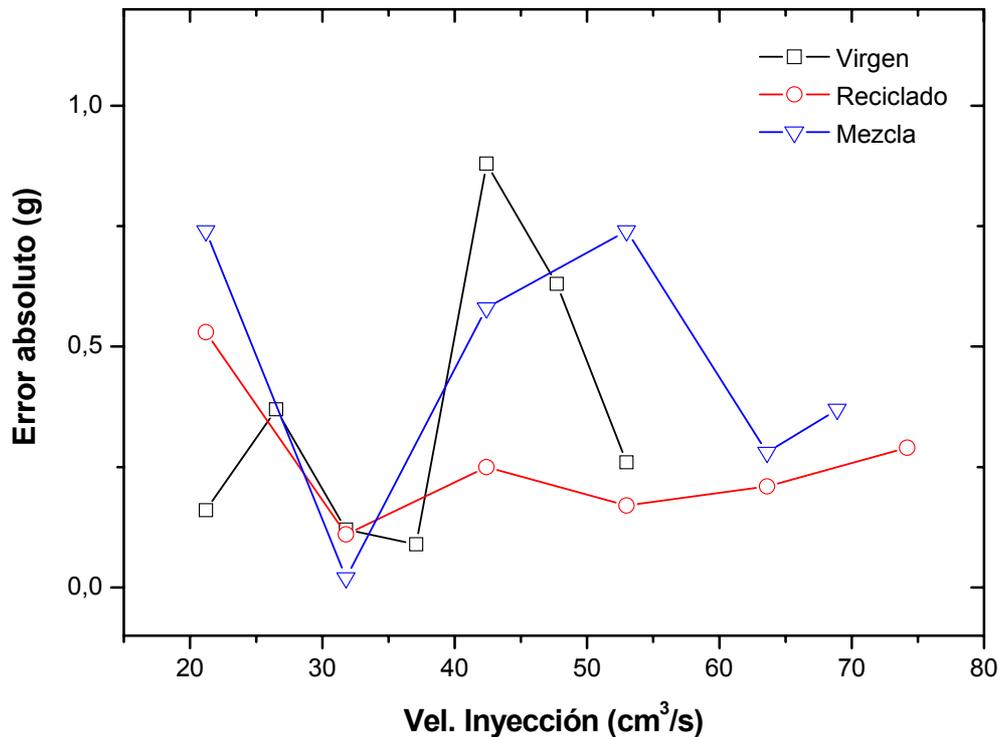


Figura IV. 1-16. Error absoluto entre los pesos obtenidos experimentalmente y mediante simulación, para diferentes velocidades de inyección.

Si observamos el error relativo, podemos decir de modo general para los tres materiales, que éste es más elevado para menores velocidades de inyección (Figura IV. 1-17). Este hecho es totalmente lógico ya que a estas velocidades, el control de la inyección es bastante dificultoso y la cantidad inyectada en el molde muy poca, por lo que el error que se produce en esta zona es poco importante desde el punto de vista práctico. A medida que aumentamos la velocidad, vemos como el error se estabiliza, adoptando valores que oscilan entre un 0,5 y un 9%. De nuevo, los menores valores de error relativo, se obtienen con material reciclado.

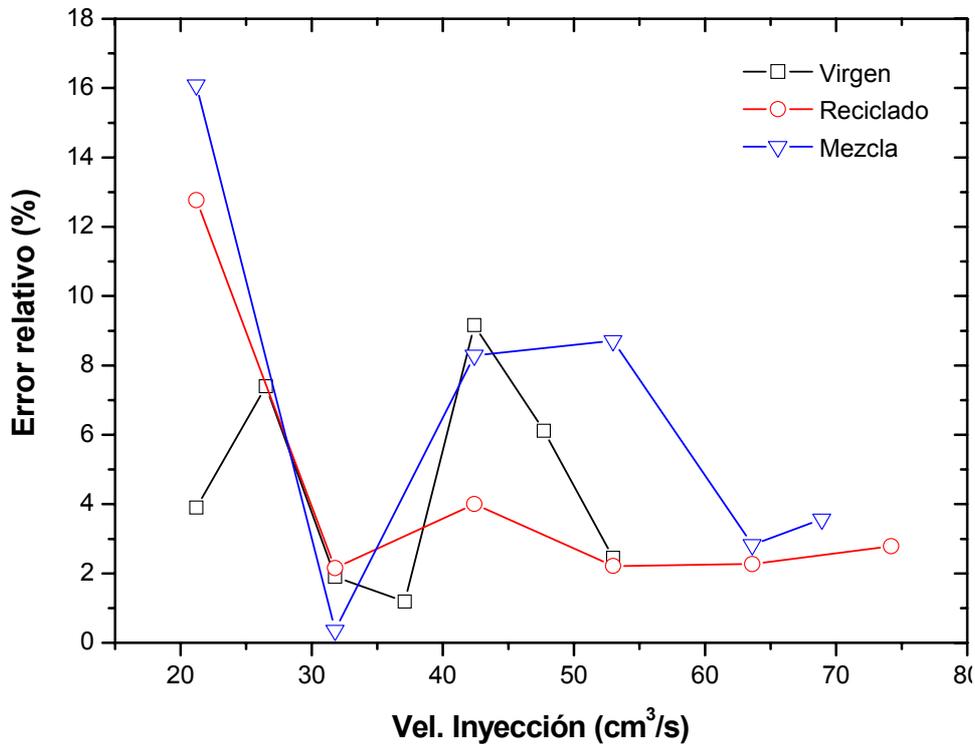


Figura IV. 1-17. Error relativo entre los pesos obtenidos experimentalmente y mediante simulación, para diferentes velocidades de inyección.

En resumen, se han obtenido errores relativamente pequeños (en torno al 10%), y el valor de estos ha sido independiente del origen de los parámetros reológicos utilizados en la simulación, siendo estos:

- Suministrados por el fabricante
- Obtenidos a partir de la caracterización reológica del material
- Calculados a partir de las características reológicas de los componentes que forman la mezcla

De hecho, es el material reciclado el que menor error muestra entre simulaciones y experiencia y esto hace plantearnos una revisión crítica de hasta que punto es importante conocer con exactitud la curva reológica del material objeto de estudio.

#### 1.4 Revisión de los resultados y conclusiones

En el apartado anterior se ha analizado mediante pruebas experimentales y sus correspondientes simulaciones, la validez de las aproximaciones realizadas, las cuales nos permiten estimar el comportamiento reológico de una mezcla de dos materiales a partir de las curvas reológicas de los materiales de partida.

Con el fin de valorar la importancia de utilizar dicho modelo, se realiza un estudio en el cual se comparan dichos resultados con los obtenidos a partir de variaciones simples de las curvas reológicas, es decir, se van a utilizar curvas reológicas que sabemos que no son correctas, adoptando un intervalo de error bastante elevado.

Para ello, se propone alterar las curvas de viscosidad de los materiales de partida (PP reciclado y PP virgen) un  $\pm 25\%$  obteniendo las curvas que se muestran a continuación (Figura IV. 1-18, Figura IV. 1-19).

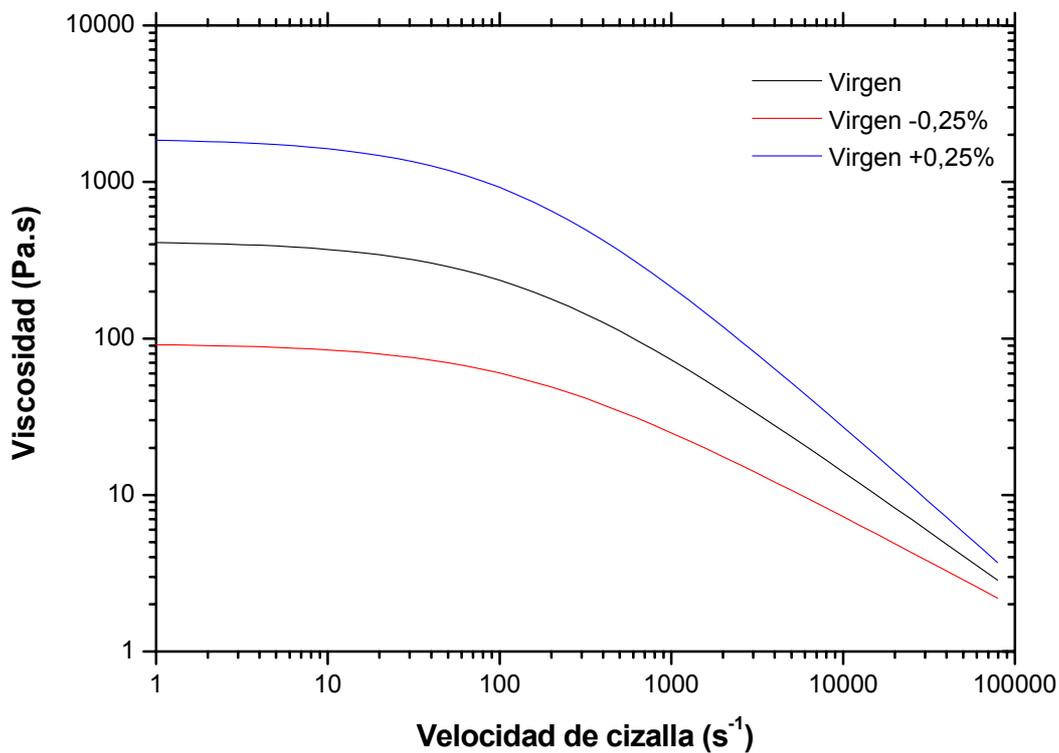


Figura IV. 1-18. Variaciones de la curva de viscosidad del PP PB 180 G2M

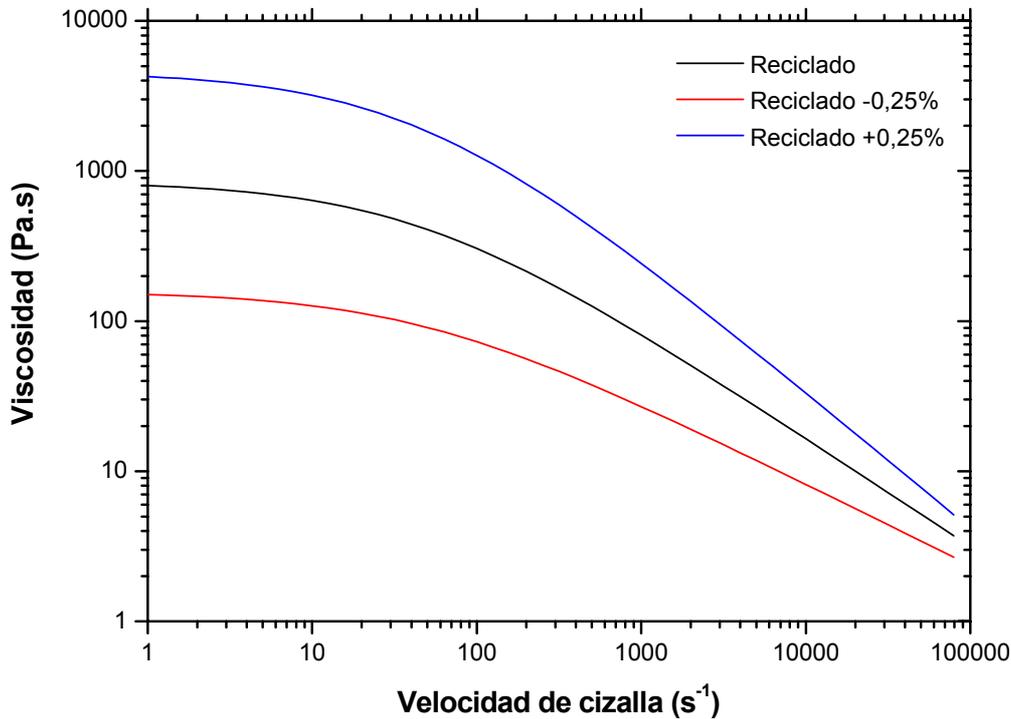


Figura IV. 1-19. Variaciones de la curva de viscosidad del PP reciclado

Estas variaciones nos van a generar nuevas curvas reológicas las cuales tendremos que caracterizar reológicamente para poder realizar posteriores simulaciones.

Dicha caracterización se realiza ajustando las curvas generadas al modelo de Cross-WLF, obteniendo de este modo para cada material, los cuatro parámetros particulares del modelo ( $n$ ,  $\tau^*$ ,  $D_1$ ,  $A_1$ ). Este ajuste se realiza mediante el criterio de minimización Chi Cuadrado utilizando el software de análisis numérico Origin<sup>®</sup> pro 7.5 obteniendo un valor de correlación entre valores estimados y reales muy próximo a la unidad (Tabla IV. 1-14).

Tabla IV. 1-14. Parámetros del modelo Cross-WLF de los materiales estudiados

<b>Material</b>	<b>alteración de la curva reológica</b>	<b>D<sub>1</sub> (Pa.s)</b>	<b>A<sub>1</sub> (-)</b>	<b>τ* (Pa)</b>	<b>n (-)</b>
<b>PP PB 180 G2M</b>	<b>(-25%)</b>	5,17E+09	21,65	21640	0,3180
	<b>0</b>	2,72E+20	49,83	57464	0,2160
	<b>(+25%)</b>	2,67E+10	20,01	177463	0,141
<b>PP reciclado</b>	<b>(-25%)</b>	3,58E+09	20,55	11991	0,3799
	<b>0</b>	2,23E+12	26,36	38004	0,2750
	<b>(+25%)</b>	3,13E+10	19,15	139266	0,1932

Para un correcto seguimiento de los resultados, se propone una nomenclatura mediante la cual identificaremos si los datos con los que se trabaja han sido obtenidos experimentalmente o mediante simulación, con qué material se han obtenido y si este material se utiliza con alguna variación en su curva reológica (Tabla IV. 1-15).

Tabla IV. 1-15. Nomenclatura utilizada para el análisis de los resultados.

<b>Tipo de resultado</b>	<b>Material utilizado</b>	<b>Nivel de modificación en la curva reológica</b>
<b>E (experimental)</b>	<b>A (PP virgen PB 180 G2M)</b>	0 (sin modificación)
		-25 (disminución del 25%)
<b>S (simulado)</b>	<b>B (PP reciclado)</b>	+25 (aumento del 25%)

De modo que la designación EB<sub>+25</sub> hará referencia a los resultados experimentales obtenidos con el PP reciclado, alterando su curva reológica un +25%, es decir, incrementando su viscosidad un 25% en todo el rango de velocidades de cizalla.

Una vez conocidas las curvas y los parámetros reológicos de cada material, se plantean las siguientes fases de estudio:

- Comparar la influencia que ejercen las modificaciones efectuadas sobre las curvas reológicas en los resultados de las simulaciones de inyección.
- Comparar los resultados experimentales con los que hubiéramos obtenido utilizando las curvas ‘no correctas’.

#### 1.4.1 Influencia de las variaciones reológicas en las simulaciones

Antes de iniciar el estudio, se introducen los parámetros reológicos de los nuevos materiales en el programa de simulación (Figura IV. 1-20).

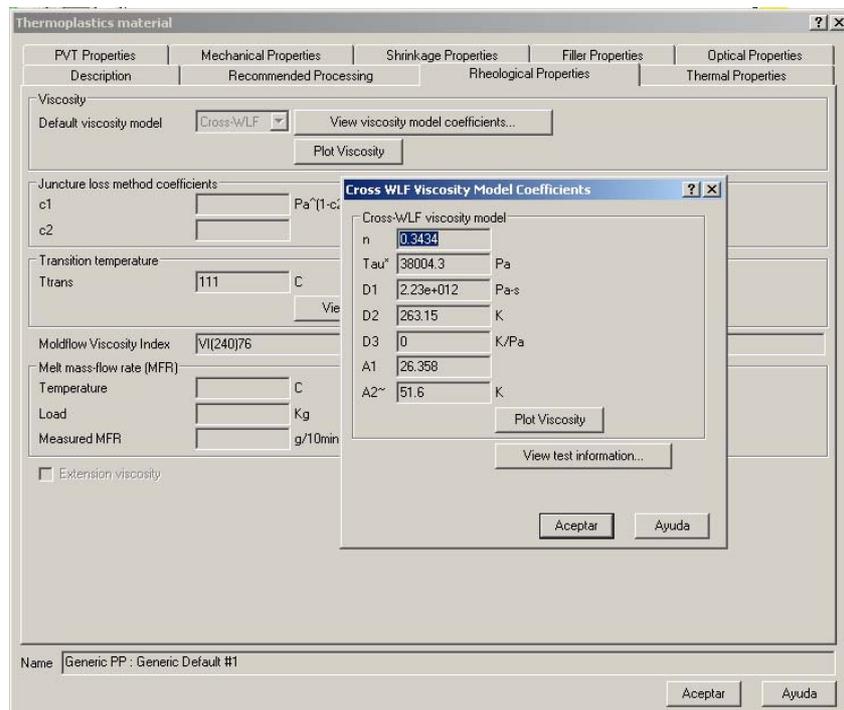


Figura IV. 1-20. Pantalla de introducción de parámetros reológicos del programa Moldflow®

A continuación se realizan las simulaciones de inyección con los materiales modificados reológicamente, manteniendo las mismas condiciones de inyección que se emplearon con el material original. De cada una de estas simulaciones a diferentes velocidades de inyección, se registra como dato representativo del avance de flujo y el peso teórico de la inyectada.

Si se comparan los pesos obtenidos de las simulaciones de los materiales modificados reológicamente, con los materiales originales, se observan diferencias apreciables para todas las velocidades de inyección (Figura IV. 1-21, Figura IV. 1-22).

También se observa para los dos materiales estudiados, que las tres curvas mostradas convergen en un punto, que corresponde con la velocidad de inyección a la cual se produce un llenado completo de la cavidad. Señalar que los resultados obtenidos con velocidades superiores a este valor, carecen de importancia ya que pueden ocurrir retrocesos en el flujo de material inyectando, falseando de este modo los resultados.

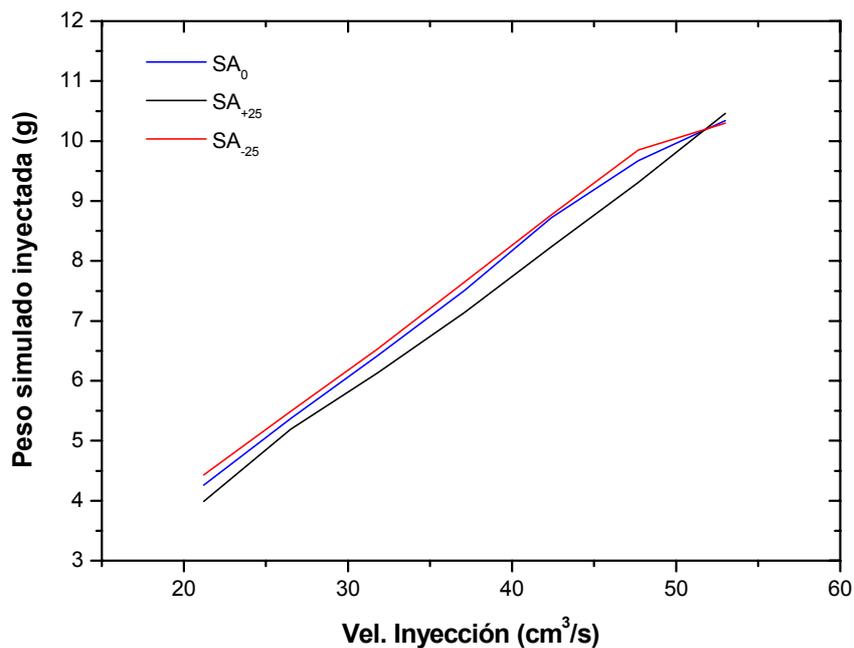


Figura IV. 1-21. Pesos de las inyectadas obtenidos mediante simulación a diferentes velocidades de inyección del PP PB 180G2M y sus correspondientes modificaciones reológicas.

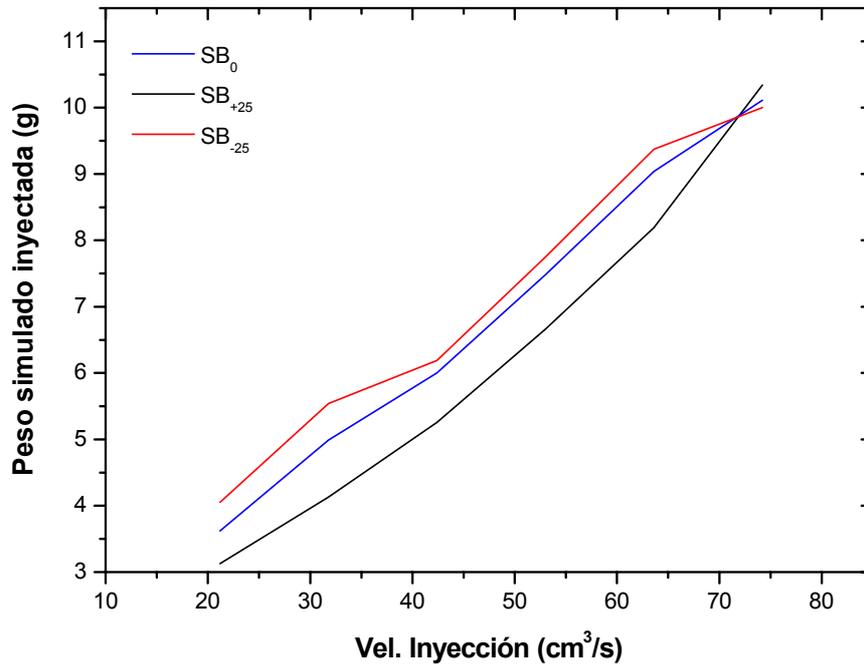


Figura IV. 1-22. Pesos de las inyectadas obtenidos mediante simulación a diferentes velocidades de inyección del PP reciclado y sus correspondientes modificaciones reológicas.

Si analizamos el error relativo que se produce entre los resultados obtenidos para los materiales con modificación reológica y sin ella, se observa como en caso del PP PB180G2M, los mayores errores se producen cuando la modificación reológica es positiva (se incrementa un 25% la viscosidad del material original), alcanzando errores relativos en torno 6% para velocidades de inyección medias (Figura IV. 1-23). Si la modificación reológica es negativa (se reduce un 25% la viscosidad), dichos errores se sitúan en torno al 2%.

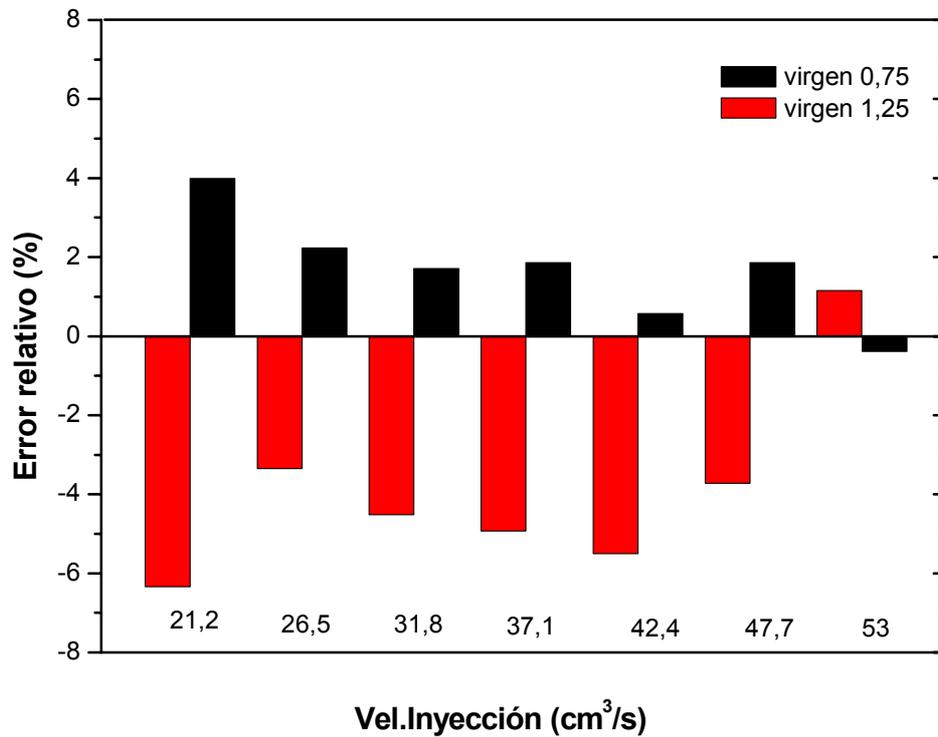


Figura IV. 1-23. Error relativo entre los pesos obtenidos mediante simulación para el PP PB 180G2M con alteraciones reológicas y sin ella.

En el caso del PP reciclado, los errores que se producen siguen el mismo patrón que el observado para el material virgen. De nuevo, los mayores errores relativos se producen cuando la alteración reológica es positiva alcanzando valores en torno al 12%, reduciéndose éstos hasta el 4% cuando dicha alteración es negativa (Figura IV. 1-24).

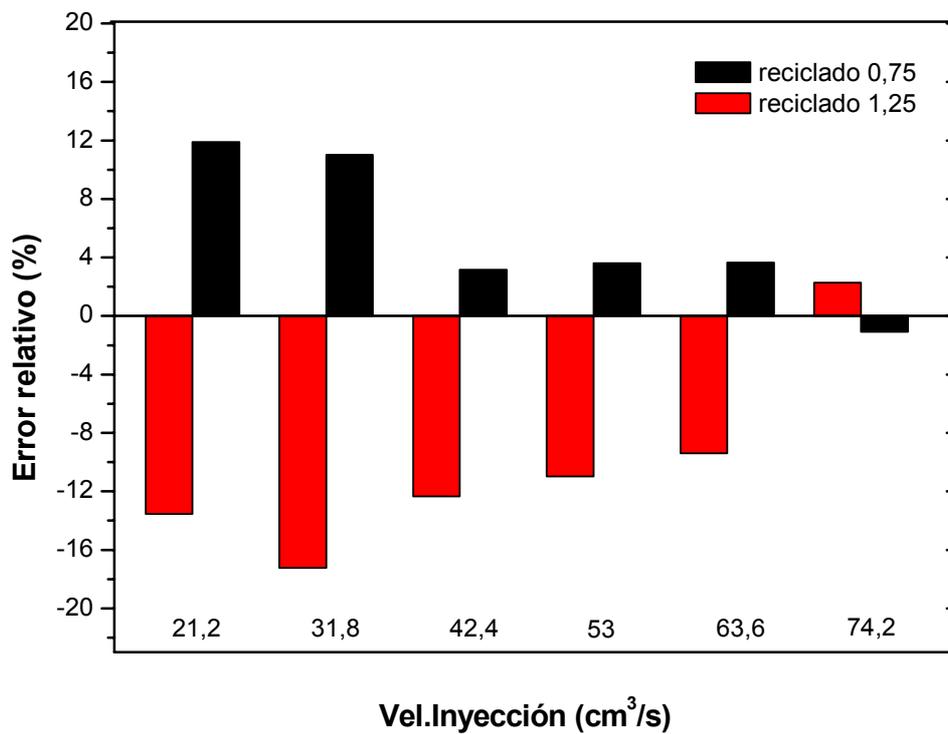


Figura IV. 1-24. Error relativo entre los pesos obtenidos mediante simulación para el PP reciclado con alteraciones reológicas y sin ella.

#### 1.4.2 Comparación entre simulaciones y resultados experimentales

En esta fase del estudio se calcula el error relativo que se produce entre los datos obtenidos en las simulaciones y los datos obtenidos experimentalmente en máquina utilizando el material sin variaciones reológicas.

Estos errores se calculan en el caso del PP PB 180G2M, a partir de las siguientes expresiones:

$$E_{r1} = \left( \frac{SA_0 - EA_0}{EA_0} \right) * 100 \quad (\text{IV. 24})$$

$$E_{r2} = \left( \frac{SA_{-25} - EA_0}{EA_0} \right) * 100 \quad (\text{IV. 25})$$

$$E_{r3} = \left( \frac{SA_{+25} - EA_0}{EA_0} \right) * 100 \quad (\text{IV. 26})$$

Siendo

**SA<sub>0</sub>** datos obtenidos de las simulaciones del PP PB 180 G2M

**EA<sub>0</sub>** datos obtenidos experimentalmente del PP PB 180 G2M

**SA<sub>+25</sub>** datos obtenidos de las simulaciones del PP PB 180 G2M aumentando su viscosidad un 25%.

**SA<sub>-25</sub>** datos obtenidos de las simulaciones del PP PB 180 G2M disminuyendo su viscosidad un 25%.

Del mismo modo, para el material PP reciclado, las expresiones utilizadas para el cálculo de los errores son:

$$E_{r1} = \left( \frac{SB_0 - EB_0}{EB_0} \right) * 100 \quad (\text{IV. 27})$$

$$E_{r2} = \left( \frac{SB_{-25} - EB_0}{EB_0} \right) * 100 \quad (\text{IV. 28})$$

$$E_{r3} = \left( \frac{SB_{+25} - EB_0}{EB_0} \right) * 100 \quad (\text{IV. 29})$$

Siendo

**SB<sub>0</sub>** datos obtenidos de las simulaciones del PP reciclado

**EB<sub>0</sub>** datos obtenidos experimentalmente del PP reciclado

**SB<sub>+25</sub>** datos obtenidos de las simulaciones del PP reciclado aumentando su viscosidad un 25%.

**SB<sub>-25</sub>** datos obtenidos de las simulaciones del PP reciclado disminuyendo su viscosidad un 25%.

Las gráficas de los errores relativos entre las simulaciones y la experiencia, nos indican que los errores producidos al utilizar el material con una viscosidad disminuida, son muy similares a los que se producen cuando no se altera su viscosidad. Por el contrario, cuando se utiliza el material con su viscosidad incrementada, los errores que se producen entre simulación y experiencia son mucho mayores, alcanzando valores en torno al 16% en el caso del material reciclado (Figura IV. 1-25 , Figura IV. 1-26).

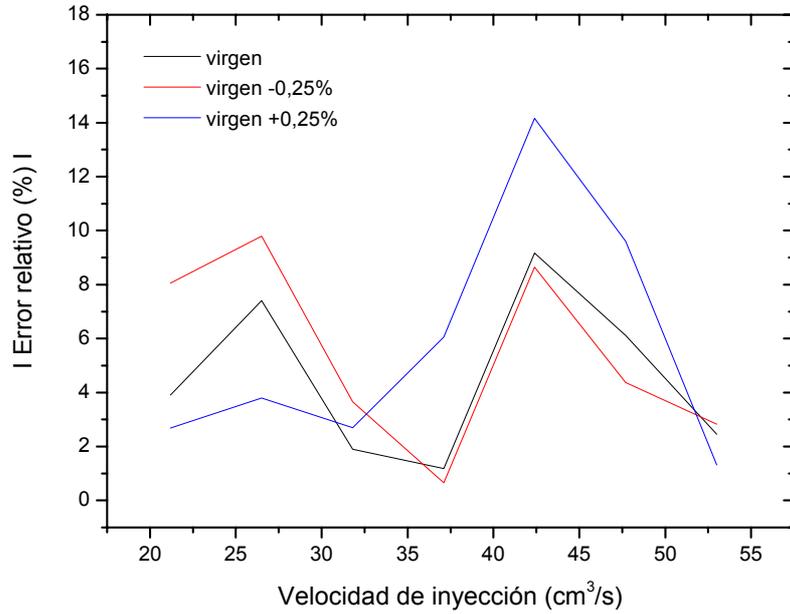


Figura IV. 1-25. Error relativo entre los pesos obtenidos mediante simulación y experimentalmente, para el PP PB 180G2M.

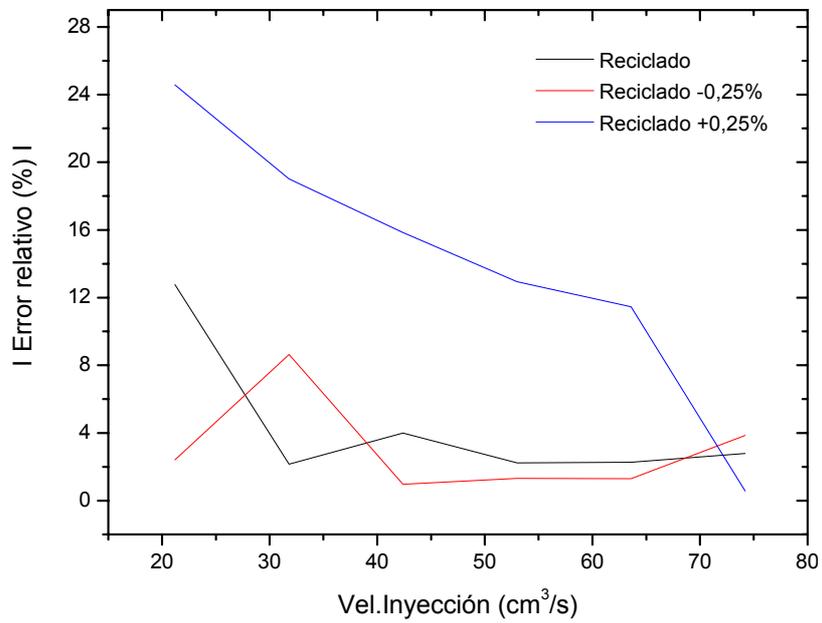


Figura IV. 1-26. Error relativo entre los pesos obtenidos mediante simulación y experimentalmente, para el PP reciclado.

El análisis de estos resultados nos refleja la importancia de utilizar un buen modelo para predecir el comportamiento reológico de un material, especialmente cuando se utilizan materiales con una elevada viscosidad o cuando se pretende incrementar la viscosidad de un material por medio de la realización de mezclas.

### 1.5 Conclusiones parciales

La caracterización del Polipropileno reciclado empleado en el sistema de mezclas, nos revela que se trata de un material de alta calidad que apenas a sufrido degradación térmica durante su procesado y cuyo comportamiento es muy similar al de un material virgen utilizado en la misma aplicación. Los altos valores obtenidos de cristalinidad nos indican que el material ha sufrido durante su transformación un enfriamiento lento y controlado.

El estudio de miscibilidad realizado, nos confirma que se trata de un sistema con una alta compatibilidad, de modo que se obtienen valores negativos de energía libre en todo el rango de composiciones.

El modelo de cajas Equivalentes (EBM) con dos parámetros desarrollado por Kolarik, es adecuado para predecir las características mecánicas del sistema. La comparación entre los resultados teóricos y experimentales permite validar el modelo tanto para el módulo elástico como para la tensión de rotura, obteniendo valores muy similares en ambos casos.

El modelo propuesto para el cálculo del comportamiento reológico, se muestra a priori correcto ya que ofrece para las mezclas estudiadas, curvas reológicas intermedias a la de los materiales de partida.

La validación experimental del modelo reológico propuesto corrobora el buen funcionamiento del mismo en los tres materiales estudiados, observando una buena correlación entre los avances de flujos experimentales y simulados.

Se han obtenido unos errores relativos relativamente pequeños (en torno al 10%), entre los pesos de las inyectadas obtenidas experimentalmente y mediante simulación, siendo estos valores poco sensibles al origen de los parámetros reológicos utilizados en la simulación.

Una revisión crítica de los resultados nos refleja la importancia de utilizar un buen modelo para predecir el comportamiento reológico de una mezcla de materiales, especialmente cuando se utilizan materiales con una elevada viscosidad o cuando se pretende incrementar la viscosidad de un material por medio de la realización de mezclas.

## 2 Sistemas incompatibles debido al proceso.

Hemos comprobado en el capítulo anterior que cuando dos polímeros son compatibles, existen modelos que permiten predecir el comportamiento de la mezcla de manera fiable.

El problema va a existir cuando tengamos incompatibilidad en la mezcla. Nuestra experiencia nos indica que esa incompatibilidad puede ser debida a dos causas:

- ◆ Incompatibilidad de proceso debida a la gran diferencia en el comportamiento reológico de los componentes de la mezcla. Este tipo de incompatibilidad es mencionada en algunos artículos ([18] Liu et al., 2004; [19] Nishimura, 1984)
- ◆ Incompatibilidad debida a la diferente naturaleza química de los polímeros que integran la mezcla (perfectamente documentada).

En primer lugar hemos abordado la incompatibilidad de proceso, a priori más sencilla, con el objetivo de ver hasta que punto se puede modificar la viscosidad de una poliolefina sin complicar en exceso su transformación.

Cuando se busca modificar la viscosidad de un polímero, la hipótesis básica es que cuanto mayor sea la diferencia de viscosidad entre ambos, mayor será el efecto de modificación.

Si quisiéramos modificar la viscosidad de un polímero 'A', utilizando un polímero compatible, se puede observar que cuanto mayor sea la diferencia de viscosidad, mayor será el efecto sobre la mezcla. En un sistema ideal, aplicando la de mezclas logarítmica ([17] Plochocki, 1978), se puede observar gráficamente como en el caso de querer disminuir el MFI un 50 % (en este caso disminuir el MFI 30 g/10min a MFI 15 g/10min), realizando las mezclas con un polímero modificador 'B' de Índice de Fluidez 10 g/10min, necesitaríamos de este último una proporción de mezcla de un 62% aproximadamente para lograr la fluidez deseada. Del mismo modo, utilizado un polímero modificador 'C' de Índice de Fluidez 3 g/10min, sería necesario añadir únicamente un 30% (Figura IV. 2-1).

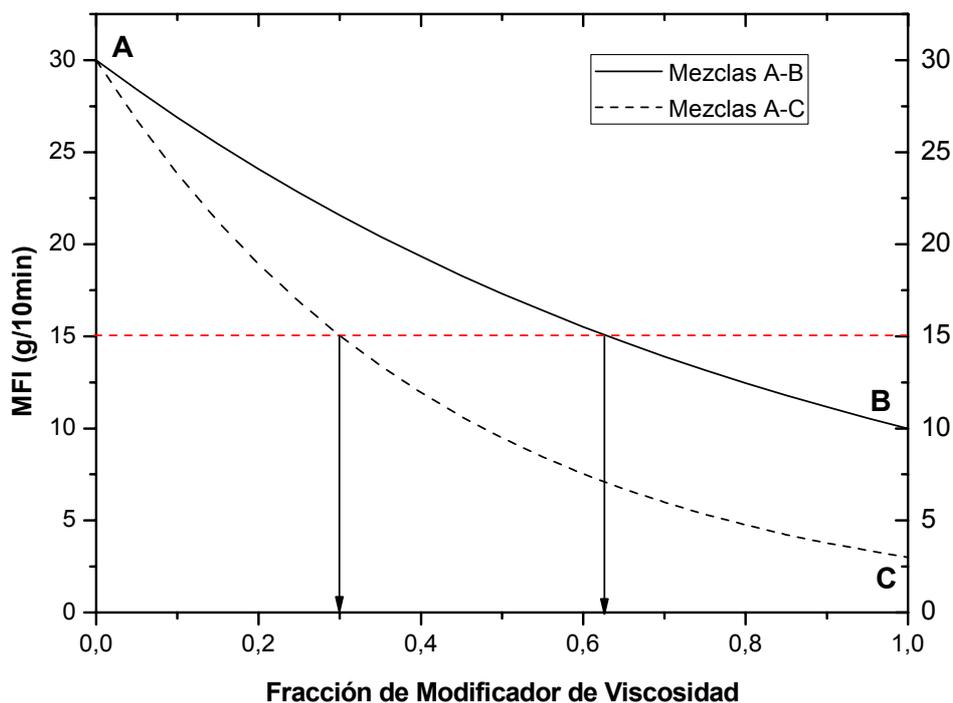


Figura IV. 2-1. Índices de Fluidez teóricos para mezclas de polímeros aplicando la ley de mezclas logarítmica.

Sin embargo, esta mayor diferencia de viscosidad va a ir en contra de la compatibilidad de los polímeros, y en consecuencia, de las propiedades finales de las mezclas, por lo que es necesario evaluar en qué límites se tiene que trabajar para encontrar la mezcla idónea.

Por lo tanto, se tienen que conjugar dos efectos cuando se trabaja con dos polímeros químicamente compatibles. Cuanto mayor sea la diferencia de Índice de Fluidez (MFI) o viscosidad, menor cantidad polímero 'modificante' utilizaremos, pero en cambio aparecerá una mayor incompatibilidad de proceso entre los dos polímeros debido a esta diferencia física, dando lugar a una mezcla con bajas propiedades.

En el presente apartado, partiendo como material base de un PP reciclado, se van a realizar mezclas con tres diferentes materiales con el fin de disminuir su índice de fluidez, estudiando cómo afecta esa incompatibilidad de proceso a las propiedades finales de la mezcla

## 2.1 Estudio del material de partida. PP reciclado

Para el desarrollo del presente estudio, se emplea como material base el mismo Polipropileno reciclado que se utilizó en el primer apartado, cuyas características generales se resumen en la siguiente tabla:

Tabla IV. 2-1. Principales propiedades del PP reciclado.

PROPIEDAD	MÉTODO	VALOR	UNIDADES
<b>Físicas</b>			
Densidad	ISO 1183	0,905	g/cm <sup>3</sup>
Índice de fluidez (230;2,16)	ISO 1133	12,9	g/10min
<b>Mecánicas</b>			
Resist max a tracción	ISO 527-1	22,2	MPa
Módulo elast a tracción	ISO 527-1	532	MPa
Deformación a al rotura	ISO 527-1	38,7	%
Impacto Izod (con entalla)	ISO 179-1	7,78	kJ/m <sup>2</sup>
<b>Térmicas</b>			
T <sup>a</sup> Fusión	ISO 11357-1	164,2	°C
Cristalinidad	ISO 11357-1	50,8	%

Este material posee un Índice de Fluidez medio-bajo, que desde el punto de vista industrial, nos interesa disminuir todavía más, para su posible utilización en piezas con menores especificaciones técnicas de calidad, fabricadas mediante el proceso de extrusión-soplado.

En el caso de los polipropilenos, el empleo de un determinado grado en un proceso de transformación depende básicamente de sus propiedades reológicas (índice de fluidez) siendo los intervalos típicos de utilización los siguientes (Figura IV. 2-2):

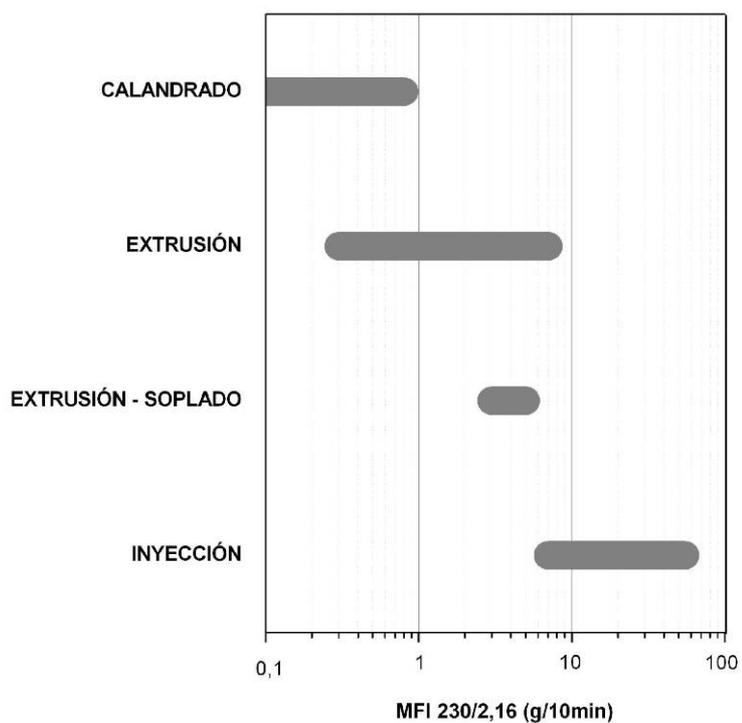


Figura IV. 2-2. Aplicaciones del Polipropileno en función de su índice de fluidez

## 2.2 Materiales incorporados.

Con el fin de obtener las modificaciones reológicas necesarias en el Polipropileno reciclado, se trabaja con los siguientes materiales:

Tabla IV. 2-2. Propiedades del reciclado.

Material	Denom.comercial	Suministrador	MFI (g/10min)	Aplicación
PP	ISPLEN® PB 140 G2M	REPSOL®	3,5 (230;2,16)	Inyección
UHMWPE	GUR® 5113	TICONA®	0 (230;21,6)	Inyección
HDPE	ALCUDIA® C-20	REPSOL®	< 0,1 (230;21,6)	Extrusión-soplado

### 2.2.1 Características del Polipropileno ISPLEN® PB 140 G2M

Para iniciar el presente estudio y evaluar de modo inicial como se comporta el material recuperado, se opta por utilizar como modificador de viscosidad, un material a priori totalmente compatible que es utilizado en la misma aplicación en la que se utilizó nuestro material base.

El modificador utilizado es el Polipropileno ISPLEN® PB 140 G2M fabricado por REPSOL, un copolímero heterofásico de media-baja fluidez destinado a satisfacer aquellas aplicaciones de moldeo por inyección donde se necesita una aceptable procesabilidad combinada con una alta resistencia al impacto, incluso a baja temperaturas.

Por su balance de propiedades, este material está particularmente indicado para aquellas aplicaciones donde se requiere alta resistencia mecánica. Algunas de las aplicaciones típicas son.

- ◆ Contenedores industriales para manipulación y transporte de piezas.
- ◆ Envases domésticos
- ◆ Maletas y cajas para herramientas, equipos profesionales y bricolaje.

- ◆ Componentes de altos requisitos técnicos: juguetes, deportes, ocio, automoción..

Para la determinación de las características térmicas, al igual que se hizo con el PP reciclado, se realizan ensayos calorimétricos con el fin de estudiar fenómenos como la cristalinidad o la degradación térmica.

Del primer ensayo realizado, comparando ambas fusiones del material (Figura IV. 2-3), se obtiene que la cristalinidad máxima se sitúa en torno al 48% (Tabla IV. 2-3), siendo este valor muy similar al obtenido en el PP reciclado.

Tabla IV. 2-3. Características térmicas de los picos obtenidos en la calorimetría del PP ISPLEN® PB 140 G2M.

Primer ciclo			Segundo ciclo		
T.Fusión (°C)	E.Fusión (J/g)	Cristalin. (%)	T.Fusión (°C)	E.Fusión (J/g)	Cristalin. (%)
168,7	79,4	46,7	164,9	82,4	48,4

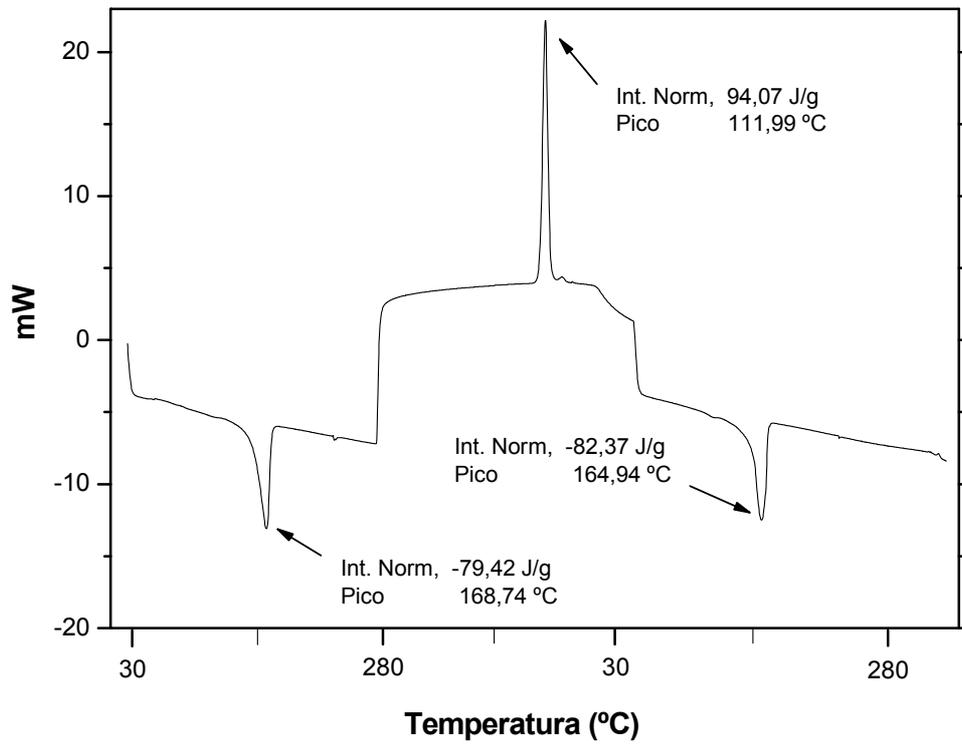


Figura IV. 2-3. Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del PP ISPLEN<sup>®</sup> PB 140 G2M

Por otro lado se realiza el ensayo de degradación en atmósfera oxidante y se verifica el excelente comportamiento que presenta este material, registrándose una temperatura de inicio de degradación de 237°C (Figura IV. 2-4).

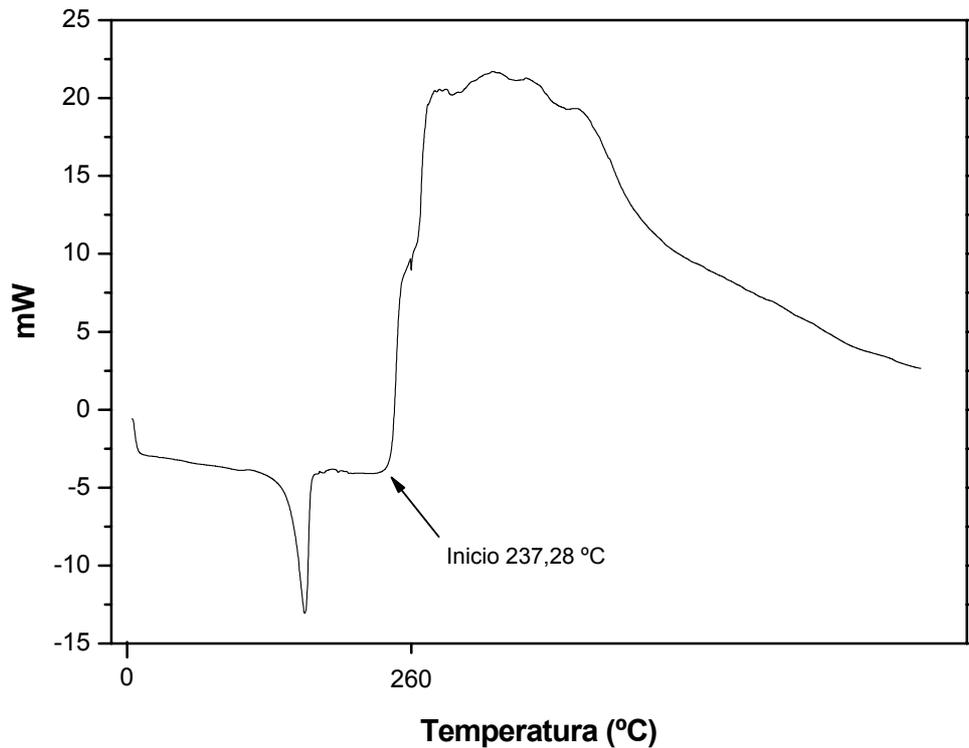


Figura IV. 2-4. Curva calorimétrica del PP ISPLEN® PB 140 G2M sometido a degradación térmica

A continuación se realiza un estudio de las propiedades reológicas del material, evaluando el índice de fluidez según la norma ISO 1133 a la temperatura de 230 °C y carga de 2.16 Kg. El valor obtenido de índice de fluidez para este material es de 3,24g/10min, siendo éste el valor más bajo dentro de los grados ISPLEN® que Repsol ofrece para su uso en inyección.

En cuanto a las propiedades mecánicas, se han obtenido unos valores más elevados que para el PP reciclado, situándose en este caso la resistencia máxima a tracción en torno a 24 Mpa mientras que la deformación a la rotura se establece en el 85%.

Respecto al módulo de elasticidad, los valores obtenidos por este material son muy similares a los obtenidos para el PP reciclado, alcanzándose un valor en torno a los 500 Mpa (Tabla IV. 2-4).

Tabla IV. 2-4. Propiedades mecánicas PP ISPLEN® PB 140 G2M.

	<b>R</b>	<b>Desviación</b>	<b>E</b>	<b>Desviación</b>	<b><math>\epsilon_r</math></b>	<b>Desviación</b>
	<b>[MPa]</b>	<b>Típica (%)</b>	<b>[MPa]</b>	<b>Típica (%)</b>	<b>(%)</b>	<b>Típica (%)</b>
<b>PP ISPLEN PB 140 G2M</b>	24,1	± 0,4 (±1,6%)	497,9	±4,4 (±0,8%)	85,8	±4,8 (±9,1%)

### 2.2.2 Características del UHMWPE GUR® 5113

El UHMWPE GUR® 5113 es un polietileno de ultra alto peso molecular fabricado por Ticona para su utilización en el proceso de inyección.

Su extremadamente alto peso molecular le confiere unas especiales características:

- ◆ Alta resistencia a la abrasión
- ◆ Alta resistencia a impacto
- ◆ Resistencia a la intemperie.

Estas características lo hacen idóneo para ciertas aplicaciones:

- ◆ Aplicaciones en mecánica-técnica: elementos de bombas, cuerpos de válvulas, guías....
- ◆ Aplicaciones deportivas: piezas técnicas en la fabricación de esquís...
- ◆ Aplicaciones médicas: fabricación de prótesis.

En cuanto a las propiedades térmicas, destacar la alta cristalinidad mostrada por el material (Figura IV. 2-5), la cual se sitúa en el 58% (Tabla IV. 2-5) y la temperatura de inicio de degradación, que se sitúa en torno a los 212°C (Figura IV. 2-6).

Tabla IV. 2-5. Características térmicas de los picos obtenidos en la calorimetría del UHMWPE GUR® 5113.

Primer ciclo			Segundo ciclo		
T.Fusión (°C)	E.Fusión (J/g)	Cristalin. (%)	T.Fusión (°C)	E.Fusión (J/g)	Cristalin. (%)
168,7	79,4	46,7	164,9	82,4	48,4

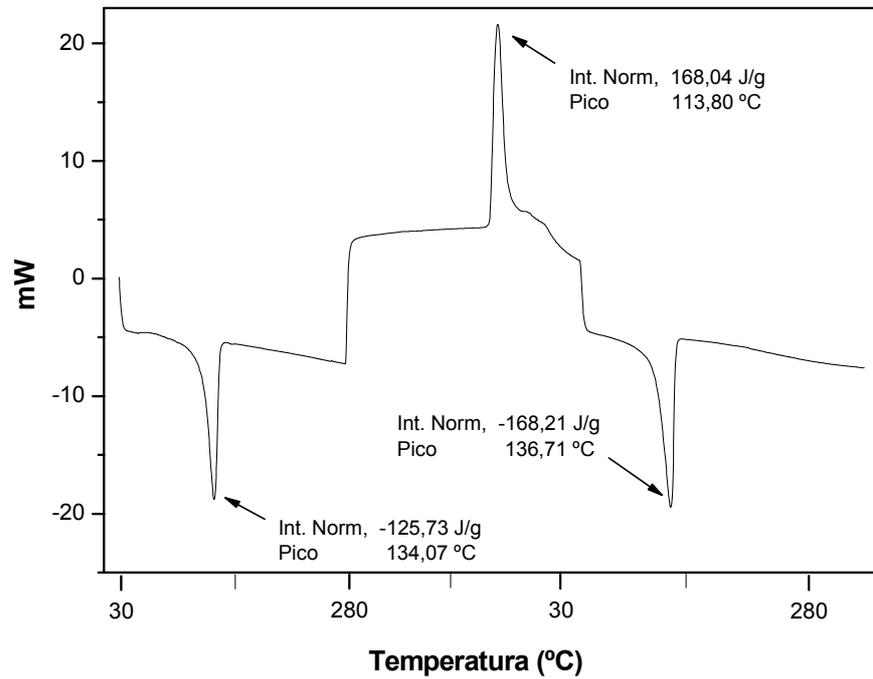


Figura IV. 2-5. Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del PP UHMWPE GUR® 5113.

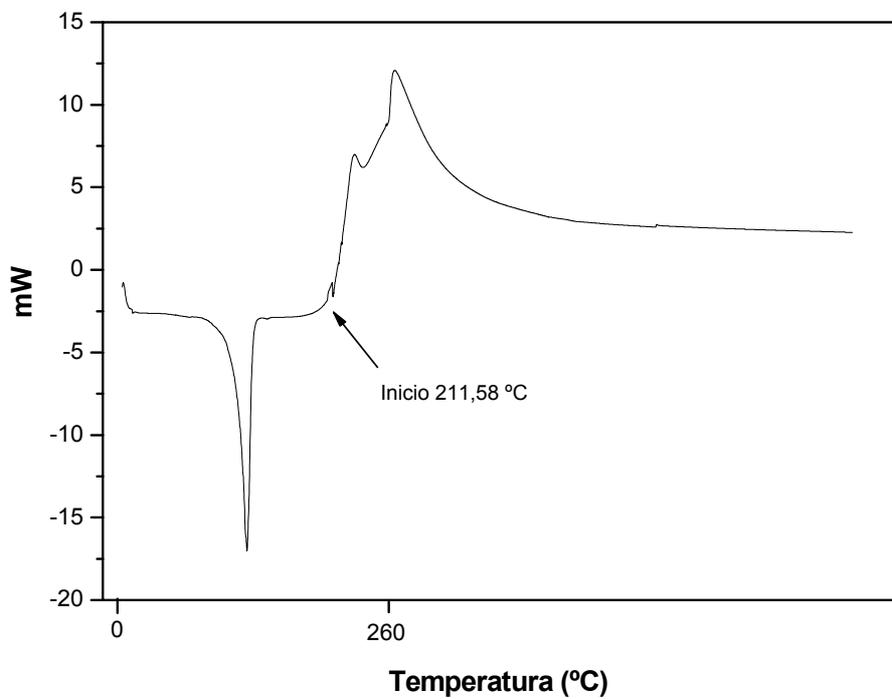


Figura IV. 2-6. Curva calorimétrica del UHMWPE GUR® 5113 sometido a degradación térmica

A partir del estudio de las características reológicas del material, se deduce en primer lugar que en el ensayo de fluidez con los parámetros 230 °C y 2,16 kg no se va a obtener ningún valor, ya que el fabricante nos indica que el valor MFI 230°C/21,6KG es de 0 g/10 min, lo que nos da una idea de la complejidad de transformación de este material.

No obstante, para corroborar este complejo comportamiento, se realiza el ensayo de reología capilar, dónde se observa que a bajas velocidades de cizalla, el flujo de material es muy inestable, provocando taponamientos a la salida de la boquilla de medición.

Se observa un cambio de comportamiento a velocidades de cizalla superiores a 2000  $s^{-1}$  zona en la que el flujo de material se comporta de un modo más uniforme ofreciendo unos altos valores de viscosidad (Figura IV. 2-7).

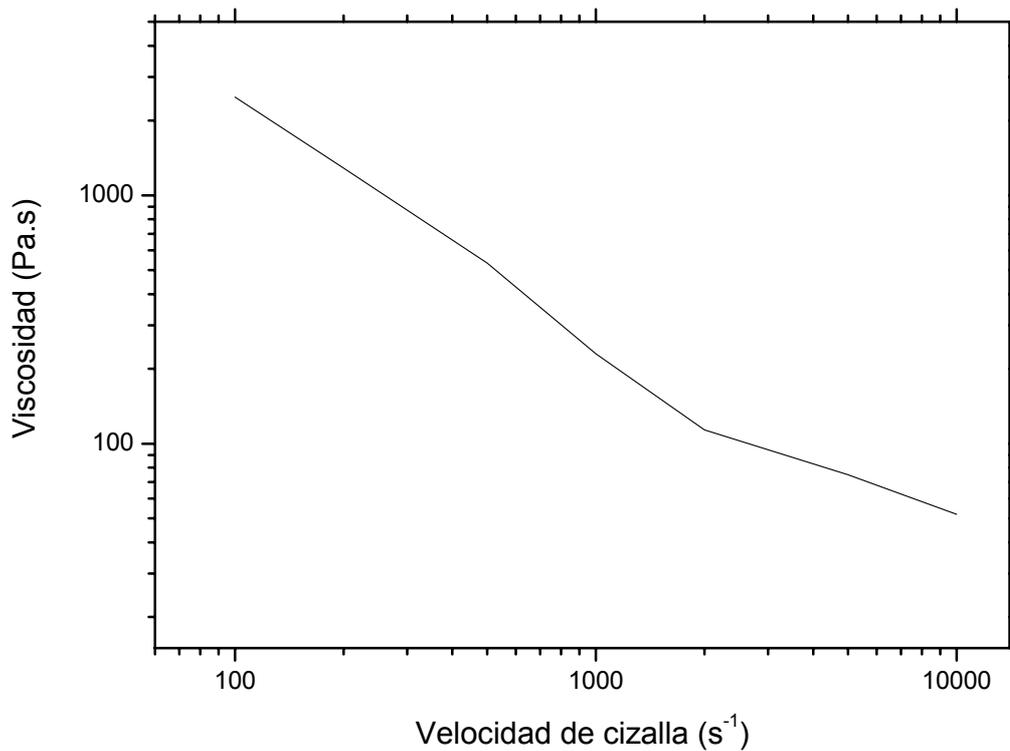


Figura IV. 2-7. Curva de viscosidad del UHMWPE GUR® 5113

En cuanto a propiedades mecánicas, se han evaluado las características resistentes y dúctiles mediante el ensayo de tracción e impacto, obteniéndose una resistencia máxima a tracción en torno a 18 Mpa y una deformación a la rotura que se sitúa en torno al 97,27 % (Tabla IV. 2-6)

Respecto al módulo de elasticidad se obtiene un valor en torno a 295 Mpa (Figura IV. 2-8).

Tabla IV. 2-6. Propiedades mecánicas del UHMWPE GUR® 5113

	<b>R</b>	<b>Desviación</b>	<b>E</b>	<b>Desviación</b>	<b><math>\epsilon_r</math></b>	<b>Desviación</b>
	<b>[MPa]</b>	<b>Típica (%)</b>	<b>[MPa]</b>	<b>Típica (%)</b>	<b>(%)</b>	<b>Típica (%)</b>
<b>UHMWPE GUR® 5113</b>	18,18	$\pm 0,2$ ( $\pm 1,1\%$ )	294,38	$\pm 5,6$ ( $\pm 1,9\%$ )	97,27	$\pm 3,9$ ( $\pm 4\%$ )

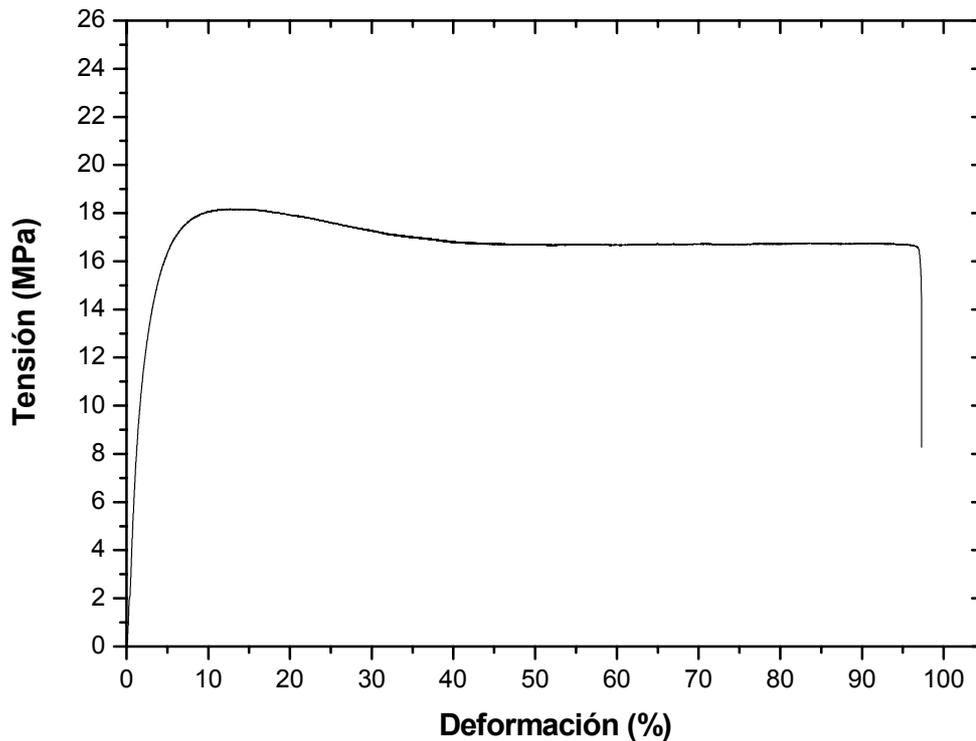


Figura IV. 2-8. Diagrama de tracción del UHMWPE GUR® 5113

Del mismo modo se ha analizado el comportamiento de esta material frente al impacto obteniendo en los ensayos un valor medio de 67,04 kJ m<sup>-2</sup>.

Tabla IV. 2-7. Valores de energías de impacto del UHMWPE GUR® 5113.

	<b>E (kJ m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Desviación Típica (%)</b>
<b>UHMWPE GUR® 5113</b>	67,04	±1,7 (±2,6%)

### 2.2.3 Características del HDPE ALCUDIA® C-20

Pensando en la futura aplicación del material objeto del presente estudio, se decide incorporar como modificador de viscosidad un Polietileno homopolímero de alta densidad, especialmente formulado para la fabricación mediante extrusión-soplado de cuerpos huecos. Este material es fabricado por Repsol bajo la denominación comercial ALCUDIA® C-20.

El material se suministra en polvo e incorpora una serie de aditivos entre los que se incluyen los antioxidantes necesarios para su protección frente a la degradación térmica.

Según indica el fabricante, las temperaturas de transformación oscilan entre 170 °C en el inicio del cilindro y 220 °C en el cabezal, recomendando una temperatura del fundido entre 200 y 220 °C. Estas temperaturas de transformación son muy similares a las propuestas para la transformación de PP reciclado, por lo que durante la inyección de las mezclas no debe producirse una especial degradación térmica.

Al igual que se hizo con los anteriores modificadores de viscosidad, se realiza en este caso una completa caracterización térmica, mecánica y reológica con el fin de disponer de todos los datos necesarios antes de realizar las mezclas.

Para la caracterización térmica se han realizado nuevamente sendos ensayos calorimétricos de los cuales se desprenden unos elevados valores de cristalización cercanos al 62% (Tabla IV. 2-8 , Figura IV. 2-9) y una temperatura de inicio de degradación en torno a 203°C (Figura IV. 2-10).

Tabla IV. 2-8. Características térmicas de los picos obtenidos en la calorimetría del HDPE ALCUDIA® C-20

Primer ciclo			Segundo ciclo		
T.Fusión (°C)	E.Fusión (J/g)	Cristalin. (%)	T.Fusión (°C)	E.Fusión (J/g)	Cristalin. (%)
135,9	180,4	62,2	133,9	180,4	62,2

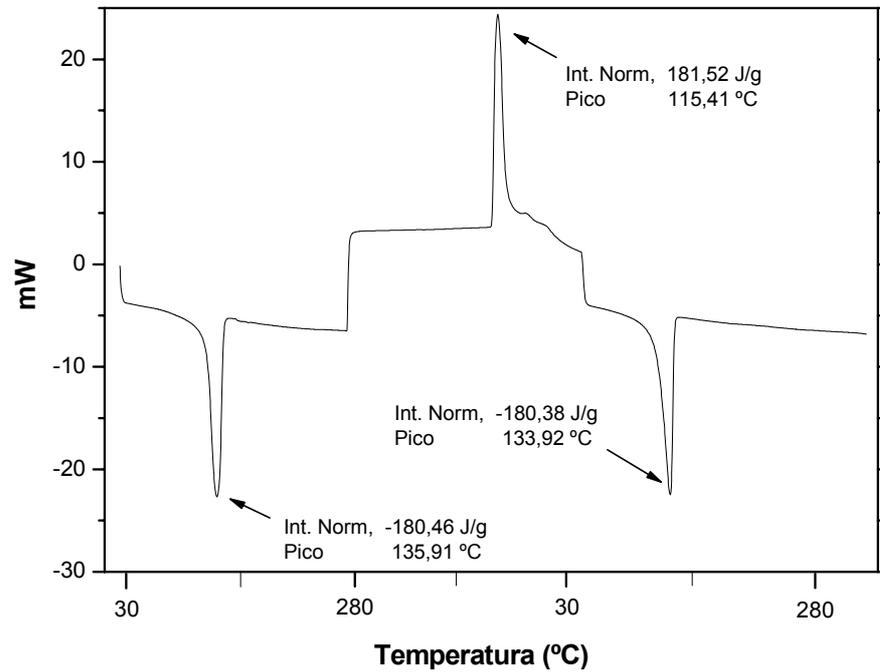


Figura IV. 2-9. Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del HDPE ALCUDIA® C-20.

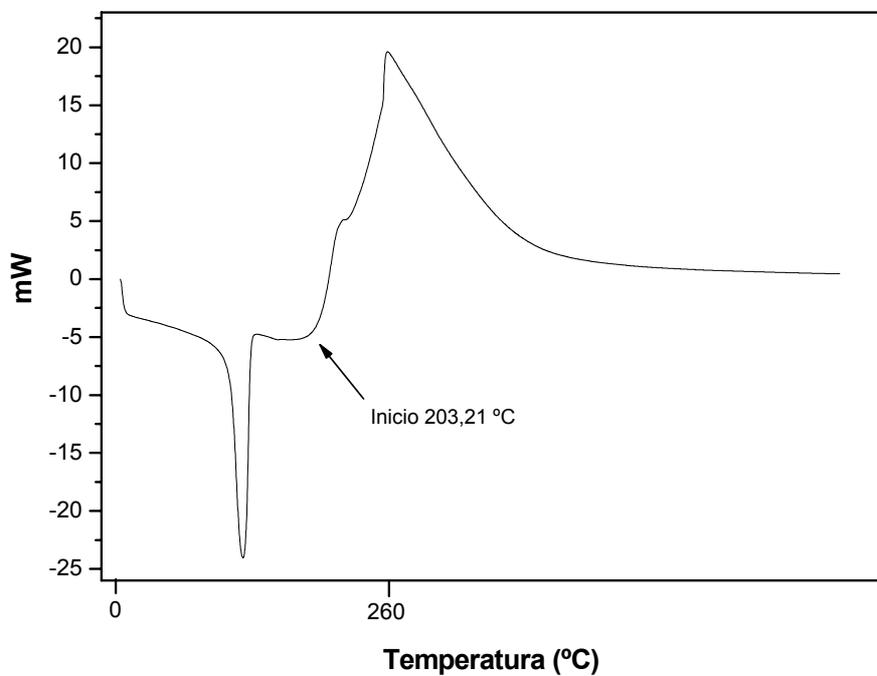


Figura IV. 2-10. Curva calorimétrica del HDPE ALCUDIA® C-20 sometido a degradación térmica

Del estudio de las características reológicas del material, se desprende que estamos de nuevo frente a un material con muy baja fluidez, habiendo obtenido en los ensayos, valores MFI 230°C/21,6Kg siempre inferiores a 0,1 g/10min.

A continuación se realiza el ensayo de reología capilar y se observa como el flujo material se comporta de un modo inestable a lo largo de todo el ensayo, debido a sus altos valores de viscosidad.

No obstante se pueden ver dos comportamientos claramente diferenciados dependiendo de la velocidad de cizalla a la que se trabaja. Si se trabaja con valores de velocidad de cizalla por debajo de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , la viscosidad disminuye mas bruscamente que si se emplean valores por encima de los  $1000 \text{ s}^{-1}$ , lo que se traduce en dos pendientes claramente diferenciadas en la curva de viscosidad (Figura IV. 2-11)

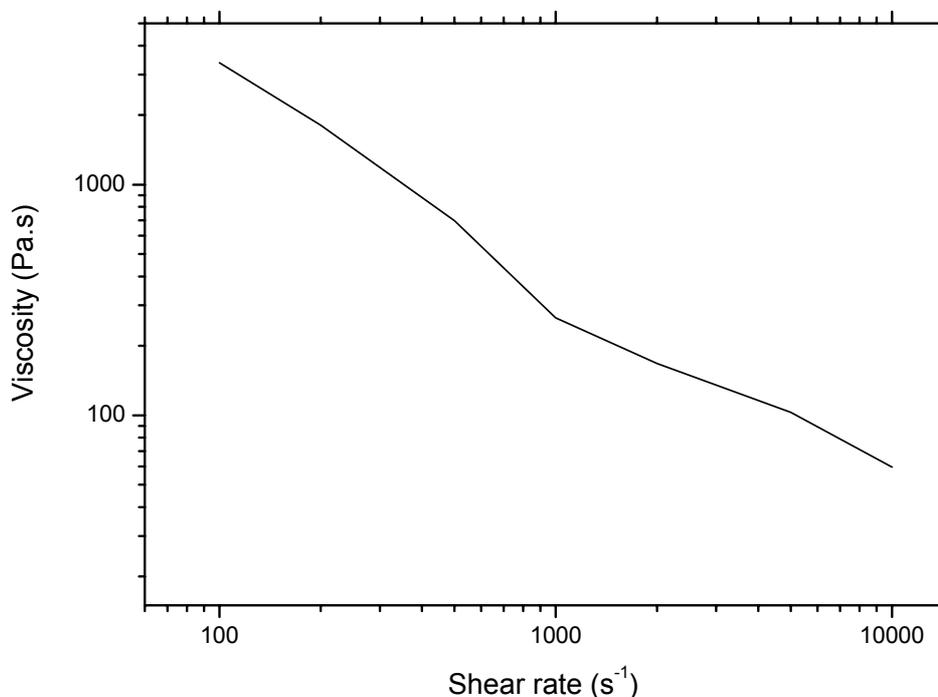


Figura IV. 2-11. Curva de viscosidad del HDPE ALCUDIA® C-20

En cuanto a propiedades mecánicas, se han evaluado las características resistentes y dúctiles mediante el ensayo de tracción, obteniéndose una resistencia máxima a tracción de 34 Mpa, mientras que la deformación a la rotura se sitúa en torno al 700%

Respecto al módulo de elasticidad se obtiene un valor medio en torno a 580 MPa.

### 2.3 Estudio de las mezclas de PP reciclado y Polipropileno ISPLEN® PB 140 G2M.

#### 2.3.1 Preparación de las mezclas y transformación

Las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M se han realizado en una extrusora de doble husillo para asegurar una correcta dispersión entre los componentes de la mezcla ([20] Chowdhury et al., 2007). Para ello se utiliza una extrusora corrotatoria de la marca COLLIN modelo ZK 25, de 25 mm de diámetro de husillos y relación longitud-diámetro de 24.

Los parámetros que se han programado en la máquina para cada mezcla han sido las temperaturas (cinco zonas y boquilla) y la velocidad de rotación de los husillos. En este caso, ya que son materiales tan similares, se han seleccionado los parámetros recomendados por el fabricante para el PP ISPLEN® PB 140 G2M, comprobando como es posible en esta extrusora, la temperatura real del material fundido mediante el termopar situado en la salida de la boquilla (Tabla IV. 2-9)

Tabla IV. 2-9. Parámetros de extrusión utilizados en la preparación de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M

T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	T4(°C)	T5(°C)	T <sub>BOQUILLA</sub> (°C)	T <sub>FUNDIDO</sub> (°C)	Vel.husillos (r.p.m)
160	170	180	190	200	210	210	300

Parámetros de extrusión utilizados en la preparación de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M

Las mezclas se realizan con total normalidad, observando como la granza, tras el proceso de corte, tiene un aspecto totalmente homogéneo y con una superficie exterior totalmente lisa, lo que nos indica que no existe dispersión entre los componentes de la mezcla (Figura IV. 2-12).



Figura IV. 2-12. Imagen de la granza obtenida de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M

De cada proporción de mezcla se prepara una muestra de 2 Kg aproximadamente, cantidad suficiente para la inyección de las probetas necesarias en la posterior caracterización.

Para la realización de las probetas normalizadas de tracción e impacto se preparan las muestras extruídas, realizando un proceso previo de secado en estufa con el fin de eliminar posibles restos de humedad en la granza. A continuación se inyectan las muestras con los parámetros recomendados por el fabricante, siendo las temperaturas de inyección iguales a las utilizadas durante la extrusión.

Al igual que en proceso de extrusión, las mezclas se inyectan sin ningún tipo de problema, teniendo que reajustar únicamente los parámetros de llenado del molde.

A medida que aumentamos el porcentaje de modificador de viscosidad, la viscosidad de la mezcla se va incrementando, lo que precisa de mayores valores de velocidad y presión de inyección para el correcto llenado de la cavidad. De este modo se obtienen probetas de tracción e impacto, totalmente homogéneas y sin ningún tipo de defecto superficial (Figura IV. 2-13).



Figura IV. 2-13. Imagen de las probetas de tracción e impacto obtenidas de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M

### 2.3.2 Caracterización mecánica de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M

En el apartado anterior ya se ha mencionado la compatibilidad entre los dos componentes de la mezcla, por lo que este hecho debe influir decisivamente en las prestaciones mecánicas.

Para la caracterización mecánica de las mezclas se han utilizado varios ensayos mecánicos. El ensayo de tracción permite obtener información decisiva a la hora de caracterizar en el material, la tensión de rotura, módulo de elasticidad, deformación a la rotura..... Por otra parte, el ensayo de impacto proporciona información sobre el comportamiento del material al sufrir fuertes estados tensionales y de corta duración.

Con el fin de establecer la influencia que el modificador de viscosidad ejerce sobre las propiedades mecánicas, éstas se han diferenciado en propiedades mecánicas resistentes (tensión de rotura, módulo de elasticidad) y dúctiles (energía de rotura, deformación y energía de impacto). En la mayoría de los casos un aumento de las características dúctiles implica una disminución de las propiedades resistentes y viceversa, por lo tanto nos interesa conseguir la formulación óptima de la mezcla, que nos ofrezca un equilibrio entre ambas.

Empezando por las propiedades mecánicas resistentes de las mezclas, observamos que los valores de tensión de rotura van en aumento hasta que la proporción de modificador de viscosidad llega al 50% (Figura IV. 2-14), valor a partir del cual los valores de tensión de rotura descienden por debajo del valor del PP reciclado. Hay que señalar que el valor máximo alcanzado corresponde a la mezcla con un 25% de PP ISPLEN® PB 140 G2M (Tabla IV. 2-10).

Tabla IV. 2-10. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN® PB 140 G2M.

<b>% PP ISPLEN® PB 140 G2M</b>	<b>R<sub>m</sub> [MPa]</b>	<b>Desviación típica (%)</b>
<b>0</b>	22,3	±0,5 (±2,1%)
<b>5</b>	23,6	±0,5 (±2,1%)
<b>10</b>	24,5	±0,8 (±3,3%)
<b>15</b>	24,5	±1,0 (±4,1%)
<b>25</b>	24,8	±0,9 (±3,6%)
<b>40</b>	23,5	±0,3 (±1,3%)
<b>60</b>	22,7	±0,7 (±3,1%)
<b>80</b>	22,5	±0,9 (±4,0%)
<b>100</b>	24,1	±0,5 (±2,1%)

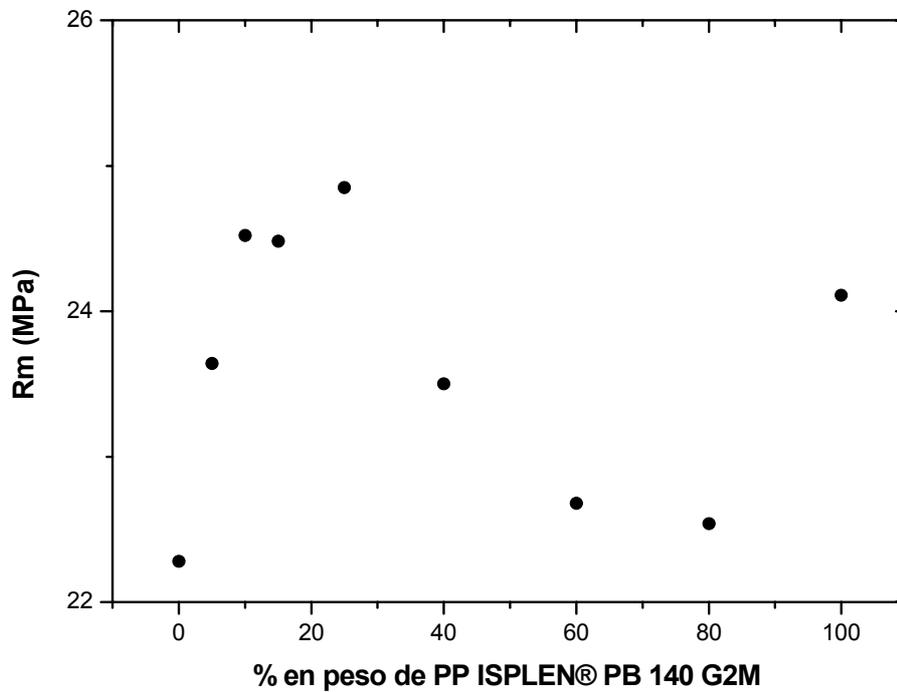


Figura IV. 2-14. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de PP ISPLEN® PB 140 G2M

En cuanto a la evolución de a los valores de módulo de elasticidad, ocurre algo muy similar a lo visto con la tensión de rotura. Existe un aumento progresivo hasta alcanzar el 25% de carga (Tabla IV. 2-11) y a partir de este punto, los valores descienden, llegando a ser inferiores a los del material de partida para proporciones superiores al 30% (Figura IV. 2-15).

Tabla IV. 2-11. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN<sup>®</sup> PB 140 G2M.

<b>% PP ISPLEN<sup>®</sup> PB 140 G2M</b>	<b>E [MPa]</b>	<b>Desviación típica (%)</b>
<b>0</b>	531,8	±12,1 (±2,3%)
<b>5</b>	558,2	±19,0 (±3,4%)
<b>10</b>	569,7	±14,3 (±2,5%)
<b>15</b>	576,8	±4,1 (±0,7%)
<b>25</b>	576,2	±9,2 (±1,6%)
<b>40</b>	519,6	±15,0 (±2,9%)
<b>60</b>	479,8	±11,3 (±2,3%)
<b>80</b>	458,5	±8,1 (±1,8%)
<b>100</b>	497,9	±10,1 (±2,0%)

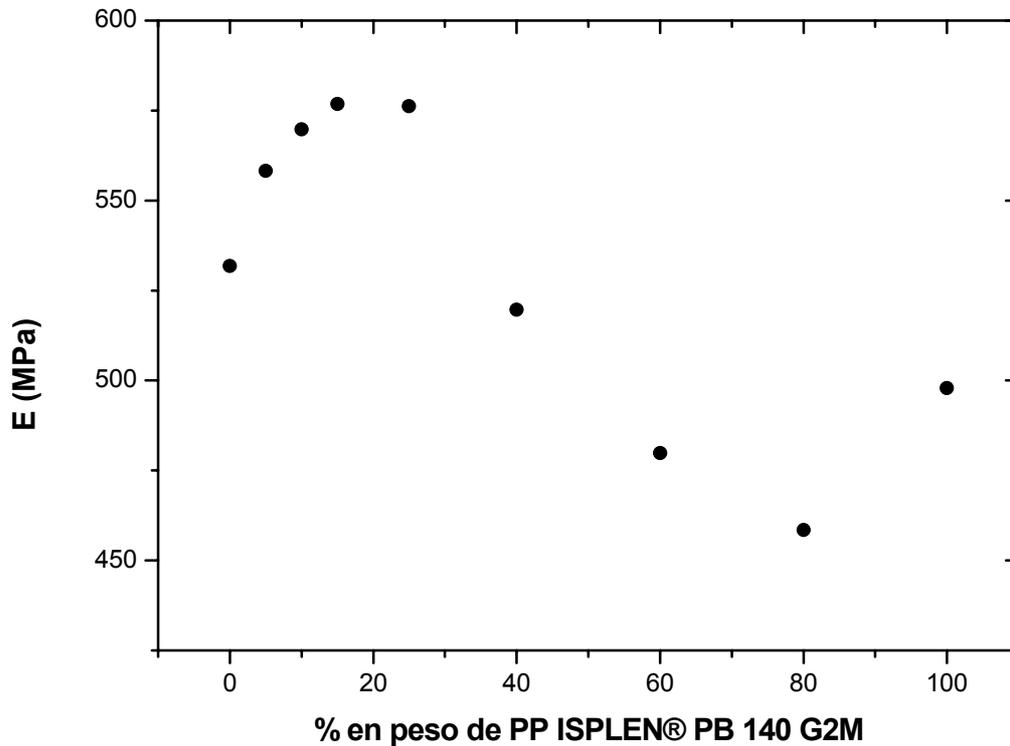


Figura IV. 2-15. Variación del Módulo de Elasticidad en función del porcentaje en peso de PP ISPLEN® PB 140 G2M.

Con los datos resultantes, se observa claramente como ambas propiedades mecánicas resistentes sufren la misma evolución al añadir el PP ISPLEN® PB 140 G2M. Existe una mejora de estas propiedades hasta alcanzar un valor determinado de mezcla. Si continuamos aumentando esta proporción, los valores descienden incluso por debajo de los valores de partida de los dos componentes de la mezcla, como se observa para las mezclas al 60% y 80%.

Estudiando ahora las propiedades dúctiles de las mezclas, observamos como en el caso de la deformación a la rotura, se produce una mejora en todo el rango de mezclas (Tabla IV. 2-12), debido en gran medida a que estamos añadiendo al material base, otro totalmente compatible y con mejores propiedades mecánicas dúctiles. El análisis de los resultados nos indica que dicho aumento se produce de modo uniforme hasta el 40% de carga, incrementándose estos valores espectacularmente para las proporciones de mezcla del 60 y 80%, llegándose a alcanzar valores muy por encima de los que ofrecen los materiales de partida (Figura IV. 2-16).

Tabla IV. 2-12. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN® PB 140 G2M.

<b>% PP ISPLEN® PB 140 G2M</b>	<b><math>\epsilon_r</math> (%)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
<b>0</b>	30,1	$\pm 3,8$	( $\pm 12,4\%$ )
<b>5</b>	52,8	$\pm 5,7$	( $\pm 10,8\%$ )
<b>10</b>	33,3	$\pm 4,9$	( $\pm 14,7\%$ )
<b>15</b>	77,3	$\pm 8,4$	( $\pm 10,9\%$ )
<b>25</b>	63,4	$\pm 10,9$	( $\pm 17,2\%$ )
<b>40</b>	66,4	$\pm 8,0$	( $\pm 12,0\%$ )
<b>60</b>	224,1	$\pm 21,3$	( $\pm 9,5\%$ )
<b>80</b>	209,4	$\pm 18,1$	( $\pm 8,6\%$ )
<b>100</b>	85,8	$\pm 12,4$	( $\pm 14,5\%$ )

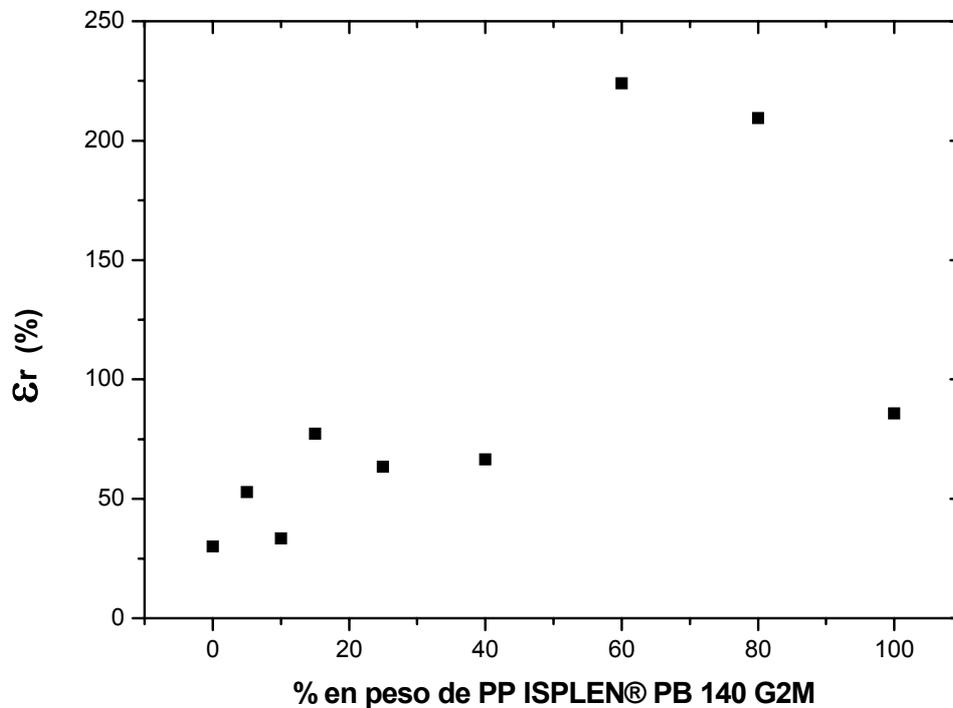


Figura IV. 2-16. Variación de la Deformación a la Rotura en función del porcentaje en peso de PP ISPLEN® PB 140 G2M.

Por último al analizar la influencia del PP ISPLEN® PB 140 G2M en la capacidad de absorción de impactos en las mezclas de PP reciclado, se observa como se produce un aumento en la energía absorbida por el sistema. Este aumento se produce de manera continua a medida que se incrementa el contenido en PP ISPLEN® PB 140 G2M, alcanzando valores máximos para las proporciones de mezcla del 60 y 80% (Tabla IV. 2-13). Como se puede apreciar, la evolución de este parámetro es análoga a la de la Deformación a la Rotura (Figura IV. 2-17).

Tabla IV. 2-13. Valores de Energía de Impacto de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN® PB 140 G2M.

<b>% PP ISPLEN® PB 140 G2M</b>	<b>E (kJ m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
<b>0</b>	7,8	±0,3	(±3,8%)
<b>5</b>	9,0	±0,4	(±4,4%)
<b>10</b>	9,1	±0,7	(±7,7%)
<b>15</b>	9,6	±0,7	(±7,3%)
<b>25</b>	9,8	±0,2	(±2,0%)
<b>40</b>	10,4	±0,5	(±4,7%)
<b>60</b>	14,7	±0,7	(±4,8%)
<b>80</b>	14,4	±0,9	(±6,2%)
<b>100</b>	11,1	±0,3	(±2,7%)

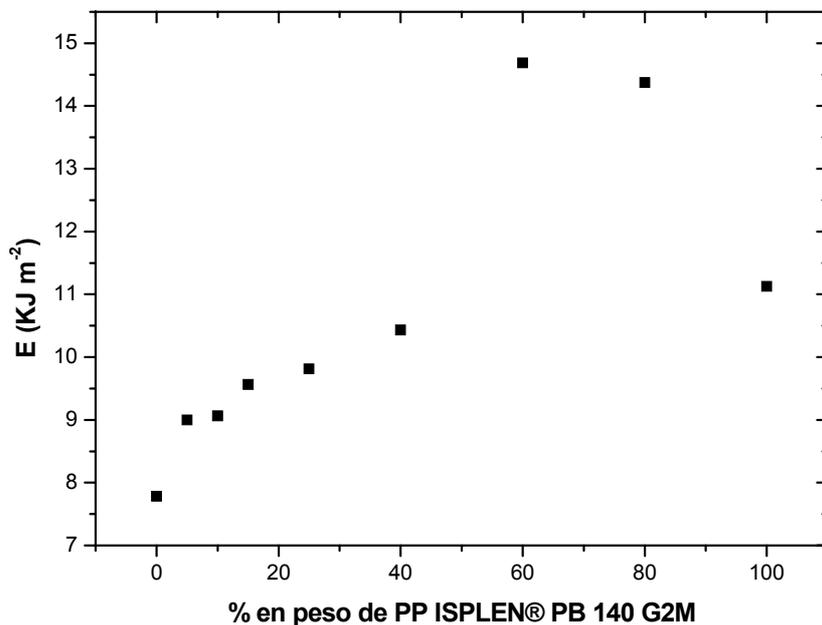


Figura IV. 2-17. Variación de la Energía de Impacto en función del porcentaje en peso de PP ISPLEN® PB 140 G2M.

Como conclusión al estudio de las propiedades mecánicas dúctiles, indicar que las propiedades dúctiles del PP reciclado, ya sea la Deformación a la Rotura o la Energía de impacto, aumentan con la incorporación del PP ISPLEN® PB 140 G2M, alcanzando valores especialmente altos para la proporciones de mezcla del 60 y 80%.

En cuanto a las propiedades mecánicas resistentes, se da idéntica evolución en todos los parámetros estudiados, produciéndose un ligero aumento de éstos hasta llegar a los valores máximos los cuales se sitúan en torno al 25% de mezcla. A partir de esta proporción, el descenso de estas propiedades es generalizado, llegándose a alcanzar valores incluso inferiores a los ofrecidos por los dos componentes de la mezcla.

De este modo se puede decir que en general, las propiedades mecánicas son intermedias entre los dos componentes de las mezclas, pero no presentan un comportamiento lineal.

Este comportamiento no lineal, pero intermedio, nos indica que en general la adición del PP ISPLEN® PB 140 G2M mejora la calidad global del reciclado, aunque ciertas propiedades disminuyen para determinados porcentajes de carga. Este hecho es de importancia relativa debido al estrecho margen numérico en el que nos movemos.

### 2.3.3 Caracterización reológica de las mezclas

Para estudiar las propiedades reológicas de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M, se ha determinado el Índice de Fluides según la norma ISO 1133. Para la realización de los ensayos, se utilizan directamente las mezclas preparadas mediante extrusión, ya que estas poseen un tamaño de granza adecuado.

La realización del ensayo de fluides requiere del control de dos parámetros: temperatura de la cámara calefactora y masa utilizada en el embolo. Para el estudio se utiliza de nuevo una temperatura de 230 °C y una masa de 2,16 kg.

Tal como era de esperar, y debido a que ambos materiales son totalmente compatibles, se produce un descenso casi lineal en los valores de fluidez a medida que aumenta la proporción de PP ISPLEN® PB 140 G2M, alcanzándose el valor mínimo de 3,24g/10min correspondiente al material virgen (Tabla IV. 2-14).

Como se puede observar, la evolución de los valores experimentales se ajustan en gran medida a los valores teóricos según la ley de mezclas logarítmica ([17] Plochocki, 1978) (Figura IV. 2-18).

Estudiando la evolución de los resultados, se observa cómo los valores típicos de MFI del proceso de extrusión soplado, los cuales suelen ser inferiores a 5 g/10min, se alcanzan cuando las proporciones de mezcla son superiores al 75%.

Este hecho va a influir decisivamente en la viabilidad económica del objetivo perseguido, que consta en disminuir el MFI de un material reciclado para adaptarlo a otro proceso de transformación diferente.

Tabla IV. 2-14. Valores de Índice de Fluidez de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN® PB 140 G2M.

<b>% PP ISPLEN® PB 140 G2M</b>	<b>MFI (g/10min)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
<b>0</b>	12,9	±0,3	(±2,3%)
<b>5</b>	12,2	±0,2	(±1,6%)
<b>10</b>	11,6	±0,3	(±2,6%)
<b>15</b>	10,9	±0,4	(±3,7%)
<b>25</b>	9,0	±0,2	(±2,2%)
<b>40</b>	7,2	±0,3	(±4,2%)
<b>60</b>	5,4	±0,3	(±5,6%)
<b>80</b>	4,1	±0,2	(±4,9%)
<b>100</b>	3,2	±0,2	(±6,2%)

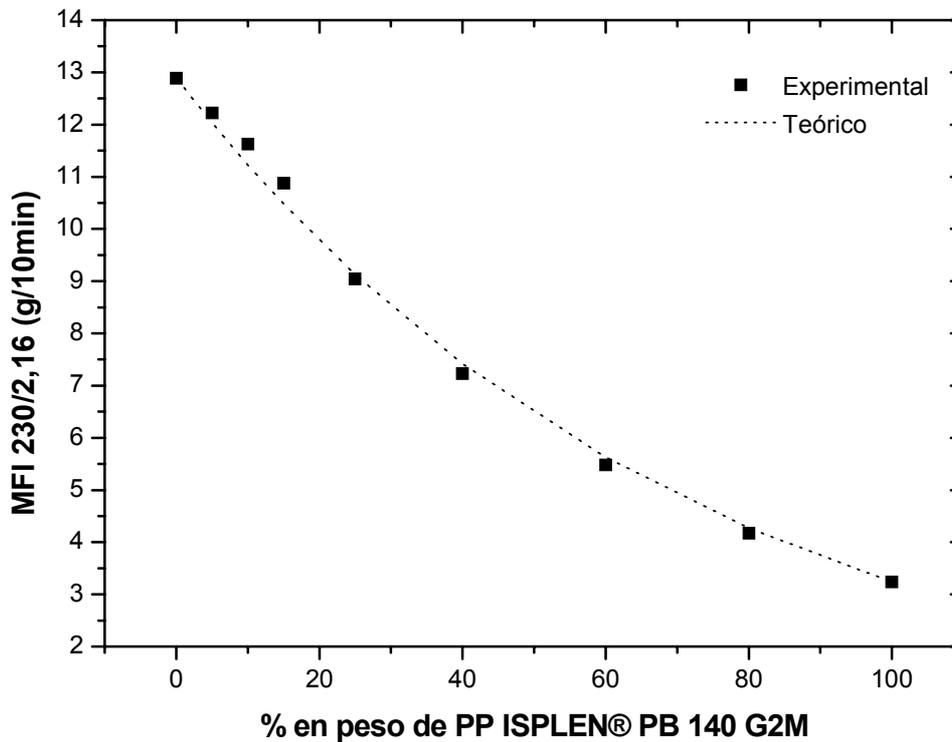


Figura IV. 2-18. Variación del índice de fluidez (MFI 230/2,16) en función del porcentaje de PP ISPLEN® PB 140 G2M.

Como conclusión, podemos afirmar que con el uso de este material no van a existir problemas de compatibilidad, pero también su eficacia va a ser limitada, ya que con la adición de un 20%, el MFI de la mezcla tan solo disminuye hasta valores de 10 g/10min, lejos de la zona de MFI óptima para el proceso extrusión-soplado.

## 2.4 Estudio de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113

### 2.4.1 Preparación de las mezclas y transformación

Con la finalidad de estudiar la influencia que el método de mezclado ejerce sobre la dispersión de la mezcla y en consecuencia, sobre las propiedades finales, se han realizado las mezclas de dos modos distintos

En primer lugar la adición del UHMWPE GUR® 5113 se realiza sin extrusión previa, por lo que ambos componentes se mezclan durante el proceso de inyección.

En segundo lugar, se realiza una extrusión previa de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113 en la extrusora de doble husillo corrotatoria de la marca COLLIN modelo ZK 25, de 25 mm de diámetro de husillos i relación longitud-diámetro de 24.

Debido al distinto tamaño y geometría de la granza de ambos materiales, la mezcla se realiza mediante un dosificador volumétrico externo conectado a la tolva de la extrusora.

Los parámetros que se han programado en la extrusora para la realización de todas las mezclas han sido las temperaturas y la velocidad de rotación de los husillos. Estos parámetros se han establecido según los datos obtenidos del estudio del PP reciclado y de los suministrados por el fabricante de UHMWPE GUR® 5113 (Tabla IV. 2-15).

Al tratarse de materiales con puntos de fusión muy diferentes y con el fin de evitar la degradación térmica del PP reciclado, se opta por utilizar como temperatura de obtención de las mezclas, la temperatura mínima de transformación recomendada para el UHMWPE GUR® 5113.

Tabla IV. 2-15. Parámetros de extrusión utilizados en la preparación de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113.

T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	T4(°C)	T5(°C)	T <sub>BOQUILLA</sub> (°C)	T <sub>FUNDIDO</sub> (°C)	Vel.husillos (r.p.m)
150	185	190	195	200	230	230	310

Durante la extrusión de las mezclas se registra el par necesario para hacer girar los husillos, tomando lectura directa de la intensidad eléctrica utilizada por el motor. Partiendo del hecho de que a medida que aumenta la proporción de UHMWPE GUR® 5113 la viscosidad de la mezcla aumenta, los valores de intensidad registrados son cada vez más altos (Tabla IV. 2-16).

Como se puede observar, la máxima proporción de carga utilizada en las mezclas ha sido del 40%, ya que para valores superiores, la mezcla presenta una viscosidad excesiva que imposibilita su procesado.

Tabla IV. 2-16. Par del motor de la extrusora durante la preparación de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113.

<b>% UHMWPE GUR® 5113</b>	<b>Par (A)</b>
5	5,5
10	6,3
15	6,8
25	7,5
40	8,2

Una vez iniciado el proceso de extrusión, las mezclas se realizan con total normalidad, observando cómo la granza extruída posee cierta rugosidad (Figura IV. 2-19), la cual aumenta a medida que incrementamos el porcentaje de UHMWPE GUR® 5113. Este hecho nos indica que existe cierta dispersión entre los componente de la mezcla ([21] Utracki L.A. , 2002).



Figura IV. 2-19. Imagen de la granza obtenida de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113.

De cada proporción de mezcla se prepara una cantidad de 2 Kg aproximadamente, para la posterior inyección de las probetas de ensayo.

Para la realización de las probetas normalizadas de tracción e impacto se preparan las muestras extruídas, realizando un proceso previo de secado en estufa con el fin de eliminar posibles restos de humedad en la granza.

Utilizando las mismas temperaturas que se emplearon en la extrusión, las mezclas se inyectan sin ningún tipo de problema de llenado ni de adherencia de las piezas al molde

Durante el proceso de inyección observamos que a medida que aumentamos el porcentaje de modificador de viscosidad, la fluidez de la mezcla disminuye notablemente, lo que precisa de correcciones en los parámetros de llenado. Otro efecto que se observa durante la inyección de las mezclas es que a medida que aumenta la proporción de UHMWPE GUR® 5113, la contracción de las piezas es mucho menor, obteniéndose en las probetas menos rechupes y logrando por consiguiente una mayor estabilidad dimensional.

Este efecto se explica fácilmente por el hecho de que generalmente a medida que aumenta la viscosidad de un polímero, la longitud de sus moléculas (macromoléculas) se incrementa, de modo que se dificulta el fenómeno de cristalización, responsable directo de la contracción final de la pieza

#### 2.4.2 Caracterización mecánica de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113.

En apartados previos, se ha comentado la existencia de incompatibilidad de proceso entre los componentes de las mezclas que se pretenden estudiar. Esta incompatibilidad radica principalmente en la gran diferencia de viscosidad que existe entre ellos.

Con el fin de establecer la influencia del modificador de viscosidad y del proceso de mezclado, sobre las propiedades mecánicas, se realiza el ensayo de tracción a las muestras inyectadas previamente.

Tanto en las mezclas realizadas mediante extrusión previa, como en las obtenidas directamente en la máquina de inyección se observa una pérdida generalizada en cuanto a las propiedades mecánicas resistentes. En el caso de la tensión de rotura se produce un rápido descenso en los valores (Tabla IV. 2-17), incluso con pequeños porcentajes de mezcla, alcanzándose para el 40% de carga los valores mínimos (Figura IV. 2-20).

Tabla IV. 2-17. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras con distintos porcentajes de UHMWPE GUR® 5113.

% UHMWPE GUR® 5113	Sin extrusión previa			Con extrusión previa		
	R <sub>m</sub> [MPa]	Desviación típica (%)		R <sub>m</sub> [MPa]	Desviación típica (%)	
0	22,3	±0,3	(±1,3%)	22,3	±0,3	(±1,3%)
5	19,2	±0,2	(±1,0%)	18,6	±0,3	(±1,1%)
10	17,8	±0,5	(±2,8%)	17,4	±0,2	(±1,1%)
15	15,2	±1,0	(±6,5%)	16,2	±0,3	(±2,0%)
25	12,9	±0,7	(±5,4%)	13,6	±0,5	(±3,4%)
40	11,9	±0,4	(±3,3%)	10,8	±0,2	(±2,0%)
60	12,2	±0,6	(±4,9%)			
80	13,1	±0,3	(±2,3%)			
100	18,2	±0,4	(±2,2%)			

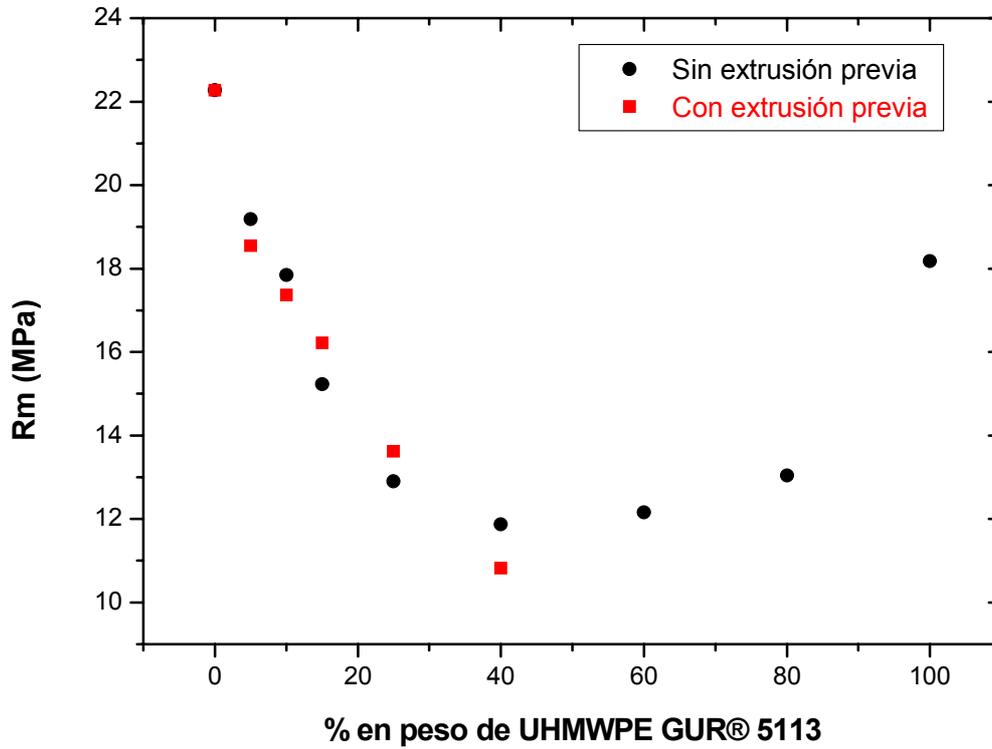


Figura IV. 2-20. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de UHMWPE GUR® 5113

Un comportamiento muy similar se puede observar con los valores de Modulo de Elasticidad, dónde la adición de UHMWPE GUR® 5113 provoca una rápida y progresiva disminución en los valores para los dos tipos de mezclas. (Figura IV. 2-21) (Tabla IV. 2-18).

Tabla IV. 2-18. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras con distintos porcentajes de UHMWPE GUR® 5113.

% UHMWPE GUR® 5113	Sin extrusión previa		Con extrusión previa	
	E [MPa]	Desviación típica (%)	E [MPa]	Desviación típica (%)
0	531,8	±12,1 (±2,3%)	531,80	±12,1 (±2,3%)
5	540,7	±7,0 (±1,3%)	438,55	±18,3 (±4,2%)
10	481,5	±11,3 (±2,3%)	441,30	±7,9 (±1,8%)
15	434,8	±7,1 (±1,6%)	437,65	±7,9 (±1,8%)
25	425,7	±6,3 (±1,5%)	430,60	±7,0 (±1,6%)
40	408,5	±18,0 (±4,4%)	410,72	±3,1 (±0,7%)
60	278,3	±16,2 (±5,8%)		
80	299,3	±10,1 (±3,3%)		
100	294,4	±9,3 (±3,1%)		

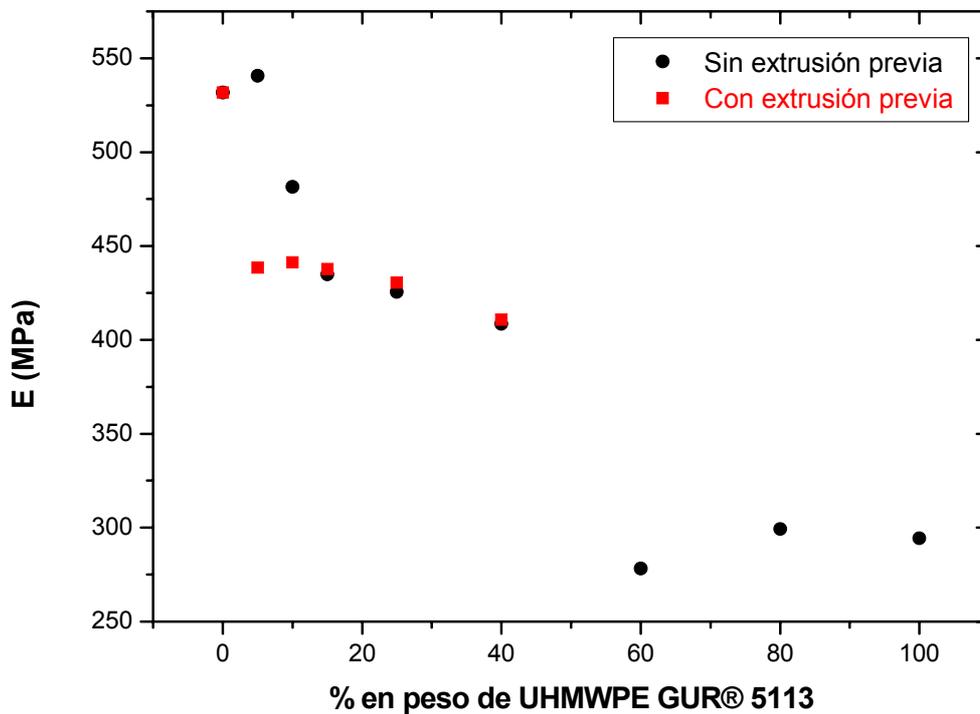


Figura IV. 2-21. Variación del Módulo de Elasticidad en función del porcentaje en peso de UHMWPE GUR® 5113.

Se comprueba como la inmiscibilidad en cuanto a proceso de ambos componentes, produce un rápido descenso en las propiedades mecánicas resistentes de las mezclas, a pesar de tratarse de cantidades relativamente pequeñas. Este comportamiento es típico en mezclas de polímeros donde existe inmiscibilidad química entre los componentes ([22] Santana and Manrich, 2003; [23] Rek et al., 2004; [24] Silberberg and Han, 1978) ([25] Park et al., 2005).

Por norma general la pérdida de propiedades mecánicas resistentes lleva consigo un incremento de las propiedades dúctiles representada fundamentalmente por la deformación y viceversa.

En el presente caso no ocurre dicho fenómeno, ya que los valores de Deformación a la Rotura descienden de un modo espectacular en las mezclas realizadas directamente en la máquina de inyección hasta alcanzar deformaciones prácticamente nulas para las mezclas con un 40% de carga. (Tabla IV. 2-19)(Figura IV. 2-22). En las mezclas realizadas mediante extrusión previa, este descenso no es tan acusado, obteniéndose unos valores aceptables de Deformación a la Rotura con proporciones de carga inferiores al 25%.

Tabla IV. 2-19. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras con distintos porcentajes de UHMWPE GUR® 5113.

% UHMWPE GUR® 5113	Sin extrusión previa			Con extrusión previa		
	$\epsilon_r$ (%)	Desviación típica (%)		$\epsilon_r$ (%)	Desviación típica (%)	
0	28,7	±3,8	(±13,2%)	28,7	±3,8	(±13,2%)
5	1,4	±0,2	(±14,2%)	22,4	±3,4	(±15,2%)
10	1,0	±0,1	(±10,0%)	10,8	±2,1	(±19,2%)
15	1,0	±0,1	(±10,0%)	8,5	±1,6	(±18,8%)
25	1,4	±0,1	(±7,1%)	3,6	±0,9	(±24,7%)
40	0,3	±0,1	(±33,3%)	1,4	±0,6	(±42,4%)
60	0,3	±0,1	(±33,3%)			
80	0,7	±0,2	(±28,6%)			
100	67,6	±9,1	(±13,4%)			

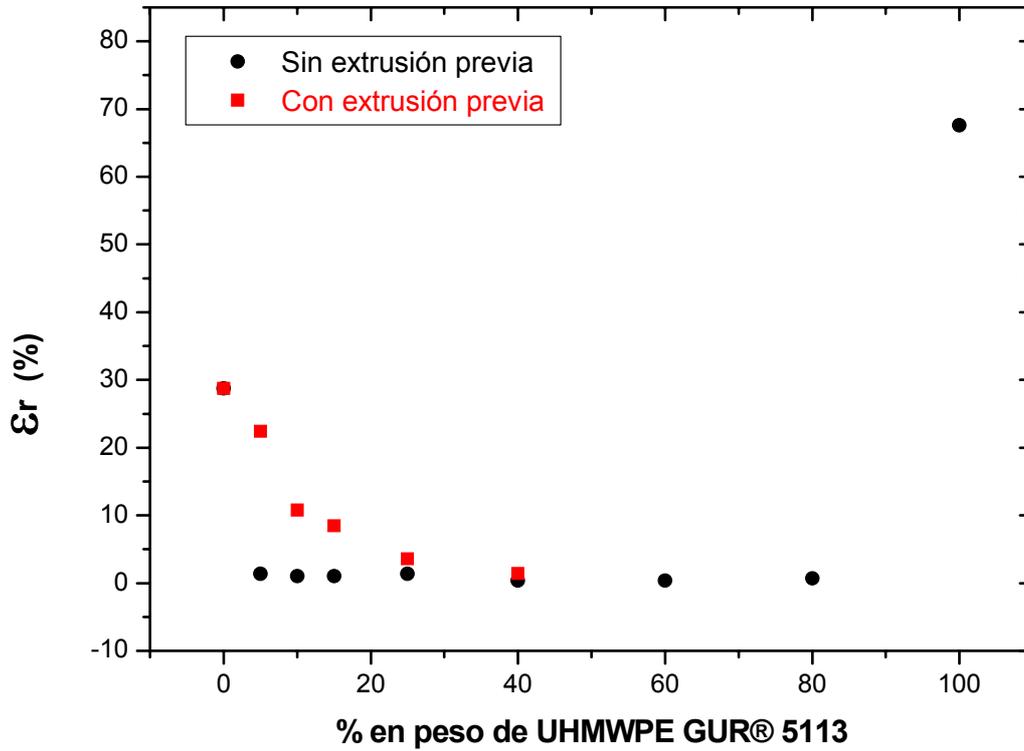


Figura IV. 2-22. Variación de la Deformación a la Rotura en función del porcentaje en peso de UHMWPE GUR® 5113.

Este fenómeno se puede comprobar visualmente, observando en las secciones de rotura el efecto de separación de fases, mas acusado en las mezclas sin extrusión previa, dónde se distingue claramente la granza de UHMWPE GUR® 5113 (Figura IV. 2-23, Figura IV. 2-24).



Figura IV. 2-23. Sección de rotura de las probetas obtenidas con mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® sin extrusión previa

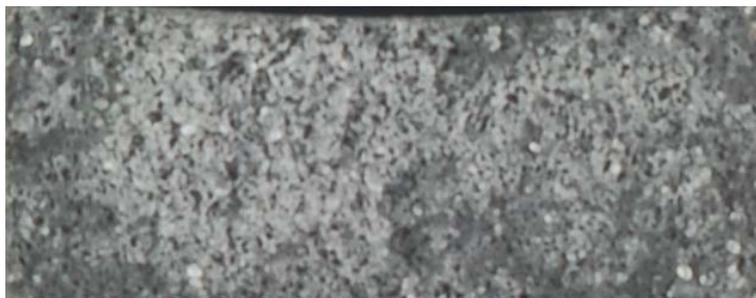


Figura IV. 2-24. Sección de rotura de las probetas obtenidas con mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® con extrusión previa

El comportamiento mecánico observado en las mezclas es debido a que no existe ningún tipo de cohesión entre los componentes, por lo que la presencia de UHMWPE, 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 incompatibilidad de proceso entre los componentes, se genera la aparición de dos fases, una fase matriz formada por el polímero de menor viscosidad, que en este caso es el PP reciclado, y una fase dispersa de UHMWPE GUR® 5113 que actúa como un concentrador de tensiones incidiendo en la reducción de las propiedades dúctiles.

También podemos afirmar en este caso, que una mezcla más homogénea lograda mediante extrusión previa no es determinante para la mejora de las propiedades mecánicas, como se puede concluir del estudio de los resultados.

En último lugar, y tras analizar la influencia que tiene el UHMWPE GUR® 5113 en la capacidad de absorción de impactos de las mezclas, observamos como los valores de Energía de Impacto obtenidos se mantienen sin grandes variaciones, oscilando entre 7,03 y 9,25 KJ/m<sup>2</sup>, independientemente de la proporción de carga añadida (Figura IV. 2-25) (Tabla IV. 2-20).

Tabla IV. 2-20. Valores de Energía de Impacto de las muestras con distintos porcentajes de PP UHMWPE GUR® 5113.

<b>% PP ISPLEN® PB 140 G2M</b>	<b>E (kJ m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
<b>0</b>	7,8	±0,3	(±3,8%)
<b>5</b>	7,5	±0,7	(±9,3%)
<b>10</b>	6,7	±0,3	(±4,5%)
<b>15</b>	7,1	±0,5	(±7,0%)
<b>25</b>	7,2	±0,2	(±2,8%)
<b>40</b>	9,3	±0,4	(±4,3%)

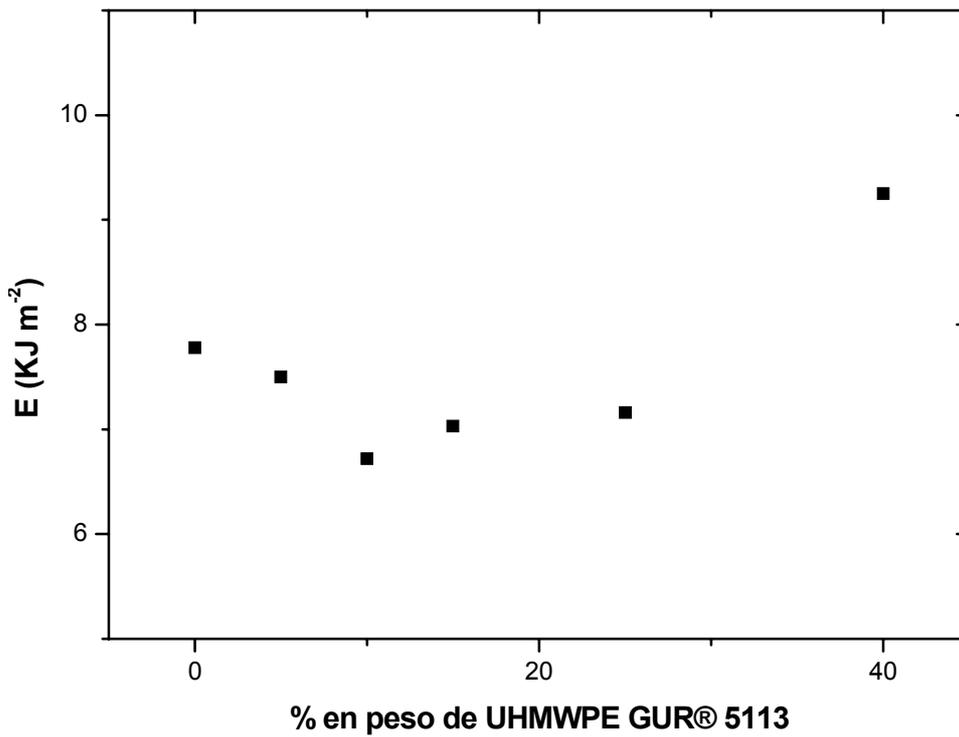


Figura IV. 2-25. Variación de la Energía de Impacto en función del porcentaje en peso de PP UHMWPE GUR® 5113.

### 2.4.3 Caracterización reológica de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113.

Para el estudio de las propiedades reológicas de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113 se ha determinado en primer lugar el Índice de Fluidez de todo el rango de mezclas preparadas previamente mediante extrusora de doble husillo.

Los parámetros utilizados durante el ensayo han sido los mismos que se utilizaron con el anterior modificador de viscosidad, con el fin de poder realizar estudios comparativos ( $T^a$ : 230 °C , Carga: 2,16 Kg).

Analizando la evolución de los resultados, se puede observar como para un porcentaje de carga del 5%, el valor de fluidez desciende de forma significativa hasta 10 g/10min. Entre el 5 y el 15 % de carga, los valores de fluidez continúan descendiendo pero de un modo menos acusado (Figura IV. 2-26). Finalmente, este descenso en la fluidez de las mezclas se acentúa para proporciones de carga mayores, llegándose a alcanzar el valor de 2,52 g/10 min para el 40% (Tabla IV. 2-21).

Dado que en este caso, el UHMWPE GUR® 5113 posee una fluidez muy baja, podremos alcanzar los 5 g/10min típicos de un grado para extrusión-soplado, con la adición de un 30% de carga. Este porcentaje de carga, desde el punto de vista del reciclador sería relativamente atractivo, dada la gran diferencia de precio existente entre el PP reciclado y el UHMWPE GUR® 5113.

De todos modos, los valores de Índice de Fluidez obtenidos son mucho mas elevados de lo esperado, ya que debido a la baja miscibilidad entre ambos polímeros, el material de mayor fluidez, en este caso el PP reciclado, se sitúa durante el ensayo en la parte exterior de la mezcla, permaneciendo en contacto con las paredes del cilindro y por consiguiente facilitando la salida de la mezcla a través de la boquilla.

Tabla IV. 2-21. Valores de Índice de Fluidez de las muestras con distintos porcentajes de UHMWPE GUR® 5113.

% UHMWPE GUR® 5113	MFI (g/10min)	Desviación típica (%)	
0	12,9	±0,4	(±3,1%)
5	10,3	±0,3	(2,9±%)
10	9,6	±0,1	(±1,1%)
15	9,2	±0,2	(±2,2%)
25	6,1	±0,2	(±3,3%)
40	2,5	±0,1	(±4,0%)

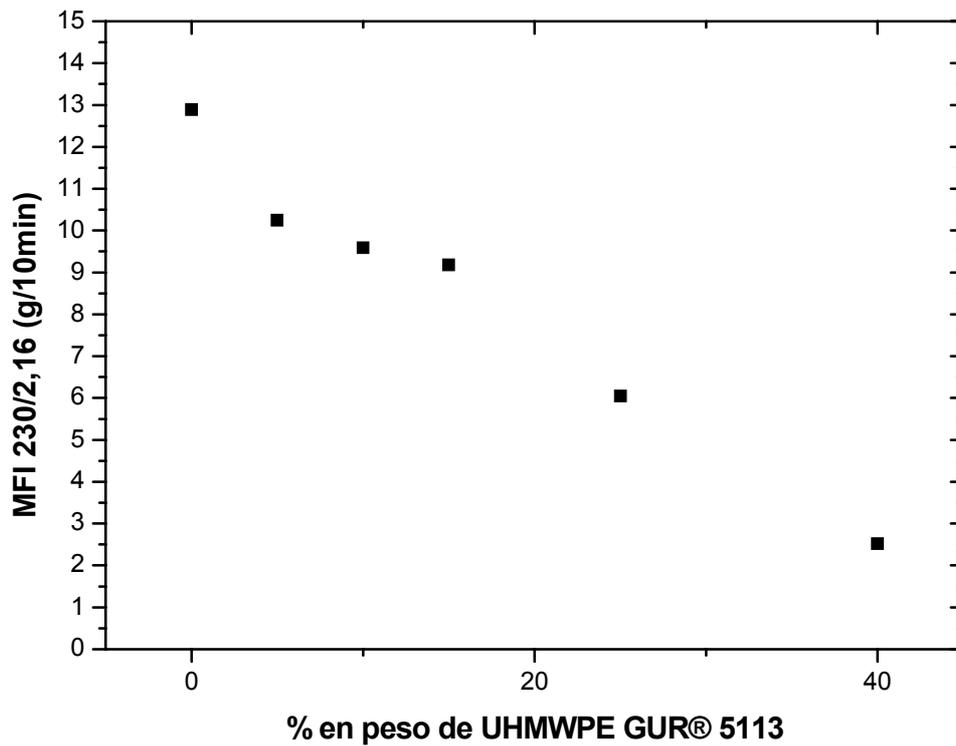


Figura IV. 2-26. Variación del índice de fluidez (MFI 230/2,16) en función del porcentaje de UHMWPE GUR® 5113.

A continuación, para completar el estudio reológico y poder estudiar la evolución de la viscosidad a lo largo de un intervalo de velocidades de cizalla, se someten las mezclas al ensayo de reometría capilar.

El ensayo se realiza siguiendo la norma ISO 11443, rebajando el tiempo de fusión de la mezcla de 5 a 4 minutos, debido a la alta fluidez del material base (PP reciclado), la cual provoca que la mezcla chorree por la boquilla antes de aplicarle presión con el émbolo.

Para obtener datos representativos de viscosidad respecto a los procesos de extrusión-solado e inyección, se selecciona el siguiente intervalo de velocidades de cizalla: 100,200, 500, 1.000, 2.000, 5.000 y 10.000  $s^{-1}$ , eliminando el tramo dónde el comportamiento del polímero es Newtoniano, es decir, dónde la viscosidad permanece constante al aplicar una velocidad de cizalla muy baja o muy alta.

De este modo se puede observar como las curvas de viscosidad obtenidas de las mezclas corresponden a curvas típicas de mezclas de materiales compatibles, dónde éstas se sitúan entre las de los dos componentes puros ([19] Nishimura, 1984).

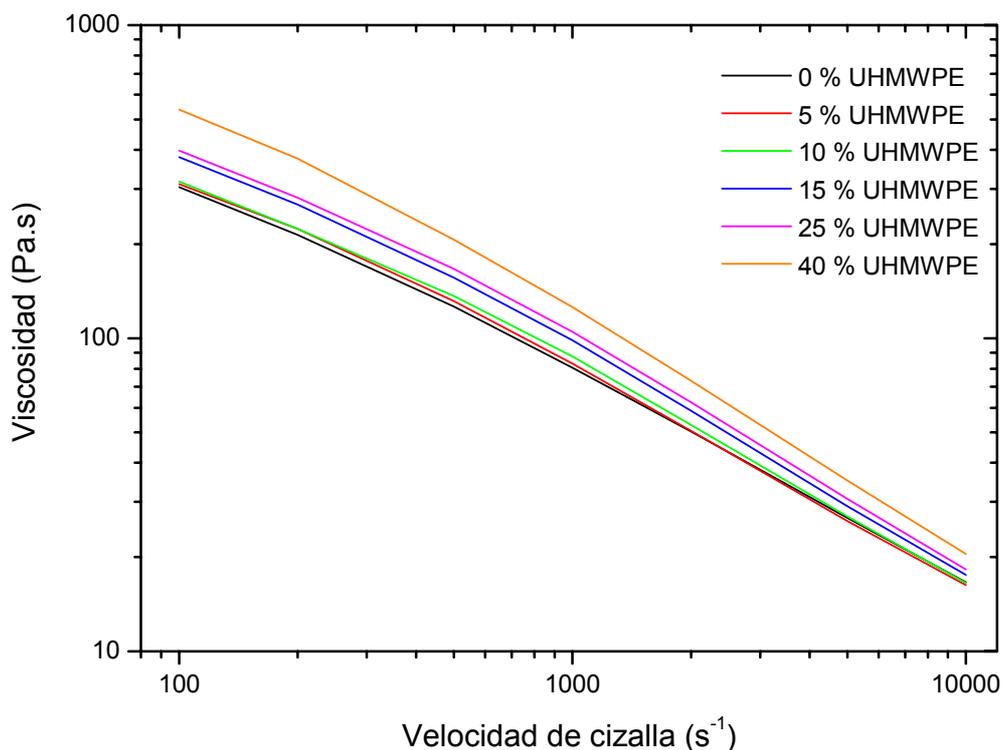


Figura IV. 2-27. Curvas de viscosidad de las mezclas de PP reciclado con diferentes porcentajes en peso de UHMWPE GUR® 5113

Analizando con más detalle las curvas ( Figura IV. 2-27), podemos estudiar a fondo la relación entre la viscosidad de la mezcla a diferentes velocidades de cizalla, y la cantidad de UHMWPE GUR® 5113 añadida. De modo general se puede decir que a bajas velocidades de cizalla, las diferencias de viscosidad son más acusadas que altas velocidades de cizalla, tendiendo las curvas a converger para valores superiores a  $10.000 \text{ s}^{-1}$ .

También se observa que para proporciones de carga del 5 y 10 %, el incremento de los valores de viscosidad no es muy significativo respecto al material reciclado (Tabla IV. 2-22). Dicho incremento se intensifica en proporciones de carga superiores al 15%, obteniéndose en la mezcla con un 40% de UHMWPE GUR® 5113, valores de viscosidad sustancialmente mayores.

Tabla IV. 2-22. Valores de viscosidad de las muestras con distintos porcentajes en peso de UHMWPE GUR® 5113.

% UHMWPE	Viscosidad (Pa.s)						
	100 s <sup>-1</sup>	200 s <sup>-1</sup>	500 s <sup>-1</sup>	1000 s <sup>-1</sup>	2000 s <sup>-1</sup>	5000 s <sup>-1</sup>	10000 s <sup>-1</sup>
0	303,8	213,6	126,1	80,6	50,4	26,7	16,7
5	310,5	223,6	131,2	83,0	50,6	26,1	16,2
10	316,6	223,7	136,4	87,6	52,9	27,0	16,5
15	378,7	266,9	155,9	98,5	58,6	29,0	17,5
25	397,3	281,1	166,6	104,9	62,4	30,6	18,2
40	537,8	374,8	206,5	126,0	73,2	35,1	20,4

Si comparamos los valores de viscosidad obtenidos con los de un polipropileno formulado para el proceso de extrusión-soplado (PP PPH 3060 de TOTAL®), observamos que la mezcla con un 40% de UHMWPE GUR® 5113 es la que muestra unos valores mas similares en todo el rango de velocidades de cizalla (Tabla IV. 2-23), pudiéndose observar una gran semejanza en sus curvas reológicas (Figura IV. 2-28).

Tabla IV. 2-23. Valores de viscosidad del PP 40% UHMWPE y del PP PPH 3060 de TOTAL®.

Material	Viscosidad (Pa.s)						
	100 s <sup>-1</sup>	200 s <sup>-1</sup>	500 s <sup>-1</sup>	1000 s <sup>-1</sup>	2000 s <sup>-1</sup>	5000 s <sup>-1</sup>	10000 s <sup>-1</sup>
PP 40% UHMWPE	537,8	374,8	206,5	126,0	73,2	35,1	20,4
PPH 3060	586,4	382,6	205,8	126,2	76,4	38,7	23,1

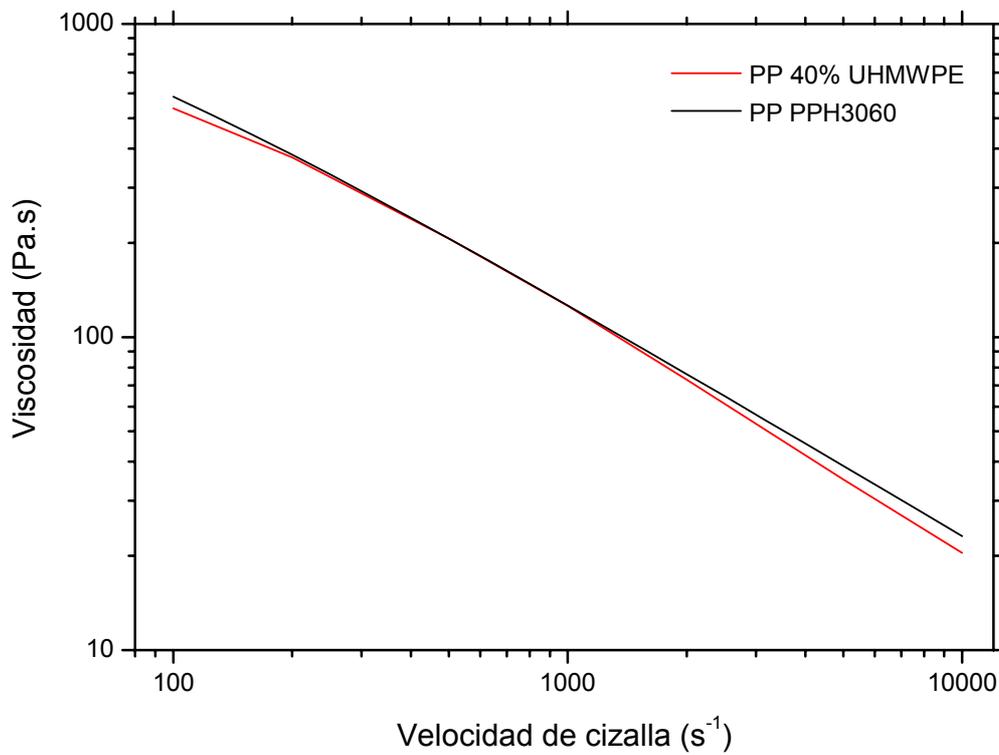


Figura IV. 2-28. Curvas de viscosidad del PP 40% UHMWPE y del PP PPH 3060 de TOTAL®

## 2.5 Estudio de las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20

### 2.5.1 Preparación de las mezclas y transformación

Las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20 se realizan en la extrusora de doble husillo corrotatoria de la marca COLLIN modelo ZK 25, de 25 mm de diámetro de husillos i relación longitud-diámetro de 24.

Debido a que el material incorporado se suministra por el fabricante en forma de polvo, la mezcla se realiza mediante un dosificador volumétrico de doble husillo contrarrotante.

Los parámetros que se han programado en la extrusora para la realización de todas las mezclas han sido las temperaturas i la velocidad de rotación de los husillos. Estos parámetros se han establecido según los datos obtenidos del estudio del PP reciclado y de los suministrados por el fabricante de HDPE ALCUDIA® C-20 (Tabla IV. 2-24).

Tabla IV. 2-24. Parámetros de extrusión utilizados en la preparación de las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20.

T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	T4(°C)	T5(°C)	T <sub>BOQUILLA</sub> (°C)	T <sub>FUNDIDO</sub> (°C)	Vel.husillos (r.p.m)
150	170	180	190	200	210	210	310

Durante la extrusión de las mezclas se registra el par necesario para hacer girar los husillos a la velocidad programada haciendo pasar el material a través de la boquilla, de modo que se toma lectura directa de la intensidad utilizada por el motor. Partiendo del hecho que a medida que aumenta la proporción de HDPE ALCUDIA® C-20 la viscosidad de la mezcla aumenta, se observa como los valores registrados son cada vez más altos especialmente a partir del 25% de carga (Tabla IV. 2-25).

Tabla IV. 2-25.Par del motor de la extrusora durante la preparación de las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20.

<b>% HDPE ALCUDIA® C-20</b>	<b>Par (A)</b>
<b>5</b>	<b>6,7</b>
<b>10</b>	<b>7,0</b>
<b>15</b>	<b>7,1</b>
<b>25</b>	<b>8,2</b>
<b>50</b>	<b>10,2</b>

Iniciado el proceso de extrusión, se realizan las distintas mezclas sin problemas, observando que la granza adquiere una superficie bastante lisa, lo que nos indica que existe una buena cohesión entre los componentes y que no existe dispersión aparente (Figura IV. 2-29).



Figura IV. 2-29.Imagen de la granza obtenida de las mezclas de de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20.

Se preparan 2 kg aproximadamente de cada mezcla, cantidad suficiente para la inyección de las probetas necesarias en la posterior caracterización.

Previo a la inyección de las probetas normalizadas de tracción e impacto, se realiza un proceso de secado al material extruído con el fin de eliminar posibles restos de humedad en la granza. Estas muestras se inyectan con los parámetros recomendados por el fabricante, de modo que las temperaturas de inyección son las mismas que las utilizadas en la extrusión.

Las mezclas se inyectan sin ningún tipo de problema de llenado ni de adherencia de las piezas al molde, ajustando según la viscosidad de cada una de las mezclas, los parámetros necesarios. Otro efecto observado durante la inyección de las mezclas es que al igual que ocurría con el UHMWPE GUR® 5113, a medida que aumenta la proporción de HDPE ALCUDIA® C-20, la contracción de las piezas es mucho menor, obteniéndose en las probetas menos rechupes y logrando por consiguiente una mayor estabilidad dimensional.

### 2.5.2 Caracterización mecánica de las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20.

En apartados previos ya se ha comentado la existencia de incompatibilidad de proceso entre los componentes de las mezclas que se pretenden estudiar. Esta incompatibilidad radica principalmente en la gran diferencia de viscosidad que existe entre ellos.

Como es de esperar se observa una ligera disminución en cuanto a las propiedades mecánicas resistentes. En el caso de la tensión de rotura se produce un leve descenso en los valores, siendo el valor mínimo para el porcentaje de carga del 15% (Figura IV. 2-30). A partir de este valor, a medida que aumentamos el porcentaje, los valores de tensión de rotura se van recuperando hasta alcanzar, al 50% de carga, valores similares al del material reciclado de partida (Tabla IV. 2-26). Es de señalar que las disminuciones observadas durante el estudio son apenas significativas.

Tabla IV. 2-26. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras con distintos porcentajes de HDPE ALCUDIA® C-20.

<b>% HDPE ALCUDIA® C-20</b>	<b>R<sub>m</sub> [MPa]</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
<b>0</b>	22,3	±0,3	(±1,3%)
<b>5</b>	18,8	±0,7	(±3,7%)
<b>10</b>	17,9	±0,4	(±2,2%)
<b>15</b>	17,5	±0,3	(±1,7%)
<b>25</b>	17,9	±0,2	(±1,1%)
<b>50</b>	21,4	±0,3	(±1,4%)

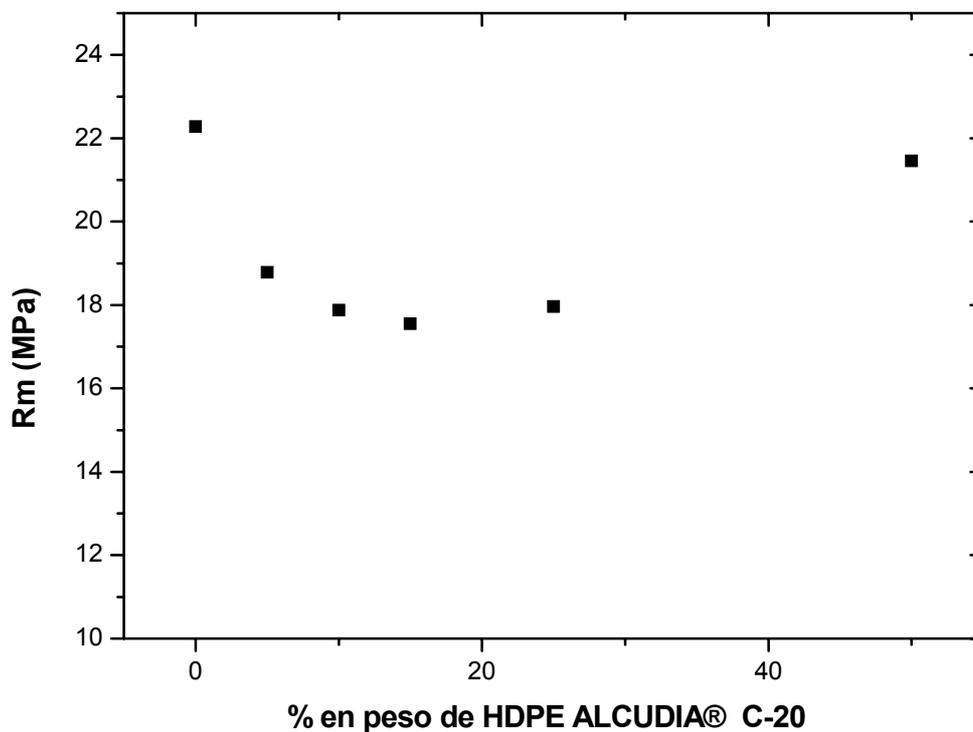


Figura IV. 2-30. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de HDPE ALCUDIA® C-20

Similar comportamiento se observa con los valores de Modulo de Elasticidad, dónde la adición de modificador de viscosidad provoca una rápida disminución hasta alcanzar el valor mínimo de 400 Mpa aproximadamente para el 15% de carga, estabilizándose este valor para proporciones de carga mayores. (Figura IV. 2-31) (Tabla IV. 2-27).

Tabla IV. 2-27. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras con distintos porcentajes de HDPE ALCUDIA® C-20.

<b>% HDPE ALCUDIA® C-20</b>	<b>E [MPa]</b>	<b>Desviación típica (%)</b>
<b>0</b>	531,8	±12,1 (±2,3%)
<b>5</b>	430,51	±6,1 (±1,4%)
<b>10</b>	413,11	±16,0 (±3,9%)
<b>15</b>	399,09	±10,1 (±2,5%)
<b>25</b>	395,81	±11,3 (±2,8%)
<b>50</b>	395,91	±10,0 (±2,5%)

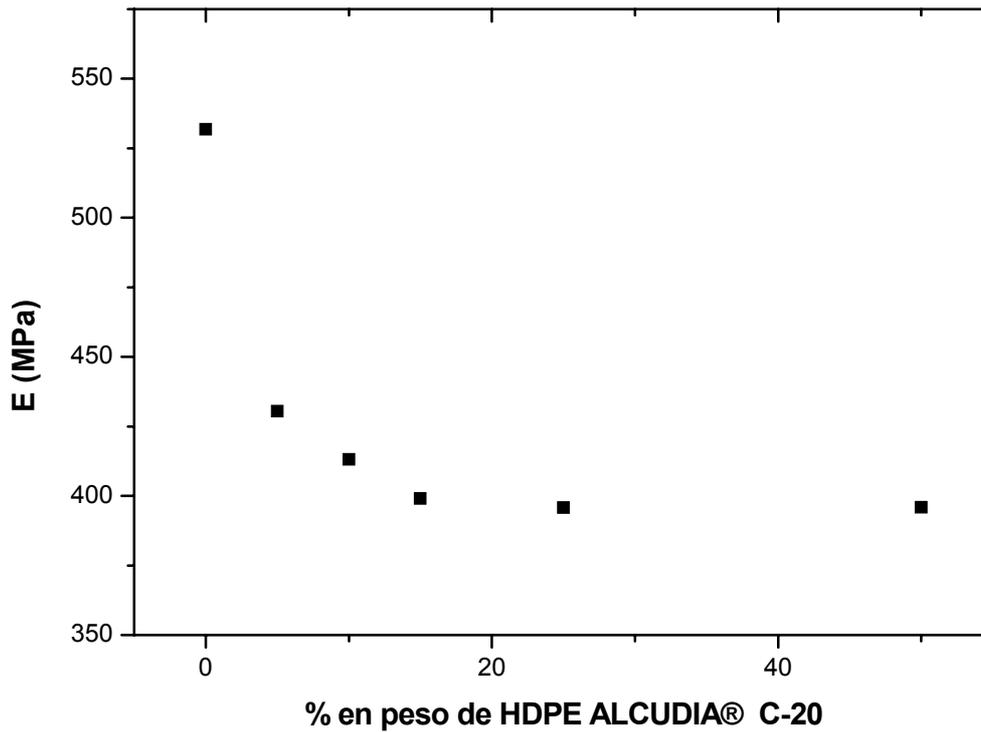


Figura IV. 2-31. Variación del Módulo de Elasticidad en función del porcentaje en peso de HDPE ALCUDIA® C-20.

De nuevo hemos comprobado como la inmiscibilidad en cuanto a proceso de ambos componentes produce un descenso en las propiedades mecánicas resistentes de las mezclas, a pesar de ser cantidades relativamente pequeñas.

Por normal general la pérdida de propiedades mecánicas resistentes lleva consigo un incremento de las propiedades dúctiles representadas en este caso por la deformación.

En este caso, se verifica este comportamiento para las proporciones de carga del 5,10 y 15% dónde se produce un gran aumento en la Deformación a la Rotura, pasando de deformaciones en el material reciclado del 28% a deformaciones superiores al 100% en alguna de estas mezclas. Esta tendencia se invierte para proporciones de carga mayores, dónde los valores de Deformación descienden por debajo del valor de partida. (Tabla IV. 2-28)(Figura IV. 2-32).

Tabla IV. 2-28. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras con distintos porcentajes de HDPE ALCUDIA® C-20.

<b>% HDPE ALCUDIA® C-20</b>	<b><math>\epsilon_r</math> (%)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>
<b>0</b>	28,7	±3,8 (±13,2%)
<b>5</b>	156,6	±12,2 (±7,8%)
<b>10</b>	109,7	±9,1 (±8,3%)
<b>15</b>	49,2	±3,2 (±6,5%)
<b>25</b>	5,1	±0,8 (±15,7%)
<b>50</b>	1,3	±0,2 (±15,4%)

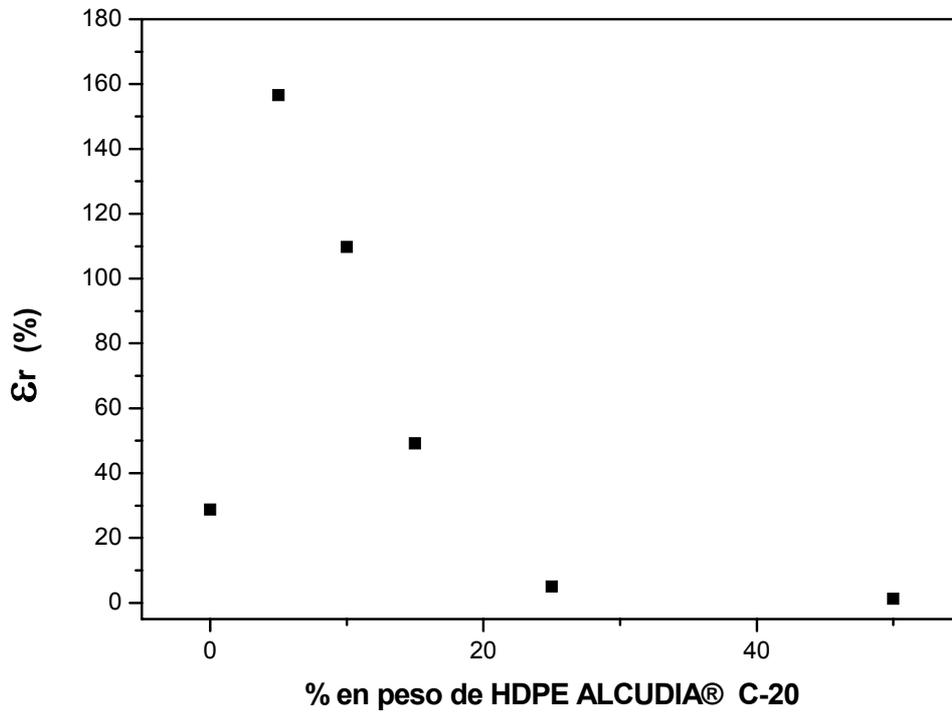


Figura IV. 2-32. Variación de la Deformación a la Rotura en función del porcentaje en peso de HDPE ALCUDIA® C-20.

Este comportamiento se debe a la inmiscibilidad en cuanto a proceso que existe entre ambos polímeros la cual genera la aparición de dos fases, una fase de PP reciclado que forma la matriz, y una fase formada por HDPE ALCUDIA® C-20 que queda inmersa en la fase matriz.

Este fenómeno se puede comprobar visualmente, observando la sección de rotura de las probetas, dónde se distingue claramente ambos materiales (Figura IV. 2-33).

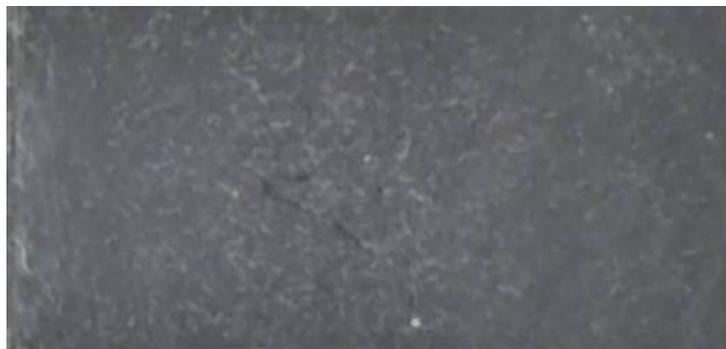


Figura IV. 2-33. Sección de rotura de las probetas obtenidas con mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20.

El comportamiento mecánico de los sistemas bifásicos 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 como ocurría en el anterior modificador de viscosidad propuesto. En cambio, si existe cierta interacción, aunque sea débil, como es el presente caso, cierto conjunto de propiedades mecánicas empeoraran pero otras, como son las propiedades mecánicas dúctiles, van a sufrir mejoras significativas, como se ha observado en algunas de las proporciones de mezcla estudiadas.

Como se ha visto, hasta proporciones de mezcla cercanas al 15%, la adición de HDPE ALCUDIA® C-20 provoca un aumento considerable.

Por último, para completar la caracterización mecánica se estudia el comportamiento de las mezclas cuando se someten a impactos.

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 cuanto a la Deformación a la Rotura, en el que la adición de HDPE ALCUDIA® C-20 provocaba un incremento generalizado.

Efectivamente el fenómeno es similar en el ensayo de impacto. La adición de de HDPE ALCUDIA® C-20 provoca un aumento en la Energía de Impacto absorbida (Figura IV. 2-34), alcanzándose un valor máximo de 24,8 KJ/m<sup>2</sup> para un 25% de carga y manteniéndose en torno a este valor para mayores proporciones de carga (Tabla IV. 2-29).

Tabla IV. 2-29. Valores de Energía de Impacto de las muestras con distintos porcentajes de PP HDPE ALCUDIA® C-20.

<b>% HDPE ALCUDIA® C-20</b>	<b>E (kJ m<sup>-2</sup>)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
<b>0</b>	7,8	±0,3	(±3,4%)
<b>5</b>	12,2	±0,4	(±3,3%)
<b>10</b>	13,4	±0,3	(±2,2%)
<b>15</b>	17,6	±0,5	(±2,8%)
<b>25</b>	24,8	±0,3	(±1,2%)
<b>50</b>	20,9	±0,3	(±1,4%)

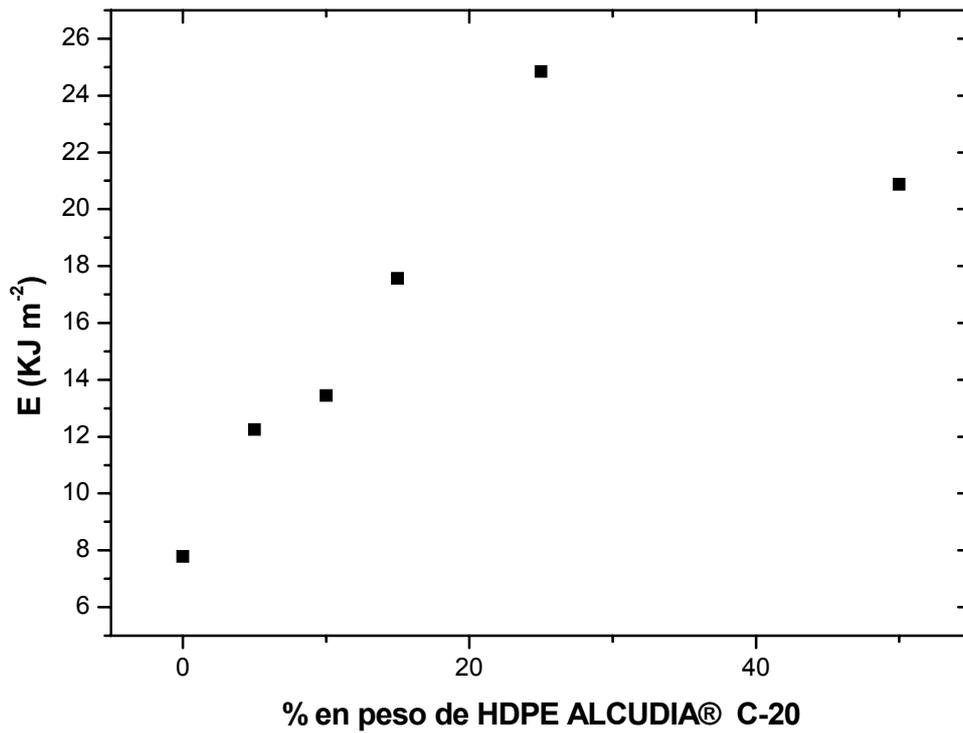


Figura IV. 2-34. Variación de la Energía de Impacto en función del porcentaje en peso de PP HDPE ALCUDIA® C-20.

### 2.5.3 Caracterización reológica de las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA<sup>®</sup> C-20.

Para el estudio de las propiedades reológicas de las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA<sup>®</sup> C-20 se ha determinado en primer lugar el Índice de Fluidez de todo el rango de mezclas preparadas previamente mediante extrusora de doble husillo.

Los parámetros utilizados durante el ensayo han sido los mismos que se utilizaron con los anteriores modificadores de viscosidad, con el fin de poder realizar estudios comparativos ( $T^a$ : 230 °C , Carga: 2,16 Kg).

Examinando la evolución de los resultados, podemos observar como para un porcentaje de carga del 5%, al igual que ocurría con el UHMWPE GUR<sup>®</sup> 5113, el valor de fluidez desciende de forma significativa hasta 10 g/10min. Del mismo modo, esta tendencia se extiende para porcentajes de carga mayores, de manera que éstos siguen descendiendo casi linealmente hasta alcanzar un MFI de 3 g/10min para una carga del 25%. A partir de este porcentaje esta tendencia se suaviza alcanzándose 0,12 g/10min para un 50% de carga. (Figura IV. 2-35). (Tabla IV. 2-30).

Analizando el gráfico, podemos concluir que con un 20% aproximadamente de HDPE ALCUDIA<sup>®</sup> C-20, es posible alcanzar valores de MFI inferiores a 5 g/10min, los cuales son necesarios para que un material pueda ser transformado correctamente mediante el proceso de extrusión soplado.

Al igual que comentábamos en el apartado anterior, esta importante disminución en los valores de índice de fluidez, nos indica que a pesar de existir incompatibilidad de proceso, hay cierto grado de interacción entre los componentes de la mezcla.

Tabla IV. 2-30. Valores de Índice de Fluidez de las muestras con distintos porcentajes de HDPE ALCUDIA® C-20.

% HDPE ALCUDIA® C-20	MFI (g/10min)	Desviación típica (%)	
0	12,9	±0,2	(±1,6%)
5	10,4	±0,3	(±2,9%)
10	8,2	±0,2	(±2,4%)
15	7,6	±0,1	(±1,3%)
25	3,3	±0,2	(±0,6%)
50	0,1	±0,0	(±0,0%)

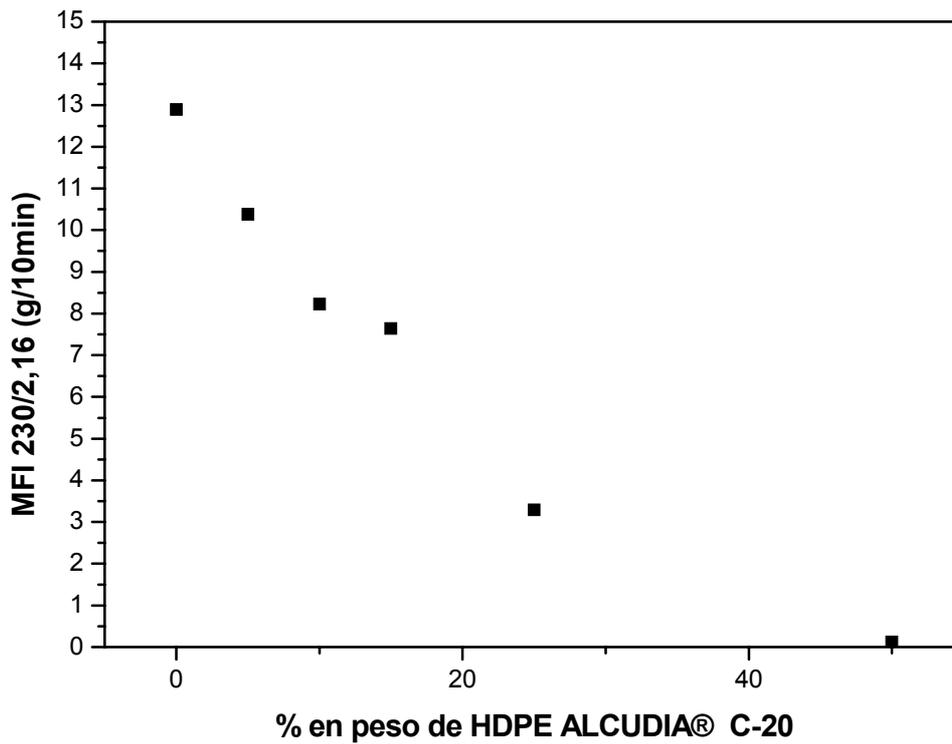


Figura IV. 2-35. Variación del índice de fluidez (MFI 230/2,16) en función del porcentaje de HDPE ALCUDIA® C-20.

Seguidamente, para completar el estudio reológico y poder estudiar la evolución de la viscosidad a lo largo de un intervalo de velocidades de cizalla, se someten las mezclas al ensayo de reometría capilar.

El ensayo se realiza siguiendo la norma ISO 11443, rebajando el tiempo de fusión de la mezcla de 5 a 4 minutos, debido a la alta fluidez del material base (PP reciclado), la cual provoca que la mezcla chorree por la boquilla antes de aplicarle presión.

Para obtener datos representativos de viscosidad respecto a los procesos de extrusión-solado e inyección, se selecciona el siguiente intervalo de velocidades de cizalla: 100, 200, 500, 1.000, 2.000, 5.000 y 10.000  $s^{-1}$ , eliminando el tramo dónde el comportamiento del polímero es Newtoniano, es decir, dónde la viscosidad permanece constante al aplicar una velocidad de cizalla muy baja o muy alta.

Al igual que se observó con el anterior modificador de viscosidad estudiado, las curvas de viscosidad obtenidas de las mezclas corresponden a curvas típicas de mezclas de materiales químicamente compatibles, ya que éstas se sitúan entre las de los dos componentes puros.

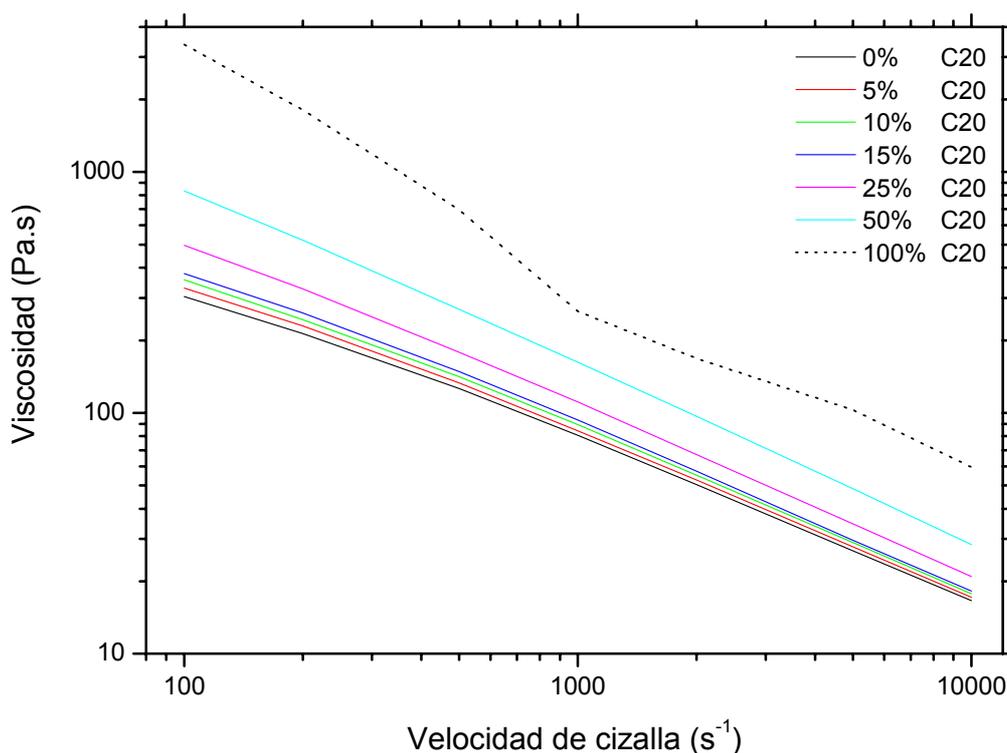


Figura IV. 2-36. Curvas de viscosidad de las mezclas de PP reciclado con diferentes porcentajes en peso de HDPE ALCUDIA® C-20.

Si analizamos con más detalle las curvas obtenidas ( Figura IV. 2-36), podemos relacionar la dependencia que tiene sobre la viscosidad de la mezcla a diferentes velocidades de cizalla, la cantidad de HDPE ALCUDIA<sup>®</sup> C-20 añadida.

A modo general, ya se puede observar que las mezclas realizadas muestran un comportamiento de flujo estable, lejos de las inestabilidades de flujo que presenta el HDPE ALCUDIA<sup>®</sup> C-20 en estado puro.

Para proporciones de carga del 5,10 y 15%, los valores de viscosidad van aumentando progresivamente para todo el rango de velocidades de cizalla estudiadas. Es en la mezcla con un 25% de carga dónde se observa un gran aumento en los valores de viscosidad (Tabla IV. 2-31), observando unos valores de viscosidad muy similares a los que ofrece un grado típico de polipropileno formulado para el proceso de extrusión soplado. Este incremento en los valores se intensifica para la mezcla con un 50% de carga, obteniéndose unos valores de viscosidad muy superiores a los recomendados para el proceso de extrusión-soplado.

Tabla IV. 2-31. Valores de viscosidad de las muestras con distintos porcentajes en peso de HDPE ALCUDIA<sup>®</sup> C-20.

% UHMWPE	Viscosidad (Pa.s)						
	100 s <sup>-1</sup>	200 s <sup>-1</sup>	500 s <sup>-1</sup>	1000 s <sup>-1</sup>	2000 s <sup>-1</sup>	5000 s <sup>-1</sup>	10000 s <sup>-1</sup>
0	303,8	213,6	126,1	80,6	50,4	26,7	16,7
5	329	229,4	132,9	84,2	52,6	27,8	17,3
10	356,7	243,6	141,4	89,3	55,1	28,9	17,8
15	378,8	259,5	148,5	93,6	57,2	29,6	18,1
25	496,1	326,8	178,2	110,8	67,1	34,7	20,9
50	834,8	519,8	268,4	162,4	96,8	48,4	28,4
100	3379,5	1809,5	696,8	264,6	167,9	102,8	59,6

Como se ha podido ver a lo largo del presente estudio, el uso del HDPE ALCUDIA® C-20 como modificador de viscosidad, no ha producido disminuciones importantes en las propiedades mecánicas de las mezclas, tal como ocurría con el empleo del UHMWPE GUR® 5113, obteniéndose incluso cierto incremento en alguna de ellas.

Por otro lado, el estudio reológico, nos ha desvelado que con proporciones de carga en torno al 20% de HDPE ALCUDIA® C-20, se alcanzan los valores de viscosidad típicos del proceso de extrusión-soplado.

Si consideramos la Tensión de Rotura ( $R_m$ ) como la propiedad mecánica representativa de las mezclas realizadas, y estudiamos su evolución respecto a la disminución de índice de fluidez, observamos como para alcanzar valores de MFI típicos del proceso de extrusión-soplado, en el caso de utilizar como modificador de viscosidad el UHMWPE GUR® 5113 se produce una pérdida en torno al 45% (Figura IV. 2-37). En cambio, utilizando como modificador de viscosidad el HDPE ALCUDIA® C-20, los valores de Tensión de Rotura, disminuyen únicamente un 20% respecto al PP reciclado original.

Por lo tanto, vistos los valores de MFI alcanzados con cada uno de los materiales incorporados, las proporciones de carga necesarias para conseguir dichas modificaciones, la evolución de las propiedades mecánicas de las mezclas, y considerando el precio de cada uno de los materiales, podemos decir que la opción mas interesante para alcanzar los objetivos perseguidos es la de incorporar HDPE ALCUDIA® C-20 al PP reciclado en proporciones en torno al 20%.

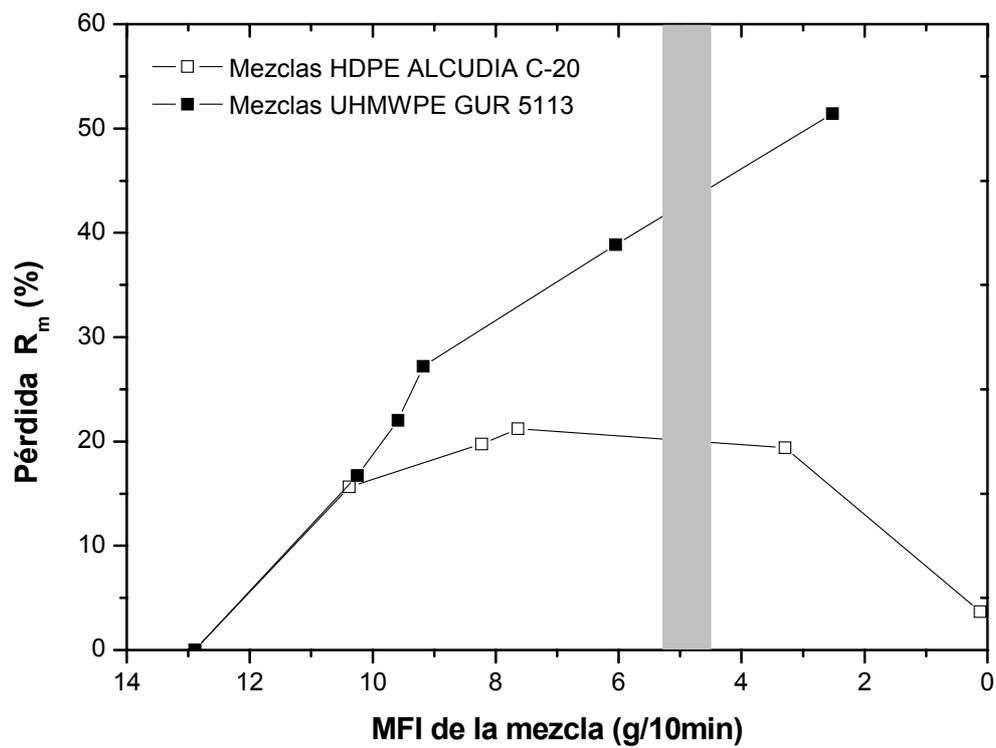


Figura IV. 2-37. Pérdida de Tensión de Rotura ( $R_m$ ) en función del MFI resultante de la mezcla.

## 2.6 Conclusiones parciales

La granza obtenida de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M presenta una superficie exterior totalmente lisa lo que nos indica que no existe dispersión entre los componentes de la mezcla.

La adición de PP ISPLEN® PB 140 G2M mejora las propiedades mecánicas resistentes del PP reciclado cuando la proporción de carga no supera el 25%. Para mayores proporciones de carga, el descenso es generalizado.

Las propiedades mecánicas dúctiles del PP reciclado aumentan con la incorporación de PP ISPLEN® PB 140 G2M, alcanzando valores especialmente elevados para proporciones de carga del 60% y 80%.

De modo general, la adición del PP ISPLEN® PB 140 G2M mejora las propiedades mecánicas del PP reciclado, obteniendo en las mezclas valores intermedios a la de los dos componentes, pero sin observar un comportamiento lineal.

El uso del PP ISPLEN® PB 140 G2M como modificador de viscosidad no va a provocar problemas de compatibilidad, pero su eficacia va a ser limitada, ya que con la adición de un 20%, el MFI de la mezcla tan solo disminuye hasta valores de 10 g/10min, lejos de la zona de MFI óptima para el proceso extrusión-soplado.

Se observa cierta rugosidad superficial en la granza obtenida de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113 lo que nos indica que existe dispersión entre los componentes de la mezcla.

La inmiscibilidad en cuanto a proceso existente entre el UHMWPE GUR® 5113 y el PP reciclado provoca una pérdida generalizada en las propiedades mecánicas de las mezclas, independientemente del método de mezclado. El comportamiento mecánico observado en las mezclas es debido a que no existe ningún tipo de cohesión entre los componentes, por lo que la presencia de UHMWPE, 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 incompatibilidad de proceso entre los componentes, se genera la aparición de dos fases, una fase matriz formada por el polímero de menor viscosidad, que en este caso es el PP reciclado, y una fase dispersa de UHMWPE GUR® 5113 que actúa como un concentrador de tensiones incidiendo en la reducción de las propiedades dúctiles.

Debido a que el UHMWPE GUR® 5113 posee una fluidez muy baja, podremos alcanzar los 5 g/10min típicos de un grado para extrusión-soplado, con la adición de un 30% de carga. Este porcentaje de carga, desde el punto de vista del reciclador sería relativamente atractivo, dada la gran diferencia de precio existente entre el PP reciclado y el UHMWPE GUR® 5113. Los valores de Índice de Fluidez obtenidos son mucho mas elevados de lo esperado, ya que debido a la baja miscibilidad entre ambos polímeros, el material de mayor fluidez, en este caso el PP reciclado, se sitúa durante el ensayo en la parte exterior de la mezcla, permaneciendo en contacto con las paredes del cilindro y por consiguiente facilitando la salida de la mezcla a través de la boquilla.

La mezcla de PP reciclado con un 40% de UHMWPE GUR® 5113 muestra una curva reológica muy similar al de un PP formulado para el proceso de extrusión-soplado.

El proceso de preparación de las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20 mediante extrusora se realiza con total normalidad, observando como la granza adquiere una superficie bastante lisa, lo que nos indica que existe una buena cohesión entre los componentes y que no existe dispersión aparente.

Las mezclas de HDPE ALCUDIA® C-20 y PP reciclado se inyectan sin ningún tipo de problema de llenado ni de adherencia de las piezas al molde, ajustando según la viscosidad de cada una de las mezclas, los parámetros necesarios. Al igual que ocurre con el UHMWPE GUR® 5113, a medida que aumenta la proporción de carga, la contracción de las piezas es mucho menor, obteniéndose en las probetas menos rechupes y logrando por consiguiente una mayor estabilidad dimensional.

El uso del HDPE ALCUDIA® C-20 como modificador de viscosidad, no ha producido disminuciones importantes en las propiedades mecánicas de las mezclas, obteniéndose incluso cierto incremento en alguna de ellas cuando la proporción de carga se encuentra en torno al 15- 20%.

El estudio reológico, nos ha desvelado que con proporciones de carga en torno al 20% de HDPE ALCUDIA® C-20, se alcanzan los valores de viscosidad típicos del proceso de extrusión-soplado.

Vistos los valores de MFI alcanzados con los tres modificadores de viscosidad incorporados, las proporciones de carga necesarias para conseguir dichas modificaciones, la evolución de las propiedades mecánicas de las mezclas, y considerando el precio de cada uno de los materiales, podemos decir que la opción mas interesante para alcanzar los objetivos perseguidos es la de incorporar HDPE ALCUDIA® C-20 al PP reciclado en proporciones en torno al 20%.

### **3 Sistemas incompatibles debido a la composición.**

A lo largo del presente trabajo se ha estudiado la influencia de la incompatibilidad de los materiales en las propiedades finales de las mezclas, aumentando progresivamente la complejidad de los sistemas estudiados.

En este último apartado, se va a estudiar un sistema que representa el mayor grado de dificultad que se puede encontrar a la hora de realizar mezclas de polímeros.

Este sistema está formado por un material como el PET, el cual se suele transformar a elevadas temperaturas mediante el proceso de inyección-soplado, mezclado con un HDPE, material que se transforma a temperaturas inferiores mediante la técnica de inyección.

El interés del estudio de esta mezcla, la cual no es aconsejable, es debido a que reproduce un caso real en la industria, ya que durante el proceso de reciclaje del PET, el reciclador suele encontrar como contaminante el PE proveniente de los tapones de los envases.

Por tanto, el estudio de este sistema puede ser interesante a la hora de obtener datos para modelizar el comportamiento de la mezcla y desde el punto de vista práctico, representa un caso real en la industria del reciclaje.

### 3.1 Estudio de los materiales de partida

El PET es uno de los materiales que más dificultad presenta a la hora ser reciclado. Este hecho queda patente si comparamos las cifras de reciclado respecto a las de consumo. En el caso del PET, únicamente se recicla un 12% del material consumido, muy lejos de la media del resto de los plásticos, que se sitúa en torno a 50% ([26] *Cicloplast, 2004*).

Otro indicador de la dificultad de reciclado es el precio que alcanza dicho material en el mercado. Si analizamos la evolución de los precios de plásticos reciclados durante el año 2007, se puede observar como el precio medio del PET reciclado se sitúa en 0,66 Euros/kg, un valor muy inferior al de otros materiales cuyo precio del material virgen es similar al del PET ([27] *ANARPLA, 2008*).

Tabla IV. 3-1. Precios medios de materiales vírgenes y reciclados, 2007 (ANARPLA).

<b>MATERIAL</b>	<b>Precio material virgen (Euros/kg)</b>	<b>Precio material reciclado (Euros/kg)</b>
<b>HDPE</b>	1,32	0,88
<b>LDPE</b>	1,22	0,86
<b>PP (copolímero)</b>	1,29	0,81
<b>PS (cristal)</b>	1,30	0,94
<b>PET</b>	1,26	0,66

Además de los indicadores numéricos, este hecho queda confirmado cuando comprobamos la casi total ausencia de productos de consumo fabricados con PET reciclado, siendo la fabricación de fibras y el reciclado químico el tratamiento más usual para este material.

Una de las causas del origen de este bajo porcentaje de reciclado son las dificultades que presenta este material, procedente del proceso de inyección-soplado, para ser procesado mediante otras técnicas de transformación. Además, la naturaleza del PET, debido a su proceso de recristalización y su sensibilidad a la humedad, tampoco favorece su reciclado.

Cuando abordamos este apartado, se opta por trabajar con materiales vírgenes ya que los posibles problemas que van a encontrarse durante el reciclado pueden ser originados básicamente por dos causas:

- Por el propio proceso de reciclado
- Por tratarse de material reciclado

El trabajar con un material virgen nos va a obviar todos aquellos problemas asociados a la procedencia del material (degradaciones, hidrólisis, contaminaciones...) y permite centrarnos en los problemas que derivan únicamente del propio proceso de reciclado. De modo que si no se consigue reutilizar el material virgen, adaptándolo a otros procesos de transformación (y por lo tanto no es posible aumentar sus posibilidades de reciclado), difícilmente podremos tener éxito con el material recuperado.

Para el desarrollo del presente estudio, se emplea un PET virgen específico para la fabricación de envases mediante el proceso de inyección-soplado. Este material es suministrado por la empresa BRILEN S.A bajo la denominación comercial Bripet 1000 BST (Tabla IV. 3-2).

Tabla IV. 3-2. Principales propiedades del PET Bripet 1000 BST.

PROPIEDAD	MÉTODO	VALOR	UNIDADES
<b>Físicas</b>			
Densidad	ISO 1183	1,35	g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad intrínseca	Ostwald	0,8	dl/g
<b>Mecánicas</b>			
Resist max a tracción	ISO 527-1	29,2	MPa
Módulo elast a tracción	ISO 527-1	1270	MPa
Deformación a al rotura	ISO 527-1	218	%
Dureza	ISO 868	77,8	Shore D
<b>Térmicas</b>			
T <sup>a</sup> Fusión	ISO 11357-1	251	°C

Dado que por norma general, el residuo de PET con el que se trabaja procede del proceso de inyección-soplado para la fabricación de botellas, uno de los contaminantes que posee es el PE que se emplea en la fabricación de los tapones. Por este motivo el segundo integrante del sistema es un Polietileno de alta densidad específico para la inyección de taponería de la empresa BP con denominación comercial RIGIDEX® HD6070EA (Tabla IV. 3-3).

Tabla IV. 3-3. Principales propiedades del HDPE RIGIDEX® HD6070EA.

PROPIEDAD	MÉTODO	VALOR	UNIDADES
<b>Físicas</b>			
Densidad	ISO 1183	0,960	g/cm <sup>3</sup>
Índice de fluidez (230;2,16)	ISO 1133	7,6	g/10min
<b>Mecánicas</b>			
Resist max a tracción	ISO 527-1	31	MPa
Deformación a al rotura	ISO 527-1	1000	%
Impacto Izod (con entalla)	ISO 179-1	6	kJ/m <sup>2</sup>
Dureza	ISO 868	68	Shore D
<b>Térmicas</b>			
T <sup>a</sup> Fusión	ISO 11357-1	132	°C
T <sup>a</sup> Vicat (A)	ISO 306	127	°C

### 3.2 Estudio de las mezclas de PET.

#### 3.2.1 Preparación de las mezclas y transformación

La preparación de las mezclas de PET de botellería y HDPE se ha realizado en una extrusora de doble husillo para asegurar una correcta dispersión entre los componentes de la mezcla ([20] Chowdhury et al., 2007). Para ello se utiliza una extrusora corrotatoria de la marca COLLIN modelo ZK 25, de 25 mm de diámetro de husillos y relación longitud-diámetro de 24.

Un requisito esencial para el correcto procesado de la resina de polietilentereftalato (PET), es el control cuidadoso del secado del material.

El PET, en forma sólida, absorbe humedad del medio ambiente (semejante a un desecante), de modo que durante el almacenaje y manipulación, la resina absorbe humedad hasta alcanzar un punto de equilibrio. Este valor puede ser tan alto como 0,6% en peso, dependiendo de las condiciones del lugar dónde sea almacenado. En la práctica, la resina no absorbe niveles de humedad mayores a 0,2% en peso si se mantiene en un lugar cubierto y durante periodos cortos de tiempo. Sin embargo, para fabricar un buen producto de PET, se requiere reducir la humedad a menos de 0,004% (40 partes por millón) antes de inyectar el material ([28] Awaja and Pavel, 2005).

El motivo de tan exhaustivo proceso de secado es que a temperaturas superiores al punto de fusión, el agua presente hidroliza rápidamente al polímero, reduciendo su peso molecular y por lo tanto sus propiedades características.

La hidrólisis del PET puede ocurrir desde temperaturas tan bajas como 150°C, aunque a poca velocidad (

Figura IV. 3-1). A medida que la temperatura se incrementa, la velocidad de hidrólisis también aumenta. Existe, sin embargo, un límite de temperatura máxima de secado sin causar una caída excesiva de viscosidad intrínseca (V.I.). En la práctica, desde el punto de vista económico y de eficiencia, las mejores condiciones de secado se alcanzan entre 165°C y 170°C.

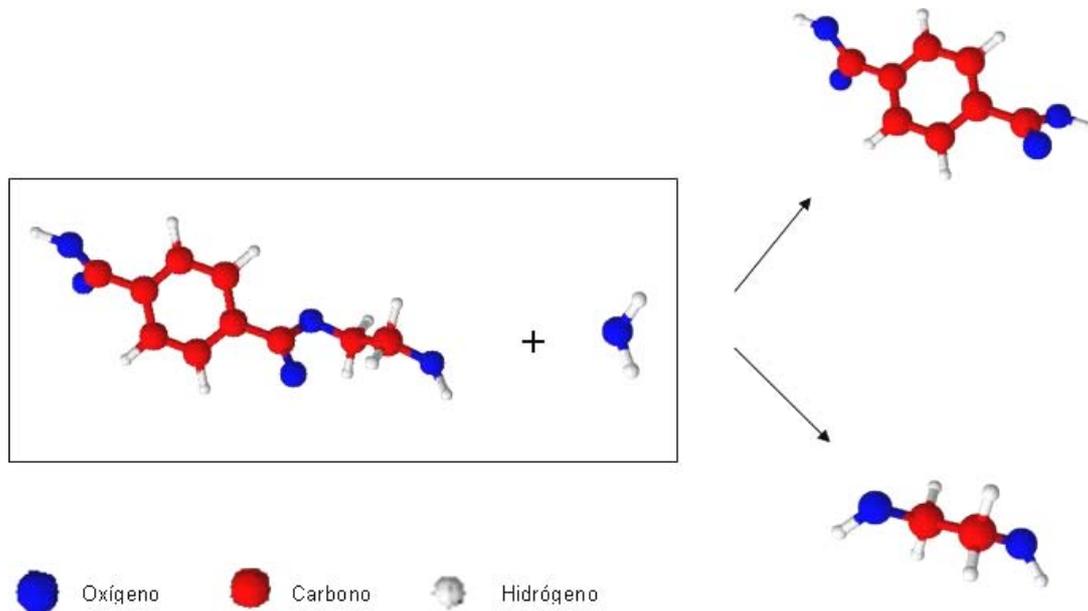


Figura IV. 3-1. Representación de la Hidrólisis del PET

A parte del problema de hidrólisis comentado, desde el punto de vista del procesado del material, un alto nivel de humedad en la resina puede provocar problemas durante su transformación, incrementando la adherencia entre la pieza y el molde y dificultando el proceso de expulsión.

Por lo tanto, antes de introducir el material en la extrusora, se realiza un secado previo del PET. Este secado, se realiza mediante la utilización de un deshumidificador que permite situar los valores de humedad por debajo del límite comentado. Este proceso no es necesario aplicarlo al HDPE, ya que no es un material higroscópico.

Los parámetros de extrusión que se han programado en la máquina para cada mezcla han sido las temperaturas (cinco zonas y boquilla) y la velocidad de rotación de los husillos (Tabla IV. 3-4).

Al tratarse de materiales con puntos de fusión muy diferentes, se opta por utilizar como temperatura de obtención de las mezclas, la temperatura mínima de transformación del PET. Con la utilización de estos valores nos cercionamos que no se produce degradación térmica en el HDPE.

Tabla IV. 3-4. Parámetros de extrusión utilizados en la preparación de las mezclas de PET reciclado y HDPE

T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)	T4(°C)	T5(°C)	T <sub>BOQUILLA</sub> (°C)	T <sub>FUNDIDO</sub> (°C)	Vel.husillos (r.p.m)
220	230	240	250	260	270	270	290

Se prepara una cantidad de 2 Kg aproximadamente de cada proporción de mezcla, cantidad suficiente para la inyección de las probetas necesarias en la posterior caracterización.

Para la inyección de las probetas normalizadas de tracción e impacto se acondicionan las muestras extruídas, realizando de nuevo el proceso de deshumidificación. A continuación se inyectan las muestras con las mismas temperaturas utilizadas en el proceso de extrusión.

### 3.2.2 Optimización del proceso de inyección.

Uno de los objetivos que nos hemos marcado al plantear el sistema, es aumentar las posibilidades de reutilización del PET. El principal problema que nos encontramos con el PET es que se trata de un material cuyo principal proceso de transformación es la inyección-soplado, y es muy difícil reintroducir el material en el mismo proceso, debido a los altos requerimientos de calidad que se le exigen a los productos fabricados mediante esta técnica ya que es una técnica de grandes producciones, muy específica del sector envase-embalaje (botellería) y por tanto un sector donde el material reciclado frente al virgen va a tener pocas opciones.

Nuestro objetivo básico se centra en poder reintroducir el PET en el proceso de inyección, ya que este sector, aunque consume menos material, es también más flexible, presentando mayor diversidad de producto y por lo tanto de aplicaciones, pudiendo encontrar desde piezas con altas especificaciones técnicas (sector automoción, electrónica) hasta piezas de baja calidad (sector menaje, juguete). Es en este último grupo donde el material reciclado podría presentar ciertas ventajas frente al virgen.

Debido a la tendencia a la degradación y cristalización del PET, el proceso de inyección no es sencillo y por tanto la primera tarea que hemos abordado ha sido la optimización del proceso de inyección.

La optimización del proceso de inyección se va a realizar en dos etapas:

- Control de la  $T^a$  del molde e influencia sobre el proceso.
- Estudio de la adición de HDPE al PET y efecto producido en el proceso de inyección

### 3.2.2.1 Influencia de la temperatura del molde en el proceso de inyección

Para evaluar la influencia de la temperatura del molde sobre el proceso de inyección del PET, se realizan pruebas de inyección con diferentes temperaturas de molde, utilizando para el control un termómetro de superficie.

Las pruebas se inician con una temperatura de molde de 30°C, inyectando placas de ensayo a 30, 40, 50, 60 y 80°C

Durante el transcurso de las pruebas se observa que las placas de ensayo se extraen del molde sin ningún problema con temperaturas de molde inferiores a 60°C. Cuando se utilizan temperaturas mayores, empiezan a surgir problemas de pegado de las placas al molde. Este problema se intensifica notablemente a 80°C con la imposibilidad de extraer las placas del molde mediante el sistema de varillas provisto para tal fin (Tabla IV. 3-5)

Tabla IV. 3-5. Relación entre la T<sup>a</sup> del molde y la dificultad de extracción de las piezas

<b>T<sup>a</sup> de molde (°C)</b>	<b>Extracción de la pieza</b>
30	Sin dificultad
40	Sin dificultad
50	Sin dificultad
60	Con alguna dificultad
80	Con muchas dificultades

### 3.2.2.2 Influencia de la adición de HDPE en el proceso de inyección del PET

Para estudiar la influencia que el HDPE provoca sobre el proceso de transformación del PET, en primer lugar se realizan las mezclas a diferentes proporciones (5,10 y 15%) para a continuación inyectarlas en un molde atemperado a 30°C.

Las proporciones de mezcla del HDPE se establecen en 5, 10 y 15% ya que no es usual encontrar en el mercado envases con porcentajes superiores (Tabla IV. 3-6).

Tabla IV. 3-6. Porcentajes en peso de HDPE en los envases de PET comerciales

Capacidad del envase (l)	HDPE (%)
0,33	10,5
0,5	9,8
1	6,3

Con el fin de observar si el aumento de la temperatura del molde provoca trastornos en el proceso de inyección de las mezclas, una de estas mezclas (PET con un 10% de HDPE) se inyecta a 30 y a 60°C.

Las conclusiones que se desprenden del ensayo son las siguientes:

- Las placas de ensayo obtenidas a 30°C de temperatura de molde no presentan ningún tipo de problema de extracción, observándose una mejora constante en la extracción de las piezas, a medida que se aumenta la proporción de HDPE.
- De nuevo se observa que al aumentar la temperatura del molde a 60°C, en la mezcla de PET con un 10% de HDPE, aparecen problemas de extracción (Tabla IV. 3-7).

Tabla IV. 3-7. Relación entre el porcentaje en peso de HDPE añadido y la dificultad de extracción de las piezas

<b>% HDPE</b>	<b>T<sup>a</sup> molde (°C)</b>	<b>Extracción de la pieza</b>
5	30	Sin dificultades
10	30	Sin dificultades
15	30	Sin dificultades
10	60	Con alguna dificultad

A continuación, tras examinar las placas inyectadas, se observa como en las placas inyectadas con un 15% de HDPE aparecen en la superficie efectos de deslaminación provocados por la distinta viscosidad de los componentes de la mezcla (Figura IV. 3-2, Figura IV. 3-3).



Figura IV. 3-2. Detalle del efecto de deslaminación en la sección de la muestra con un 15% de HDPE.



Figura IV. 3-3. Detalle del efecto de deslaminación en la superficie de la muestra con un 15% de HDPE.

Para verificar este efecto de deslaminación en superficie, se recurre a la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) con la cual comprobamos que en algunas zonas de la superficie de la probeta existe un desprendimiento de la capa más externa de la placa, que por efecto de la diferencia de viscosidad entre los componentes de la mezcla, corresponde al HDPE (Figura IV. 3-4 , Figura IV. 3-5).

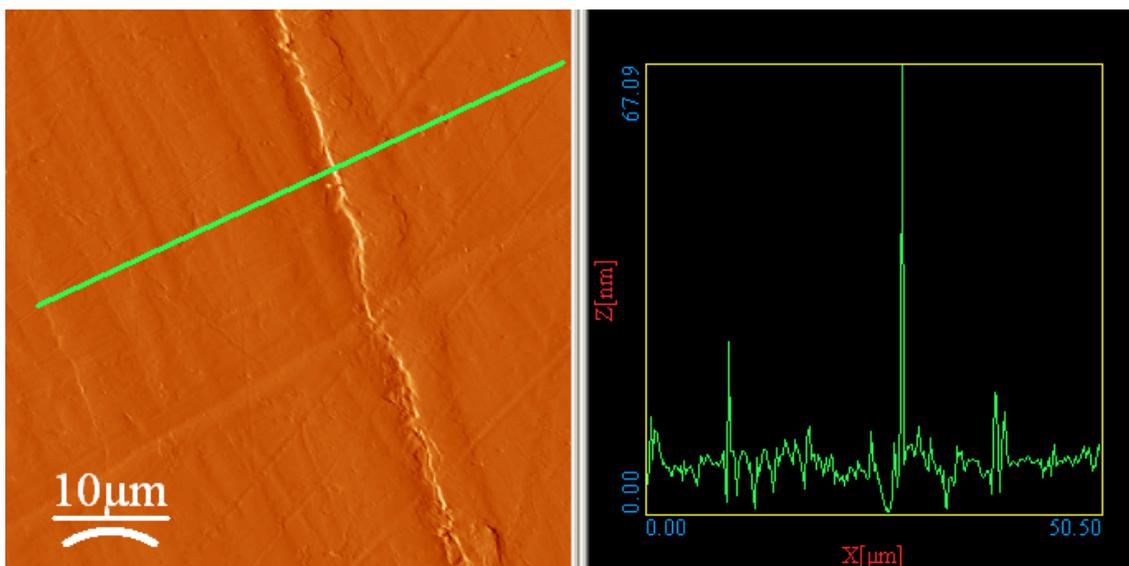


Figura IV. 3-4. Imagen-espectro AFM sobre zona de estudio 10 x 10 μm

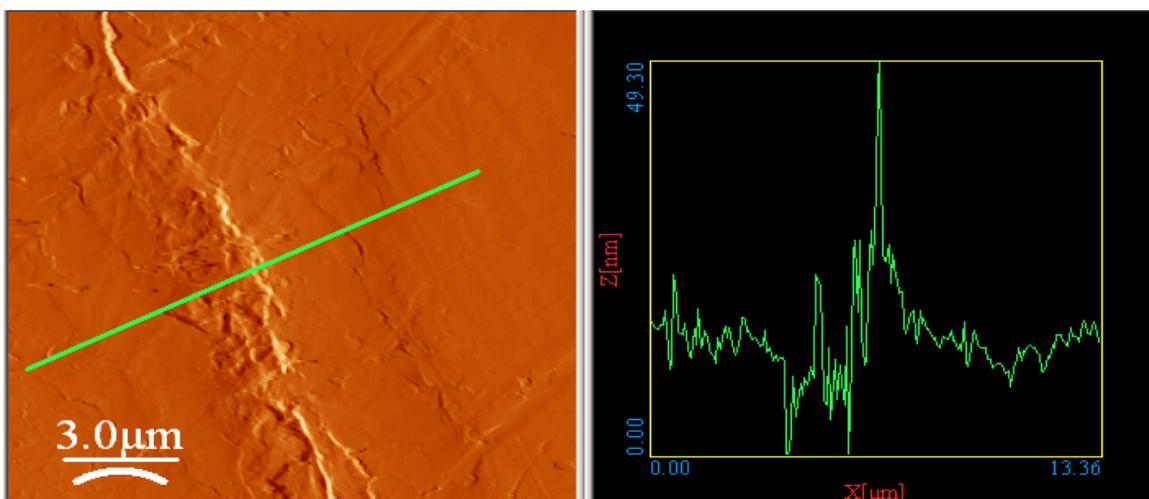


Figura IV. 3-5. Imagen-espectro AFM sobre zona de estudio 3 x 3 μm

### 3.2.3 Caracterización mecánica

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 inmiscibles

En el presente caso como se ha comentado con anterioridad, se produce la aparición de dos fases en el material, ocasionando cambios generalizados en las propiedades mecánicas, las cuales dependen en gran medida de la cohesión que tengan ambas fases entre sí, así como de la relación en peso que haya entre ambos polímeros.

En primer lugar, se analizan las propiedades mecánicas de las muestras de PET inyectadas a diferentes temperaturas de molde y se observa como los valores de Tensión de Rotura no sufren grandes variaciones, oscilando entre 25,1 y 30,6 MPa (Tabla IV. 3-8, Figura IV. 3-6).

Tabla IV. 3-8. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras inyectadas a diferentes temperaturas de molde.

<b>T<sup>a</sup> molde (°C)</b>	<b>R<sub>m</sub> [MPa]</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
<b>30</b>	27,1	±0,5	(±2,0%)
<b>40</b>	30,6	±0,3	(±0,9%)
<b>50</b>	26,1	±0,7	(±2,5%)
<b>60</b>	25,1	±0,4	(±1,5%)
<b>80</b>	30,6	±1,0	(±3,3%)

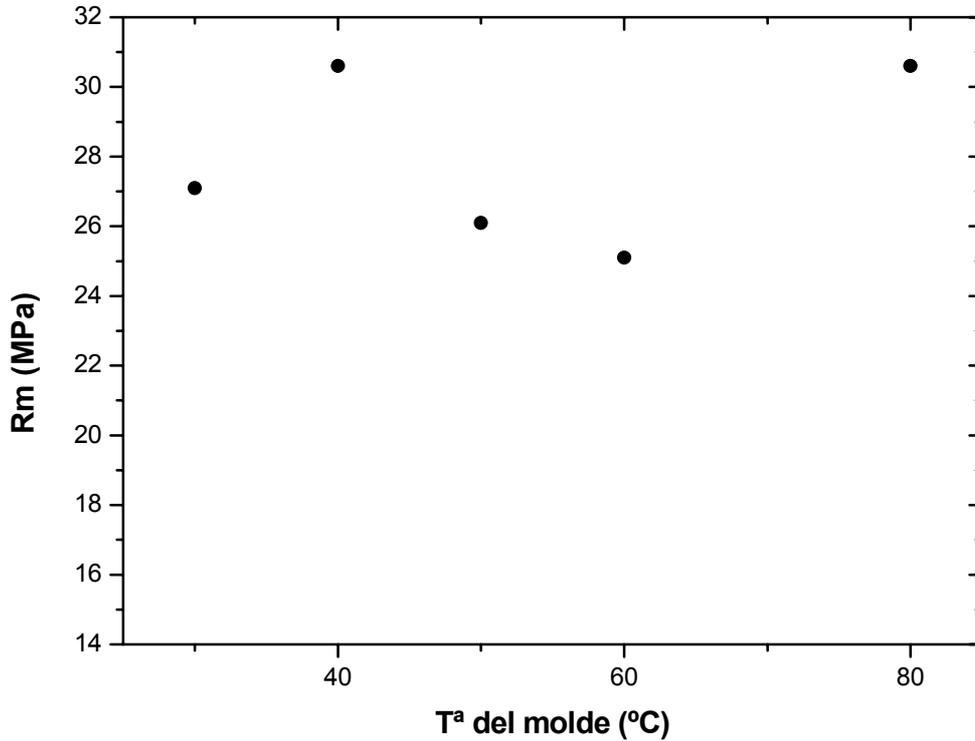


Figura IV. 3-6. Variación de la tensión de rotura en función de la Tª del molde de inyección

Un comportamiento muy similar se puede observar con los valores de Módulo de Elasticidad, dónde la variación de la temperatura del molde no supone grandes alteraciones en los valores obtenidos. (Tabla IV. 3-9, Figura IV. 3-7).

Tabla IV. 3-9. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras inyectadas a diferentes temperaturas de molde.

Tª molde (°C)	E [MPa]	Desviación típica (%)
30	1164,1	±39,9 (±3,4%)
40	1235,4	±78,5 (±6,3%)
50	1287,2	±45,3 (±3,1%)
60	1176,4	±79,6 (±3,1%)
80	1273,4	±3,2 (±0,3%)

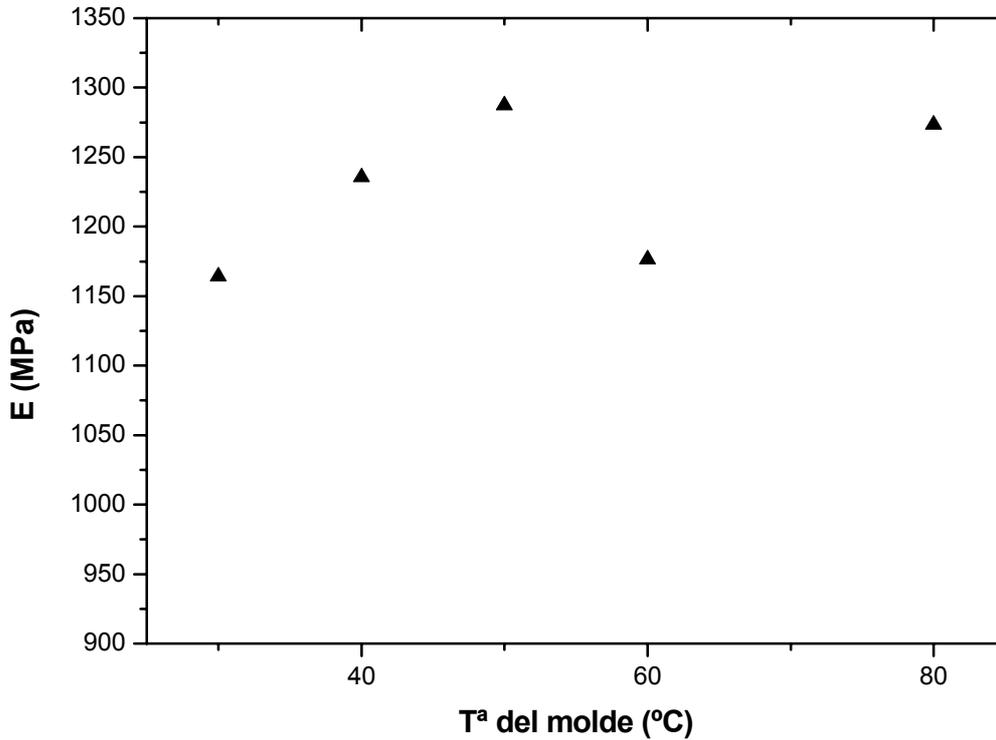


Figura IV. 3-7. Variación del Módulo de Elasticidad en función de la Tª del molde de inyección

Respecto a los valores de Deformación a la Rotura se aprecia una constante disminución a medida que aumentamos la temperatura del molde (Tabla IV. 3-10). Esta tendencia es fácilmente explicable ya que si se trabaja con bajas temperaturas de molde, el gradiente de temperaturas durante el enfriamiento es alto y por lo tanto el enfriamiento rápido, lo que imposibilita los procesos de cristalización obteniéndose una estructura amorfa la cual nos proporciona durante el ensayo de tracción unos altos valores de Deformación a la Rotura.

Por el contrario, si tenemos una temperatura de molde alta, el gradiente de temperaturas durante el enfriamiento es menor y el enfriamiento más lento, obteniéndose una estructura mayormente cristalina y por consiguiente unos valores bajos de Deformación a la Rotura durante los ensayos de tracción (Figura IV. 3-8).

Tabla IV. 3-10. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras inyectadas a diferentes temperaturas de molde.

<b>T<sup>a</sup> molde (°C)</b>	<b><math>\epsilon_r</math> (%)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>
<b>30</b>	242,5	$\pm 32,7$ ( $\pm 13,5\%$ )
<b>40</b>	218,6	$\pm 16,1$ ( $\pm 7,3\%$ )
<b>50</b>	213,5	$\pm 25,0$ ( $\pm 11,7\%$ )
<b>60</b>	156,3	$\pm 8,4$ ( $\pm 5,4\%$ )
<b>80</b>	156,9	$\pm 10,5$ ( $\pm 6,7\%$ )

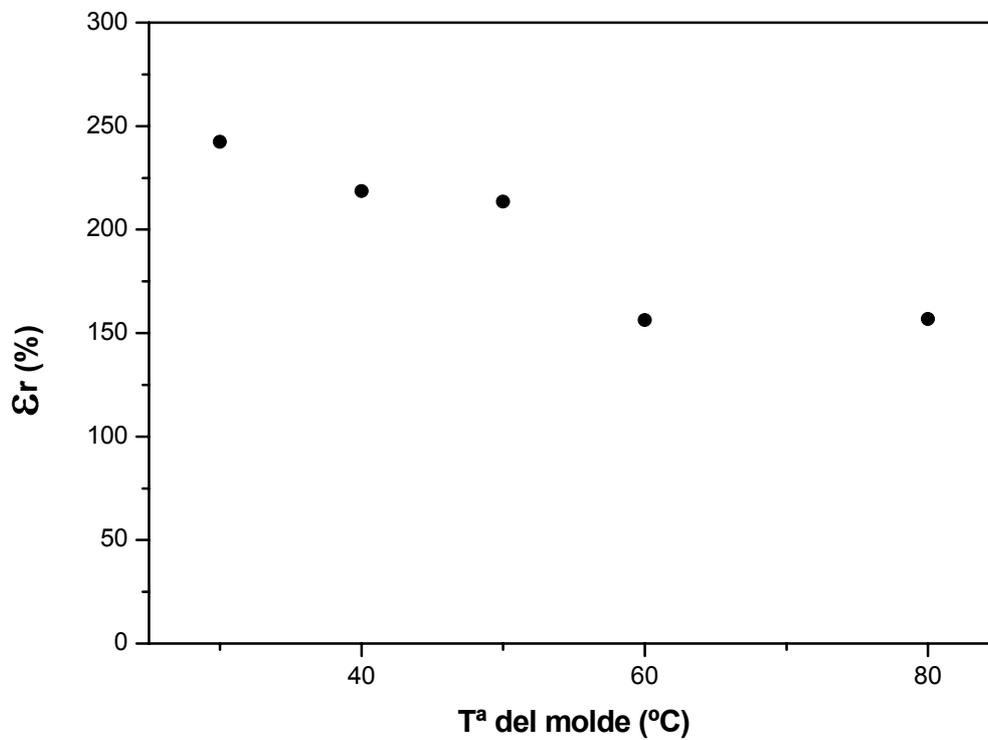


Figura IV. 3-8. Variación de la deformación a la rotura en función de la Tª del molde de inyección

Seguidamente, con el fin de establecer la influencia que el HDPE tiene sobre las propiedades mecánicas de las mezclas, se realiza la caracterización mecánica a las muestras inyectadas previamente.

Estudiando la evolución de los valores de la Tensión de Rotura, podemos decir que con la adición de un 5% de HDPE, el valor permanece prácticamente invariable respecto al obtenido con el PET (Figura IV. 3-9). A partir de este porcentaje de carga, se produce una espectacular caída en los valores, llegando a alcanzar un valor mínimo de 5,6 MPa para la mezcla con un 10% de HDPE (Tabla IV. 3-11).

Tabla IV. 3-11. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras de PET inyectadas con diferentes porcentajes de HDPE.

% HDPE	T <sup>a</sup> molde (°C)	R <sub>m</sub> [MPa]	Desviación típica (%)
0	30	27,1	±0,5 (±2,0%)
5	30	25,2	±0,1 (±0,5%)
10	30	5,6	±0,2 (±3,4%)
15	30	8,2	±0,2 (±1,4%)
10	60	11,3	±0,2 (±1,9%)

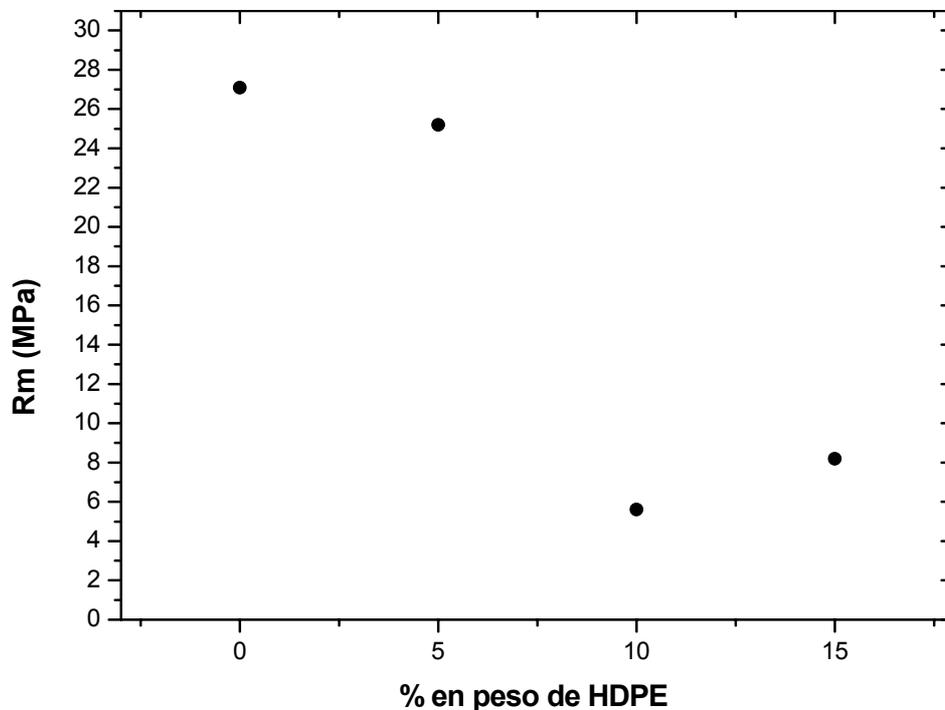


Figura IV. 3-9. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de HDPE

Respecto al Módulo de Elasticidad, se puede decir que la adición de HDPE no provoca cambios significativos en los valores, manteniéndose en un estrecho intervalo, independientemente del carga añadida (Tabla IV. 3-12, Figura IV. 3-10)

Tabla IV. 3-12. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras inyectadas con diferentes porcentajes de HDPE.

% HDPE	T <sup>a</sup> molde (°C)	E [MPa]	Desviación típica (%)
0	30	1164,1	±39,9 (±3,4%)
5	30	1102,8	±4,1 (±0,4%)
10	30	1207,9	±25,7 (±2,1%)
15	30	1007,6	±44,54 (±4,4%)
10	60	1006,7	±23,9 (±2,4%)

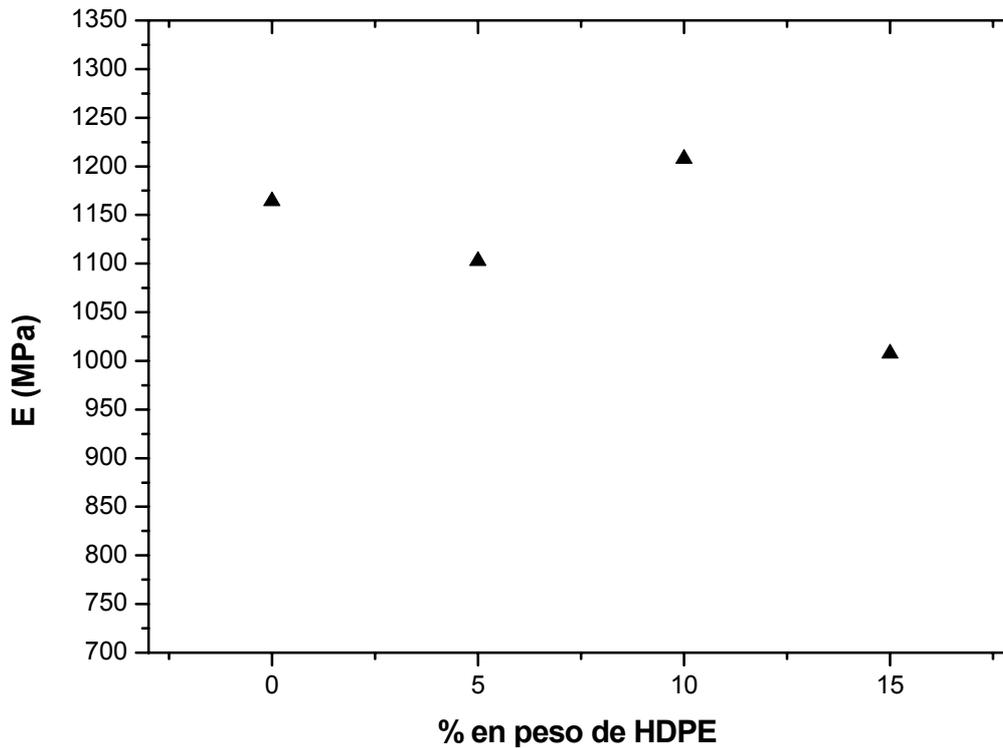


Figura IV. 3-10. Variación del Módulo de Elasticidad en función del porcentaje en peso de HDPE añadido.

El mismo comportamiento observado respecto a la Tensión de Rotura se puede ver con la Deformación a la Rotura. Añadiendo un 5% de HDPE, los valores que se obtienen son muy similares a los del PET, produciéndose un acusado descenso de los valores para proporciones de carga superiores, llegándose a alcanzar deformaciones prácticamente nulas (Tabla IV. 3-13, Figura IV. 3-11).

Tabla IV. 3-13. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras inyectadas con diferentes porcentajes de HDPE.

% HDPE	Tª molde (°C)	$\epsilon_r$ (%)	Desviación típica (%)
0	30	242,5	$\pm 32,7$ ( $\pm 13,5\%$ )
5	30	231,7	$\pm 31,9$ ( $\pm 13,8\%$ )
10	30	4,9	$\pm 0,5$ ( $\pm 1,3\%$ )
15	30	3,8	$\pm 0,7$ ( $\pm 19,0\%$ )
10	60	5,9	$\pm 1,9$ ( $\pm 12,8\%$ )

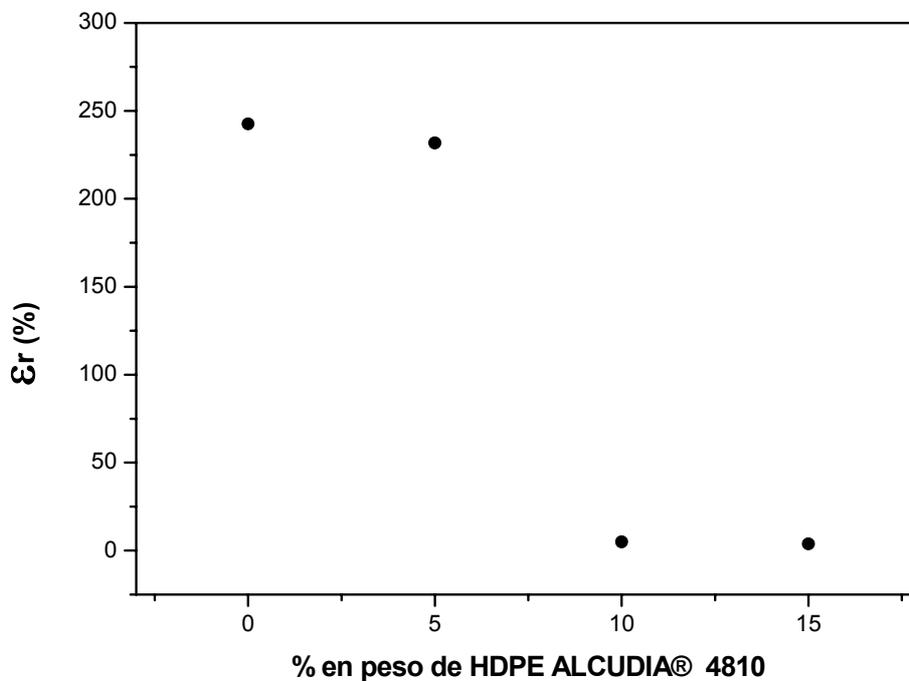


Figura IV. 3-11. Variación de la Deformación a la Rotura en función del porcentaje en peso de HDPE añadido.

Para concluir el estudio mecánico de las muestras, se realiza la medición de la dureza de las muestras. La simplicidad de este equipo nos permite obtener de manera rápida y sencilla la dureza de cualquier muestra. Aunque existen distintas escalas de dureza, la utilizada para los ensayos es la Shore D, indicada para materiales duros.

A partir de las probetas obtenidas por inyección se escoge para cada mezcla y condición de proceso una muestra representativa de siete elementos.

En cuanto a los resultados obtenidos de las muestras inyectadas a distintas temperaturas de molde, se observa que los valores obtenidos permanecen prácticamente constantes, independientemente de la temperatura del molde, oscilando entre 75,7 y 77,9 Shore D (Tabla IV. 3-14). Hemos de indicar que los valores obtenidos del ensayo, no son totalmente concluyentes, ya que podríamos presuponer que a medida que la temperatura del molde aumenta, el enfriamiento de las probetas es más lento, por lo que se formarán mayor cantidad de zonas cristalinas, las cuales son de mayor dureza que las amorfas. Por lo tanto, el valor de la dureza debería aumentar a medida que se aumenta la temperatura del molde. Esta correlación no se hace patente en los resultados por dos razones:

- El ensayo de dureza se realiza a nivel superficial
- A nivel visual, no distinguimos si el ensayo se realiza sobre una zona amorfa o cristalina

Tabla IV. 3-14. Valores de Dureza (Shore D) de las muestras inyectadas a diferentes temperaturas de molde.

<b>T<sup>a</sup> molde (°C)</b>	<b>Dureza (Shore D)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
<b>30</b>	75,7	±0,6	(±0,7%)
<b>40</b>	77,9	±1,3	(±1,7%)
<b>50</b>	77,9	±0,7	(±0,9%)
<b>60</b>	77,4	±0,9	(±1,2%)
<b>80</b>	76,3	±1,6	(±2,1%)

Respecto a las muestras de PET mezcladas con HDPE, se observa que a medida que aumentamos la proporción de carga, los valores de dureza Shore D disminuyen (Tabla IV. 3-15 , Figura IV. 3-12). Este fenómeno es fácilmente explicable conociendo de antemano que el HDPE añadido posee valores de dureza inferiores a los del PET.

Tabla IV. 3-15. Valores de Dureza (Shore D) de las muestras inyectadas con diferentes porcentajes de HDPE.

<b>% HDPE</b>	<b>T<sup>a</sup> molde (°C)</b>	<b>Dureza (Shore D)</b>	<b>Desviación típica (%)</b>	
<b>0</b>	30	75,7	±0,6	(±0,7%)
<b>5</b>	30	74,4	±0,4	(±0,6%)
<b>10</b>	30	73,6	±0,7	(±0,9%)
<b>15</b>	30	72,6	±0,4	(±0,6%)

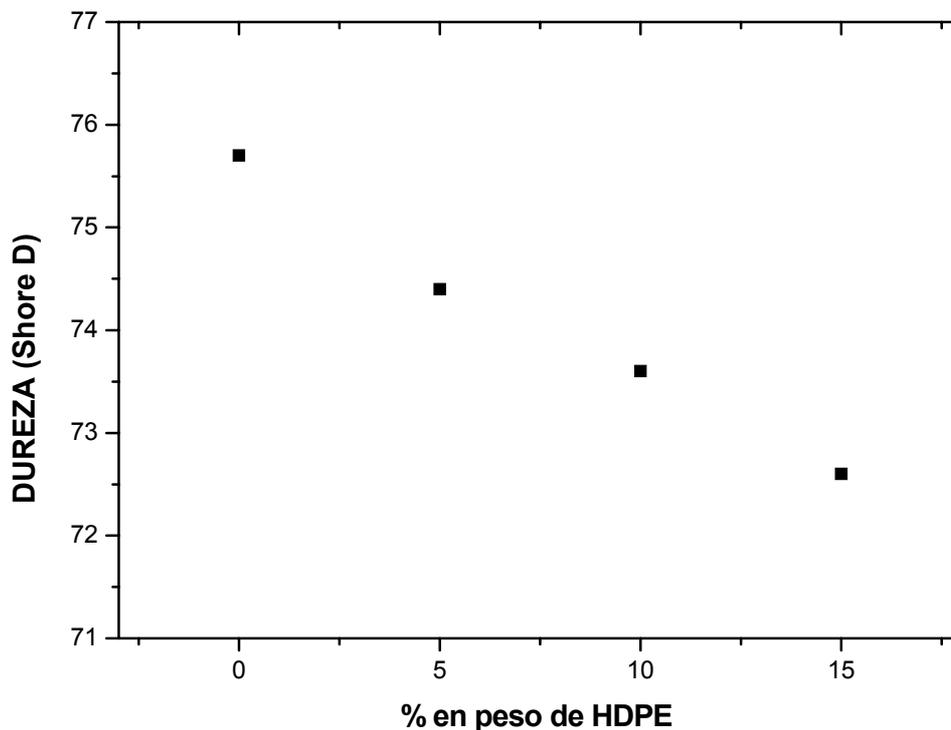


Figura IV. 3-12. Variación de la Dureza en función del porcentaje en peso de HDPE añadido.

De los resultados obtenidos de la caracterización mecánica se concluye que mientras que la proporción de HDPE no supere el 5%, los valores tanto de Tensión de Rotura ( $R_m$ ) como de Deformación a la Rotura ( $\epsilon_r$ ) se mantienen similares a los obtenidos con el material virgen a la misma temperatura de molde.

Para las mezclas con proporciones de mezcla superiores al 5%, ambos valores descienden de forma acusada, especialmente los valores de Deformación a la Rotura ( $\epsilon_r$ ).

Por otro lado, respecto a los ensayos realizados con PET mezclado al 10% con HDPE, se observa que las probetas obtenidas a 30°C de temperatura de molde poseen mayores valores de Tensión de Rotura ( $R_m$ ) y Deformación a la Rotura ( $\epsilon_r$ ) que las probetas obtenidas a 60°C. Esta tendencia, como se ha explicado anteriormente se debe a la proporción de cristalitas formadas durante el enfriamiento, según la rapidez del mismo.

Como se ha puesto de manifiesto, los fenómenos de adhesión entre fases juegan un papel decisivo en las prestaciones finales de la mezcla. Las interacciones en las zonas de contacto entre las dos fases, dan lugar a una serie de fenómenos interfaciales de vital importancia para entender el comportamiento mecánico de las mezclas ([29] Quintanilla, 1999). En el presente caso, se comprueba como la inexistencia de interacciones en la entrecara y por lo tanto la falta de cohesión entre los componentes, conduce a una mala transmisión de tensiones en el sistema lo que se traduce en un descenso generalizado en las propiedades mecánicas.

### 3.2.4 Caracterización térmica

#### 3.2.4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Tal como se ha expuesto en apartados anteriores, en este ensayo se somete la muestra a un programa controlado de temperaturas, en el cual se mide la variación de energía suministrada respecto a una muestra de referencia. Mediante la medición de estas variaciones de energía se pueden observar los distintos fenómenos que sufre el material como son la cristalización, fusión, etc.

Para comprobar la complejidad del comportamiento térmico del PET se expone una muestra de material a un proceso completo de calentamiento–enfriamiento: se calienta la muestra de PET hasta 300°C, a continuación se enfría lentamente hasta 100°C y por último se calienta rápidamente hasta la fusión de la muestra (Figura IV. 3-13).

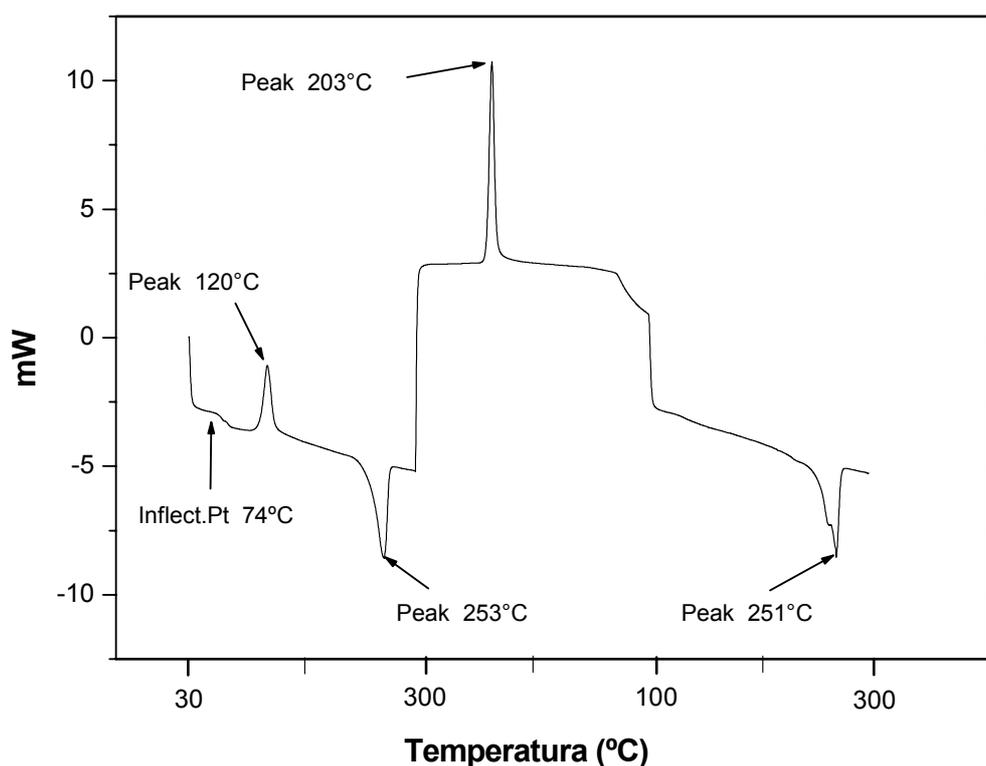


Figura IV. 3-13. Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del PET

Se observa que durante el primer calentamiento aparecen los siguientes picos significativos sobre la curva:

- A 74°C, correspondiente a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).
- A 120°C, aparece un pico exotérmico correspondiente a la cristalización del material.
- A 253°C, aparece un pico endotérmico correspondiente a la fusión.

Durante la segunda etapa del ensayo, en la cual se realiza un enfriamiento lento, observamos en la gráfica el pico correspondiente a la recristalización del PET la cual se produce a 203°C. Se comprueba sobre el gráfico que tras este proceso, la muestra analizada queda casi en su totalidad en forma cristalina, ya que durante el último calentamiento, no aparece en la gráfica pico de cristalización.

A continuación se realizan ensayos calorimétricos con el fin de estudiar como afecta al proceso de cristalización del PET, la temperatura del molde a la cual se han obtenido las muestras (Figura IV. 3-14).

Se observa en primer lugar que a medida que aumentamos la temperatura del molde, la energía de cristalización disminuye (Figura IV. 3-15). Esta evolución se debe al hecho de que si el molde está a una alta temperatura, el material se enfriará lentamente, dando lugar a una máxima cristalización, por lo que al realizar el recalentamiento aparece un valor de energía de cristalización menor, ya que gran parte del PET ha cristalizado durante el enfriamiento en molde.

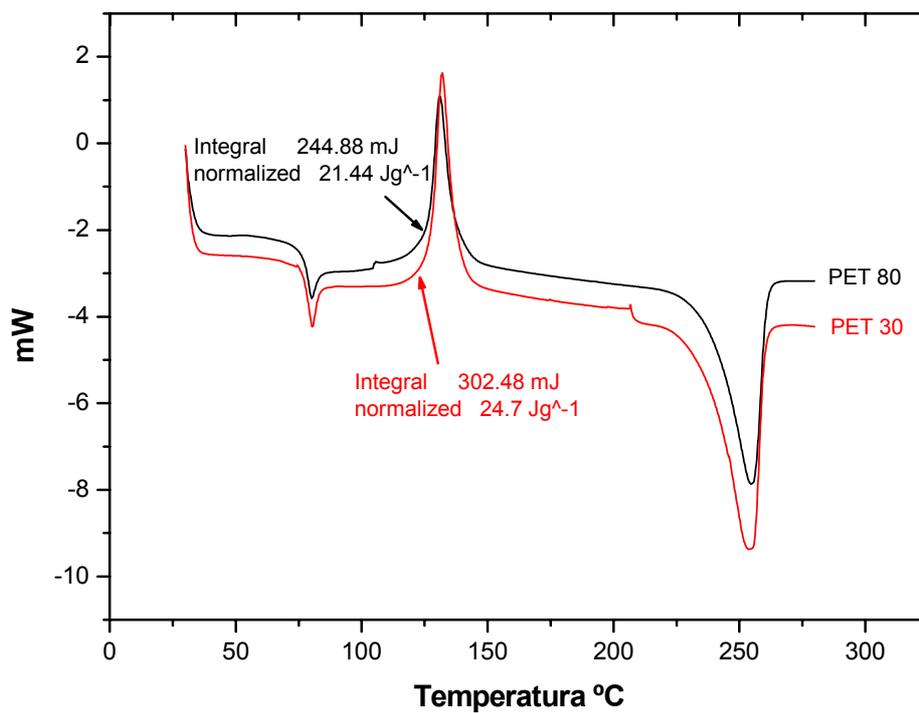


Figura IV. 3-14. Curvas calorimétricas de muestras de PET inyectadas a temperaturas de molde de 30 y 80 °C

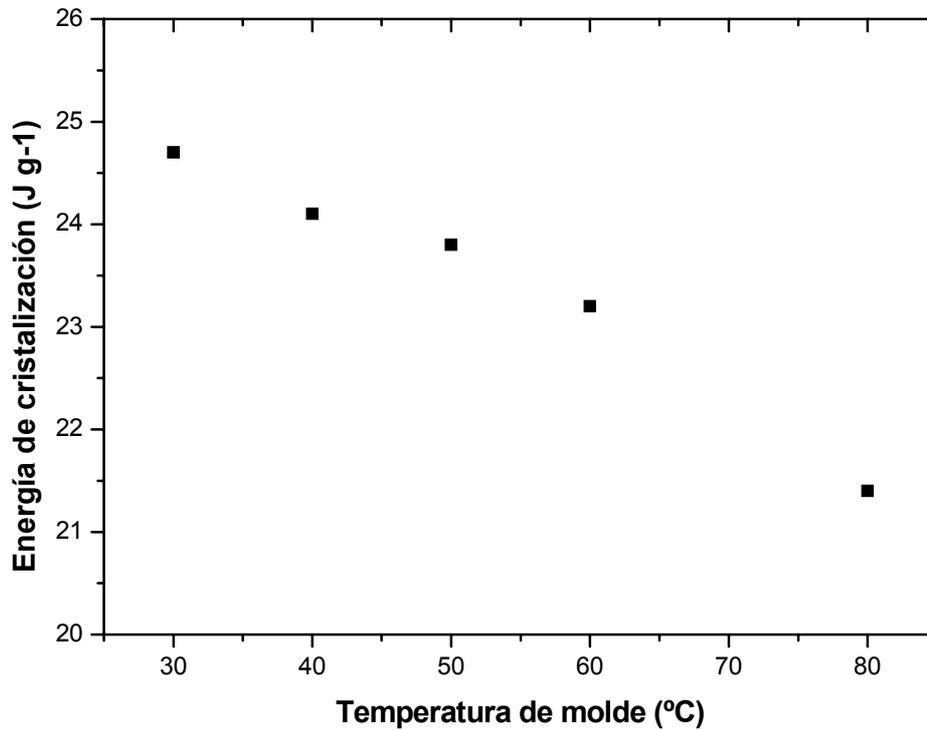


Figura IV. 3-15. Variación de la Energía de Cristalización en función de la temperatura del molde a la que se inyectan las muestras

Por otro lado, si observamos la energía de fusión de cada una de las muestras, se puede ver como los valores permanecen prácticamente constantes independientemente de la temperatura del molde a la que se ha obtenido la muestra. Este comportamiento se explica por el hecho de que el material en estado fundido siempre es el mismo, ya que durante el calentamiento previo se han eliminado las zonas cristalinas (Figura IV. 3-16).

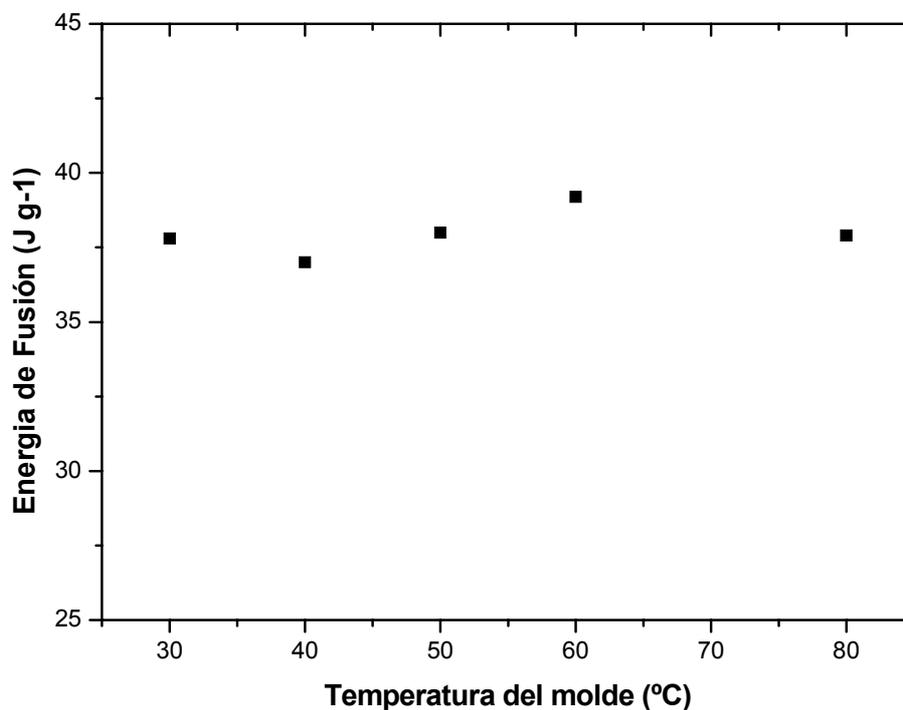


Figura IV. 3-16. Variación de la Energía de Fusión en función de la temperatura del molde a la que se inyectan las muestras

En tercer lugar, se realizan los ensayos DSC de las muestras de PET mezclado con HDPE, para estudiar la influencia que la adición de este material ejerce sobre las características térmicas de las mezclas.

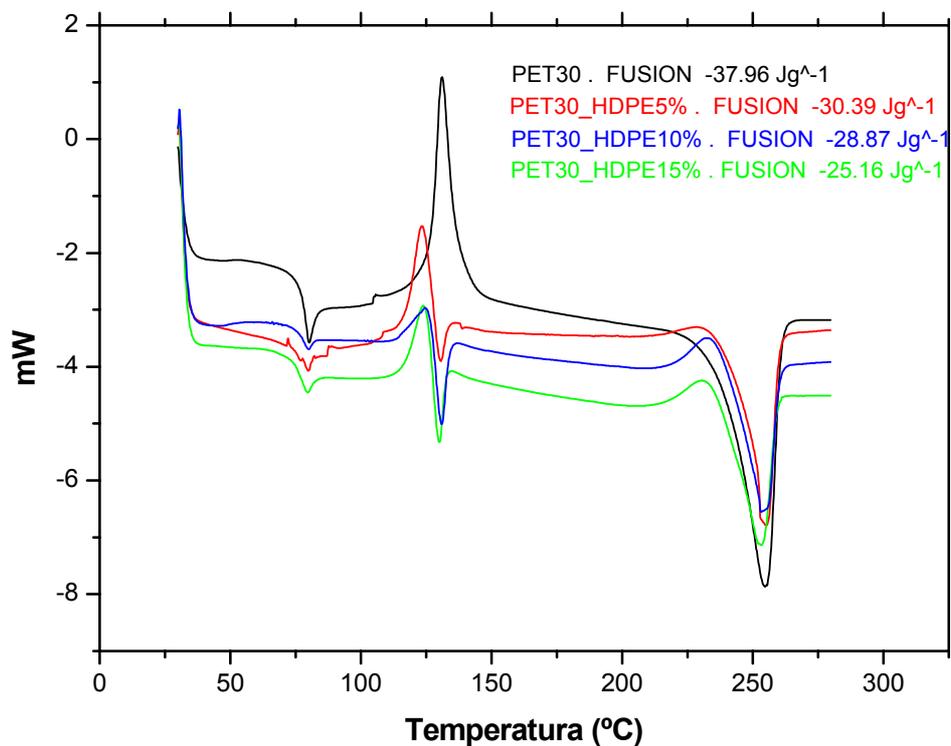


Figura IV. 3-17. Curvas calorimétricas de PET con distintos porcentajes de HDPE.

Estudiando detenidamente las gráficas, se observa que la adición de HDPE al PET interviene de manera notable en su comportamiento térmico, ya que al fin y al cabo lo que se hace es añadir un material amorfo a la estructura semicristalina original del PET.

Se puede ver en las gráficas que en el intervalo entre 120 y 140°C, el fenómeno de cristalización del PET y la fusión del HDPE prácticamente se solapan.

Comparando los picos de fusión con los del PET virgen, y considerando este último valor como el 100% de la energía de fusión, podemos obtener el grado de cristalización de cada una de las mezclas.

Se observa que a medida que aumentamos la proporción de HDPE añadido al PET virgen, los valores de la energía de fusión descienden casi linealmente (Figura IV. 3-18). Esta disminución es totalmente lógica ya que al añadir cierta proporción de PE, éste funde mucho antes que el PET, como se observa en las curvas DSC, y por consiguiente no aparece reflejada en la energía total de fusión.

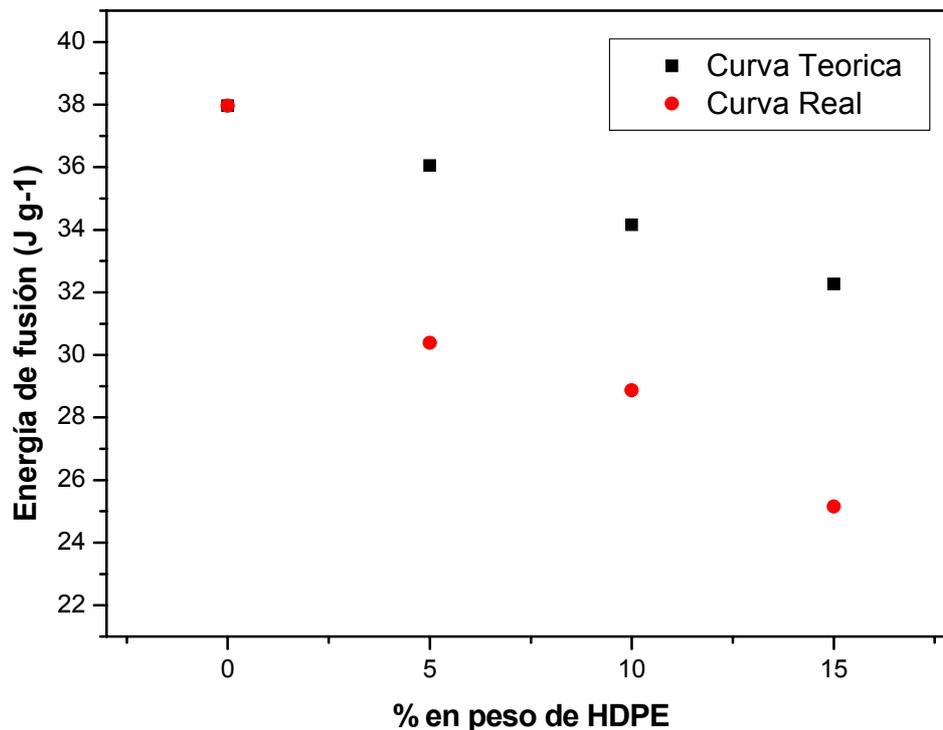


Figura IV. 3-18. Correlación real y teórica entre la Energía de fusión y el porcentaje en peso de HDPE añadido al PET

Finalmente, y para estudiar más a fondo el fenómeno de cristalización del PET, se somete una probeta a un proceso de calentamiento y a continuación a un proceso de enfriamiento muy lento en estufa. Seguidamente se coge una muestra de este PET 'recalentado' y se expone a un ensayo DSC.

Tal como se refleja en la gráfica (Figura IV. 3-19), después de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), no aparece ningún salto térmico destacable hasta que se alcanza la temperatura de 253°C, momento en el cual se produce la fusión del material. Este fenómeno se justifica por el hecho de que al haber sometido la muestra a un enfriamiento muy lento, ésta cristaliza totalmente, por lo que en la gráfica DSC no queda reflejado ningún fenómeno de cristalización.

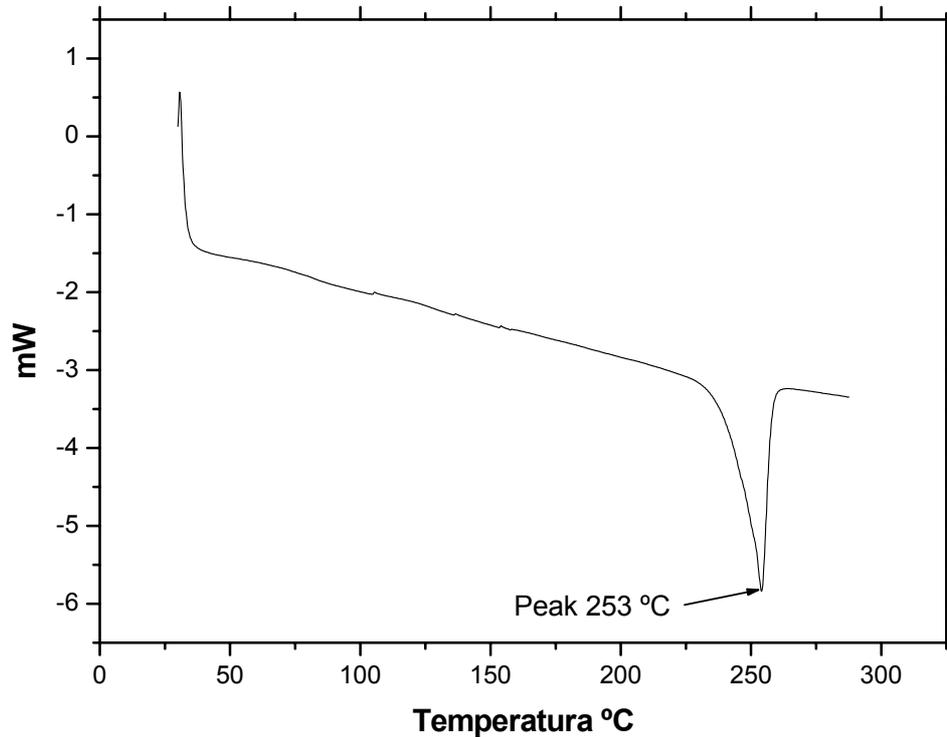


Figura IV. 3-19. Curva calorimétrica de una muestra de PET calentada lentamente en estufa

#### 3.2.4.2 Análisis Termomecánico (TMA)

Mediante este ensayo se pretenden obtener las contracciones, dilataciones o deformaciones sufridas por la probeta a lo largo de un calentamiento controlado.

En primer lugar se someten a ensayo a las distintas muestras de PET obtenidas con diferentes temperaturas de molde, con el fin de observar si existen diferencias en los valores de contracción de las muestras.

De los valores obtenidos, se puede concluir que en el intervalo de utilización normal de una pieza de PET fabricada por inyección (entre 30 y 60 °C), el material experimenta una contracción del 0,15%, independientemente de la temperatura del molde a la cual se ha obtenido la pieza (Figura IV. 3-20). Este valor de contracción se considera aceptable si lo comparamos con los valores de otros termoplásticos utilizados comúnmente en inyección.

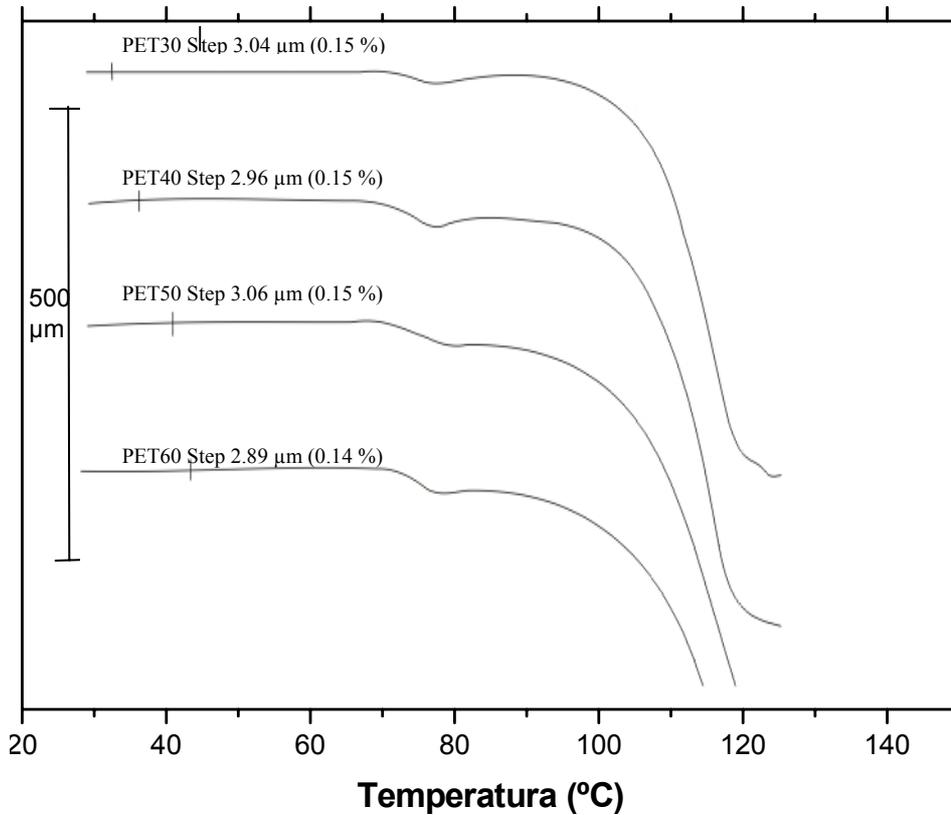


Figura IV. 3-20. Curvas TMA de muestras de PET obtenidas a diferentes temperaturas de molde

A continuación se realiza un ensayo TMA a una muestra de PET, con el fin de determinar la temperatura máxima de utilización.

Tras el ensayo se deduce que la temperatura máxima de utilización de una pieza de PET fabricada mediante inyección, se sitúa en torno a los 75°C, temperatura a partir de la cual aparecen cambios significativos en las dimensiones de la muestra que la dejarían inservible para el uso al que se destine.

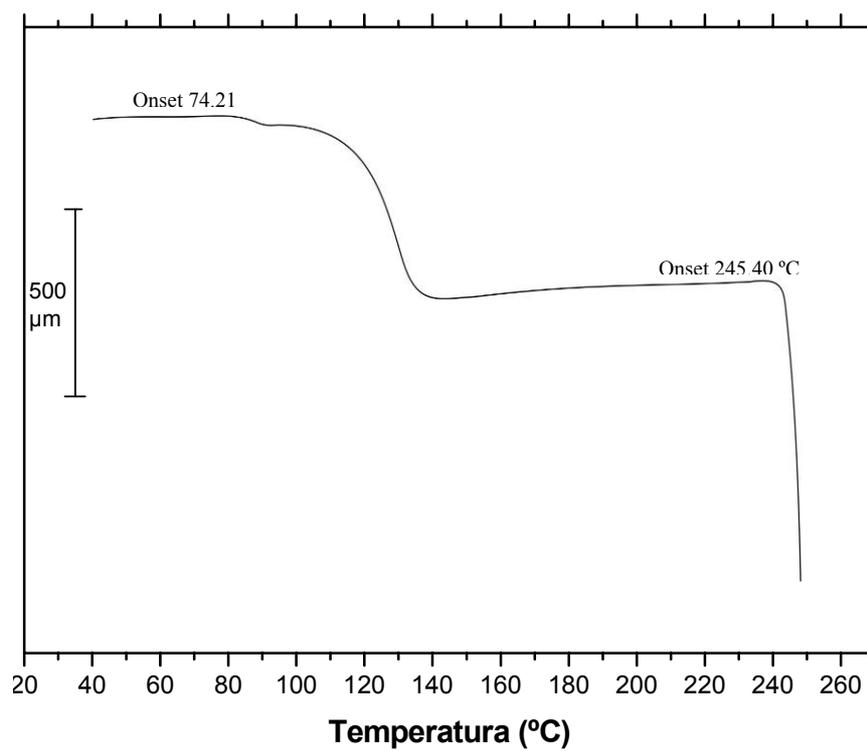


Figura IV. 3-21. Curva TMA de una muestra de PET

### 3.2.5 Caracterización reológica

Para la realización de un completo estudio reológico y poder estudiar la evolución de la viscosidad a lo largo de un intervalo de velocidades de cizalla, se someten las mezclas al ensayo de reometría capilar.

Previo a la realización de los ensayos se procede al acondicionamiento de las muestras, realizando un proceso de deshumidificación con el fin de que no se produzcan efectos de hidrólisis durante el ensayo.

La temperatura utilizada para el ensayo, según indica la norma ISO 11443 para el PET, es de 275°C.

Se establecen altos valores de velocidades de cizalla (5000 – 10000 s<sup>-1</sup>) ya que son los que ocurren durante cualquier proceso de inyección.

Los ensayos se realizan sobre muestras inyectadas a 30°C de temperatura de molde y con distintas proporciones de HDPE (0, 5, 10 y 15 %).

De los resultados obtenidos se deduce en primer lugar la gran influencia que la adición de HDPE provoca sobre los valores de viscosidad, observando un importante descenso en los valores de viscosidad con la adición de un 5% de HDPE al PET virgen.

A medida que vamos incrementando el porcentaje de HDPE, se observa una constante disminución de los valores, no siendo ésta tan acusada como la ocurrida entre los dos primeros valores de la gráfica (Figura IV. 3-22).

También se verifica que los valores de viscosidad obtenidos para velocidades de cizalla de 10000 s<sup>-1</sup> son inferiores a los obtenidos con valores de cizalla de 5000 s<sup>-1</sup> siendo los primeros los más significativos ya que reproducen más fielmente las condiciones reales de transformación mediante inyección.

Estas disminuciones de los valores de viscosidad se justifican por la diferente viscosidad que poseen ambos componentes de la mezcla, de modo que durante el proceso de inyección, el material de menor viscosidad (en este caso el HDPE) se sitúa en la parte externa de la masa fundida, estando en contacto con las paredes del molde y provocando que la mezcla avance con mayor facilidad, lo que se traduce en unos menores valores de viscosidad.

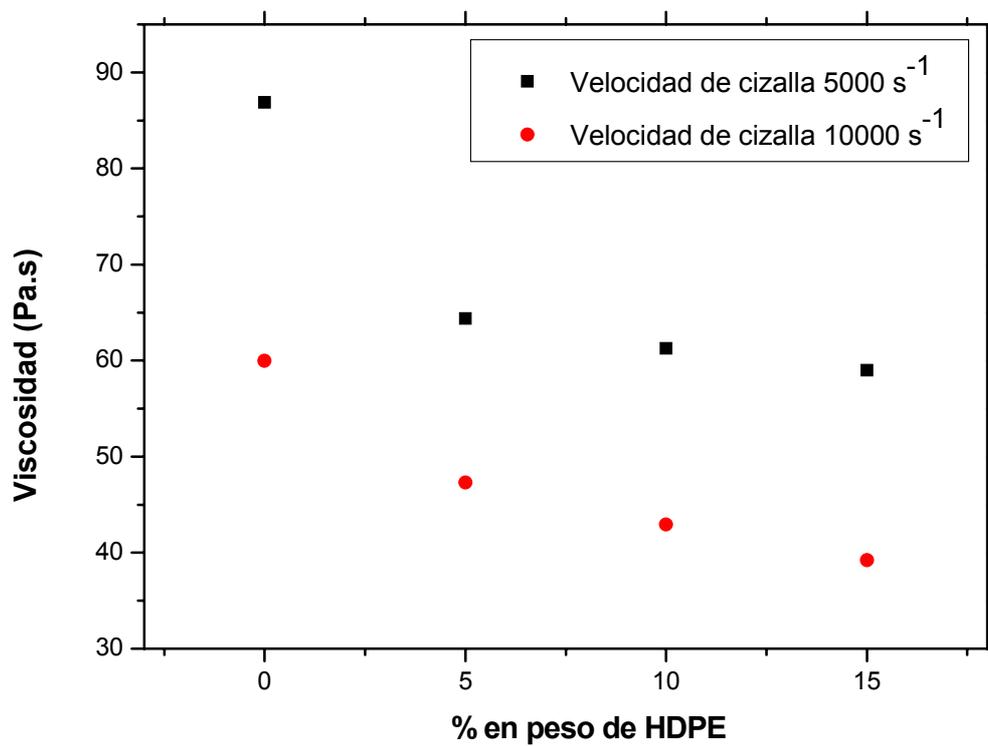


Figura IV. 3-22. Valores de viscosidad a velocidades de cizalla de 5000 y 10000 s<sup>-1</sup> de las mezclas de PET con distintos porcentajes en peso de HDPE.

### 3.3 Inyección de una pieza real

Hasta el momento, todos los estudios acerca del PET han sido realizados a partir de probetas de ensayo de geometrías normalizadas.

A continuación se pretenden aplicar los resultados obtenidos al proceso de inyección de una pieza real.

La elección de la pieza a inyectar, con el fin de que sea representativa, se realiza bajo las siguientes condiciones:

- Tiene que ser una pieza de dimensión media, de modo que los resultados obtenidos puedan generalizarse a una mayor cantidad de piezas.
- Debe de tener una geometría sencilla, para que se aproxime en la medida de lo posible a las piezas que se realizan en PET mediante el proceso de inyección.
- El molde a utilizar debe poseer ciertas complejidades, ya que en el mercado existen infinidad de moldes con diferentes grados de complejidad.

Siguiendo estas premisas, se opta por la fabricación de un ‘macetero’ (Figura IV. 3-23), ya que las condiciones tanto de la pieza como del molde, se adecuan a los requisitos establecidos.



<b>Dimensiones:</b> Diámetro 102 mm Altura: 90 mm Espesor medio : 2 mm
--

Figura IV. 3-23. Vista y dimensiones del ‘macetero’ inyectado

El molde utilizado para la obtención del macetero posee un sistema de extracción por placa y está provisto del correspondiente sistema de refrigeración para controlar su temperatura. A su vez, el molde está equipado con un sistema de inyección de 'cámara caliente' con el fin de facilitar la entrada de material desde la boquilla de la máquina hasta la cavidad del molde.

Para una correcta inyección de las piezas, se realiza en primer lugar el ajuste de los parámetros de proceso como son la dosis, presión de inyección, velocidad de inyección, etc. Los parámetros ajustados son los siguientes:

- La temperatura del molde: se sitúa en 40 °C ya que por experiencias previas se ha visto que no existen problemas de extracción de la pieza.
- La temperatura de la cámara caliente: se regulan los variadores de tensión al 80 % de su tensión máxima (220V) con el fin de que el PET no se enfríe durante la entrada a la cavidad, provocando taponamientos.

Con la máquina ajustada, se inyectan maceteros en PET virgen y el proceso se desarrolla con total normalidad, excepto algunos pequeños problemas de extracción, debidos a las contracciones de la pieza.

A continuación se inyectan con los mismos parámetros mezclas de PET con un 5 y un 10% de HDPE comprobando como el proceso de inyección (con ambas mezclas) se realiza sin ningún tipo de problema, y observando que la mezcla de material presenta una fluidez mucho más elevada que la del PET, facilitando en gran medida el llenado de la cavidad.

Debido a este descenso en viscosidad, las presiones tanto de inyección como de remanencia pueden adoptar valores sustancialmente menores, y paralelamente se pueden disminuir las temperaturas de proceso (temperaturas de husillo y cámara caliente).

Por lo tanto, se puede afirmar que la adición de HDPE convierte al PET de botellería en un material menos técnico desde el punto de vista de su transformación, facilitándose en gran medida el proceso de inyección.

### 3.4 Conclusiones parciales

El PET es uno de los materiales que más dificultad presenta a la hora de ser reutilizado, reciclándose únicamente un 12% del material consumido, muy lejos de la media del resto de los plásticos, que se sitúa en torno a 50%.

El precio medio del PET reciclado es muy inferior al de otros materiales cuyo precio del material virgen es muy similar al del PET.

El PET es un material técnico que presenta un proceso de enfriamiento complejo, que se sitúa entre los dos tipos de enfriamiento comunes (amorfo y semicristalino). Actuando sobre este proceso de enfriamiento se pueden controlar gran parte de las propiedades finales de las piezas.

El PET formulado para procesos de inyección-soplado presenta serios problemas durante el proceso de inyección debido a sus altos valores de viscosidad.

Debido a su comportamiento higroscópico, el secado previo del PET es determinante para la correcta consecución del proceso de inyección.

El estudio realizado para la optimización del proceso de inyección del PET nos indica que la temperatura del molde durante no debe ser superior a 60°C.

La adición de HDPE al PET virgen mejora el proceso de inyección desapareciendo por completo los problemas durante la extracción de las piezas.

Las placas inyectadas con un 15% de HDPE, muestran en la superficie efectos de laminación provocados por la distinta viscosidad de los componentes de la mezcla.

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización mecánica se puede decir que mientras que la proporción de HDPE no supere el 5%, los valores tanto de Tensión de Rotura ( $R_m$ ) como de Deformación a la Rotura ( $\epsilon_r$ ) se mantienen similares a los obtenidos con el material virgen a la misma temperatura de molde. Para las mezclas con proporciones de mezcla superiores al 5%, ambos valores descienden de forma acusada, especialmente los valores de Deformación a la Rotura ( $\epsilon_r$ ).

Se aprecia una constante disminución en los valores de Deformación a la Rotura a medida que aumentamos la temperatura del molde. Esta evolución de los resultados se debe a un menor gradiente de temperatura durante el enfriamiento, lo que provoca un enfriamiento más lento y por consiguiente una mayor cristalinidad.

De los ensayos DSC realizados nos indican que a medida que aumentamos la temperatura del molde, la energía de cristalización disminuye. Esta evolución se debe al hecho de que si el molde está a una alta temperatura, el material se enfría lentamente, dando lugar a una máxima cristalización, por lo que al realizar el ensayo sobre la muestra aparece cada vez un valor de energía de cristalización menor, ya que gran parte del PET ha cristalizado durante el enfriamiento en molde.

La adición de HDPE influye en gran medida sobre el proceso de cristalización del PET debido al solapamiento existente entre la fusión del HDPE y la cristalización del PET.

A medida que aumentamos la proporción de HDPE al PET virgen, los valores de la energía de fusión descienden casi linealmente.

De los ensayos TMA realizados, se deduce que en el intervalo de utilización normal de una pieza de PET fabricada mediante inyección se sitúa entre 30 y 60°C, independientemente de la temperatura del molde a la cual se ha obtenido la pieza.

La temperatura máxima de utilización de una pieza de PET fabricada mediante inyección, se sitúa en torno a los 75°C, temperatura a partir de la cual aparecen cambios significativos en las dimensiones de la muestra que la dejarían inservible para el uso al que se destine.

Los valores de viscosidad de las mezclas de PET con HDPE disminuyen constantemente a medida que aumenta la proporción de HDPE añadida al PET virgen. Estas disminuciones de los valores de viscosidad se justifican por la diferente viscosidad que poseen ambos componentes de la mezcla, de modo que durante el proceso de inyección, el material de menor viscosidad (en este caso el HDPE) se sitúa en la parte externa de la masa fundida, estando éste en contacto con las paredes del molde y provocando que la mezcla 'corra' con mayor facilidad.

Desde el punto de vista del proceso, la adición de HDPE convierte al PET en un material menos técnico, facilitándose en gran medida el proceso de inyección.

Las mezclas de PET con HDPE se pueden inyectar sin ninguna complejidad en un molde de inyección standard, observando que la mezcla de material es mucho más fluida que el PET virgen, motivo por el cual podemos disminuir las presiones y las temperaturas de inyección.

## 4 Referencias

- [1] Charsley, E. L. and Warrington, S. B. (1992). "Thermal analysis, techniques and applications", Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [2] Dauengauer, S. A., Utkina, O. G., Popova, G. S. and Sazanov, Y. N. (1987). "Investigation of Thermal-Degradation of Polystyrene with the Aid of Thermal-Analysis." *Journal of Thermal Analysis*, 32 (1), 311-314.
- [3] Utracki, L. A. (1991). "On the viscosity-concentration dependence on immiscible polymer blends." *Journal of Rheology*, 35 (8), 1615-1637.
- [4] Bremner T. , R. A. (1990). "Melt flow index values and molecular weight distributions of commercial thermoplastics." *Journal of Applied Polymer Science*, 41, 1617-1627.
- [5] Kolarik, J. (2002). "Prediction of the Creep of Heterogeneous Polymer Blends: Rubber Toughened Polypropylene/Poly(Styrene-co-Acrylonitrile)." *Polymer Engineering and Science*, 42 (1), 161-169.
- [6] Xu, G. J., Qiao, J. H., Kuswanti, C., Koelling, K., Stuart, J. A. and Lilly, B. (2002). "Characterization of virgin and postconsumer blended high-impact polystyrene resins for injection molding." *Journal of Applied Polymer Science*, 84 (1), 1-8.
- [7] Hernandez, R., Peña, J., Irusta, L. and Santamaría, A. (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.
- [8] Kolarik, J. and Lednicky, F. (1997). "Ultimate Properties of Polycarbonate Blends: Effects of Inclusion Plastic Deformation and of Matrix Phase Continuity." *Polymer Engineering and Science*, 37, 128-137.
- [9] Miravete, A. (2000). "Materiales Compuestos", Vol.1, Zaragoza.
- [10] Crawford, R. J. (1998). "Plastics Engineering", Ed. Butterworth & Heinemann, Oxford.
- [11] Kuno, K. U. and Stellbrink. (1996). "Micromechanism of composites: composite properties of fibre and matrix constituents", Ed. Hanser, Munich.
- [12] Rao, N. S. (1991). "Design Formulas for Plastics Engineers " *Hanser Publishers Munich*.
- [13] Hernandez, R., Peña, J. J., Irusta, L. and Santamaria, A. (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.

- [14] Robeson, L. M. and Berner, R. A. (2001). "Mechanical Properties of Emulsion Polymer Blends." *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 39, 1093–1106.
- [15] Vaccaro, E., Dibenedetto, A. T. and Huang, S. J. (1997). "Yield Strength of Low-Density Polyethylene–Polypropylene Blends." *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (3), 275-281.
- [16] Jin, D. W., Shon, K. H., Kim, B. K. and Jeong, H. M. (1998). "Compatibility enhancement of ABS/PVC blends." *Journal of Applied Polymer Science*, 70 (4), 705-709.
- [17] Plochocki, A. (1978). *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 2.
- [18] Liu, G. D., Chen, Y. Z. and Li, H. L. (2004). "Study on processing of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blends: Capillary flow properties and microstructure." *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (6), 3894-3900.
- [19] Nishimura, T. (1984). "Capillary flow behavior of bicomponent polymer blends." *Rheologica Acta* (23), 617-626.
- [20] Chowdhury, R., Banerji, M. S. and Shivakumar, K. (2007). "Polymer blends of carboxylated butadiene-acrylonitrile copolymer (nitrile rubber) and polyamide 6 developed in twin screw extrusion." *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (1), 372-377.
- [21] Utracki L.A. , K. M. R. (2002). "The Rheology of Polymer Blends and Alloys " *Polymer Blends Handbook*, 1, 449-546.
- [22] Santana, R. and Manrich, S. (2003). "Morphology and mechanical properties of polypropylene/high-impact polystyrene blends from postconsumer plastic waste." *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (13), 2861-2867.
- [23] Rek, V., Grguric, T., Jelcic, Z. and Hace, D. (2004). "Effect of styrene/ethylene/butylene/styrene block copolymer on the dynamic mechanical behaviour and processability of high-impact polystyrene." *E-Polymers*.
- [24] Silberberg, J. and Han, C. D. (1978). "Effect of Rubber Particle-Size on Mechanical-Properties of High-Impact Polystyrene." *Journal of Applied Polymer Science*, 22 (3), 599-609.
- [25] Park, J. H., Sung, Y. T., Kim, W. N., Hong, J. H., Hong, B. K., Yoo, T. W. and Yoon, H. G. (2005). "Effects of blend Composition and Compatibilizer on the Mechanical Properties of Polypropylene/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends." *Polymer Korea*, 29 (1), 19-24.
- [26] Cicloplast. (2004). "Informe anual 2004."

- 
- [27] ANARPLA. (2008). "Asociación Nacional de Recicladores de Plástico." *boletín informativo Febrero 2008*.
- [28] Awaja, F. and Pavel, D. (2005). "Recycling of PET." *European Polymer Journal*, 41 (7), 1453-1477.
- [29] Quintanilla, J. (1999). "Microstructure and properties of random heterogeneous materials: a review of theoretical results." *Polymer Engineering and Science*, 39 (3), 559-585.



## **V. Conclusiones**



En base al objetivo principal planteado, se ha determinado a partir de datos experimentales, que información se puede predecir acerca del comportamiento en proceso de un material reciclado y que modelos se pueden emplear. A partir de estos datos se ha estudiado el efecto que la viscosidad ejerce en la incompatibilidad de residuos de materiales plásticos durante el proceso de reciclado.

En cuanto a la consecución de los objetivos parciales se pueden establecer las siguientes conclusiones.

### Referente al estudio de sistemas compatibles.

- El estudio de miscibilidad realizado, nos confirma que se trata de un sistema con una alta compatibilidad, de modo que se obtienen valores negativos de energía libre en todo el rango de composiciones.
- El modelo de cajas Equivalentes (EBM) con dos parámetros desarrollado por Kolarik, es adecuado para predecir las características mecánicas del sistema. La comparación entre los resultados teóricos y experimentales ha permitido validar el modelo tanto para el módulo elástico como para la tensión de rotura, obteniendo valores muy similares en ambos casos.
- El modelo propuesto para el cálculo del comportamiento reológico, se ha mostrado a priori correcto ya que ofrece para las mezclas estudiadas, curvas reológicas intermedias a la de los materiales de partida.
- La validación experimental del modelo reológico propuesto corrobora el buen funcionamiento del mismo en los tres materiales estudiados, observando una buena correlación entre los avances de flujos experimentales y simulados.
- Una revisión crítica de los resultados nos ha desvelado la importancia de utilizar un buen modelo para predecir el comportamiento reológico de una mezcla de materiales, especialmente cuando se utilizan materiales con una elevada viscosidad o cuando se pretende incrementar la viscosidad de un material por medio de la realización de mezclas.

## Referente al estudio de sistemas incompatibles debido al proceso.

- El uso del PP ISPLEN® PB 140 G2M como modificador de viscosidad no va a provocar problemas de compatibilidad, pero su eficacia va a ser limitada, ya que con la adición de un 20%, el MFI de la mezcla tan solo disminuye hasta valores de 10 g/10min, lejos de la zona de MFI óptima para el proceso extrusión-soplado.
- De modo general, la adición del PP ISPLEN® PB 140 G2M mejora las propiedades mecánicas del PP reciclado, obteniendo en las mezclas valores intermedios a la de los dos componentes, pero sin observar un comportamiento lineal.
- El uso de UHMWPE GUR® 5113 como modificador de viscosidad provoca una pérdida generalizada en las propiedades del PP reciclado, independientemente del método de mezclado. El comportamiento mecánico observado en las mezclas es debido a que no existe ningún tipo de cohesión entre los componentes de la mezcla
- Debido a que el UHMWPE GUR® 5113 posee una fluidez muy baja, podremos alcanzar los 5 g/10min típicos de un grado para extrusión-soplado, con la adición de un 30% de carga, siendo estos valores de fluidez mas elevados de lo esperado debido al efecto skin-core que se produce en la mezcla.
- El uso del HDPE ALCUDIA® C-20 como modificador de viscosidad, no ha producido disminuciones importantes en las propiedades mecánicas de las mezclas, obteniéndose incluso cierto incremento en alguna de ellas cuando la proporción de carga se encuentra en torno al 15- 20%.
- El estudio reológico, nos ha desvelado que con proporciones de carga en torno al 20% de HDPE ALCUDIA® C-20, se alcanzan los valores de viscosidad típicos del proceso de extrusión-soplado.
- Vistos los valores de MFI alcanzados con los tres modificadores de viscosidad incorporados, las proporciones de carga necesarias para conseguir dichas modificaciones, la evolución de las propiedades mecánicas de las mezclas, y considerando el precio de cada uno de los materiales, podemos decir que la opción mas interesante para alcanzar los objetivos perseguidos es la de incorporar HDPE ALCUDIA® C-20 al PP reciclado en proporciones en torno al 20%.

Referente al estudio de sistemas incompatibles debido a la composición.

- El PET es uno de los materiales que más dificultad presenta a la hora ser reutilizando, reciclándose únicamente un 12% del material consumido. Este material reciclado adquiere un valor en el mercado muy inferior al de otros materiales cuyo precio del material virgen es muy similar al del PET.
- El PET es un material técnico que presenta un proceso de enfriamiento complejo. Actuando sobre este proceso de enfriamiento se pueden controlar gran parte de las propiedades finales de las piezas.
- El PET formulado para procesos de inyección-soplado presenta serios problemas durante el proceso de inyección debido a sus altos valores de viscosidad.
- El estudio realizado para la optimización del proceso de inyección del PET nos indica que la temperatura del molde durante no debe ser superior a 60°C.
- La adición de HDPE al PET virgen mejora el proceso de inyección desapareciendo por completo los problemas durante la extracción de las piezas. Si el porcentaje añadido supera el 15% aparecen efectos de laminación provocados por la distinta viscosidad de los componentes de la mezcla
- El estudio realizado para la optimización del proceso de inyección del PET nos indica que la temperatura del molde durante no debe ser superior a 60°C.
- A partir los resultados obtenidos de la caracterización mecánica se puede decir que mientras que la proporción de HDPE no supere el 5%, los valores tanto de Tensión de Rotura ( $R_m$ ) como de Deformación a la Rotura ( $\epsilon_r$ ) se mantienen similares a los obtenidos con el material virgen a la misma temperatura de molde. Para las mezclas con proporciones de mezcla superiores al 5%, ambos valores descienden de forma acusada, especialmente los valores de Deformación a la Rotura ( $\epsilon_r$ ).
- La adición de HDPE influye en gran medida sobre el proceso de cristalización del PET debido al solapamiento existente entre la fusión del HDPE y la cristalización del PET.

- De los ensayos TMA realizados, se deduce que en el intervalo de utilización normal de una pieza de PET fabricada mediante inyección se sitúa entre 30 y 60°C, independientemente de la temperatura del molde a la cual se ha obtenido la pieza.
- La temperatura máxima de utilización de una pieza de PET fabricada mediante inyección, se sitúa en torno a los 75°C, temperatura a partir de la cual aparecen cambios significativos en las dimensiones de la muestra que la dejarían inservible para el uso al que se destine.
- Los valores de viscosidad de las mezclas de PET con HDPE disminuyen constantemente a medida que aumenta la proporción de HDPE añadida al PET virgen. Estas disminuciones de los valores de viscosidad se justifican por la diferente viscosidad que poseen ambos componentes de la mezcla, de modo que durante el proceso de inyección, el material de menor viscosidad (en este caso el HDPE) se sitúa en la parte externa de la masa fundida, estando éste en contacto con las paredes del molde y provocando que la mezcla 'corra' con mayor facilidad.
- Desde el punto de vista del proceso, la adición de HDPE convierte al PET en un material menos técnico, facilitándose en gran medida el proceso de inyección.
- Las mezclas de PET con HDPE se pueden inyectar sin ninguna complejidad en un molde de inyección standard, observando que la mezcla de material es mucho más fluida que el PET virgen, motivo por el cual podemos disminuir las presiones y las temperaturas de inyección.

## **VI. Líneas de trabajo futuras**



Dentro de la propia línea de trabajo iniciada en este estudio, se va a continuar en el campo de los materiales reciclados, pero centrándonos en los aspectos relacionados con el procesado.

La utilización de herramientas de simulación para materiales reciclados, tan solo se ha iniciado en el presente trabajo, con buenos resultados, pero queda todavía el trabajo de ampliar los estudios a otros tipos de materiales, sobre todo a los materiales técnicos.

También la mejora del proceso puede influir en una mayor recuperación de aquellos materiales de difícil transformación. El reciclado del PET por una parte y la recuperación de materiales con elevado peso molecular por otra, son dos líneas de trabajo donde todavía se pueden aportar conocimientos útiles.



## **VII. Apéndices**



## Índice de tablas

### I. Antecedentes

Tabla I. 1-1. Evolución de los plásticos en España (en 1000 Tn) durante los últimos años .....	24
Tabla I. 1-2. Evolución de la producción de materias plásticas en España (en Tn) (ANAIP).....	25
Tabla I. 1-3. Evolución del consumo en kg por habitante, de plásticos en España (ANAIP) .....	25
Tabla I. 1-4. Usos más frecuentes de los diferentes materiales poliméricos.....	29
Tabla I. 1-5. Consumo registrado en España de los polímeros más importantes.....	31
Tabla I. 1-6. Tabla de compatibilidades de materiales plásticos (información técnica suministrada por Bayer).....	35
Tabla I. 1-7. Aditivos comerciales utilizados en a recuperación de plásticos. ....	36
Tabla I. 1-8. Comparativa entre precios de materiales vírgenes y reciclados <b>[6]</b> ANARPLA, 2005).....	37
Tabla I. 2-1. Densidades y porcentaje en los RSU de los principales polímeros. ....	41
Tabla I. 2-2. Principales tipos de aditivos y función que desarrollan. ....	48
Tabla I. 3-1. Ejemplos de blends de utilización en el sector de los plásticos técnicos. ....	65
Tabla I. 3-2. Propiedades optimizadas mediante el blending para diferentes sistemas.....	66
Tabla I. 5-1. Algunos catalizadores empleados en la polimerización del polipropileno.....	84
Tabla I. 5-2. Copolímeros propileno-etileno. ....	87
Tabla I. 5-3. Producción y consumo de PET en España (en miles de toneladas) Fuente: CEP 2005.....	90
Tabla I. 5-4. Temperaturas típicas de transformación del PET y otros termoplásticos .....	93
Tabla I. 5-5. Aplicaciones del PET reciclado en Europa en el año 2003 <b>[54]</b> Petcore, 2003) ..	94
Tabla I. 5-6. Empresas productoras de PET y nombres comerciales.....	102
Tabla I. 5-7. Resistencia del PET frente a agentes químicos. Datos obtenidos del Departamento Técnico de la empresa Catalana de Polimers.....	103
Tabla I. 5-8. Propiedades mecánicas comparativas .....	106

Tabla I. 5-9. Propiedades comparativas eléctricas .....	106
Tabla I. 6-1. Resultados de la combinación de diversas palabras clave. ....	110
Tabla I. 6-2. Factor de impacto de las principales revistas en el campo del estudio del reciclado de PET (Journal Citation Report 2005. Thomson Scientific).....	113
Tabla I. 6-3. Resultados de la combinación de diversas palabras clave. ....	115
Tabla I. 6-4. Resultados para diferentes criterios de búsqueda. ....	116
Tabla I. 6-5. Factor de impacto de las principales revistas en el campo del estudio del reciclado de PET (Journal Citation Report 2005. Thomson Scientific).....	119

### III. Experimental

Tabla III. 2-1. Técnicas de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos.....	148
Tabla III. 4-1. Características técnicas del reómetro Thermohaake-Reoflizer.....	161

### IV. Resultados y discusión

Tabla IV. 1-1. Propiedades del PP ISPLEN® PB 180 G2M.....	175
Tabla IV. 1-2. Parámetros del modelo Cross-WLF del PP PB 180 G2M.....	175
Tabla IV. 1-3. Características térmicas de los picos obtenidos en la calorimetría del PP reciclado. ....	178
Tabla IV. 1-4. Valores viscosidad del PP reciclado para diferentes velocidades de cizalla .....	182
Tabla IV. 1-5. Propiedades mecánicas de las muestras de PP reciclado y del PP virgen ISPLEN® PB 170. ....	185
Tabla IV. 1-6. Valores de energías de impacto del PP reciclado y del PP ISPLEN® PB 170..	187
Tabla IV. 1-7. Notación y relaciones entre variables del modelo de cajas equivalentes.....	193
Tabla IV. 1-8. Valores del módulo de elasticidad (E) para una mezcla al 50% obtenido experimentalmente y mediante EMB.....	195

Tabla IV. 1-9. Valores de tensión de rotura (R) para una mezcla al 50% obtenido experimentalmente y mediante EMB.....	197
Tabla IV. 1-10. Parámetros del modelo Cross-WLF del PP PB 180 G2M.....	199
Tabla IV. 1-11. Parámetros del modelo Cross-WLF del PP reciclado.....	200
Tabla IV. 1-12. Parámetros del modelo Cross-WLF obtenidos para una mezcla al 50%.....	202
Tabla IV. 1-13. Parámetros de inyección utilizados en las pruebas de llenado .....	203
Tabla IV. 1-14. Parámetros del modelo Cross-WLF de los materiales estudiados .....	214
Tabla IV. 1-15. Nomenclatura utilizada para el análisis de los resultados. ....	214
Tabla IV. 2-1. Principales propiedades del PP reciclado.....	227
Tabla IV. 2-2. Propiedades del reciclado.....	229
Tabla IV. 2-3. Características térmicas de los picos obtenidos en la calorimetría del PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	230
Tabla IV. 2-4. Propiedades mecánicas PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	233
Tabla IV. 2-5. Características térmicas de los picos obtenidos en la calorimetría del UHMWPE GUR® 5113.....	234
Tabla IV. 2-6. Propiedades mecánicas del UHMWPE GUR® 5113 .....	237
Tabla IV. 2-7. Valores de energías de impacto del UHMWPE GUR® 5113.....	238
Tabla IV. 2-8. Características térmicas de los picos obtenidos en la calorimetría del HDPE ALCUDIA® C-20 .....	239
Tabla IV. 2-9. Parámetros de extrusión utilizados en la preparación de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M .....	242
Tabla IV. 2-10. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	245
Tabla IV. 2-11. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	246
Tabla IV. 2-12. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	248

Tabla IV. 2-13. Valores de Energía de Impacto de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN <sup>®</sup> PB 140 G2M.....	249
Tabla IV. 2-14. Valores de Índice de Fluidéz de las muestras con distintos porcentajes de PP ISPLEN <sup>®</sup> PB 140 G2M.....	252
Tabla IV. 2-15. Parámetros de extrusión utilizados en la preparación de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR <sup>®</sup> 5113. ....	254
Tabla IV. 2-16. Par del motor de la extrusora durante la preparación de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR <sup>®</sup> 5113. ....	254
Tabla IV. 2-17. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras con distintos porcentajes de UHMWPE GUR <sup>®</sup> 5113.....	257
Tabla IV. 2-18. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras con distintos porcentajes de UHMWPE GUR <sup>®</sup> 5113.....	258
Tabla IV. 2-19. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras con distintos porcentajes de UHMWPE GUR <sup>®</sup> 5113.....	261
Tabla IV. 2-20. Valores de Energía de Impacto de las muestras con distintos porcentajes de UHMWPE GUR <sup>®</sup> 5113.....	264
Tabla IV. 2-21. Valores de Índice de Fluidéz de las muestras con distintos porcentajes de UHMWPE GUR <sup>®</sup> 5113.....	266
Tabla IV. 2-22. Valores de viscosidad de las muestras con distintos porcentajes en peso de UHMWPE GUR <sup>®</sup> 5113.....	268
Tabla IV. 2-23. Valores de viscosidad del PP 40% UHMWPE y del PP PPH 3060 de TOTAL <sup>®</sup> . .....	269
Tabla IV. 2-24. Parámetros de extrusión utilizados en la preparación de las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA <sup>®</sup> C-20.....	270
Tabla IV. 2-25. Par del motor de la extrusora durante la preparación de las mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA <sup>®</sup> C-20.....	271

Tabla IV. 2-26. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras con distintos porcentajes de HDPE ALCUDIA® C-20. ....	273
Tabla IV. 2-27. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras con distintos porcentajes de HDPE ALCUDIA® C-20. ....	275
Tabla IV. 2-28. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras con distintos porcentajes de HDPE ALCUDIA® C-20. ....	276
Tabla IV. 2-29. Valores de Energía de Impacto de las muestras con distintos porcentajes de PP HDPE ALCUDIA® C-20. ....	279
Tabla IV. 2-30. Valores de Índice de Fluidéz de las muestras con distintos porcentajes de HDPE ALCUDIA® C-20. ....	281
Tabla IV. 2-31. Valores de viscosidad de las muestras con distintos porcentajes en peso de HDPE ALCUDIA® C-20. ....	283
Tabla IV. 3-1. Precios medios de materiales vírgenes y reciclados, 2007 (ANARPLA). ....	289
Tabla IV. 3-2. Principales propiedades del PET Bripet 1000 BST. ....	290
Tabla IV. 3-3. Principales propiedades del HDPE RIGIDEX® HD6070EA. ....	291
Tabla IV. 3-4. Parámetros de extrusión utilizados en la preparación de las mezclas de PET reciclado y HDPE. ....	294
Tabla IV. 3-5. Relación entre la Tª del molde y la dificultad de extracción de las piezas. ....	296
Tabla IV. 3-6. Porcentajes en peso de HDPE en los envases de PET comerciales. ....	297
Tabla IV. 3-7. Relación entre el porcentaje en peso de HDPE añadido y la dificultad de extracción de las piezas. ....	298
Tabla IV. 3-8. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras inyectadas a diferentes temperaturas de molde. ....	301
Tabla IV. 3-9. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras inyectadas a diferentes temperaturas de molde. ....	302
Tabla IV. 3-10. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras inyectadas a diferentes temperaturas de molde. ....	304

---

Tabla IV. 3-11. Valores de la Tensión de Rotura de las muestras de PET inyectadas con diferentes porcentajes de HDPE. ....	305
Tabla IV. 3-12. Valores de la Módulo de Elasticidad de las muestras inyectadas con diferentes porcentajes de HDPE. ....	306
Tabla IV. 3-13. Valores de Deformación a la Rotura de las muestras inyectadas con diferentes porcentajes de HDPE. ....	307
Tabla IV. 3-14. Valores de Dureza (Shore D) de las muestras inyectadas a diferentes temperaturas de molde. ....	308
Tabla IV. 3-15. Valores de Dureza (Shore D) de las muestras inyectadas con diferentes porcentajes de HDPE. ....	309

## Índice de Figuras

### I. Antecedentes

Figura I. 1-1. Evolución histórica del consumo de plásticos en España.....	28
Figura I. 1-2. Rangos de transformación de distintos materiales poliméricos. ....	34
Figura I. 2-1. Esquema general de la separación de residuos plásticos mediante flotación.....	42
Figura I. 3-1. Representación esquemática de las posibilidades de mezclado de especies de bajo peso molecular (a) y alto peso molecular (b). ....	63
Figura I. 4-1. Curvas de viscosidad para (a) Newtonianos, (b) pseudoplásticos, (c) dilatantes.	72
Figura I. 4-2. Curva de flujo para un material pseudoplástico .....	73
Figura I. 4-3. Velocidades de cizalla típicas para diferentes procesos de transformación .....	74
Figura I. 4-4. Influencia del peso molecular, la temperatura y diferentes aditivos sobre la curva de viscosidad de un material. ....	77
Figura I. 5-1. Molécula de propileno.....	81
Figura I. 5-2. Esquema de la polimerización del polipropileno. ....	83
Figura I. 5-3. Estructura cristalina del polipropileno. ....	85
Figura I. 5-4. Configuraciones isotácticas, sindiotácticas, y atácticas .....	86
Figura I. 5-5. Esquema de los distintos compuestos en los que interviene el propileno: .....	88
Figura I. 5-6. Sistemas de identificación para contenedores de PET .....	96
Figura I. 5-7. Compatibilidad entre polímeros (Bayer) .....	97
Figura I. 5-8. Prensado, embalaje y almacenaje del material.....	98
Figura I. 5-9. Trituración del PET .....	99
Figura I. 5-10. Sistema de detección/separación de metales .....	100
Figura I. 5-11. Equipo de extrusión de materiales reciclados. ....	101
Figura I. 6-1. Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referentes al PET. ...	111
Figura I. 6-2. Artículos relacionados con el reciclado del PET por años. ....	112

Figura I. 6-3. Relación de las principales publicaciones que poseen artículos sobre reciclado de PET.....	113
Figura I. 6-4. Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referentes al PP. ....	116
Figura I. 6-5. Artículos relacionados con el reciclado del PP por años.....	117
Figura I. 6-6. Relación de las principales publicaciones que poseen artículos sobre reciclado de PP.....	118

### III. Experimental

Figura III. 1-1. Extrusora de doble husillo utilizada para la preparación de mezclas.....	139
Figura III. 1-2. Esquema del proceso de moldeo por inyección.....	142
Figura III. 1-3. Proceso de llenado. ....	143
Figura III. 1-4. Máquina de inyección utilizada.....	145
Figura III. 1-5. Visualización de las probetas inyectadas.....	146
Figura III. 1-6. Vista del molde utilizado.....	146
Figura III. 1-7. Detalle de los sensores instalados en el molde.....	147
Figura III. 2-1. Esquema básico de una célula DSC.....	149
Figura III. 2-2. Esquema de la célula de medida DSC.....	153
Figura III. 4-1. Dominio de los reómetros.....	159
Figura III. 4-2. Esquema del reómetro capilar.....	160
Figura III. 4-3. Reómetro Rheoflizer.....	162
Figura III. 4-4. Soportes y boquillas de diferentes relaciones L/D (30, 20, 10).....	163
Figura III. 4-5. Transductor de presión utilizado.....	164
Figura III. 5-1. AFM utilizado.....	166

## IV. Resultados y discusión

Figura IV. 1-1. Curva de viscosidad del PP ISPLEN® PB 180 G2M.....	176
Figura IV. 1-2. Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del PP reciclado.....	179
Figura IV. 1-3. Curva calorimétrica del PP reciclado sometido a degradación térmica.....	180
Figura IV. 1-4. Etapas del ensayo y presiones para las diferentes velocidades de cizalla .....	182
Figura IV. 1-5. Curva de viscosidad del polipropileno reciclado .....	183
Figura IV. 1-6. Diagramas de tracción del PP reciclado y del PP ISPLEN® PB 170. ....	186
Figura IV. 1-7. Energía libre de una mezcla de dos polímeros en función del peso molecular de sus componentes.....	190
Figura IV. 1-8. Rango de energía libre para el sistema estudiado.....	191
Figura IV. 1-9. Esquema básico del Modelo de Cajas Equivalentes de Kolarik de dos parámetros.....	192
Figura IV. 1-10. Curvas de viscosidad de los materiales estudiados .....	202
Figura IV. 1-11. Avances de flujo experimentales y simulados del PP virgen Repsol PB 180 G2M a diferentes velocidades de inyección.....	205
Figura IV. 1-12. Avances de flujo experimentales y simulados del PP reciclado a diferentes velocidades de inyección.....	206
Figura IV. 1-13. Avances de flujo experimentales y simulados de una mezcla al 50% en peso de ambos Polipropilenos, a diferentes velocidades de inyección. ....	207
Figura IV. 1-14. Pesos de las inyectadas obtenidos mediante simulación para diferentes velocidades de inyección.....	208
Figura IV. 1-15. Pesos de las inyectadas obtenidos experimentalmente para diferentes velocidades de inyección.....	209
Figura IV. 1-16. Error absoluto entre los pesos obtenidos experimentalmente y mediante simulación, para diferentes velocidades de inyección. ....	210

Figura IV. 1-17. Error relativo entre los pesos obtenidos experimentalmente y mediante simulación, para diferentes velocidades de inyección. ....	211
Figura IV. 1-18. Variaciones de la curva de viscosidad del PP PB 180 G2M.....	212
Figura IV. 1-19. Variaciones de la curva de viscosidad del PP reciclado.....	213
Figura IV. 1-20. Pantalla de introducción de parámetros reológicos del programa Moldflow® ..	215
Figura IV. 1-21. Pesos de las inyectadas obtenidos mediante simulación a diferentes velocidades de inyección del PP PB 180G2M y sus correspondientes modificaciones reológicas. ....	216
Figura IV. 1-22. Pesos de las inyectadas obtenidos mediante simulación a diferentes velocidades de inyección del PP reciclado y sus correspondientes modificaciones reológicas. ....	217
Figura IV. 1-23. Error relativo entre los pesos obtenidos mediante simulación para el PP PB 180G2M con alteraciones reológicas y sin ella. ....	218
Figura IV. 1-24. Error relativo entre los pesos obtenidos mediante simulación para el PP reciclado con alteraciones reológicas y sin ella. ....	219
Figura IV. 1-25. Error relativo entre los pesos obtenidos mediante simulación y experimentalmente, para el PP PB 180G2M.....	222
Figura IV. 1-26. Error relativo entre los pesos obtenidos mediante simulación y experimentalmente, para el PP reciclado.....	222
Figura IV. 2-1. Índices de Fluidez teóricos para mezclas de polímeros aplicando la ley de mezclas logarítmica. ....	226
Figura IV. 2-2. Aplicaciones del Polipropileno en función de su índice de fluidez.....	228
Figura IV. 2-3. Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	231
Figura IV. 2-4. Curva calorimétrica del PP ISPLEN® PB 140 G2M sometido a degradación térmica.....	232

Figura IV. 2-5. Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del PP UHMWPE GUR® 5113.....	235
Figura IV. 2-6. Curva calorimétrica del UHMWPE GUR® 5113 sometido a degradación térmica .....	235
Figura IV. 2-7. Curva de viscosidad del UHMWPE GUR® 5113.....	236
Figura IV. 2-8. Diagrama de tracción del UHMWPE GUR® 5113.....	237
Figura IV. 2-9. Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del HDPE ALCUDIA® C-20. ....	240
Figura IV. 2-10. Curva calorimétrica del HDPE ALCUDIA® C-20 sometido a degradación térmica.....	240
Figura IV. 2-11. Curva de viscosidad del HDPE ALCUDIA® C-20.....	241
Figura IV. 2-12. Imagen de la granza obtenida de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M .....	243
Figura IV. 2-13. Imagen de las probetas de tracción e impacto obtenidas de las mezclas de PP reciclado y PP ISPLEN® PB 140 G2M .....	244
Figura IV. 2-14. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	245
Figura IV. 2-15. Variación del Módulo de Elasticidad en función del porcentaje en peso de PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	247
Figura IV. 2-16. Variación de la Deformación a la Rotura en función del porcentaje en peso de PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	248
Figura IV. 2-17. Variación de la Energía de Impacto en función del porcentaje en peso de PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	250
Figura IV. 2-18. Variación del índice de fluidez (MFI 230/2,16) en función del porcentaje de PP ISPLEN® PB 140 G2M.....	253
Figura IV. 2-19. Imagen de la granza obtenida de las mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® 5113. ....	255

Figura IV. 2-20. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de UHMWPE GUR® 5113.....	258
Figura IV. 2-21. Variación del Módulo de Elasticidad en función del porcentaje en peso de UHMWPE GUR® 5113.....	260
Figura IV. 2-22. Variación de la Deformación a la Rotura en función del porcentaje en peso de UHMWPE GUR® 5113.....	262
Figura IV. 2-23. Sección de rotura de las probetas obtenidas con mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® sin extrusión previa.....	262
Figura IV. 2-24. Sección de rotura de las probetas obtenidas con mezclas de PP reciclado y UHMWPE GUR® con extrusión previa .....	263
Figura IV. 2-25. Variación de la Energía de Impacto en función del porcentaje en peso de PP UHMWPE GUR® 5113.....	264
Figura IV. 2-26. Variación del índice de fluidez (MFI 230/2,16) en función del porcentaje de UHMWPE GUR® 5113.....	266
Figura IV. 2-27. Curvas de viscosidad de las mezclas de PP reciclado con diferentes porcentajes en peso de UHMWPE GUR® 5113 .....	267
Figura IV. 2-28. Curvas de viscosidad del PP 40% UHMWPE y del PP PPH 3060 de TOTAL® .....	269
Figura IV. 2-29. Imagen de la granza obtenida de las mezclas de de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20.....	271
Figura IV. 2-30. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de HDPE ALCUDIA® C-20 .....	274
Figura IV. 2-31. Variación del Módulo de Elasticidad en función del porcentaje en peso de HDPE ALCUDIA® C-20. ....	275
Figura IV. 2-32. Variación de la Deformación a la Rotura en función del porcentaje en peso de HDPE ALCUDIA® C-20. ....	277

Figura IV. 2-33. Sección de rotura de las probetas obtenidas con mezclas de PP reciclado y HDPE ALCUDIA® C-20. ....	277
Figura IV. 2-34. Variación de la Energía de Impacto en función del porcentaje en peso de PP HDPE ALCUDIA® C-20. ....	279
Figura IV. 2-35. Variación del índice de fluidez (MFI 230/2,16) en función del porcentaje de HDPE ALCUDIA® C-20. ....	281
Figura IV. 2-36. Curvas de viscosidad de las mezclas de PP reciclado con diferentes porcentajes en peso de HDPE ALCUDIA® C-20.....	282
Figura IV. 2-37. Pérdida de Tensión de Rotura ( $R_m$ ) en función del MFI resultante de la mezcla. ....	285
Figura IV. 3-1. Representación de la Hidrólisis del PET.....	293
Figura IV. 3-2. Detalle del efecto de deslaminación en la sección de la muestra con un 15% de HDPE.....	298
Figura IV. 3-3. Detalle del efecto de deslaminación en la superficie de la muestra con un 15% de HDPE.....	299
Figura IV. 3-4. Imagen-espectro AFM sobre zona de estudio 10 x 10 $\mu$ m.....	299
Figura IV. 3-5. Imagen-espectro AFM sobre zona de estudio 3 x 3 $\mu$ m.....	300
Figura IV. 3-6. Variación de la tensión de rotura en función de la $T^a$ del molde de inyección..	302
Figura IV. 3-7. Variación del Módulo de Elasticidad en función de la $T^a$ del molde de inyección.....	303
Figura IV. 3-8. Variación de la deformación a la rotura en función de la $T^a$ del molde de inyección.....	304
Figura IV. 3-9. Variación de la tensión de rotura en función del porcentaje en peso de HDPE	305
Figura IV. 3-10. Variación del Módulo de Elasticidad en función del porcentaje en peso de HDPE añadido.....	306
Figura IV. 3-11. Variación de la Deformación a la Rotura en función del porcentaje en peso de HDPE añadido.....	308

Figura IV. 3-12.Variación de la Dureza en función del porcentaje en peso de HDPE añadido. .....	309
Figura IV. 3-13.Curva calorimétrica del proceso de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del PET .....	311
Figura IV. 3-14.Curvas calorimétricas de muestras de PET inyectadas a temperaturas de molde de 30 y 80 °C .....	313
Figura IV. 3-15.Variación de la Energía de Cristalización en función de la temperatura del molde a la que se inyectan las muestras .....	314
Figura IV. 3-16.Variación de la Energía de Fusión en función de la temperatura del molde a la que se inyectan las muestras .....	315
Figura IV. 3-17.Curvas calorimétricas de PET con distintos porcentajes de HDPE.....	316
Figura IV. 3-18. Correlación real y teórica entre la Energía de fusión y el porcentaje en peso de HDPE añadido al PET .....	317
Figura IV. 3-19. Curva calorimétrica de una muestra de PET calentada lentamente en estufa .....	318
Figura IV. 3-20. Curvas TMA de muestras de PET obtenidas a diferentes temperaturas de molde .....	319
Figura IV. 3-21. Curva TMA de una muestra de PET .....	320
Figura IV. 3-22. Valores de viscosidad a velocidades de cizalla de 5000 y 10000 s <sup>-1</sup> de las mezclas de PET con distintos porcentajes en peso de HDPE.....	322
Figura IV. 3-23. Vista y dimensiones del ‘macetero’ inyectado .....	323