



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

**“ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE DESECHOS DE POLIESTIRENO EXTRUIDO EXPANDIDO Y
SU REUTILIZACIÓN EN LÁMINAS PARA TERMOFORMADO”**

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

FRANCISCO IGNACIO CUESTA LAURET

GUAYAQUIL-ECUADOR

2014

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mi Directora de tesis la Ing. Jenny Venegas por su apoyo durante el proceso de elaboración de esta tesis y sus conocimientos en el área de polímeros.

Gracias a mis compañeros de la carrera de ingeniería química, profesores y demás amigos que me ayudaron a lo largo de toda la carrera.

Gracias a ASEPLAS (Asociación Ecuatoriana de Plásticos) y al

LEMAT (Laboratorio de Ensayos Metrológicos y Materiales) por permitirme hacer uso de sus equipos de laboratorio para el desarrollo de la presente investigación.

Gracias a Dios por su gracia y su provisión para poder culminar mis estudios y acabar la tesis de grado conforme él permitió.

DEDICATORIA

A mi familia.

A mis amigos.

A mi Directora de Tesis, Ing.

Jenny Venegas.

A todos los que conforman la
comunidad politécnica.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Msc. Oswaldo Valle Sánchez

PRESIDENTE DEL TRIBUNAL

Msc. Jenny María Venegas Gallo

**DIRECTOR DEL TRABAJO FINAL DE
GRADUACIÓN**

Msc. Raúl Serrano Carlín

VOCAL PRINCIPAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido
de esta Tesis de Grado
me corresponde exclusivamente;
y el patrimonio intelectual de la misma
a la Escuela Superior Politécnica del Litoral.”

(Reglamento de exámenes y Títulos profesionales de la ESPOL)

Francisco Ignacio Cuesta Lauret

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tiene como finalidad evaluar las propiedades de unas muestras determinadas de poliestireno extruido desechado (XPSd) que difícilmente pueden ser reutilizadas por una empresa productora de envases plásticos en la ciudad de Guayaquil. La caracterización de aquellas muestras se desarrolló mediante pruebas de laboratorio para determinar propiedades importantes para los materiales plásticos como el índice de fluidez y la temperatura de transición vítrea, para así determinar de qué manera este material puede ser aprovechado para producir láminas espumadas de XPS (poliestireno extruido) óptimas. Para esto se produjeron láminas de diferentes tipos y se evaluó los efectos de la variación de propiedades.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	II
Dedicatoria	IV
Tribunal de graduación	V
Declaración expresa	VI
Resumen	VII
Índice General	VIII
Abreviaturas	XII
Simbología	XIV
Índice de Figuras	XVI
Índice de Tablas	XIX
1. INTRODUCCION	20
1.1. Antecedentes y Justificación	21
1.2. Planteamiento del Problema	23
1.3. Objetivos	26
1.3.1. Objetivo general	26
1.3.2. Objetivos específicos	26
1.4. Hipótesis	27
1.5. Estructura del documento	27

2. MARCO TEÓRICO	29
2.1. Polímeros y sus propiedades	30
2.1.1. Definición de polímero	30
2.1.2. Clasificación de los polímeros	30
2.1.3. Obtención de los polímeros sintéticos	33
2.1.3.1. Polimerización por condensación (etapas)	34
2.1.3.2. Polimerización por adición (cadena)	36
2.1.4. Propiedades de los polímeros	40
2.1.4.1. Peso molecular	40
2.1.4.2. Arquitectura de las cadenas	47
2.1.4.3. Estructura cristalina y amorfa	53
2.1.4.4. Temperaturas de transición	55
2.1.4.5. Propiedades mecánicas	60
2.1.5. Definición de poliestireno	60
2.1.6. Obtención del poliestireno	62
2.1.7. Tipos de poliestireno	64
2.2. Proceso de extrusión de espumado	66
2.2.1. Información general y descripción del proceso	66
2.2.2. Producto resultante del proceso	68
2.3. Reciclaje	68
2.4. Casos anteriores	70
3. METODOLOGIA DEL PROYECTO	73
3.1. Definición del objeto de estudio	74

3.2. Recolección y clasificación de muestras	75
3.3. Variables a considerar	77
3.3.1. Parámetros provenientes de medición de IF	78
3.3.2. Parámetros provenientes de DSC	80
3.3.3. Parámetros provenientes de TGA	83
3.3.4. Parámetros provenientes de Impactometría	86
3.4. Equipos y metodología para pruebas de caracterización	87
3.4.1. Ensayos realizados en Plastómetro	87
3.4.2. Ensayos realizados en Calorímetro	90
3.4.3. Ensayos realizados en Impactómetro	94
3.5. Tratamiento estadístico de datos	96
4. ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	101
4.1. Análisis de resultados	102
4.1.1. Distribución de muestras según su resultado de índice de fluidez	102
4.1.2. Análisis estadístico entre valores de índice de fluidez	106
4.1.3. Implicaciones de resultados de DSC en peso molecular	113
4.1.4. Resultados de análisis de aditivos en TGA	118
4.2. Correlación entre materiales, virgen y reciclado	124
4.2.1. Estudio de matriz de correlaciones	124
4.2.2. Correlación entre índice de fluidez y viscosidad	126
4.2.3. Correlación entre viscosidad y masa perdida en TGA	127
4.3. Estudio de causa de problemas	129
4.3.1. Efecto causado por variación de porcentaje inorgánico presente	129

4.3.2. Efecto causado por variación de índice de fluidez	131
4.4. Propuestas de reutilización en láminas para termoformado	142
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	145
5.1. Conclusiones	146
5.2. Recomendaciones	148
Anexos	
Bibliografía	

ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
Al	Aluminio
ANOVA	Análisis de Varianza
ASEPLAS	Asociación Ecuatoriana de Plásticos
ASTM	Sociedad Americana de Pruebas de Materiales
C	Carbono
Cr	Cromo
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
EPS	Poliestireno expandido
H	Hidrógeno
HIPS	Poliestireno de alto impacto
ISO	Organización Internacional de Normalización
LEMAT	Laboratorio de Ensayos de Materiales
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
Mo	Molibdeno
PC	Policarbonato
PCTFE	Poli Cloro Tri Fluoro Etileno
PE	Polietileno

PEAD	Polietileno de alta densidad
PEBD	Polietileno de baja densidad
PET	Poli Etilen Tereftalato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PTFE	Poli Tetra Fluoro Etileno
PVC	Poli Cloruro de Vinilo
RPP	Polipropileno Reciclado
SAN	Estireno Acrilo Nitrilo
Sn	Estaño
T	Temperatura
TGA	Análisis Termo Gravimétrico
Ti	Titanio
UNEN-EN	Una Norma Española, Norma Europea
V	Vanadio
XPS	Poliestireno extruido
XPSd	Poliestireno extruido desechado
Zr	Zirconio

SIMBOLOGÍA

%	porcentaje
Δ	delta, diferencia
Σ	sumatoria
°C	grados centígrados
μ	viscosidad
∞	Infinito
C=C	dos carbonos con enlace doble
C4	cuatro carbonos
C6	seis carbonos
cm	centímetros
cp	capacidad calorífica
g	Gramos
h	Horas
kg	kilogramos
Me	Mediana
min	Minutos
ml	mililitros
Mn	Peso molecular promedio en número

Mw	Peso molecular promedio en masa
N ₂	Nitrógeno
Pa	pascales
s	segundos
Tg	temperatura de transición vítrea
ton	tonelada

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Gráfico que muestra porcentajes de material plástico presente en bodegas en agosto del 2014.	24
Figura 1.2.	Lámina de XPS negra con defecto de franjas.	25
Figura 2.1.	Representación de reacción de esterificación para la formación de PET, ejemplo de polimerización por condensación.	35
Figura 2.2.	Molécula de etileno que al polimerizarse con otras moléculas iguales produce polietileno, ejemplo de poliadición.	37
Figura 2.3.	Polimerización en cadena del estireno para formar poliestireno.	38
Figura 2.4.	Curva típica de distribución de pesos moleculares.	44
Figura 2.5.	Sección lateral del horno de un medidor de índice de fluidez.	47
Figura 2.6.	Morfología de cadenas poliméricas.	48
Figura 2.7.	Tipos de ramificación en cadenas de PE.	49
Figura 2.8.	Entrecruzado de cadenas de polímeros.	50
Figura 2.9.	Secuencia estereoestructural de polímeros vinílicos.	52
Figura 2.10.	Regiones cristalina y amorfa de un polímero, típico de un PEAD.	53
Figura 2.11.	Diferentes curvas de flujo de calor con sus transiciones vítreas con diferentes pesos moleculares promedio.	56
Figura 2.12.	Curva de flujo de calor versus temperatura con sus diferentes secciones.	58
Figura 2.13.	Curvas de porcentaje de pérdida de masa versus temperatura, de PP virgen y RPP.	59
Figura 2.14.	Símbolo de triángulo de reciclaje del PS.	61
Figura 2.15.	Fórmula representativa del poliestireno según estructura de Lewis.	61

Figura 2.16.	Fases de polimerización radicalaria del poliestireno.	63
Figura 2.17.	Esquema de una extrusora de XPS.	67
Figura 3.1.	Pallets con sacos de XPSd pelletizado.	76
Figura 3.2.	Gráfico de correlación entre índice de fluidez y viscosidad.	80
Figura 3.3.	Inflexión en curva de DSC, de donde se obtiene el valor de Tg.	81
Figura 3.4.	Inflexión en curva de DSC, de donde se obtiene el valor de Δc_p .	82
Figura 3.5.	Curva de descomposición de muestra de PTFE obtenida de TGA.	84
Figura 3.6.	Curva de descomposición de muestra de nylon reforzada con fibra de vidrio obtenida de TGA.	85
Figura 3.7.	Plastómetro, Laboratorio de plásticos, ASEPLAS.	87
Figura 3.8.	Material bajo análisis saliendo del túnel de calor para ser cortado y pesado.	89
Figura 3.9.	Equipo DSC/TGA o Calorímetro, LEMAT.	90
Figura 3.10.	Crisoles en equipo DSC/TGA.	92
Figura 3.11.	Monitor de computador con Software para ensayo de DSC/TGA.	93
Figura 3.12.	Impactómetro, Laboratorio de plásticos, ASEPLAS.	94
Figura 3.13.	Ilustración y medidas en centímetros de dimensiones de probeta para ensayo de impacto.	95
Figura 4.1.	Diagrama de cajas de índices de fluidez de PS reciclado y de PS virgen.	103
Figura 4.2.	Distribución de muestras recolectadas. Histograma de frecuencias de índices de fluidez de PS reciclado.	105
Figura 4.3.	Diagrama de cajas de índices de fluidez de PS de los grupos NA y BA, para analizar causalidad de variación por presencia de colorante negro.	108
Figura 4.4.	Diagrama de cajas de índices de fluidez de PS de los grupos NA y NO, para analizar causalidad de variación por presencia de aditivo "A".	110

Figura 4.5.	Diagrama de cajas de índices de fluidez de PS de los grupos NO y V, para analizar causalidad de variación por procesamiento.	112
Figura 4.6.	Gráfico de peso molecular promedio en número (M_n) obtenido a partir de la temperatura de transición vítrea (T_g) por medio de la ecuación de aproximación de Flory y Fox versus el índice de fluidez (IF).	116
Figura 4.7.	TGA de los tres aditivos que se usan para extrudir PS: (a) colorante negro, (b) aditivo "A" y (c) talco.	119
Figura 4.8.	TGA de PS pelletizado negro con aditivo "A" (curva azul) y de PS virgen (curva roja).	122
Figura 4.9.	Gráfico de Viscosidad vs Índice de fluidez en muestras V y NA.	126
Figura 4.10.	Gráfico Viscosidad vs Porcentaje inorgánico restante en muestras V y NA.	128
Figura 4.11.	Imagen de mezcla de PS virgen con XPSd pelletizado y aditivos después de ingresar a la tolva para la fabricación de muestras de láminas extruidas de XPS.	134
Figura 4.12.	Diagrama de cajas de resistencia al impacto de láminas de PS virgen y de índice de fluidez bajo.	137
Figura 4.13.	Diagrama de cajas de resistencia al impacto de láminas de PS virgen y de índice de fluidez alto.	139
Figura 4.14.	Diagrama de cajas de resistencia al impacto de láminas de PS virgen, de IF bajo y de IF alto.	141

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I	Valores de composición de aditivos obtenidos de TGA	121
Tabla II	Valores promedio de composición de material virgen y de material NA obtenidos de TGA	123
Tabla III	Índices de fluidez de las muestras de aditivos	130
Tabla IV	Formulaciones de aditivos usadas para proceso productivo de láminas de XPS del tipo NA	132
Tabla V	Formulaciones para elaboración de muestras para prueba de impacto	133
Tabla VI	Resultados en J/m de prueba de impacto	135
Tabla VII	Propuesta de reutilización en mezcla según su IF	143

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y Justificación

Una empresa manufacturera de envases plásticos comenzó a desarrollar diferentes productos de XPS desde el año 2000. A partir del año 2012 se comenzó a observar que el material desechado de PS ocupaba mucho espacio en las áreas de almacenamiento y que cuando se lo volvía a ingresar al proceso productivo en lugar del material virgen, el material era muy difícil de procesar o salían productos de mala calidad.

Muchas de las veces que se tenía la intención de reutilizar el material, éste sí podía ser procesado pero otras veces no. Asimismo la calidad del producto variaba significativamente entre lotes.

El hecho de reutilizar el XPSd ayudaría en múltiples aspectos si se logra aprovechar. Esto podría realizarse en tres formas: En primer lugar, al caracterizar tanto el XPSd ubicado en bodega como el que constantemente está siendo generado, se podrá conocer sus propiedades fundamentales y así saber a qué proceso y en qué proporción debe ser utilizado este material para que sea

reprocesable. De esa manera ya no sería necesario utilizar sólo materia prima virgen, sino también material reciclado ya caracterizado. Esto ayudaría en gran manera a disminuir los costos de producción.

En segundo lugar, se estaría implementando una metodología más sistemática y organizada en la empresa, ya que actualmente se asume que las propiedades del material reciclado son iguales a las del material virgen, y la mala reutilización genera más producto no conforme. Esta forma de trabajar ahorraría tiempo porque desde su inicio los productos serían fabricados correctamente, y se evitaría el tiempo innecesario que se gasta en hacer pruebas aleatorias para encontrar una proporción de materiales que sea procesable y que salga dentro de los parámetros de calidad, ya que ahora se conocerían las propiedades del material.

En último lugar, el espacio de almacenaje que está siendo ocupado actualmente por el XPSd almacenado ahora estaría libre, y se podría aprovechar para colocar nuevas máquinas en vez de invertir dinero en construcción de nuevos galpones.

Realizar este tipo de caracterización al material ayudará a determinar la formulación adecuada de XPSd con PS virgen para que sean aptos para ser extruidos y así obtener láminas para termoformado de buena calidad. Esto representará un ahorro económico significativo en las tres formas ya planteadas: material virgen, tiempo de pruebas y espacio de bodega.

1.2. Planteamiento del problema

Actualmente hay un gran problema en las bodegas ya que este espacio está siendo ocupado por el material que se muele y se pelletiza. El tipo de material que se encuentra en mayor proporción en estas bodegas es precisamente el XPSd, llamado también PS Foam.

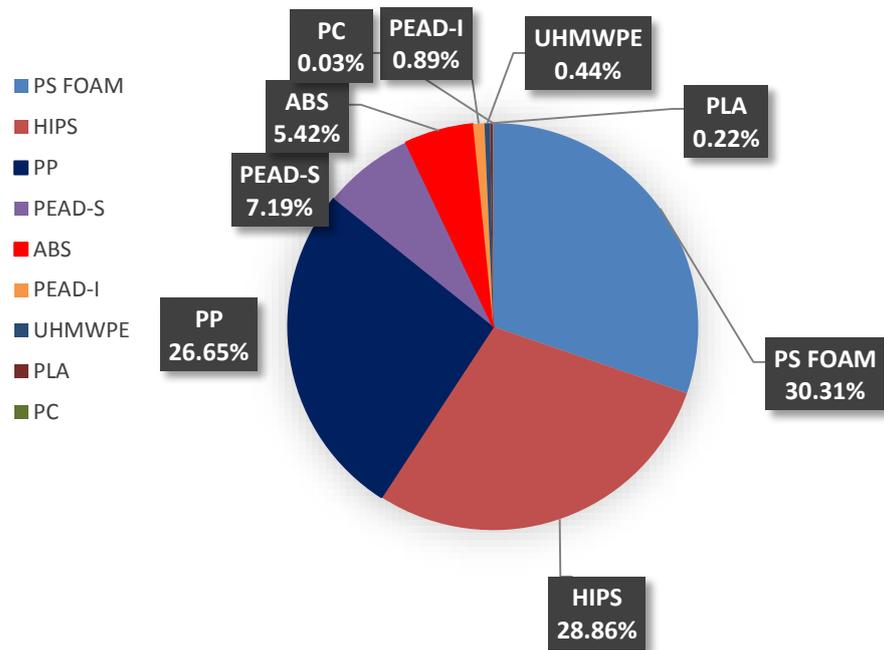


Figura 1.1.: Gráfico que muestra porcentajes de material plástico presente en bodegas en agosto del 2014.

Fuente: Cuesta, F., 2014.

Muchas de las propiedades de estos pellets son bastante diferentes entre lotes, y las veces que se han tratado de utilizar los pellets como materia prima, los rollos de láminas de XPS (de 75 cm de ancho) salen con grietas de unos 2 cm en la misma dimensión como se muestra en la Figura 1.2. (lámina negra), en vez de salir completamente lisas:

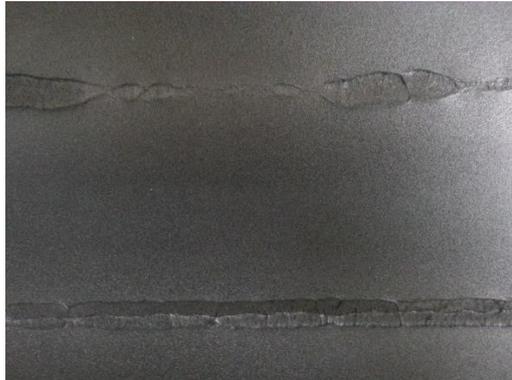


Figura 1.2.: Lámina de XPS negra con defecto de franjas

Fuente: Cuesta, F., 2013.

Además de problemas como este, las láminas también suelen presentar quemaduras, falta de expansión hasta el espesor debido de las láminas, fragilidad y deficiencia de absorción, cuando se hacen bandejas que absorben líquidos. Todos estos defectos generan problemas grandes en lo que respecta a la calidad y producen grandes pérdidas cuando se presentan reclamos y devoluciones de productos.

Una de las razones por las que esto sucede, es porque al programar una producción, no se conocen realmente las propiedades del material a ser procesado. Sucede a veces que cuando se termina de usar el lote de este material y se comienza a usar otro, la producción

se detiene porque las láminas presentan los problemas antes mencionados debido a que tienen diferentes características, y se genera más material de desecho. Por lo tanto es necesario caracterizar este material para determinar su uso más apropiado analizando las causas de los problemas.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

- Determinar el mejor uso para el material XPSd en base a un análisis de sus propiedades.

1.3.2. Objetivos específicos

- Determinar algunas de las propiedades más importantes en cada grupo de muestras seleccionadas.
- Clasificar muestras analizadas según sus propiedades.
- Establecer relaciones entre las propiedades determinadas.
- Establecer la proporción óptima de material reciclado en las mezclas.

- Proponer la organización de los desechos nuevos por lote de producción y calidad de material.

1.4. Hipótesis

El análisis del XPSd permitirá establecer las formulaciones necesarias para poder reutilizarlo en láminas para termoformado.

1.5. Estructura del documento

En el Capítulo 2 se encuentra la base teórica para desarrollo de esta investigación. Presenta la información de tal forma que se comienza dando una definición general de los polímeros para conocer en qué consiste el objeto de este estudio hasta acercarse de manera específica y detallada al mismo. También introduce sus orígenes, procesos productivos, reciclaje y sus diferentes propiedades para dar a conocer de qué forma se la da uso, de tal manera que el producto final sea el más óptimo.

El Capítulo 3 presenta la metodología que se utilizará para la presente investigación. Esto se considera desde la etapa de recolección de muestras hasta los ensayos en los equipos de

laboratorio. Se describe qué procedimiento se debe llevar a cabo, qué parámetros se busca obtener y el tratamiento estadístico que se le dará a los datos obtenidos.

En el Capítulo 4 se detalla qué resultados se obtuvieron de los análisis realizados con la metodología descrita en el capítulo anterior y se explican y demuestran las causas por las cuales se obtuvieron esos resultados. Se busca, además, correlaciones entre diferentes propiedades para determinar estas causas y definir así la manera más óptima para reutilizar el material siendo estudiado.

Finalmente, el Capítulo 5 contiene las conclusiones en base a los resultados obtenidos en el capítulo anterior y las recomendaciones que se sugiere deben tomarse por parte de la empresa con la problemática planteada.

CAPÍTULO 2
MARCO TEÓRICO

2.1. Polímeros y sus propiedades

2.1.1. Definición de polímero

La palabra “polímero” procede del griego, y significa literalmente “muchas partes” [1]. Aquellas moléculas constituidas por cientos de miles de átomos son llamadas macromoléculas, y aquellas macromoléculas orgánicas con unidades que se repiten son llamados polímeros [2, 3]. A esta unidad que se repite en el polímero se la conoce con el nombre de "unidad monomérica", y la longitud de la cadena del polímero está determinada por el número de unidades que se repiten en la cadena, lo cual es llamado grado de polimerización [4].

2.1.2. Clasificación de los polímeros

Hay varias maneras de clasificarlos. Principalmente se consideran dos formas, según su origen y según su comportamiento ante el calor y esfuerzos [5].

a) Según su origen

Polímeros naturales: Provenientes directamente del reino vegetal o animal; como la celulosa, el almidón, proteínas, caucho natural, etc.

Polímeros semisintéticos: Polímeros naturales modificados químicamente; como el caucho hidrogenado, halogenado o hidrohalogenado; ésteres y éteres de celulosa como el nitrato de celulosa, metil celulosa, etc.

Polímeros sintéticos: Aquellos que se obtienen por proceso de polimerización controlados por el hombre a partir de materias primas de peso molecular relativamente bajo; como el nylon, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliésteres, cloruro de polivinilo, etc.

b) Según su comportamiento

Polímeros termoplásticos: Son materiales sólidos a temperatura ambiente, pero cuando se someten a temperatura de algunos cientos de grados centígrados se

convierten en líquidos viscosos. Esta característica permite conformarlos fácil y económicamente en productos útiles. Pueden sujetarse repentinamente a ciclos de calentamiento y enfriamiento sin que se degraden significativamente. Algunos ejemplos son el polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, nylon, etc.

Polímeros termofijos o termorígidos: Éstos no toleran ciclos de calentamiento y enfriamiento como lo hacen los termo plásticos. Con el calentamiento inicial se ablandan y fluyen para ser moldeados, pero las temperaturas elevadas producen también una reacción química que endurece el material y lo convierte en un sólido infusible. Si este polímero termofijo se recalienta, se degrada por pirólisis en lugar de ablandarse. Algunos ejemplos de éstos son los plásticos fenólicos, los epóxicos y ciertos poliésteres.

Elastómeros: Son polímeros que exhiben una extrema extensibilidad elástica, cuando se sujetan a esfuerzos mecánicos relativamente bajos. Algunos elastómeros pueden estirarse alargando 10 veces su longitud y luego

recuperan completamente su forma original. Aunque sus propiedades son bastante diferentes a las de los termofijos, comparten una estructura molecular similar a ellos, pero diferente a la de los termoplásticos. El más común de los ejemplos podría ser el hule natural, aunque los hules sintéticos lo superan en producción.

2.1.3. Obtención de los polímeros sintéticos

El proceso en el que un monómero o una mezcla de monómeros se convierten en un polímero es llamado polimerización, siendo constituido un monómero por moléculas monoméricas [4].

Las reacciones de polimerización son muy variadas y sus mecanismos de reacción obedecen a la estructura química de los monómeros que les dan origen. Por lo tanto, la mayoría de estos mecanismos son los mismos que se observan en las reacciones químicas de las moléculas orgánicas más sencillas [2].

Hay dos sistemas que se utilizan para dividir los tipos de polimerización: El primero, desarrollado por Carothers en 1929 como Sistema Condensación-Adición, y el segundo desarrollado por Flory en 1953 llamado Sistema Etapas-Cadena [6].

Hoy en día, sin embargo, se considera que los términos condensación y etapas así como adición y cadena son sinónimos, haciendo por lo tanto Carothers y Flory la misma distinción entre los tipos de reacciones de polimerización pero con diferentes enfoques [2].

2.1.3.1. Polimerización por condensación (etapas)

Este tipo de polimerización emplea dos monómeros difuncionales (un monómero que tiene dos grupos funcionales distintos) que reaccionan entre sí, aunque ocurre también en otros polímeros polifuncionales. Al hacerlo, algunos átomos del monómero no pasan a formar parte del polímero. Un ejemplo es la reacción de esterificación de un ácido carboxílico con un alcohol difuncional para

dar un poliéster lineal. Este es el caso de polietilentereftalato (PET) formado a partir de la reacción del ácido tereftálico con el etilenglicol:

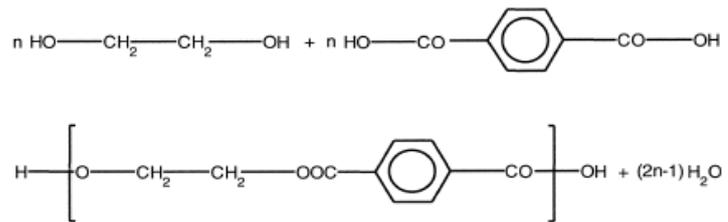


Figura 2.1.: Representación de reacción de esterificación para la formación de PET, ejemplo de polimerización por condensación.

Fuente: Mier, J., Artiga, R., García, L., 1997

Debido a que ahora hay menos masa en el polímero que en los monómeros originales, decimos que el polímero está condensado con respecto a los monómeros, motivo por el cual este tipo de reacción recibió su nombre por Carothers. Como subproducto, puede obtenerse por ejemplo moléculas de agua, de cloruro de hidrógeno, de etanol u otro tipo de moléculas dependiendo de los monómeros a polimerizarse [1]. Flory, por otro lado,

no basó su clasificación en el cambio de masa del polímero con respecto a los monómeros durante la polimerización sino en la manera en que los monómeros reaccionaban entre sí para polimerizarse [2, 6].

2.1.3.2. Polimerización por adición (cadena)

Cuando las moléculas tienen dobles enlaces $C=C$, la polimerización se realiza en cadena debido a la alta reactividad de estos enlaces que pueden ser activados por los denominados iniciadores [1].

Este tipo de polimerización es denominada por adición, según el sistema de Carothers, debido a que, a diferencia de la polimerización por condensación, el polímero mantiene exactamente el mismo peso molecular [2], como se muestra en el siguiente ejemplo:



Figura 2.2.: Molécula de etileno que al polimerizarse con otras moléculas iguales produce polietileno, ejemplo de poliadición.

Fuente: Blanco, F., 2005

Una molécula de etileno está compuesta de dos átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno, y la unidad repetitiva del polietileno tiene asimismo dos átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno (28 g/mol en ambos casos). Así, cuando se polimeriza el etileno para obtener polietileno, cada átomo de la molécula de etileno se transforma en parte del polímero, y el monómero es adicionado al polímero en su totalidad [6].

Que se dé este tipo de polimerización implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion (positivo o negativo) o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre [7].

Una de las características principales de este tipo de polimerización es que ésta se desarrolla mediante la adición continua de un monómero a una cadena en crecimiento que contiene un extremo activado. A diferencia de la polimerización por reacción en etapas, cada paso es dependiente del anterior [2]. En la Figura 2.3. se detalla una polimerización por crecimiento de cadena, que corresponde a la polimerización aniónica del estireno, para obtener poliestireno.

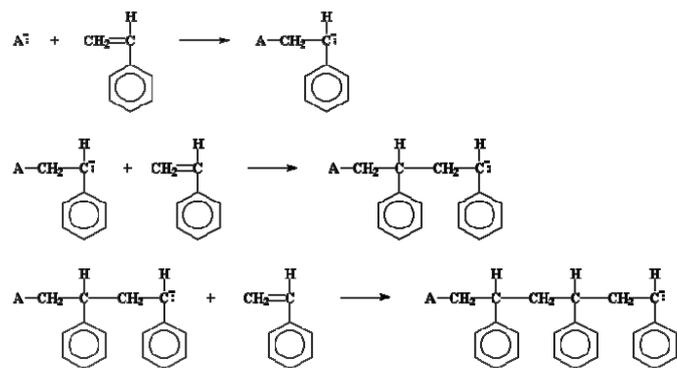


Figura 2.3.: Polimerización en cadena del estireno para formar poliestireno.

Fuente: Blanco, F., 2005

Para cada cadena de poliestireno en formación, solamente un monómero de estireno puede ser

adicionado a la cadena (llamado así por Flory debido a ese comportamiento). Este tipo de polimerización presenta reacciones de iniciación, propagación y de terminación.

La iniciación puede ser inducida por calor o por radiación (ultravioleta y rayos gama), o por agentes químicos (iniciadores). La primera, proporciona una homólisis (rompimiento de un enlace químico resultando en la formación de dos radicales libres) del doble enlace del monómero, resultando en un mecanismo de reacción vía radicales libres. La iniciación química en cambio puede provocar heterólisis (rompiendo un enlace químico resultando en dos iones de cargas opuestas) del doble enlace. También es posible iniciar una polimerización en cadena por coordinación, en donde el iniciador es un catalizador constituido por compuestos de transición organometálicos, como los Ziegler-Natta o metallocenos, solo aplicable a monómeros apolares [6]. Son constituidos por una sal de un metal de transición, generalmente un

haluro de Ti, Cr, Mo, V o Zr, y un activador organometálico que suele ser un alquilmetal de Al o Sn.

En la propagación, las especies activas generadas añaden otra unidad monomérica, creando así nuevas moléculas activas. Posteriormente se repiten nuevas adiciones hasta el final del proceso.

Es allí, en la etapa de terminación, en donde el crecimiento de la cadena macromolecular puede terminar por reacción con otra cadena también en crecimiento o con otra especie presente en la mezcla, o bien por descomposición espontánea de la especie activa [1].

2.1.4. Propiedades de los polímeros

2.1.4.1. Peso molecular

La variable que define fundamentalmente las propiedades físicas y químicas de un polímero es

su peso molecular [1]. Las propiedades mecánicas de un polímero dependen en realidad de esta propiedad. Debido, además, a que una muestra de polímero está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos pero con distinta longitud de cadena (y por lo tanto diferentes pesos moleculares), existe una variabilidad o distribución de pesos moleculares dentro del material mismo [2]. Existe, por lo tanto, una distribución estadística de pesos moleculares relativamente estrecha. Ésta depende de los métodos de síntesis. A los polímeros que presentan dicha distribución de pesos moleculares se les denomina polidispersos. Solamente las macromoléculas biológicas como proteínas y ácidos nucleicos sintetizadas de manera específica por organismos vivos son monodispersas ya que presentan un peso molecular definido [1]. Es por este motivo que el valor del peso molecular que se puede determinar es un peso molecular promedio.

Se determina de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\bar{M} = \sum n_i M_i \text{ (Ec. 2.1)}$$

Donde n_i es el número de moléculas con un grado de polimerización dado y M_i es el peso molecular correspondiente a dicha fracción.

Al aplicar esta ecuación se puede observar que se puede utilizar o la fracción en número (n_x) o bien la fracción en peso (w_x), obteniéndose por lo tanto pesos moleculares diferentes: el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso. Quedando la ecuación Ec. 2.1. modificada para cada caso de la siguiente forma:

$$\bar{M}_n = \sum n_x M_x \text{ (Ec. 2.2)}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x \text{ (Ec. 2.3)}$$

Donde M_n corresponde al peso molecular promedio en número y M_x al peso molecular promedio en peso [2].

El primero también se puede definir como el peso total de todas las moléculas presentes en la muestra del polímero (W) dividido entre el número total de moles presente, conociendo que ese peso total está constituido por fracciones de diferentes pesos moleculares. La expresión del peso molecular promedio en número está dado por:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{N_i} \text{ (Ec. 2.4)}$$

Donde N_i es el número de especies de peso molecular M_i .

Al graficar una curva de distribución de pesos moleculares, se puede apreciar, como en la siguiente figura, en qué secciones de la curva se encuentra cada peso molecular promedio [1, 2].

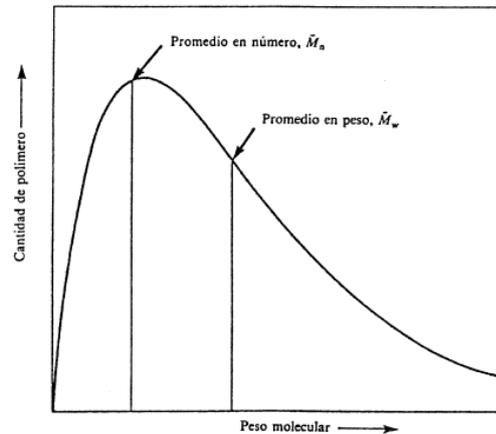


Figura 2.4.: Curva típica de distribución de pesos moleculares

Fuente: Mier, J., Artiga, R., García, L., 1997

Se comprueba que, para los polímeros típicos, M_n queda cerca del máximo de distribución ponderal, pero M_w , resulta igual o mayor que M_n debido a que las moléculas pesadas se ven favorecidas al promediar. Mientras que M_w es muy sensible a la presencia de especies de alto peso molecular, M_n está influido por las cadenas poliméricas de menor peso molecular [1].

Para medir la amplitud de la distribución de pesos moleculares, se calcula la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular

promedio en número, expresado por la siguiente ecuación:

$$ip = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \text{ (Ec. 2.5)}$$

A esta relación se llama índice de polidispersidad o de heterogeneidad [2, 8]. Valores de índice de polidispersidad próximos a la unidad representan una gran homogeneidad de pesos moleculares, por lo que la campana de distribución se vuelve estrecha. Por otro lado, valores mucho mayores a la unidad representan una amplia distribución de pesos moleculares con la campana bastante abierta. Por este motivo, valores de índice de polidispersidad muy cercanos a 1 presentan mucho mejores propiedades que aquellos con uno mucho mayor a 1 [1, 8].

En una misma distribución, las especies de bajo peso molecular pueden actuar como plastificantes ablandando el material y no contribuir en absoluto a la resistencia mecánica del polímero. Por su parte,

las especies de alto peso molecular elevan la viscosidad del polímero en estado fundido y, de esta manera, aumentan las dificultades en los procesos de conformado. Por estos motivos se debe poner especial atención en la caracterización de la distribución de pesos moleculares de un polímero [1].

En la industria, para medir indirectamente el peso molecular promedio, se determina el índice de fluidez (en g/10min), que es inversamente proporcional a la viscosidad [9, 10]. Se mide en un Plastómetro, que consiste básicamente en un barril calentado a una determinada temperatura, en donde ingresa el plástico y es sometido a una carga específica para pasar a través de un orificio estandarizado; todo de acuerdo a la norma ASTM D1238. En el caso del poliestireno, debe ser de 200°C y 5 kg [11].

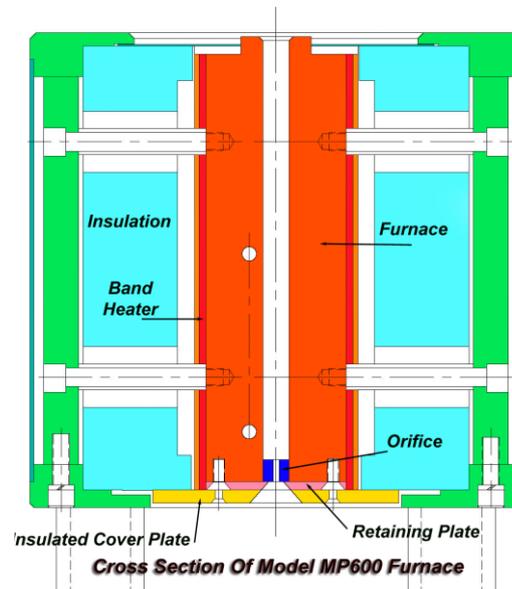


Figura 2.5.: Sección lateral del horno de un
medidor de índice de fluidez

Fuente: Tinius Olsen., 2007

2.1.4.2. Arquitectura de las cadenas

Según la morfología de las cadenas, los polímeros pueden ser clasificados como polímeros lineales, ramificados o entrecruzados, como se muestra en la siguiente figura:

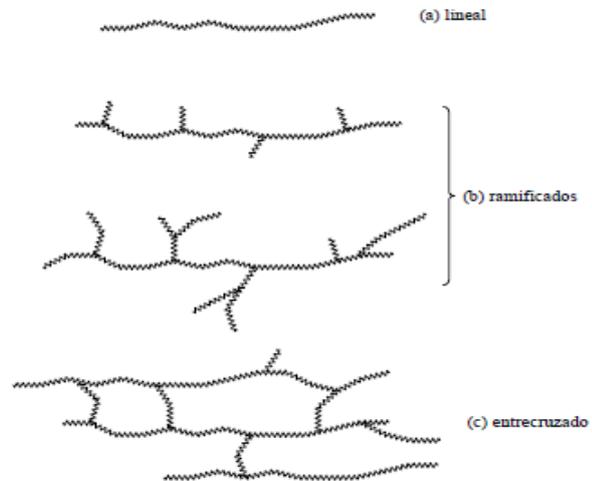


Figura 2.6.: Morfología de cadenas poliméricas

Fuente: López, F., 2004

Cuando las unidades monoméricas se encuentran unidas una al lado de la otra a lo largo de una sola dirección son denominadas polímeros lineales [2], como sucede con el polietileno de alta densidad, que es considerado tener ese tipo de estructura y con muy pocas ramificaciones [5].

Un polímero ramificado, como su nombre lo indica, contiene ramificaciones a lo largo de la cadena polimérica. Se puede observar diferentes grados de ramificación en el caso del polietileno representado en la figura siguiente:

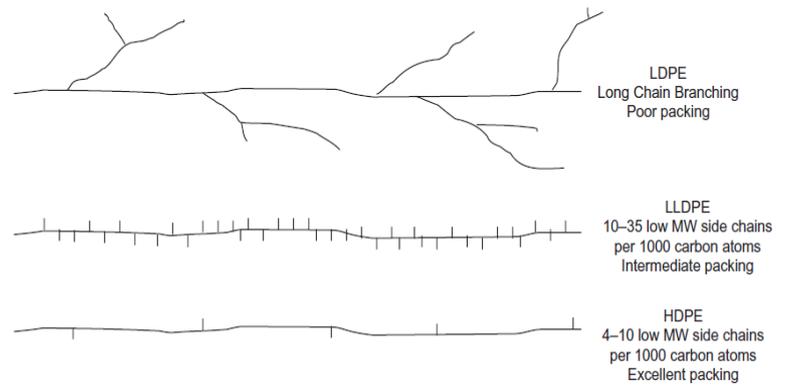


Figura 2.7.: Tipos de ramificación en cadenas de PE

Fuente: Karol, F., Jacobson, F., 1985

El polietileno de baja densidad contiene bastantes ramificaciones de cadenas largas a lo largo de la cadena, previniendo así el alineamiento de las cadenas y formando un material de baja densidad. El polietileno lineal de baja densidad contiene también varias ramificaciones a lo largo de la cadena, pero son de corta longitud, por lo que mayormente es lineal.

Generalmente, un polímero altamente ramificado es el resultado de una polimerización radicalaria no controlada en donde los radicales libres en los

extremos del polímero se alteran a sí mismos y generan estas cadenas de diferente longitud [12].

El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización o después mediante reacciones químicas diversas [2]. Fotooxidación, por ejemplo, da lugar a enlaces cruzados entre cadenas de polímeros en productos plásticos como fundas de polietileno, causando pérdida de flexibilidad; se conoce también como envejecimiento.

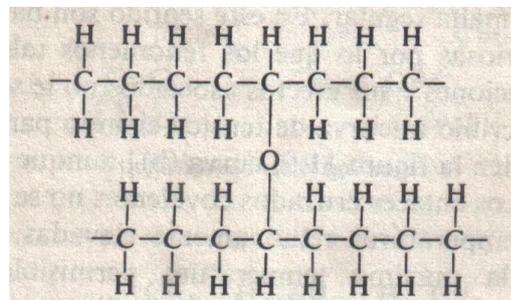


Figura 2.8.: Entrecruzado de cadenas de polímeros

Fuente: Anderson, J., Leaver, K., Rawlings, R.,

1978

Los enlaces cruzados se forman por efecto de los átomos de oxígeno (o por el azufre si está presente) bajo la acción catalítica de la luz del sol. Mientras que los polímeros ramificados son mucho menos solubles que sus homólogos lineales, los polímeros entrecruzados son materiales insolubles. El entrecruzamiento es usado para impartir buenas propiedades elásticas en algunos elastómeros, así como también para proporcionar rigidez y estabilidad dimensional a termoplásticos [5].

La tacticidad es otro punto a ser considerado en la arquitectura de un polímero. Es un término usado en la química de polímeros para referirse a la posición relativa del grupo colgante a lo largo de la cadena principal.

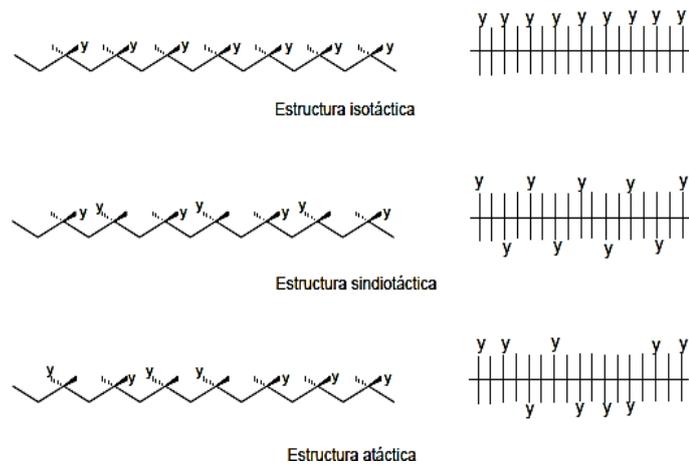


Figura 2.9.: Secuencia estereoestructural de
polímeros vinílicos

Fuente: López, F., 2004

Esta clasificación depende de la ubicación de los sustituyentes. Si se encuentran siempre del mismo lado de la cadena polimérica de carbonos, se les llama isotácticos. Si se encuentran en cambio distribuidos de manera alternada a lo largo de la cadena se les llama sindiotácticos. Cuando se encuentran distribuidos aleatoriamente a lo largo del plano de la cadena principal se llaman atácticos. El más comercial en el caso del polipropileno es el isotáctico, y en el caso del poliestireno lo es el atáctico [2, 12].

2.1.4.3. Estructura cristalina y amorfa

La cristalinidad de un polímero está determinada fundamentalmente por la estructura o el orden molecular que posee el mismo. Así, un material en el cual sus moléculas se encuentran empaquetadas de manera ordenada se dice que es cristalino, por el contrario uno en el que no existe orden molecular se considera amorfo [2].

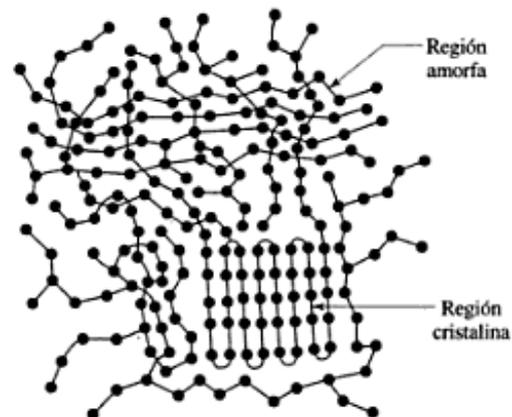


Figura 2.10.: Regiones cristalina y amorfa de un polímero, típico de un PEAD

Fuente: Kalpakjian S., Schmid, S., 2002

El grado de cristalinidad también se ve afectado por ramificaciones en la estructura. De esta manera un

polímero lineal puede convertirse en altamente cristalino, mientras que un polímero ramificado no, ya que sus ramificaciones interfieren con la alineación de las cadenas en un arreglo cristalino regular [13].

El estado amorfo se caracteriza por la ausencia tanto de orden axial como ecuatorial. El estado cristalino es en cambio un estado bifásico en el cual coexisten la fase cristalina junto con la amorfa, estando constituida la fase cristalina por zonas ordenadas que se encuentran inmersas en una matriz formada por un polímero amorfo.

Cuando la solidificación del material comienza, crece su viscosidad, lo que va obstaculizando el movimiento de las moléculas poliméricas, por lo que resulta difícil encontrar el arreglo regular necesario para la formación del cristal. Por esta razón, a los polímeros capaces de cristalizar se les denominan rigurosamente como polímeros semicristalinos. También, la cristalinidad disminuye

cuando el peso molecular disminuye, por el efecto que ejercen los terminales de cadena [2, 14].

2.1.4.4. Temperaturas de transición

Así como con las demás propiedades, éstas también se ven alterada por el peso molecular.

En general los polímeros se caracterizan por presentar dos tipos de transiciones térmicas principales: la temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión cristalina (T_m) [2, 8].

La primera es aquella en la cual la región amorfa toma las propiedades características del vidrio. A mayor peso molecular, ésta también aumenta, como se indica a continuación [8].

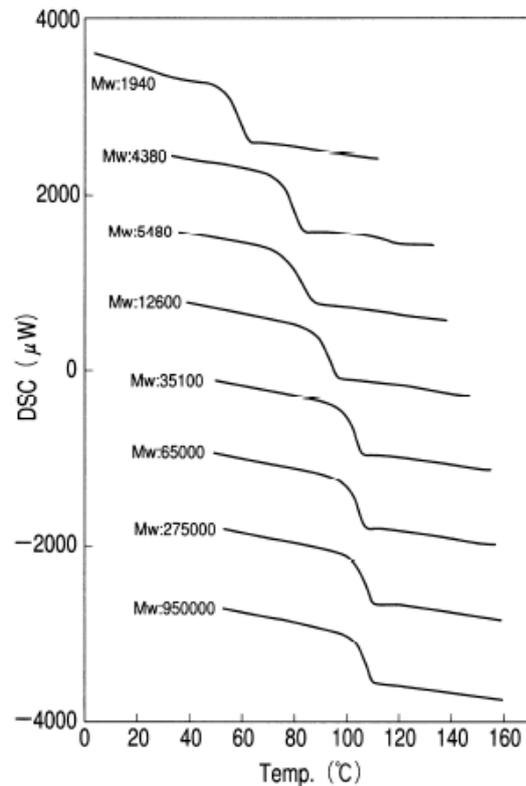


Figura 2.11.: Diferentes curvas de flujo de calor con sus transiciones vítreas con diferentes pesos moleculares promedio

Fuente: Hitachi Hi-Tech Science Corporation,
1995

La segunda es la temperatura de la región o dominio cristalino de la muestra. Estos dos valores afectan las propiedades mecánicas del polímero, a una determinada temperatura y determinan el intervalo de temperatura en el cual el polímero

puede ser empleado. Los polímeros completamente amorfos mostrarán solo la T_g , mientras que los polímeros semicristalinos exhiben ambas transiciones térmicas [2].

Esta propiedad se determina por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Es un tipo de análisis térmico que está diseñado para medir cambios en las propiedades térmicas del material que está siendo estudiado al variar la temperatura, aportando o absorbiendo calor dependiendo del tipo de transición térmica (endotérmica o exotérmica) en el que se encuentra el material según un determinado rango de temperaturas [15]. La T_g y otros puntos térmicos se obtienen a partir de una curva similar a la siguiente:

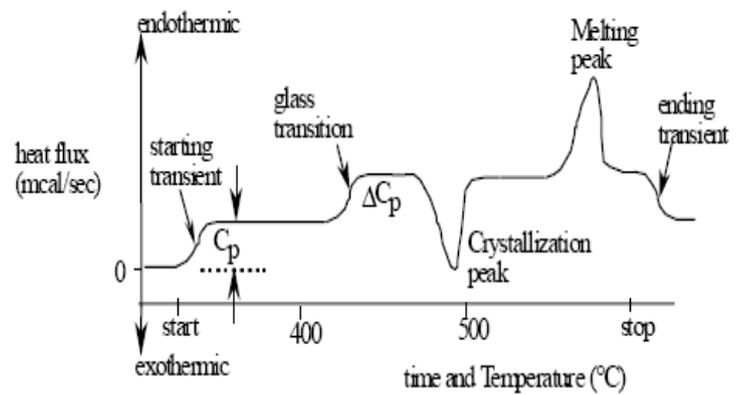


Figura 2.12.: Curva de flujo de calor versus temperatura con sus diferentes secciones

Fuente: Sandler, S., Karo, W., 1998

Más puntos térmicos también pueden ser identificados (como de degradación) en un Calorímetro pero por medio de un Análisis Termo Gravimétrico (TGA), registrando la pérdida de peso de una muestra a medida que la temperatura varía [16, 17, 18].

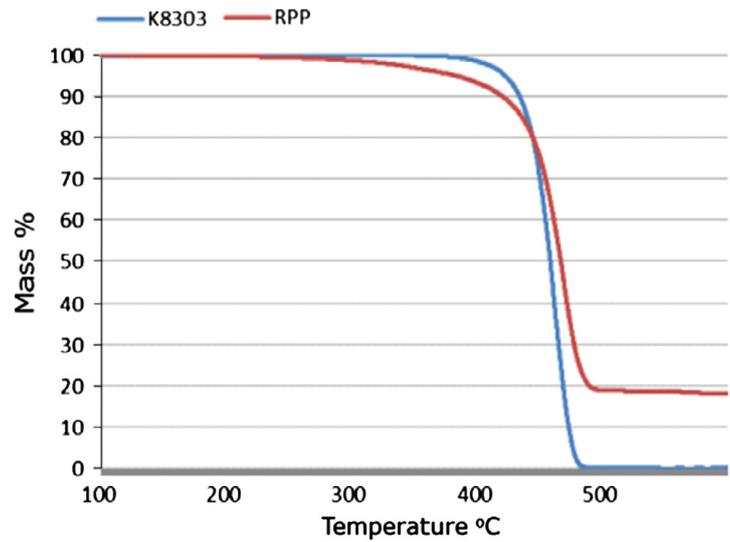


Figura 2.13.: Curvas de porcentaje de pérdida de masa versus temperatura, de PP virgen y RPP

Fuente: Gu, F., Hall, P., Miles, N., Ding, Q., Wu, T., 2014

Por ejemplo, en la Figura 2.13 se realiza una comparación entre polipropileno virgen (K8303) y polipropileno reciclado (RPP). En el estudio realizado usando este gráfico de TGA se muestra como ese porcentaje de cerca del 20% después de la degradación del polipropileno se debe a la presencia de Ca y Mg de los aditivos en el PP reciclado [19].

2.1.4.5. Propiedades mecánicas

Dentro de las propiedades mecánicas de los polímeros se encuentran la resistencia a la tensión, a la flexión, al impacto, entre otras. Los polímeros con alta resistencia mecánica tienen altos grados de cristalinidad, entrecruzamiento o una alta temperatura de transición vítrea; mientras que los polímeros “estirables” y con poca resistencia mecánica, tienen características contrarias [2, 19].

2.1.5. Definición de poliestireno

Los termoplásticos incluyen dos tipos de polímeros: los polímeros amorfos y los polímeros cristalinos. El poliestireno, que es clasificado dentro de los polímeros amorfos, es un termoplástico transparente rígido en estado sólido o cristalino a temperatura normal. Es representado por el número seis dentro del triángulo de reciclaje y la abreviación PS como se muestra en la Figura 2.14., y con una fórmula química representada en la Figura 2.15. [20, 21, 22].



Figura 2.14.: Símbolo de triángulo de reciclaje del PS

Fuente: Cañamero, A., 2002

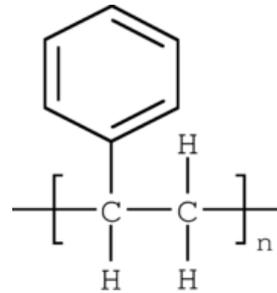


Figura 2.15.: Fórmula representativa del poliestireno según estructura de Lewis

Fuente: Cañamero, A., 2002

Una vez que se calienta por encima de su temperatura de transición vítrea, el poliestireno toma forma líquida y viscosa y resulta ser un plástico ideal para extrusión e inyección. Ha demostrado ser un excelente material para el proceso de la formación de espuma debido a su estructura amorfa y baja temperatura de transición vítrea [20]. Resulta ser ligero,

inerte, resistente y un excelente aislante térmico y sonoro [23].

2.1.6. Obtención del poliestireno

Al igual que con el resto de polímeros sintéticos, el poliestireno se obtiene por medio del proceso de polimerización; de estireno en este caso. Ésta se lleva a cabo mediante radicales libres con la ayuda de peróxidos (polimerización en cadena o por adición) obteniéndose de esta manera es fundamentalmente atáctico. [2]. Para polimerizarlo, fácilmente puede utilizarse peróxido de benzoílo como iniciador. Las tres fases de polimerización radicalaria se muestran en la figura a continuación [24]:

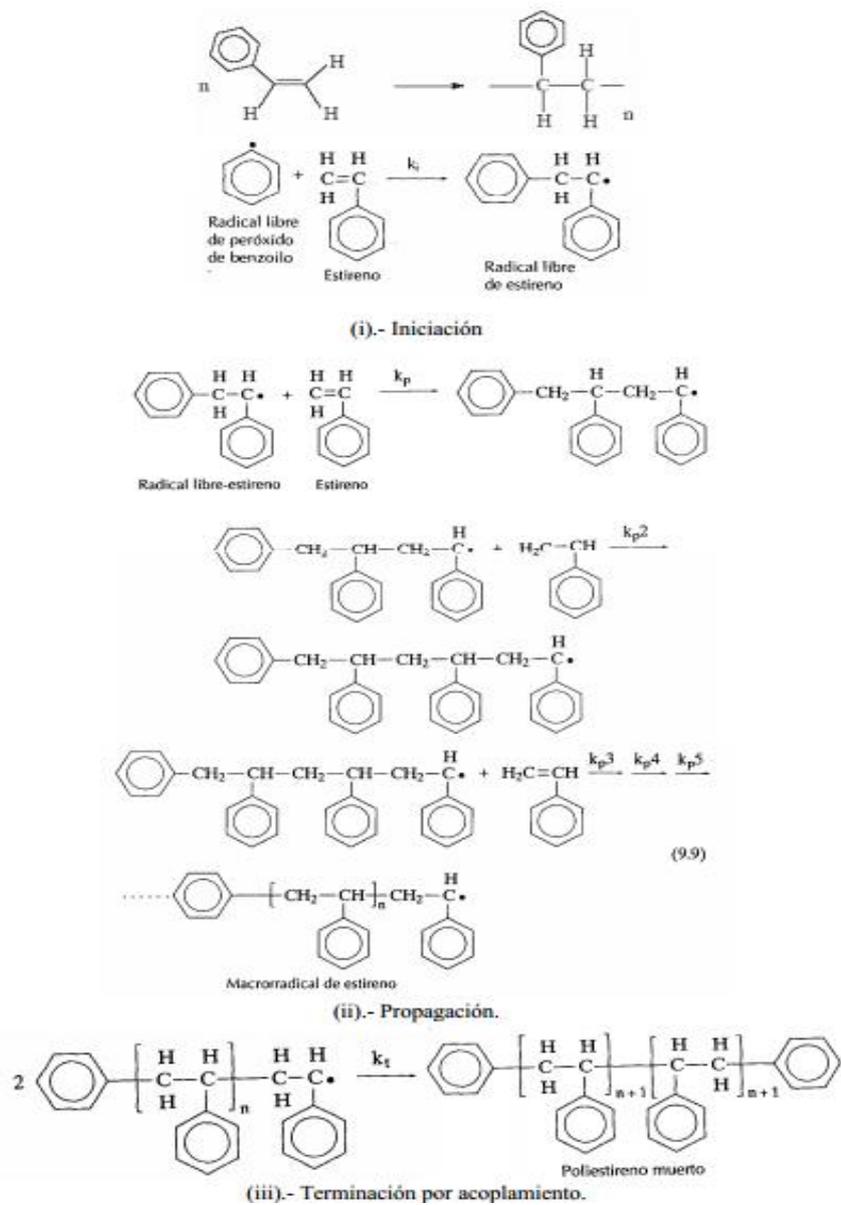


Figura 2.16.: Fases de polimerización radicalaria del poliestireno

Fuente: Blanco, F., 2005

2.1.7. Tipos de poliestireno

Existen cuatro tipos principales de poliestireno en la industria:

Poliestireno Cristal: el producto de la polimerización del estireno puro se denomina poliestireno cristal o poliestireno de uso general (GPPS General Purpose Polystyrene, siglas en inglés). Es un sólido transparente, duro y frágil. Es vítreo por debajo de 100 °C. Por encima de esta temperatura es fácilmente procesable [24]. Al ser un polímero derivado de una sola especie de monómero, cae dentro de la clasificación de los homopolímeros [4].

Poliestireno de Alto impacto: para mejorar la resistencia mecánica del material, se puede añadir en la polimerización hasta un 14% de caucho (casi siempre polibutadieno) [24]. Este tipo de polímero es denominado copolímero, que es derivado de más de una especie de monómero [4], que en este caso serían el estireno y el butadieno. Es más fuerte, no quebradizo y capaz de soportar impactos sin romperse. Su inconveniente principal es su opacidad [24]. El producto

resultante se llama poliestireno de alto impacto (HIPS, High Impact Polystyrene, siglas en inglés) [25].

Poliestireno Expandido: El poliestireno expandido (EPS) es un material muy utilizado en el sector de envasado y embalaje debido principalmente a su excelentes cualidades para la protección contra impactos y sus propiedades de aislamiento térmico, así como por su ligereza y facilidad de conformado que le permiten adaptarse a las necesidades de cada producto a proteger [16, 26]. Consiste en 95% de poliestireno y 5% de un gas, generalmente pentano que forma burbujas que reducen la densidad del material.

Poliestireno Espumado mediante extrusión: a partir de poliestireno cristal fundido se puede obtener, mediante inyección de gas, una espuma rígida denominada poliestireno extrudado o extruido (XPS). Sus propiedades son similares a las del EPS, con el cual compite en las aplicaciones de aislamiento, pero a diferencia del EPS, el poliestireno extrudado presenta burbujas cerradas, por lo que puede mojarse sin perder sus propiedades aislantes. La diferencia

entre estos dos en realidad es el tipo de proceso por el que es sometido. XPS es extruido y EPS es inyectado [24].

2.2. Proceso de extrusión de espumado

2.2.1. Información general y descripción del proceso

La extrusión de espumado se desarrolló a partir de proceso de extrusión convencional de plástico, y ha sido empleado por industrias para la formación de espuma fundamental, ya en la década de 1970 [27]. Ha sido desde entonces un proceso bastante eficiente para convertir termoplásticos en productos de diferentes geometrías [20].

El principio mecánico básico de una extrusora consiste en un tornillo sinfín que gira dentro de un cilindro y empuja el plástico hacia delante [28, 29].

Para realizar una extrusión de poliestireno espumado, básicamente se requiere a un agente expansor para que se mezcle con el polímero fundido. Desde que se comenzó a emplear este proceso, los agentes expansores han sido

principalmente organohalógenos, hidrocarburos o mezclas de los mismos. Ejemplos de éstos incluyen composiciones de freón, como diclorofluorometano, triclorofluorometano e hidrocarburos C4 a C6, con isopentano como el preferido; y más recientemente se ha estado utilizando dióxido de carbono [30].

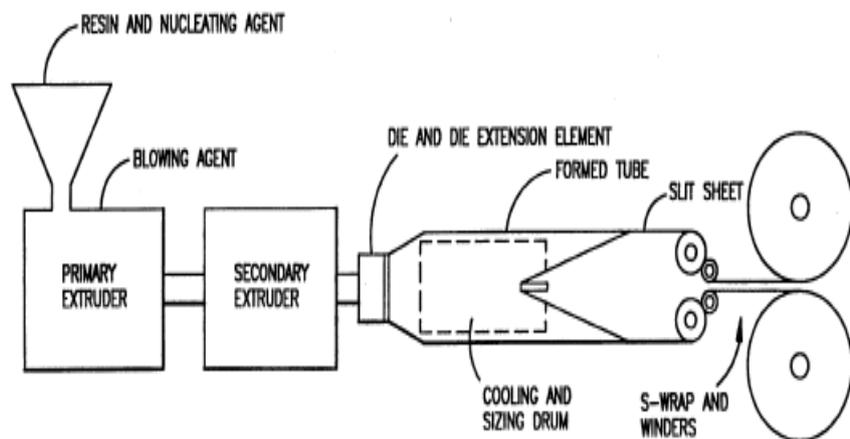


Figura 2.17.: Esquema de una extrusora de XPS

Fuente: Blythe, J., Colombo, E., Krutchen, C., Wen-Pao, W., Williams, P., 1994

La mezcla del polímero y el gas se realiza bajo cierta presión y disuelto en el material fundido dentro del barril, donde está el tornillo. Luego esta mezcla de polímero y gas es enfriada y cuando la mezcla alcanza la salida de la extrusora, el dado,

experimentará una abrupta caída de presión. Allí se formarán burbujas y continuarán creciendo hasta que las celdas se estabilicen o se rompan, resultando en la expansión del espumado. Finalmente las láminas de poliestireno son almacenadas en forma de rollos [20].

2.2.2. Producto resultante del proceso

La espuma de poliestireno extruido es un material comercialmente muy importante en la sociedad por ser utilizado para embalaje de artículos, como productos alimenticios, y en formas más gruesas se utiliza como un aislante de material. Por otra parte, la espuma de poliestireno es excelente como un material de absorción de impactos para el envío de diferentes artículos en forma de trozos pequeños subdivididos en estructuras termoformadas [30].

2.3. Reciclaje

Ya que los polímeros se han convertido en una parte inseparable e integral en nuestras vidas, y éstos tienen una gran variedad de

aplicaciones y el consumo anual de ellos aumenta, es necesario tomar en consideración el reciclaje de los plásticos [31].

Existen varios métodos para reciclar plásticos. Uno de ellos es la re-extrusión, que consiste en la reintroducción del desecho de la producción o scrap al ciclo de extrusión. También está el reciclaje mecánico, que es el proceso de recuperación de material plástico de desecho por medios mecánicos, como separación, lavado, secado, aglutinación, extrusión para ser pelletizado, etc. Uno de los principales problemas que enfrenta este tipo de reciclaje es la degradación y la heterogeneidad. Dado que las reacciones químicas que constituyen la formación de polímeros son en teoría reversibles, la energía o el calor de alimentación puede causar la foto-oxidación y/o tensiones mecánicas. Puede, además, alterar las cadenas mismas del polímero. Esta forma de reciclaje abre una ruta económica y viable para la recuperación del plástico desechado, especialmente en el caso de las espumas y plásticos rígidos [32].

Sin embargo, el reciclaje causa cambios en las propiedades físicas de los polímeros. Muchos investigadores han estudiado la influencia del reciclaje de polímeros en algunas de éstas propiedades tales como cambio de densidad, propiedades de tensión, resistencia al

impacto, propiedades dependientes de la temperatura y permeabilidad. Es por ello que estos estudios requieren de una caracterización precisa de éstos materiales poliméricos [31].

2.4. Casos anteriores

Dentro de los casos anteriores a estudiar, se verán tres relacionados con reutilización de diferentes polímeros termoplásticos y los ensayos realizados para su caracterización, junto con los resultados obtenidos.

El primero es de un estudio realizado en la Escuela Superior de Alcoy y la Universidad Politécnica de Valencia en la ciudad de Alcoy en España, de poliestireno expandido (EPS) en el que se buscaba realizar una reducción del mismo debido a que el desperdicio ocupaba bastante volumen, con el propósito de reemplazar el material virgen con material reciclado, total o parcialmente. Se realizaron estudios de índice de fluidez según la norma ISO 1133:1997 (para poliestireno a 200°C con 5kg de carga nominal), de propiedades mecánicas según la norma UNE-EN ISO 527, de puntos térmicos y termogravimetría tanto en un DSC a 10°C/min con una atmósfera de nitrógeno a 60 ml/min y peso de muestra de 9g como

también en un TGA con temperatura inicial de 30°C y final de 800°C con velocidad de calentamiento de 20°C/min en atmósfera de nitrógeno también de 60ml/min y muestras también con peso de 9mg, espectrometría en un FTIR con 20 barridos entre 600 y 4000 cm⁻¹ y resolución de 4cm⁻¹ y temperatura de ablandamiento VICAT según la norma ISO 306 usando el método B50 (50N de fuerza y velocidad de 50°C/h). Se realizó un estudio comparativo entre material virgen y material recuperado. Se determinó que el material reciclado no sufrió ningún tipo de degradación en la recuperación, y que sus características térmicas resultaron ser incluso mejores que el material virgen [16].

Un segundo estudio se realizó en Tokio por Hitachi High-Tech Science Corporation para medir la temperatura de transición vítrea del poliestireno con diferentes pesos moleculares en un DSC a 10°C/min. La investigación se realizó con 8 tipos de poliestireno monodispersos (con índice de polidispersidad de entre 1.02 a 1.23, obtenidos de sus distribuciones de pesos moleculares) con pesos moleculares promedio entre 1940 y 950000 (1940, 4390, 5480, 12600, 35100, 65000, 275000, 950000), demostrando que aquellos polímeros con mayor peso molecular tendrán mayor temperatura de transición vítrea [8].

El tercer estudio se realizó en la Universidad Estatal Paulina en la ciudad de Sao Pablo en Brasil, en donde se realizaron ensayos de flexión según la norma ASTM D970 en poliestireno expandido reciclado. Se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Barrido y de termogravimetría en TGA y DSC en un rango de 25°C a 500°C. Se realizaron además diferentes ensayos con solventes como acetona y d-limoneno. Resultados de flexión fueron comparados con fenolitas, los cuales demostraron tener propiedades similares [33].

CAPÍTULO 3
METODOLOGÍA DEL PROYECTO

3.1. Definición del objeto de estudio

Dentro de la empresa manufacturera de envases plásticos mencionada en el capítulo 1, existen varios tipos de material con los que se tiene la intención de reutilizar. Dentro de ellos se encuentran materiales plásticos como PEAD, PP homopolímero, PP copolímero de alto impacto, PS de Espumado (XPS) y PS copolímero de alto impacto (HIPS); tanto molido solamente como pelletizado.

Dentro de todos los materiales plásticos que se desea reutilizar, se dará especial atención al pelletizado de PS Foam. Cuando éste es procesado es mezclado con los gases propano y butano y con un aditivo expansor que también ayuda a que el producto terminado sea más flexible, llamado “Talco”. Además de esos componentes hay otros que en ciertos casos son agregados, y dependiendo de ellos se los ha clasificado en esta empresa. Esto incluiría pellets de poliestireno blancos (sin colorante), pellets con colorante amarillo, con colorante verde y con colorante negro. Además, dentro de estos hay una variedad de productos con un aditivo adicional, que es denominado el aditivo “A”, excepto para el caso del productos de PS con colorante verde. Su fin es producir láminas extruidas, que se usan posteriormente en un proceso de termoformado.

Sin embargo, debido a la gran cantidad de pellets de poliestireno presentes en bodega de color negro con el aditivo “A”, el presente estudio se enfocará principalmente en el análisis y la reutilización de los mismos, ya que son el tipo de XPSd que se encuentra en mayor proporción en relación a los otros tipos (cerca de 50 ton).

3.2. Recolección y clasificación de muestras

Se procedió a recolectar pellets de poliestireno en envases plásticos de cerca de 200 cm³ de capacidad, fabricados con un polietileno copolímero de hexeno que ayuda a crear una barrera con el ambiente para tratar de mantener sin alteraciones en lo mayor posible a los pellets plásticos a lo largo del tiempo.

Se hizo una división de entre las muestras a ser recolectadas debido a su permanencia en las bodegas.

Para las muestras con el aditivo “A” se realizó una investigación de cuáles son los lotes que se encuentran en mayor cantidad en la bodega, para que los lotes estudiados sean representativos en

función de la cantidad que hay en la bodega que no puede ser reutilizado. De esta forma también al ir a recolectar las muestras uno sabe de qué saco tomar muestra y de qué saco no. El estudio se encuentra en el Anexo A y la clasificación de los materiales recolectados se encuentra en el Anexo B.

Con las muestras sin ese aditivo, se procedió a tomar lotes de ellas a lo largo del tiempo en que estas eran producidas. Éstas son más fácilmente reprocesadas por la empresa. Se procedió además a recoger muestras de material virgen para que el material reciclado pueda ser comparado.



Figura 3.1.: Pallets con sacos de XPSd pelletizado

Fuente: Cuesta, F., 2014

3.3. Variables a considerar

Dentro de la industria plástica, varios parámetros son tomados en consideración al momento de calificar un tipo de plástico. Dependiendo de la aplicación que se le dará, empresas buscan comprar el plástico con los parámetros que más se acoplen a sus necesidades. Algunos de estos parámetros son la densidad, índice de fluidez, resistencia a la tensión, alargamiento a la tensión, módulo de flexión, resistencia a la flexión, impacto Izod Notched, temperatura de deflexión bajo carga, temperatura de ablandamiento Vicat, diferentes puntos térmicos (como la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión, etc.) y otras.

Todos los parámetros antes mencionados son en realidad propiedades físicas que tienen su valor debido a propiedades químicas.

Se considera que la propiedad que más se debe tomar en cuenta al momento de caracterizar un polímero sintético debe ser su peso molecular promedio, junto con su distribución de pesos moleculares.

Debido a la carencia de equipos capaces de medir estas dos propiedades, se recurre a técnicas que se saben las miden indirectamente. Se medirán propiedades tales como el índice de fluidez, la viscosidad, temperaturas de degradación, temperatura de transición vítrea y capacidad calorífica a presión constante, para ser analizadas y comparadas entre ellas y así determinar la variación en ellas y sus causas.

3.3.1. Parámetros provenientes de medición de IF

- Índice de fluidez – tasa de flujo másico

Es la masa en gramos de un polímero termoplástico en particular en función del tiempo, expresado en g/10min. Para poder realizar el ensayo correctamente y obtener el valor de este parámetro, está establecido que cada polímero tiene asignadas una temperatura en °C y una carga en kg a las que debe ser sometido para obtener un valor adecuado en conformidad con la norma ASTM D1238. El equipo puede proporcionar también la densidad

del polímero a esa temperatura de proceso, valor con el cual el equipo también da el valor de la tasa de flujo volumétrico (en $\text{cm}^3/10\text{min.}$)

- Viscosidad

Siendo la viscosidad la resistencia de un fluido a fluir (expresada en Pa-s), bajo el método estandarizado ésta depende de la carga colocada en kg. Este parámetro es independiente del índice de fluidez en la medición; es decir, no se utiliza un valor para obtener el otro, pero deben estar relacionados de una manera inversamente proporcional, como se indica en la Figura 3.2.

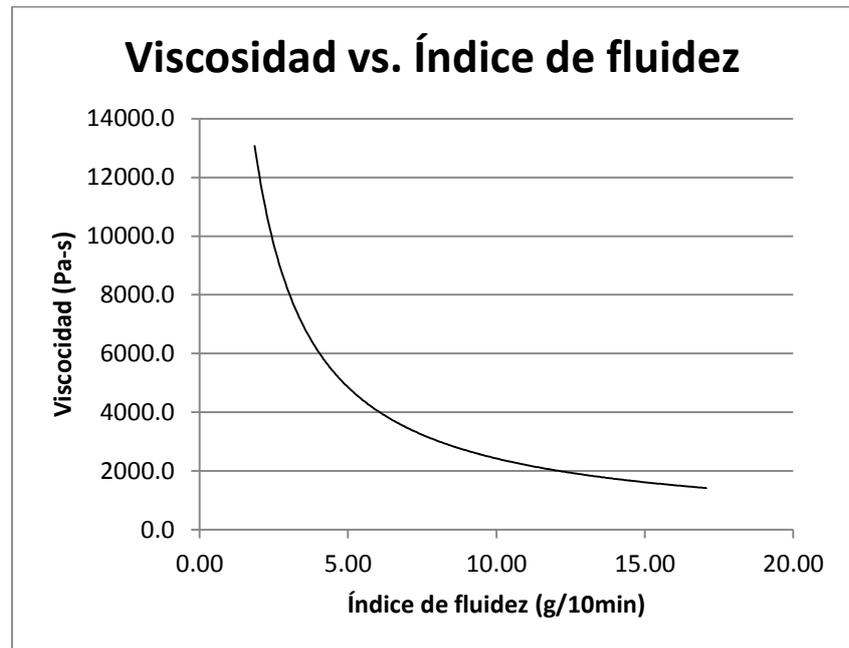


Figura 3.2.: Gráfico de correlación entre índice de fluidez y viscosidad

Fuente: Cuesta, F., 2014

3.3.2. Parámetros provenientes de DSC

- Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura en la que un material plástico pasa de su estado vítreo a un estado más flexible.

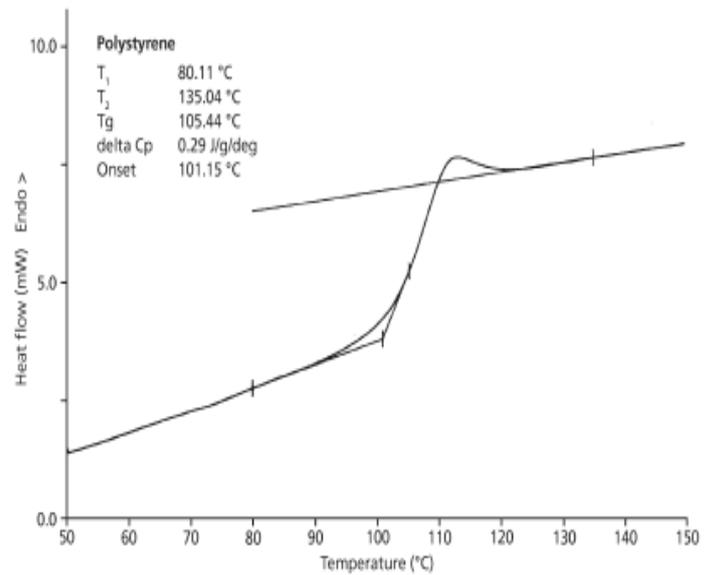


Figura 3.3.: Inflexión en curva de DSC, de donde se obtiene el valor de T_g

Fuente: Crompton, T., 2006

Como se muestra en el ejemplo del poliestireno, que es amorfo, la temperatura en la que este cambio ocurre es calculada por el programa utilizado. En la curva, se considera el punto de transición vítrea al valor de la temperatura en el punto de inflexión de la curva [37, 38]. Un ejemplo de la determinación de este parámetro en este estudio se lo puede encontrar en el Anexo M.

- Cambio de capacidad calorífica a presión constante

De igual manera que con la temperatura de transición vítrea, el programa utilizado para reproducir la curva también calcula este valor (Δc_p). Sabiendo que el equipo trabaja a una presión constante (ya que es un sistema abierto), el hecho de que la curva cambie de un valor de flujo de calor a otro, indica también que hay un cambio en la capacidad calorífica, ya que esta es la cantidad de calor que pierde o gana un gramo de material al aumentar su temperatura en un grado centígrado.

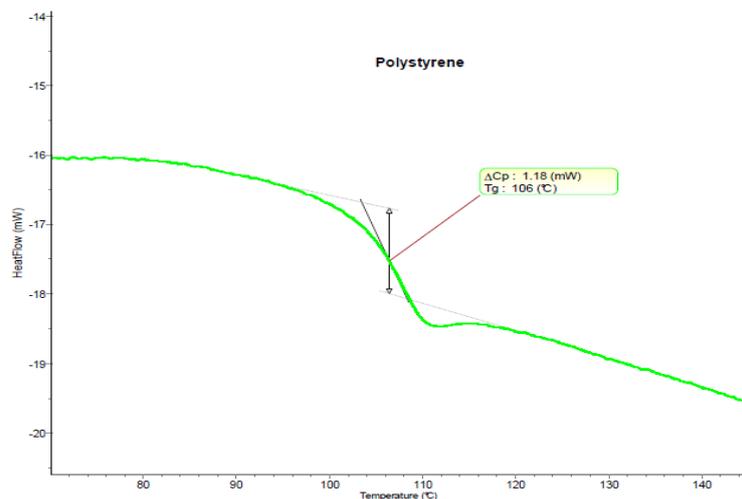


Figura 3.4.: Inflexión en curva de DSC, de donde se obtiene el valor de Δc_p

Fuente: Setaram Instrumentation, 2010

Al cambiar el flujo de calor en la gráfica, fácilmente el equipo saca el valor del cambio que ha habido en la capacidad calorífica a presión constante [39, 40].

3.3.3. Parámetros provenientes de TGA

- Temperatura de degradación

Una vez que la temperatura ha subido lo suficiente como para estar por encima de puntos térmicos (como la temperatura de transición vítrea, la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión) el polímero llega a un punto en el que empieza a degradarse, y por lo tanto empieza a perder peso.

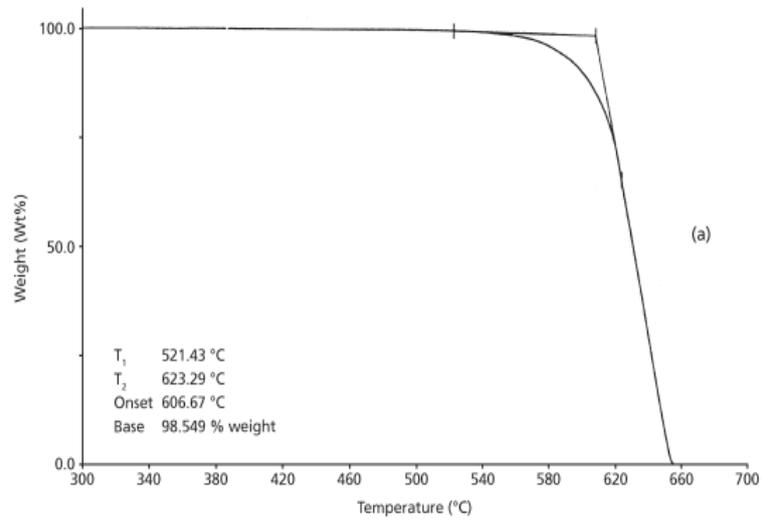


Figura 3.5.: Curva de descomposición de muestra de PTFE obtenida de TGA

Fuente: Crompton, T., 2006

La temperatura en la que el polímero comienza a perder peso o temperatura de degradación se la ubica en el “onset” de la curva, que es el punto de intersección entre el alargamiento de las dos rectas entre las que se encuentra el cambio de masa. En la Figura 3.5 se muestra que este punto se encuentra entre T_1 y T_2 .

- Porcentaje de pérdida de masa por degradación térmica

Una vez que ha terminado la degradación del polímero, la masa queda relativamente constante a medida que continúa aumentando la temperatura. Se compara, entonces, la cantidad que se ha perdido y la que hubo inicialmente.

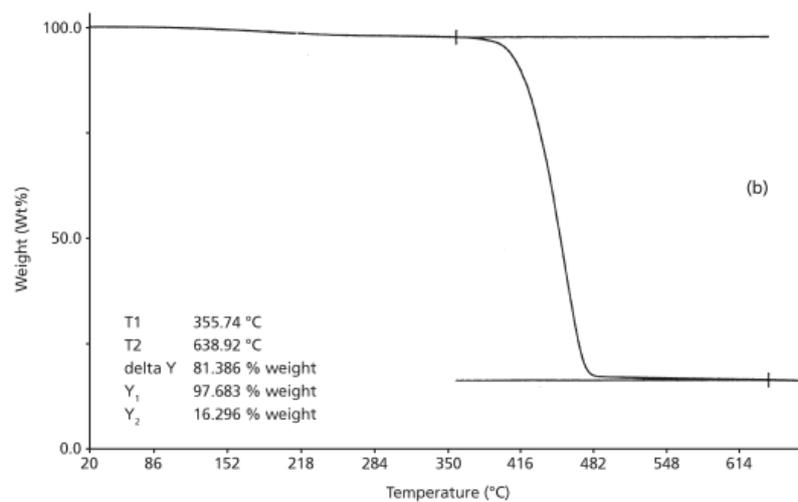


Figure 9.1 TGA decomposition profiles for (a) PTFE and (b) fibreglass reinforced nylon.
(Source: Author's own files)

Figura 3.6.: Curva de descomposición de muestra de nylon reforzada con fibra de vidrio obtenida de TGA

Fuente: Crompton, T., 2006

En la Figura 3.6 se puede observar que ha quedado un remanente de material que no se degradó, expresado

como Y2, y su diferencia con Y1 indica cuánto del material se degradó.

- Temperatura de velocidad máxima de degradación

Durante la degradación térmica, hay un momento en el cuál ésta ocurre con mayor velocidad. Por medio del software con el que trabaja el equipo se calcula la curva derivativa de la variación del peso en función de la temperatura. El pico de la función derivativa llega a su máximo punto cuando la mayor cantidad de masa es perdida por grado centígrado [5].

3.3.4. Parámetros provenientes de Impactometría

- Resistencia al impacto

Sometiendo cada muestra conforme a la norma y especificando su espesor, es posible comparar la fuerza necesaria para romper un material de una muestra con otra, expresada en J/m. El péndulo pierde energía al impactarse con la muestra, participando, entre otras, la

energía necesaria para provocar una fractura en la muestra y la energía necesaria para propagar dicha fractura [36, 41].

3.4. Equipos y metodología para pruebas de caracterización

3.4.1. Ensayos realizados en Plástómetro

Los ensayos de la presente investigación se llevaron a cabo en un Plástómetro marca Tinius Olsen modelo MP993.



Figura 3.7.: Plástómetro, Laboratorio de plásticos,
ASEPLAS

Fuente: Cuesta, F., 2014

Para obtener el índice de fluidez en este equipo, los ensayos se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D1238 "Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer" [11].

Para realizar el ensayo, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Encender el equipo. Asignar una temperatura de operación de 200°C. Esperar cerca de 30 min a que el equipo llegue a esa temperatura. Verificar que la palanca de medición esté hacia abajo. Colocar orificio con diámetro estandarizado dentro del túnel de calor.
2. Pesar una muestra de pellets y colocarlos dentro del túnel de calor. Colocar después el pistón del equipo también en el túnel.

3. Presionar el botón “Start” y seguir las indicaciones del equipo para comenzar con el ensayo. Indicar que el peso con que se hará el ensayo es de 5 kg.
4. Una vez que termine el precalentamiento colocar el peso de 5 kg sobre el pistón, controlar el tiempo que se tarda en salir el material del túnel y la cantidad de material que sale en ese.
5. Con los datos se procede al cálculo del índice de fluidez.

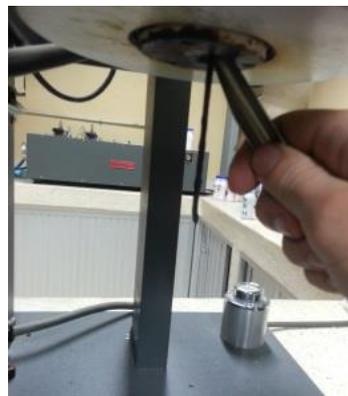


Figura 3.8.: Material bajo análisis saliendo del túnel de calor para ser cortado y pesado.

Fuente: Cuesta, F., 2014

6. Retirar el orificio de diámetro estandarizado con la herramienta proporcionada por el equipo y limpiar el orificio del equipo y el túnel para que esté listo para una nueva determinación

3.4.2. Ensayos realizados en Calorímetro

Los ensayos de DSC y TGA se llevaron a cabo ambos en un calorímetro marca TA Instruments y modelo SDT Q600.



Figura 3.9.: Equipo de DSC/TGA o Calorímetro, LEMAT

Fuente: Cuesta, F., 2014

El software utilizado para reproducir y medir los datos de las curvas emitidas por el equipo de calorimetría y

termogravimetría fue TA Instrumental Analysis 200 versión 4.5A.

Los ensayos realizados en el Calorímetro se realizaron de acuerdo a la norma ASTM D3418 “Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry” para ensayos de DSC [34] y a la norma ASTM E1131 “Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry” para ensayos de TGA [35].

Para realizar el ensayo, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Tomar dos crisoles pequeños de los proporcionados con el equipo, uno para colocar la muestra y otro de referencia.
2. Calentar cada crisol en la llama de un mechero de alcohol por cerca de un minuto cada uno, para eliminar humedad.

3. Colocar los crisoles recién calentados en un vidrio reloj y colocar el vidrio reloj con los crisoles en un desecador por 10 minutos.
4. Abrir la válvula de nitrógeno conectada al equipo TA Instruments.
5. Retirar el vidrio reloj con los crisoles del desecador, abrir el horno y colocar los crisoles en las celdas de equipo.

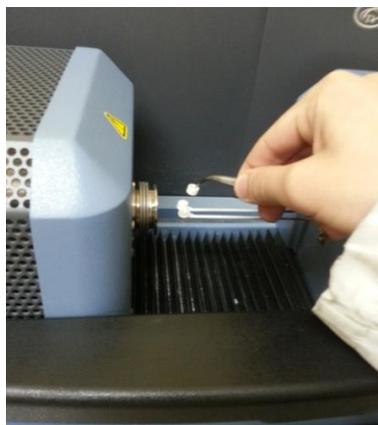


Figura 3.10.: Crisoles en equipo DSC/TGA

Fuente: Cuesta, F., 2014

6. Cerrar el horno y calibrar (tarar) los sensores de peso de los crisoles.

7. Abrir de nuevo el horno, tomar la muestra a ser analizada (de entre 8 y 15 mg) y colocarla solamente en uno de los crisoles (el primero preferiblemente).

8. Verificar que el flujo de nitrógeno es de 50ml/min. Asignar nombre al ensayo y destino en donde se guardará el archivo.

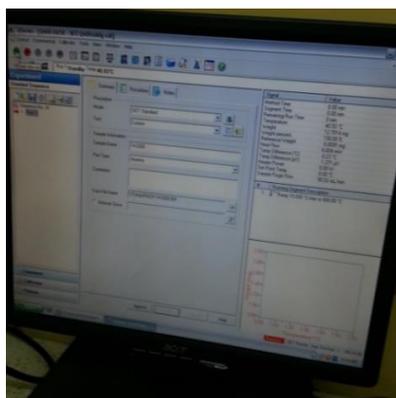


Figura 3.11.: Monitor de computador con Software para ensayo de DSC/TGA

Fuente: Cuesta, F., 2014

9. Cerrar el horno e iniciar el ensayo a una tasa de 10°C/min desde temperatura ambiente (entre 20°C y 45°C) hasta 800°C. El ensayo dura alrededor de 78 min.

10. Después de los 78 min, cerrar la válvula de nitrógeno y esperar cerca de 90 min hasta que se enfríe el horno 45°C o menos.

11. Abrir el horno y retirar los crisoles y limpiar con un hisopo y alcohol etílico. Cerrar el horno.

3.4.3. Ensayos realizados en Impactómetro

Los ensayos de Impacto se llevaron a cabo en un Impactómetro Marca Tinius Olsen modelo 92T Impact Tester.



Figura 3.12.: Impactómetro, Laboratorio de plásticos,
ASEPLAS

Fuente: Cuesta, F., 2014

Estos ensayos fueron llevados a cabo en conformidad con la norma internacional ASTM D256 “Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics” [36].

Para realizar el ensayo, se siguió el siguiente procedimiento:

1. Recortar muestras de los diferentes tipos de lámina según las dimensiones especificadas en la norma.

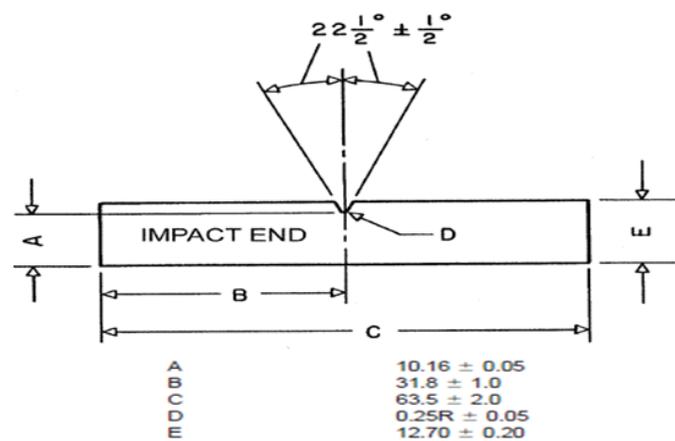


Figura 3.13.: Ilustración y medidas en centímetros de dimensiones de probeta para ensayo de impacto

Fuente: ASTM., 2014

2. Colocar muestra en el soporte en la base del impactómetro.
3. Encender el equipo, medir el espesor de la muestra e ingresar el valor en el equipo.
4. Cuando el equipo lo indique, después de ingresar la información requerida, soltar el péndulo con la palanca ubicada en la parte superior del equipo.
5. Volver a colocar el péndulo como estaba. Anotar la información entregada por el equipo.

3.5. Tratamiento estadístico de datos

Una vez obtenidos los datos, estos fueron clasificados según su tipo y sometidos a análisis estadísticos en Excel 2013 usando QI Macros. La herramienta utilizada para el análisis estadístico de datos fue ANOVA [42].

ANOVA es una herramienta estadística para realizar análisis de varianza, útil tanto en el control de procesos como en laboratorios. Dentro de las aplicaciones, la más utilizada es el comparar una cantidad definida de columnas de datos. Las variaciones tienen dos fuentes las cuales pueden ser por error aleatorio o por un factor controlado.

Para que esta herramienta pueda ser utilizada se asume que se encuentra en las siguientes condiciones:

- 1) Cada conjunto de datos debe ser independiente del resto
- 2) Distribución normal de los datos por conjunto
- 3) No existe diferencia significativa entre las varianzas de cada conjunto

El nivel de significancia que se asignará a cada análisis será de 0.05. Después de seleccionar las columnas e indicar que se realice el análisis de ANOVA de un solo factor, automáticamente el programa crea unas tablas y un diagrama de cajas como en los Anexos del E al G y del I al L.

La fórmula para el cálculo de la suma de cuadrados (SS) se muestra en la Ec. 3.1.

$$SS = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c (X_{ij} - \bar{X})^2 \quad (Ec. 3.1)$$

La suma de cuadrado entre grupos (SSe) mide las desviaciones entre las medias de cada grupo y la media global, la fórmula se muestra en la Ec. 3.2.

$$SSe = \sum_{j=1}^r r_j (\bar{X}_j - \bar{X})^2 \quad (Ec. 3.2)$$

La suma de cuadrado dentro de los grupos (SSd) mide las desviaciones entre los resultados individuales de cada grupo (X_{ij}) y la media del grupo (\bar{X}_j) la fórmula se muestra en la Ec. 3.3.

$$SSd = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^c (X_{ij} - \bar{X}_j)^2 \quad (Ec. 3.3)$$

A partir de las sumas de cuadrados y los grados de libertad correspondientes se obtiene el cuadrado medio total (MS), el

cuadrado medio dentro de los grupos (MSd) y el cuadro medio entre grupos (MSe), las formulas se muestran desde la Ec. 3.4 hasta la Ec. 3.6.

$$MS = \frac{SS}{(N - 1)} \text{ (Ec. 3.4)}$$

$$MSe = \frac{SSe}{(k - 1)} \text{ (Ec. 3.5)}$$

$$MSd = \frac{SSd}{(N - k)} \text{ (Ec. 3.6)}$$

Donde k indica el número de grupos y N el número total de datos.

Para determinar el valor de F se utiliza la Ec. 3.7.

$$F = \frac{MSe}{MSd} \text{ (Ec. 3.7)}$$

El valor de F crítico se determina en una tabla establecida según el nivel de significancia y los grados de libertad.

Si F calculado $>$ F crítico se rechaza la hipótesis nula.

Si P (probabilidad) es mayor que el nivel de significancia (α) no se rechaza la Hipótesis.

La hipótesis nula H_0 partirá siempre del hecho de que no existe diferencia significativa entre los grupos comparados.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Análisis de resultados

4.1.1. Distribución de muestras según su resultado de índice de fluidez

Después de obtener los valores de índice de fluidez en cada una de las muestras recolectadas, se comparó este parámetro entre las muestras de material virgen y las muestras de material pelletizado que se han estado utilizando los últimos dos años (desde comienzos del año 2012).

En la Figura 4.1 se puede apreciar fácilmente la diferencia que existe entre los valores de índice de fluidez de las muestras recolectadas de poliestireno virgen y las muestras recolectadas de material reciclado de XPSd, cuyos valores medidos se encuentran en el Anexo C.

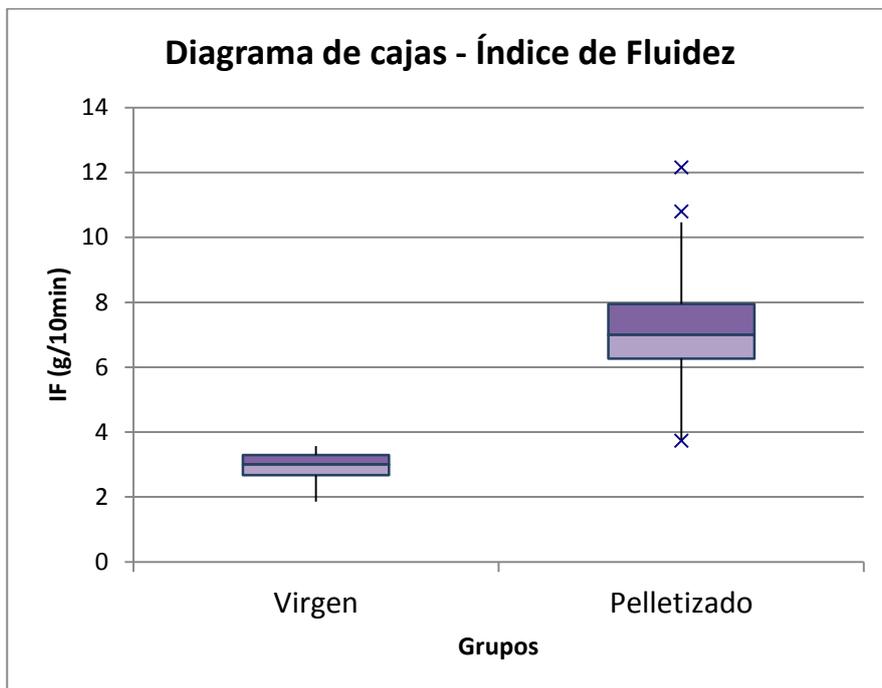


Figura 4.1.: Diagrama de cajas de índices de fluidez de PS reciclado y de PS virgen

Fuente: Cuesta, F., 2014

Efectivamente ha habido un cambio en el índice de fluidez después de haber entrado al proceso varias veces y ser reutilizado. Las medianas (siendo representadas por la línea horizontal dentro de cada caja) están muy separadas entre sí y difícilmente hay valores dentro de los mismos conjuntos en las variaciones.

En promedio el primer grupo (material virgen) tiene un valor de 2.92 g/10min y el segundo grupo de 7.09 g/10min (material pelletizado). Por lo tanto es incorrecto asumir que propiedades de proceso tales como la fluidez del material se mantienen prácticamente invariables antes y después de ser procesados y pelletizados.

Además de estudiar la diferencia entre el material virgen y el material reciclado, se buscó también qué variabilidad hay incluso dentro del grupo de materiales reciclados solamente. Para representar esto, se realizó un gráfico de histograma de frecuencias y se clasificaron grupos de 1g/10min de diferencia de índices de fluidez.

Se encontró que dentro del material reciclado estudiado, hay una distribución bastante amplia entre sus valores de índice de fluidez.

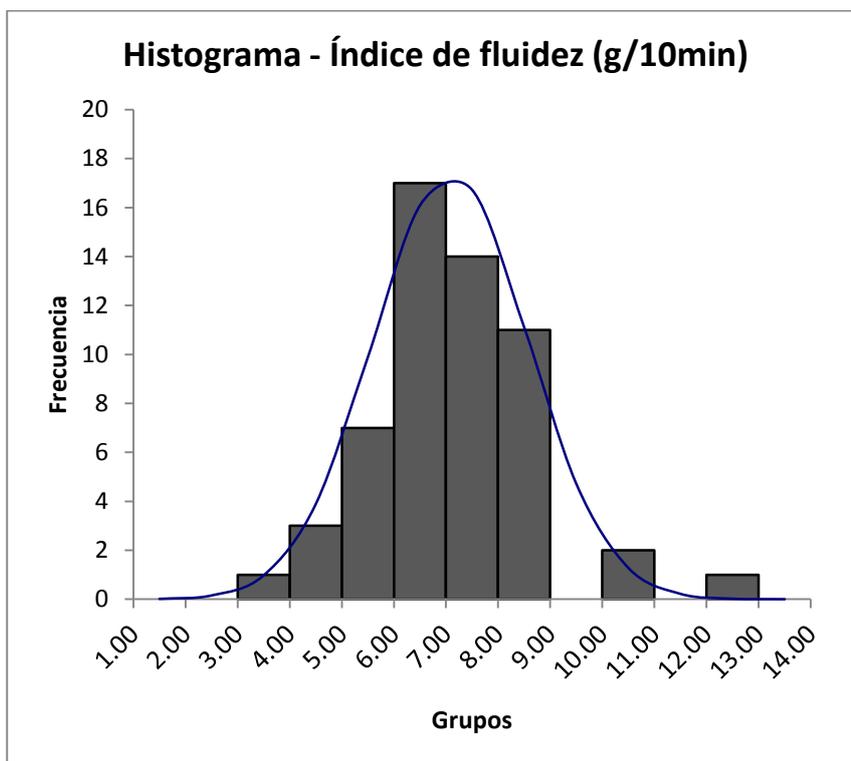


Figura 4.2.: Distribución de muestras recolectadas.

Histograma de frecuencias de índices de fluidez de PS reciclado

Fuente: Cuesta, F., 2014

De la misma manera, no se puede asumir tampoco que todos los materiales reciclados tienen las mismas propiedades entre ellos, ya que su dispersión en términos de índice de fluidez es bastante amplia. Aunque el valor más probable a

encontrar tomando una muestra es de 7 g/10min, el rango de posibilidades va desde 3 g/10min hasta 13 g/10min.

Generalmente se recomienda que el índice de fluidez para una extrusión esté alrededor de 2 g/10min, o al menos que sea menor a 6 g/10min [43].

4.1.2. Análisis estadístico entre valores de índice de fluidez

Entre todos los valores de índice de fluidez obtenidos de todos los diferentes sacos y lotes de pelletizado analizados, se buscó qué es lo que causa que haya una dispersión tan grande incluso dentro del mismo grupo de muestras.

Se separaron diferentes grupos de análisis, para ver si hay diferencia significativa entre los valores de índice de fluidez de estos diferentes grupos.

Se separaron los grupos en función de los aditivos involucrados en la fabricación de las láminas extruidas inicialmente, que después fueron pelletizadas. Estos aditivos son 3: el colorante, el aditivo "A" y el talco.

El tipo de análisis estadístico que se utilizó para ver si hay diferencia significativa entre estos diferentes grupos fue ANOVA. Adicionalmente en cada análisis se mostrará un diagrama de cajas que ilustra estas diferencias entre las medias, indicando los diferentes cuartiles de cada grupo. Las hipótesis nulas planteadas son las siguientes:

- 1) No existe diferencia significativa entre los valores de índice de fluidez de las muestras recolectadas que contienen colorante negro y las que no lo contienen.
- 2) No existe diferencia significativa entre los valores de índice de fluidez de las muestras recolectadas que contienen aditivo "A" y las que no lo contienen.
- 3) No existe diferencia significativa entre los valores de índice de fluidez de las muestras recolectadas que han sido procesadas y las que no lo han sido.

El primero de estos aditivos a ser sometido al análisis estadístico es el colorante. Fue estudiado el colorante negro,

ya que el enfoque principal del presente estudio se centra en los pelletizados color negro y con el aditivo “A”.

Para observar la variabilidad causada por el colorante, se estudiaron dos grupos de muestras. Ambos habiendo sido procesados con el aditivo “A” pero un grupo contiene colorante negro y otro no, o sea, el segundo grupo es de color blanco. Estos grupos son llamados NA y BA respectivamente.

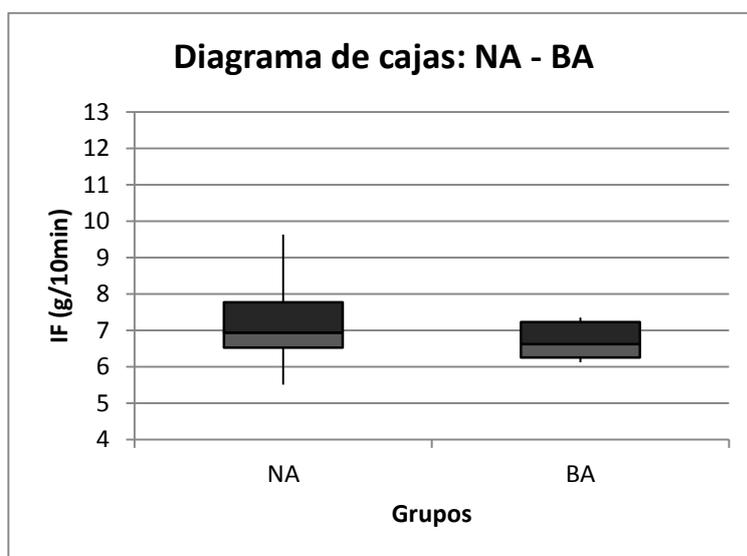


Figura 4.3.: Diagrama de cajas de índices de fluidez de PS de los grupos NA y BA, para analizar causalidad de variación por presencia de colorante negro

Fuente: Cuesta, F., 2014

Al realizar el análisis ANOVA a ambos grupos, según el Anexo E, no se pudo rechazar la hipótesis nula, lo cual indica que no hay diferencia significativa entre los valores de índice de fluidez de los dos grupos. Básicamente esto muestra que el colorante no causa variación en el índice de fluidez.

Posteriormente se estudió el efecto del aditivo “A” en el índice de fluidez, para determinar si la presencia de este aditivo en la mezcla produce un cambio significativo en la fluidez del material a ser extruido.

Se establecieron dos grupos: uno con el aditivo “A” y otro sin el aditivo “A”. Estos dos grupos son llamados NA y NO. Ambos grupos contienen colorante negro. También, ambos grupos han sido procesados anteriormente, por lo que ambos contienen talco.

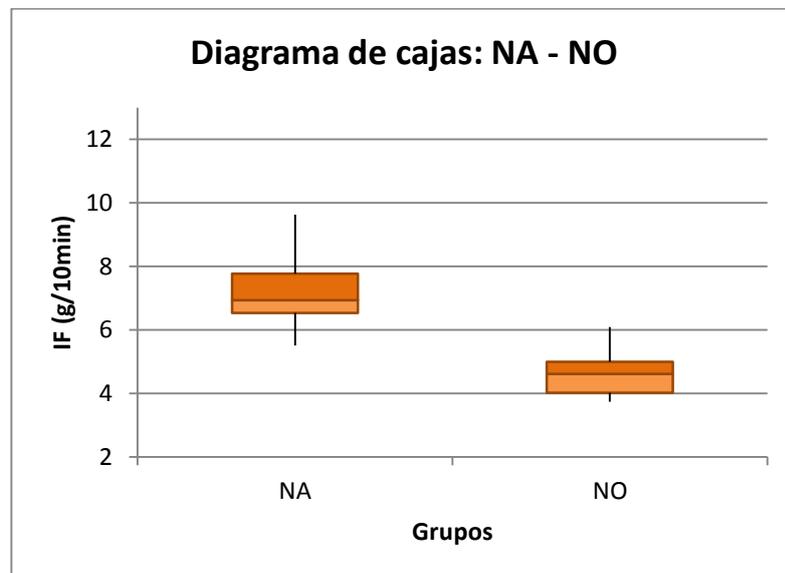


Figura 4.4.: Diagrama de cajas de índices de fluidez de PS de los grupos NA y NO, para analizar causalidad de variación por presencia de aditivo “A”

Fuente: Cuesta, F., 2014

Después de realizar el análisis estadístico ANOVA a los dos grupos, se observó que $p < 0.05$ y que por lo tanto la hipótesis nula debía ser rechazada y que las medias de los dos grupos sí eran significativamente diferentes, como está indicado en el Anexo F. Esto indica que la presencia del aditivo “A” sí influyó en la variación de índice de fluidez de las muestras recolectadas en comparación con las muestras recolectadas que carecían de este aditivo.

Finalmente se analizó si el hecho de haber sido procesado causa variación en los valores de índice de fluidez. Ya que cada vez que se procesa PS en la extrusora se agrega cierta cantidad de talco, se desconoce realmente si la causa de esta variación (si la hay) es causada por el proceso mismo o por la presencia de talco. Sin embargo, se procedió a analizar material virgen y material procesado para ver si hay alguna variación entre estos dos grupos. Uno de estos dos grupos debe estar constituido entonces necesariamente por los valores de índice de fluidez de material virgen. Debido a que el colorante no causa una variación significativa en los valores de índice de fluidez, es irrelevante la presencia o ausencia del mismo en las muestras a ser analizadas en el otro grupo. Sin embargo, ya que el aditivo "A" sí causa variación, en este grupo no pueden estar presentes valores de índice de fluidez obtenidos de material con este aditivo. Por lo tanto este otro grupo estará constituido por muestras color negro pero sin aditivo "A". Los nombres de los grupos son entonces NO para el material negro procesado sin aditivo "A" y V para el material virgen.

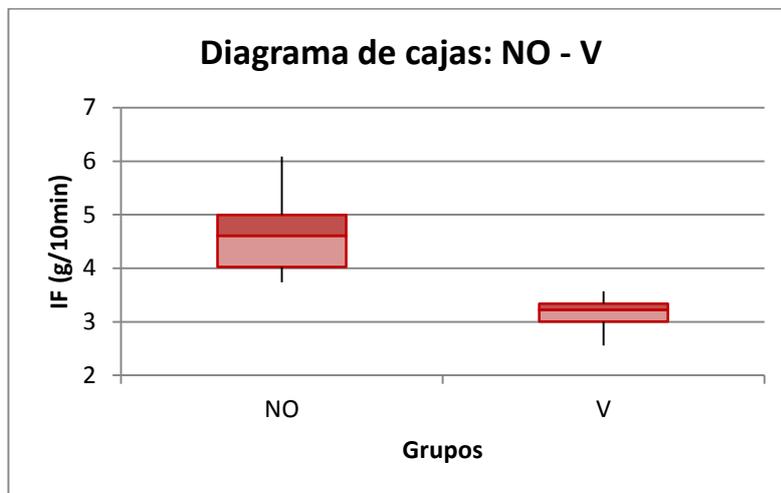


Figura 4.5.: Diagrama de cajas de índices de fluidez de PS de los grupos NO y V, para analizar causalidad de variación por procesamiento

Fuente: Cuesta, F., 2014

Luego de someter estos dos grupos al análisis ANOVA, se encontró que las medias del primer grupo y las medias del segundo grupo sí difieren entre sí significativamente (ver Anexo G), y que no es lo mismo (en términos de índice de fluidez) ingresar al proceso productivo PS virgen que ingresar PS que ya ha sido procesado anteriormente. Sin embargo, este análisis por sí solo no indica si esta variación es causada por algún cambio en las cadenas poliméricas debido al

proceso o por la sola presencia del talco en el XPSd pelletizado.

4.1.3. Implicaciones de resultados de DSC en peso molecular

Los valores de los puntos térmicos obtenidos de los análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido deberían dar los valores únicamente del poliestireno, ya que cada tipo de material tiene sus propios puntos térmicos característicos, ya sean temperaturas de transición vítrea, de fusión, de cristalización, de ebullición, de degradación u otros.

Por ejemplo, si tuviéramos una mezcla de dos diferentes polímeros como el PP y el PS, la temperatura de transición vítrea del PP estaría representada en un gráfico de DSC por una curva (flujo de calor versus temperatura) con un punto de inflexión bajo cero, cerca de los -10°C , mientras que la temperatura de transición vítrea del PS estaría representada en la misma curva pero con un punto de inflexión mayor a la temperatura ambiente de 30°C .

Por esta razón, los valores de Tg obtenidos de las muestras analizadas en DSC no se verán influenciados por los aditivos presentes en las mismas, sino solamente por el relleno; pero como dentro del aditivo se encuentra un pequeño porcentaje del relleno de PS y además la cantidad de aditivo (con el relleno incluido) es siempre menor al 8.8%, se considera despreciable esa influencia ya que ese valor es mínimo.

Sin embargo, es posible que estos puntos térmicos sean ligeramente desplazados al encontrarse los materiales mezclados con aditivos. Es por eso que entre los resultados analizados en el DSC, uno de los más significativos fue la temperatura de transición vítrea, ya que en 1950 Paul Flory y Thomas Fox descubrieron una relación directa existente entre este punto térmico de transición secundaria y el peso molecular promedio en número, lo cual puede dar una aproximación bastante cercana de este valor a pesar de que el material se encuentre en una mezcla.

Por esta razón, con el valor de la temperatura de transición vítrea (determinada como se muestra en el ejemplo del Anexo M), se puede obtener un valor aproximado del peso

molecular promedio en número (M_n), según una fórmula propuesta por Paul Flory y Thomas Fox [44]:

$$T_g = T_{g,\infty} - \frac{k}{M_n} \quad (Ec. 4.1)$$

En donde k es una constante ($k = 2.1 \times 10^5$ para poliestireno) y $T_{g,\infty}$ es la temperatura de transición vítrea máxima teórica que se puede lograr con un peso molecular de valor infinito ($T_{g,\infty} = 106^\circ\text{C}$ para poliestireno).

Despejando el valor de M_n , la ecuación quedaría en función de la temperatura de transición vítrea de la siguiente forma:

$$M_n = \frac{k}{T_{g,\infty} - T_g} \quad (Ec. 4.2)$$

Obteniendo, entonces, de esta manera las aproximaciones a los pesos moleculares promedio en número, se optó por compararlos con sus valores correspondientes de índice de fluidez, para ver si existe una correlación que indique que la variación en el índice de fluidez es causada por una variación

en las longitudes de las cadenas poliméricas y por lo tanto en el peso molecular promedio del polímero.

Se obtuvieron los siguientes valores de M_n representados en la Figura 4.6 versus el valor del índice de fluidez (IF) de cada uno:

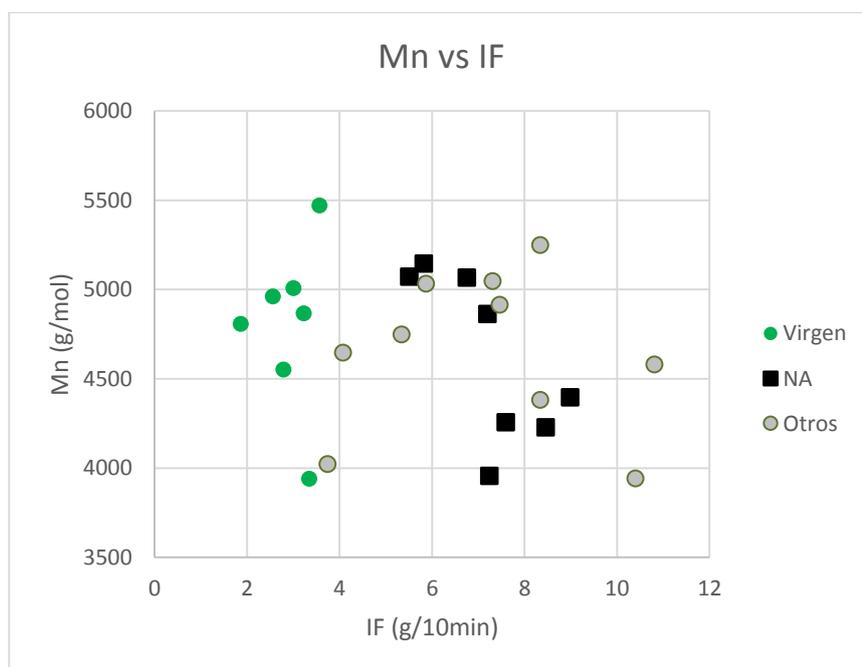


Figura 4.6.: Gráfico de peso molecular promedio en número (M_n) obtenido a partir de la temperatura de transición vítrea (T_g) por medio de la ecuación de aproximación de Flory y Fox versus el índice de fluidez (IF)

Fuente: Cuesta, F., 2014

En donde los círculos de color verde representan los valores obtenidos del material virgen, los cuadrados color negro representan los valores obtenidos del material reciclado NA que es negro con aditivo "A" (los tres aditivos analizados) y los círculos de color gris engloban materiales analizados con diferentes colorantes y con ausencia o no de aditivo "A".

Se puede apreciar cómo entre el material virgen y el material NA existe una separación a partir de valores de índice de fluidez de 4 g/10min, pero en términos de peso molecular promedio en número (M_n) obtenidos de la aproximación de Flory y Fox en función de la temperatura de transición vítrea (T_g), absolutamente todos los materiales se encuentran entre los valores de 3700 g/mol y 5500 g/mol, sin excepción.

Por lo tanto, la presencia de aditivos sí influye en su índice de fluidez, pero su peso molecular no varía. El cambio en el índice de fluidez no se debe a variaciones en las cadenas poliméricas (que afectarían su peso molecular promedio). No existe correlación alguna entre estos dos parámetros, y por lo tanto el cambio en el IF de los materiales se debe

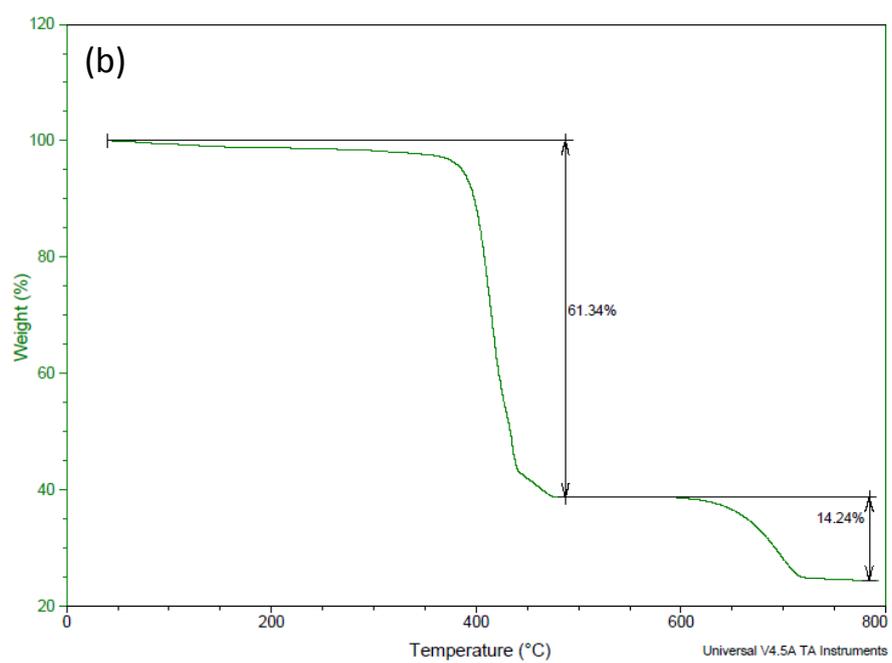
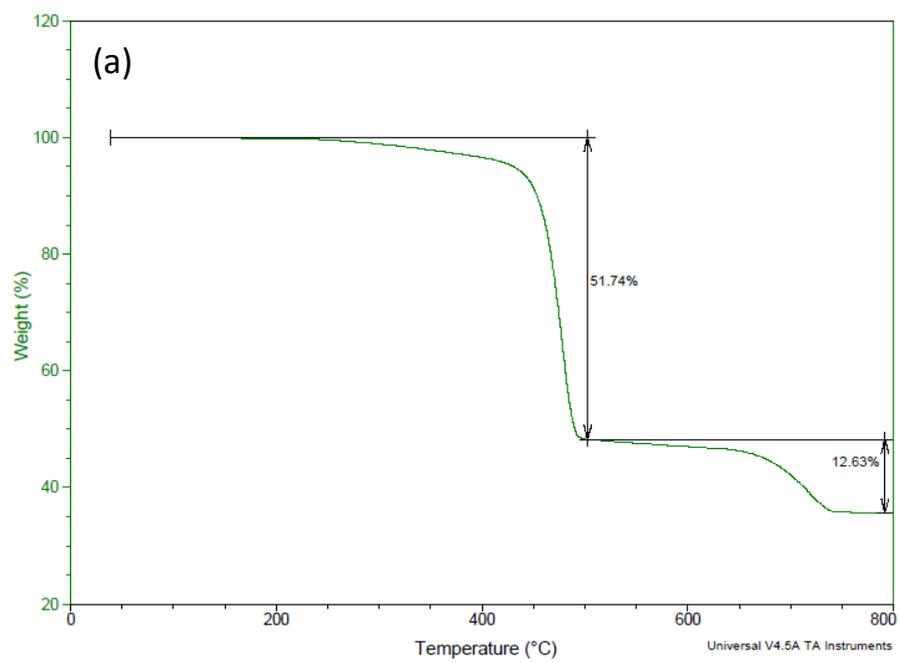
únicamente a los aditivos y no a cambios a nivel molecular causados por el proceso.

4.1.4. Resultados de análisis de aditivos en TGA

Los tres tipos de aditivos mencionados (colorante negro, aditivo "A" y talco) fueron analizados en TGA desde 45°C hasta 800°C.

Ya que generalmente se coloca una cantidad de PS como relleno para facilitar la miscibilidad entre la materia prima de PS y el aditivo que se desea añadir, se buscó qué cantidad hay realmente de aditivo y qué cantidad hay de relleno de PS.

Teniendo esto bajo consideración, se obtuvieron las siguientes gráficas conforme a los parámetros mencionados:



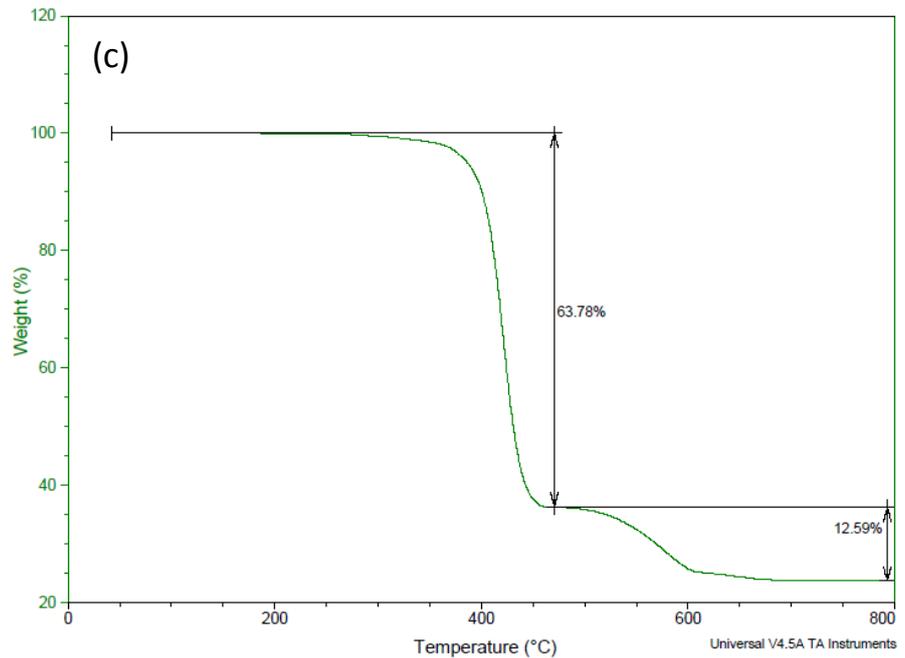


Figura 4.7.: TGA de los tres aditivos que se usan para extrudir PS: (a) colorante negro, (b) aditivo “A” y (c) talco

Fuente: Cuesta, F., 2014

Estas curvas presentan dos puntos de inflexión debido a que en el primer caso, se muestra a qué temperatura se pierde la masa del PS presente en el aditivo (relleno de poliestireno), y en el siguiente caso se logra observar la pérdida de la masa de la parte orgánica del ingrediente activo del aditivo, dejando como residuo la parte inorgánica.

Tabla I. Valores de composición de aditivos obtenidos de TGA

	Colorante Negro	Aditivo A	Talco
%PS	51.72	61.35	63.76
%Orgánico	12.65	14.24	12.61
%Inorgánico	35.63	24.41	23.63

Fuente: Cuesta, F., 2014

Esto quiere decir que la parte activa (o sea, todo aquello que no es relleno de PS) de cada uno de los aditivos de Colorante Negro, Aditivo "A" y Talco es en realidad la cantidad representada por el porcentaje restante después de que el PS se ha degradado en cada una de las curvas, o sea 48.3%, 38.7% y 32.2% respectivamente.

Se realizó, además, una comparación entre los materiales que no contienen aditivos (vírgenes) y aquellos que sí contienen los tres aditivos.

Se observó cuánto poliestireno hay realmente en las muestras estudiadas, tanto en las vírgenes como en las

reprocesadas. Esto se realizó por medio del análisis termogravimétrico hasta 800°C, al igual que a los aditivos por sí solos.

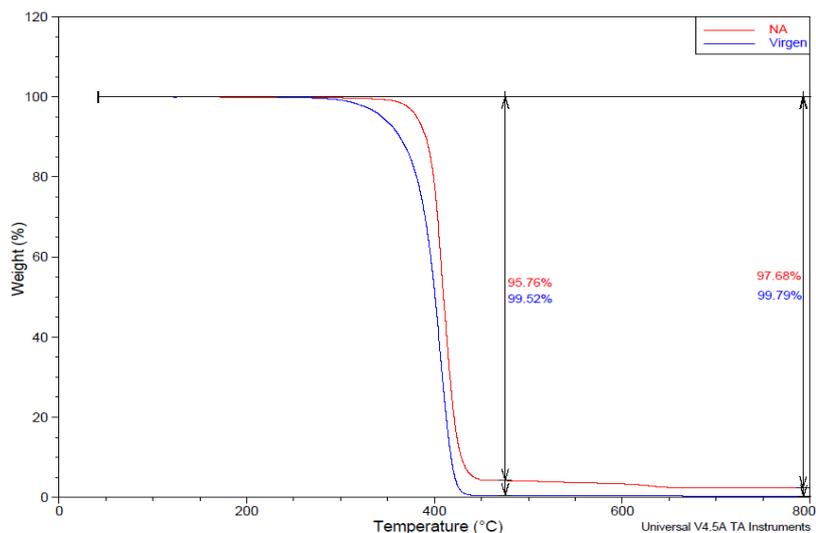


Figura 4.8.: TGA de PS pelletizado negro con aditivo “A” (curva azul) y de PS virgen (curva roja)

Fuente: Cuesta, F., 2014

De estas dos curvas, se obtuvieron los valores para cada uno de los tres tipos de porcentajes de material presente: el %PS correspondiente al poliestireno solamente y obtenido en la gráfica después de estabilizarse la primera inflexión cerca de los 470°C (ya que posterior a ese valor todo el PS ya se ha

degradado), el %Orgánico correspondiente a la parte orgánica de los aditivos presentes en cada muestra y obtenido en la gráfica después de estabilizarse la segunda inflexión a 800°C, y el %Inorgánico correspondiente a la parte inorgánica de los aditivos y obtenido del valor restante no correspondiente ni a %PS ni a %Orgánico. Los valores obtenidos son los siguientes:

Tabla II. Valores promedio de composición de material virgen y de material NA obtenidos de TGA

	Virgen	NA
%PS	99.63	95.23
%Orgánico	0.10	2.32
%Inorgánico	0.27	2.45

Fuente: Cuesta, F., 2014

En promedio, el 99.63% del material en los pellets de material virgen es PS, mientras que en los pellets de material reprocesado XPSd NA hay 95.23% de PS. Eso significa que ese 4.77% (%Orgánico + %Inorgánico) restante en los pellets reprocesados está constituido por la parte activa de los aditivos añadidos en el proceso productivo (no el relleno de

PS), y que esa presencia es muy significativa ya que no es un valor cercano a 0.37% como en el caso del material virgen.

4.2. Correlación entre materiales, virgen y reciclado

4.2.1. Estudio de matriz de correlaciones

Se estudió la relación que existe entre los diferentes parámetros que se midieron al realizar todos los análisis a los pellets de XPSd.

Estos parámetros con los resultados de cada muestra se encuentran en el Anexo D. Entre ellos se encuentran el índice de fluidez, la viscosidad, la temperatura de transición vítrea, capacidad calorífica, %PS, %Orgánico, %Inorgánico, Mn, la temperatura de velocidad máxima de degradación, y otros pocos más. La tabla de la matriz de correlaciones se encuentra en el Anexo H, resaltados con color rojo los efectuados.

Este es un método sencillo que ayuda a determinar de manera práctica qué propiedades podrían estar relacionadas entre sí, ya que grafica todos los posibles casos de correlación entre parámetros para encontrar cuáles presentan una muy probable relación de dependencia.

De las correlaciones, entre todas las propiedades medidas, se buscó aquellas que presenten un R^2 mayor o igual a 0.8. Se estudiaron aquellas que se midieron en el mismo equipo bajo el mismo análisis y también aquellas realizadas de entre equipos y análisis diferentes, para ver si un parámetro está en función de otro.

El primero de ellos que se presenta a continuación es para demostrar una relación entre propiedades que se espera que exista, y el segundo es para encontrar dependencia entre dos propiedades que ayudarán a determinar por qué el índice de fluidez varía tanto entre diferentes muestras de pellets de PS reciclado. Esto se realizó únicamente entre muestras de PS virgen y muestras de XPSd pelletizado NA.

4.2.2. Correlación entre índice de fluidez y viscosidad

Para verificar la eficacia de las mediciones de estos dos parámetros (IF y μ) y para saber cuándo es necesario realizar alguna repetición de una medición que tal vez no se haya hecho bien, graficaron los valores de todas las muestras de un parámetro versus el otro parámetro, como se puede observar a continuación:

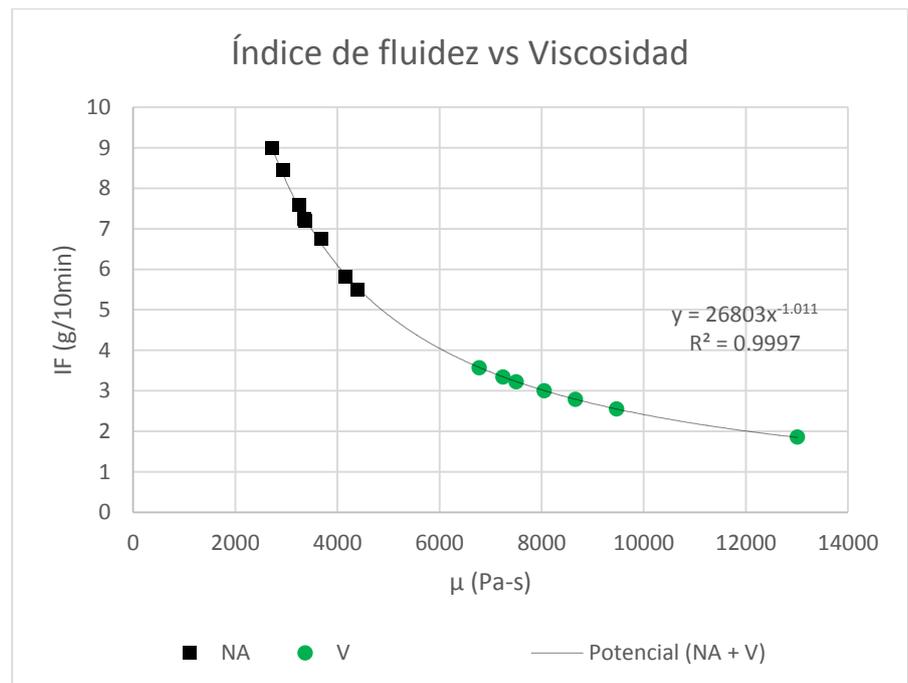


Figura 4.9.: Gráfico de Índice de fluidez vs Viscosidad en muestras V y NA

Fuente: Cuesta, F., 2014

Se pudo comprobar que la relación entre los datos es potencial (relacionando incluso el material virgen y el reciclado), como debería ser, y con un valor de R^2 bastante alto; además de la ecuación que relaciona los dos parámetros.

4.2.3. Correlación entre viscosidad y masa perdida en TGA

De entre todas las correlaciones realizadas en la matriz de correlaciones del Anexo H, la relación que se encontró de mayor valor que sobrepasaba el valor mínimo aceptable de $R^2 = 0.8$ es aquella entre la viscosidad y el porcentaje inorgánico restante (después de la degradación del PS y de la parte orgánica de las muestras analizadas) o %Inorgánico. Esto tomando en consideración solamente las correlaciones entre diferentes análisis (combinaciones de IF, DSC y TGA), porque se espera que naturalmente haya una correlación aceptable entre parámetros dentro del mismo análisis (como en el caso del IF vs μ).

Se obtuvieron otras correlaciones con valores que pasan el $R^2 = 0.8$ también. Estas son de %PS vs μ ($R^2 = 0.8205$) y de %Orgánico vs μ ($R^2 = 0.8132$) pero además del hecho de que estas dos están relacionadas directamente al %Inorgánico, esta última fue la que mayor aproximación tuvo a una función potencial ($R^2 = 0.9040$).

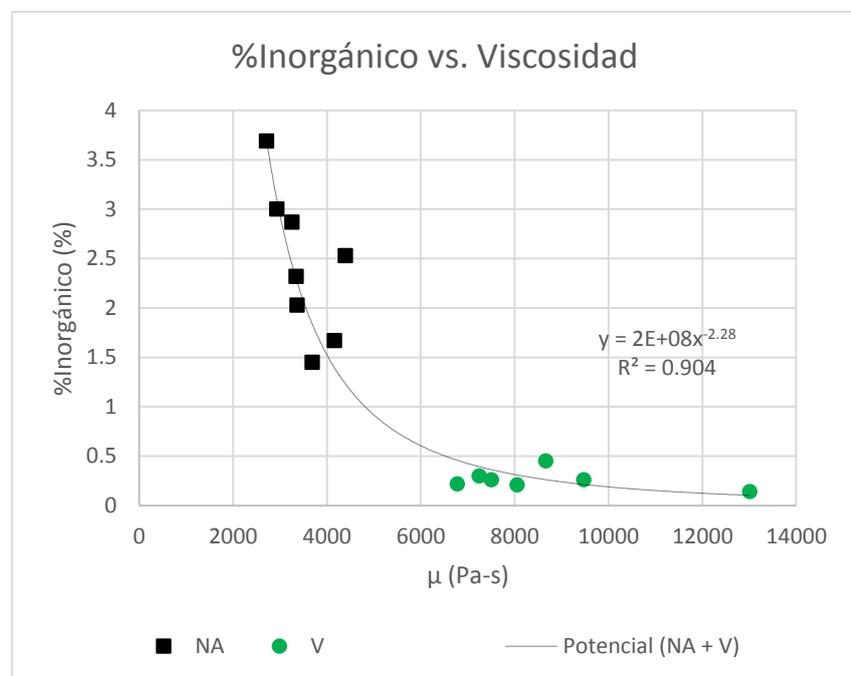


Figura 4.10.: Gráfico de Porcentaje inorgánico restante en muestras V y NA vs Viscosidad

Fuente: Cuesta, F., 2014

4.3. Estudio de causa de problemas

4.3.1. Efecto causado por variación de porcentaje inorgánico presente

Después de haber encontrado que la cantidad de residuo inorgánico encontrado en las muestras de reciclado está relacionado la viscosidad (y por lo tanto, con el índice de fluidez), se pudo definir que es el hecho de añadir aditivos al proceso que cambia las propiedades de proceso del material a ser extruido. Además, está definido que aquellos aditivos que causan variación en los valores de índices de fluidez son solamente el aditivo "A" y el talco; el colorante no influye significativamente en la variación en el índice de fluidez en los pellets de XPSd.

Ya que cada muestra de aditivo contiene un porcentaje de PS como relleno, resulta lógico pensar que la alta presencia en porcentaje másico de los componentes activos afecta también al índice de fluidez de toda la mezcla pero de una manera más drástica, considerando que los valores de los porcentajes la parte activa (%Orgánico + %Inorgánico) de la

Tabla I son mucho menores que los de la Tabla II. Se determinó por lo tanto el índice de fluidez de cada una de las muestras de aditivos, y se obtuvieron los siguientes valores:

Tabla III. Índices de fluidez de las muestras de aditivos

Aditivo	IF (g/10min)	Mn (g/mol)
Colorante Negro	4.02	4225.35
Aditivo A	48.14	4022.99
Talco	8.41	5311.08

Fuente: Cuesta, F., 2014

Efectivamente todos los valores de índice de fluidez son mayores que aquellos de los del material virgen (ver Figura 4.1.). La columna de Mn contiene los valores del peso molecular promedio en número del relleno de PS de la mezcla, obtenidos también de su temperatura de transición vítrea (T_g) calculados con la ecuación Ec. 4.2 de Flory y Fox. Estos valores también se encuentran dentro del rango de 3700 g/mol y 5500 g/mol de la Figura 4.7., al igual que todas las demás muestras. Además, se puede apreciar que aquel aditivo que dio mucho más valor al índice de fluidez de la mezcla es el Aditivo "A", con 48.14 g/10min.

La variación en el índice de fluidez es por lo tanto causada por la presencia de aditivos de talco y aditivo "A" en la formulación. Mientras más aditivos, mayor índice de fluidez.

4.3.2. Efecto causado por variación de índice de fluidez

Ahora que está determinado que la causa de la variación de índice de fluidez es la presencia de aditivos, solamente faltaría determinar si la variación de índice de fluidez causa variación en las propiedades mecánicas de las láminas que se producen en la extrusora de XPS. Para esto, se realizó una prueba en la extrusora, en donde se utilizaron diferentes porcentajes de material pelletizado en relación al material virgen, con material pelletizado de diferentes valores de índices de fluidez. Para mantener el proceso de extrusión reproducible y apegado a la manera en que se realiza en la realidad, se utilizaron porcentajes definidos y constantes de los tres aditivos.

Para saber qué porcentaje aproximado de aditivos se debe usar, se consultó dicha información en órdenes de

producción de láminas de XPS en fechas anteriores y con personal familiarizado con el proceso. Se definió entonces de esa manera que estos tres aditivos son incluidos en la formulación para la producción de láminas según las siguientes proporciones:

Tabla IV. Formulaciones de aditivos usadas para proceso productivo de láminas de XPS del tipo NA

Aditivo	Valor mínimo	Valor máximo
Colorante negro	8.2%	8.8%
Aditivo "A"	4.9%	5.5%
Talco	0.6%	2.7%

Fuente: Cuesta, F., 2014

Se estableció, por lo tanto, que los porcentajes de los aditivos de colorante negro, aditivo "A" y talco serían de 8.5%, 5.0% y 2.5% respectivamente; ocupando así los aditivos de manera constante para cada prueba el 16% de toda la formulación y dejando por lo tanto un 84% para que varíe la proporción de PS entre PS virgen y PS pelletizado.

Se utilizaron dos tipos de material pelletizado; cada uno con valores de índice de fluidez diferente, uno alto y uno bajo. Para ello, dos lotes en la fábrica fueron separados, el lote 14296 con un índice de fluidez de 6.5 ± 0.75 g/10min y el lote 14260 con un índice de fluidez de 9.5 ± 0.75 g/10 min.

También se definió que deben usarse cuatro porcentajes de pelletizado en relación al virgen para realizar la prueba: 30%, 50%, 70% y 90% (dentro del 84% de PS que no está siendo ocupado por aditivos). Los parámetros están indicados en la siguiente tabla:

Tabla V. Formulaciones para elaboración de muestras para prueba de impacto

Componente	30%	50%	70%	90%
Pelletizado	25.20%	42.00%	58.80%	75.60%
Virgen	58.80%	42.00%	25.20%	8.40%
Aditivo A	5.00%	5.00%	5.00%	5.00%
Talco	2.50%	2.50%	2.50%	2.50%
Colorante	8.50%	8.50%	8.50%	8.50%
Total	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%

Fuente: Cuesta, F., 2014

Estas proporciones se utilizarían para fabricar láminas de XPS. Primero usando el XPSd pelletizado del lote 14296 con un bajo índice de fluidez de 6.5 ± 0.75 g/10min para producir cuatro tipos de lámina (una para cada porcentaje) y después se utilizarían nuevamente para producir cuatro tipos de lámina más con el XPSd pelletizado el lote 14260 con un alto índice de fluidez de 9.5 ± 0.75 g/10 min. También se hará un tipo de lámina adicional que será 100% virgen (manteniendo constante también el 16% de aditivos) con 3.0 ± 0.50 g/10 min, dándonos un total de nueve tipos de lámina diferentes.



Figura 4.11.: Imagen de mezcla de PS virgen con XPSd pelletizado y aditivos después de ingresar a la tolva para la fabricación de muestras de láminas extruidas de XPS

Fuente: Cuesta, F., 2014.

Estas muestras de lámina obtenidas fueron analizadas en un equipo medidor de resistencia al impacto según la norma ASTM D256 para determinar la cantidad de fuerza con la que cada muestra se rompe. Se realizaron 11 repeticiones para cada uno de los nueve tipos de lámina, y el espesor de cada muestra fue de 3.5mm. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV:

Tabla VI. Resultados de prueba de impacto en J/m

	Bajo IF					Alto IF			
	VIRGEN	30%	50%	70%	90%	30%	50%	70%	90%
	V	B30	B50	B70	B90	A30	A50	A70	A90
1	9.40	11.81	14.20	12.01	10.20	10.00	7.58	10.40	14.00
2	13.00	13.00	12.01	16.77	9.20	12.41	7.78	10.80	8.79
3	16.57	10.80	13.80	13.80	9.60	11.41	9.00	13.40	9.80
4	10.80	11.41	9.78	18.54	15.19	10.20	9.80	9.20	8.79
5	15.58	9.80	10.60	11.61	8.99	14.00	12.21	11.81	6.77
6	9.60	11.41	10.80	10.00	10.00	11.81	10.20	8.59	13.00
7	12.21	9.80	18.73	12.60	13.20	16.18	14.59	10.60	9.80
8	9.20	11.61	18.54	11.61	10.20	10.60	8.99	7.98	13.20
9	19.32	9.80	8.99	11.81	13.20	11.41	12.41	10.00	9.60
10	13.60	12.01	12.01	13.40	8.59	14.79	7.58	10.20	7.17
11	18.73	10.00	17.75	8.39	14.00	13.40	10.00	10.60	12.21
x	13.45	11.04	13.38	12.78	11.12	12.38	10.01	10.33	10.28
Me	13.00	11.41	12.01	12.01	10.20	11.81	9.80	10.40	9.80

Fuente: Cuesta, F., 2014

Con estos valores, se desea encontrar si hay diferencia en las propiedades mecánicas (resistencia al impacto en este caso) en relación al material 100% al usar PS pelletizado de diferentes índices de fluidez y en diferentes proporciones. Para ello, se recurrió a utilizar nuevamente el método estadístico ANOVA, con las siguientes hipótesis nulas:

- 1) No existe diferencia significativa entre los valores de resistencia al impacto de las muestras de bajo índice de fluidez con la muestra de material virgen.

- 2) No existe diferencia significativa entre los valores de resistencia al impacto de las muestras de alto índice de fluidez con la muestra de material virgen.

Si se determina que sí hay diferencia significativa entre las cinco muestras a ser analizadas, en los dos casos, entonces se procederá a aislar las muestras que se sospechen causen la variación para poder determinar si éstas son las causantes de esta variación y para verificar si existe diferencia significativa entre ellas.

El primero de estos análisis a efectuarse es entre la muestra virgen (V) y las cuatro muestras fabricadas con pelletizado de bajo índice de fluidez (B30, B50, B70 y B90). El cálculo para obtener el resultado de este análisis se encuentra en el Anexo I, pero su diagrama de cajas se presenta a continuación:

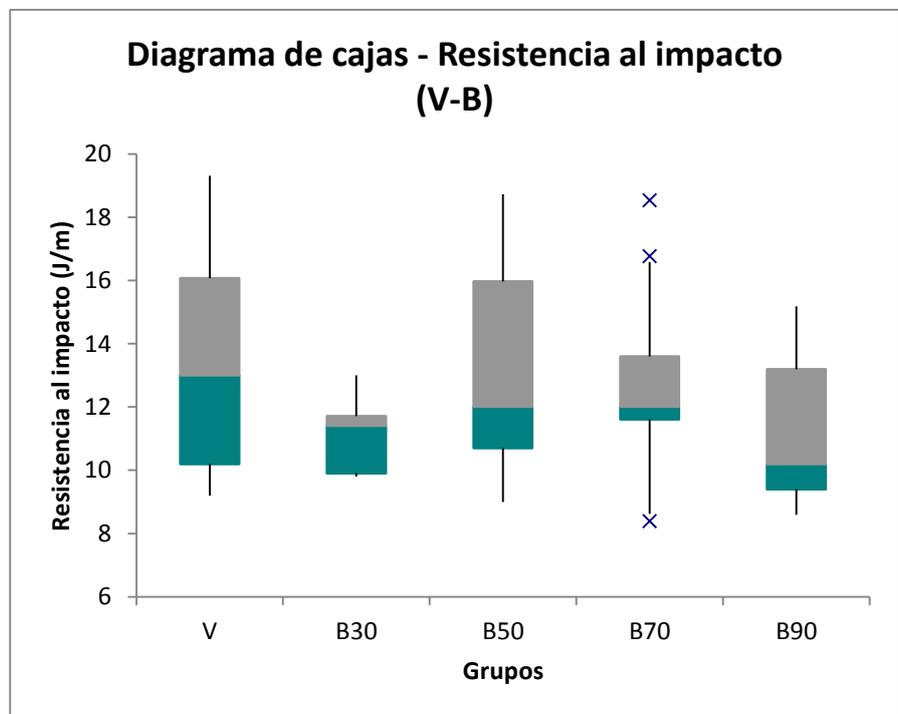


Figura 4.12.: Diagrama de cajas de resistencia al impacto de láminas de PS virgen y de índice de fluidez bajo

Fuente: Cuesta, F., 2014

El análisis de ANOVA indica que $p > 0.05$ y que por lo tanto no se puede rechazar la hipótesis nula.

Esto indica que efectivamente no existe diferencia significativa entre los valores de resistencia al impacto del material virgen y de todas las muestras de diferentes proporciones de material pelletizado con índice de fluidez bajo en todos los casos; B30, B50, B70 y B90 (de 30% a 90% de XPSd).

Posteriormente se realizó el mismo análisis entre la muestra virgen (V) y las cuatro muestras fabricadas con pelletizado ahora de alto índice de fluidez (A30, A50, A70 y A90). El cálculo para obtener el resultado de este análisis se encuentra en el Anexo J, pero su diagrama de cajas se presenta a continuación:

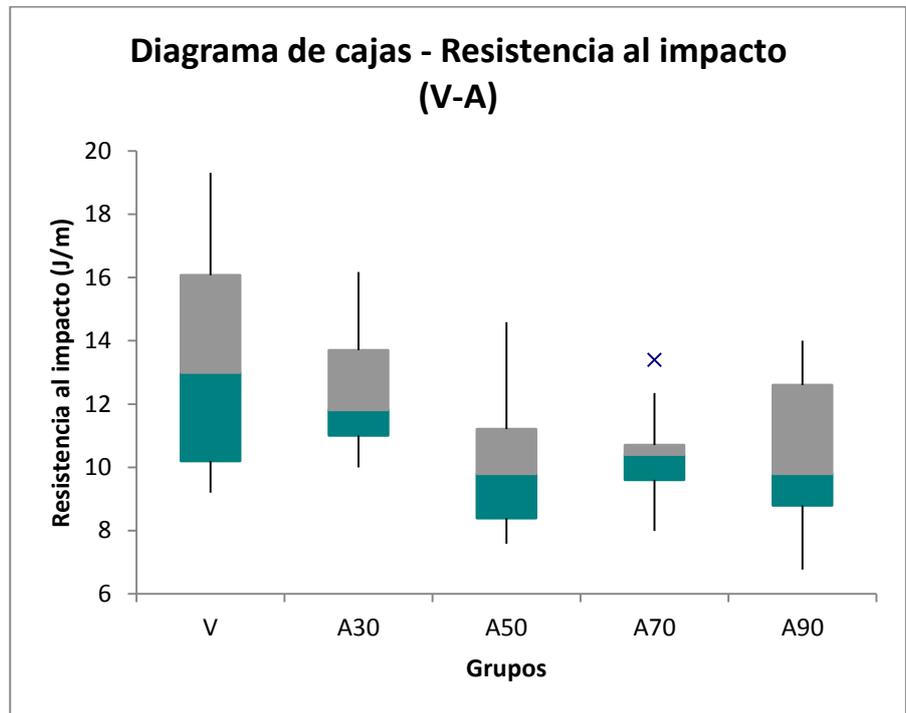


Figura 4.13.: Diagrama de cajas de resistencia al impacto de láminas de PS virgen y de índice de fluidez alto

Fuente: Cuesta, F., 2014

Este análisis dio como resultado que sí hay diferencia significativa entre todas estas muestras, ya que $p < 0.05$. Sin embargo, esto no indica qué grupo o grupos son los que ocasionan que haya una diferencia significativa de esta propiedad entre todos los grupos analizados.

Luego de realizar nuevamente el análisis estadístico ANOVA a los cuatro grupos con alto índice de fluidez (A30, A50, A70 y A90) como se muestra en el Anexo K, se encontró que también hay diferencia significativa entre todos ellos; y al observar estos cuatro grupos graficados en su diagrama de cajas, A30 contiene valores de resistencia al impacto bastante mayores que los demás grupos.

Para verificar si en efecto A30 es el grupo que origina que exista diferencia significativa entre los cuatro grupos de alto índice de fluidez, se hizo nuevamente el análisis estadístico ANOVA pero esta vez a A50, A70 y a A90, que se encuentra en el Anexo L. Se encontró que no hay diferencia significativa entre estos tres grupos.

En la Figura 4.14 se encuentran representados todos los grupos analizados, y de acuerdo a sus medianas, se pueden identificar los grupos con diferencia significativa que ya se determinaron en los análisis estadísticos.

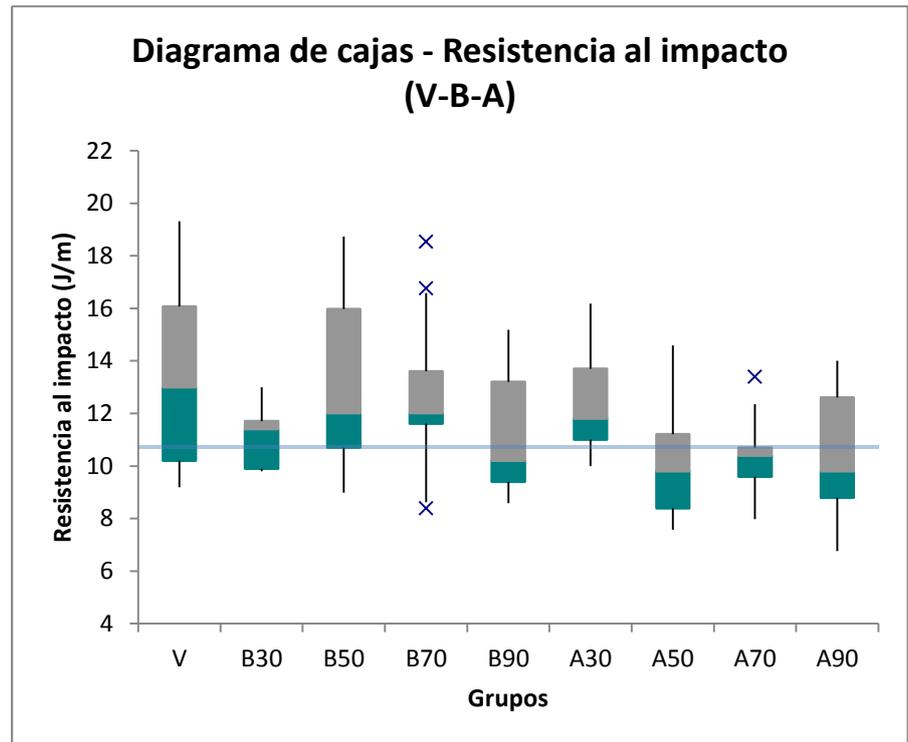


Figura 4.14.: Diagrama de cajas de resistencia al impacto de láminas de PS virgen, de IF bajo y de IF alto

Fuente: Cuesta, F., 2014

Las láminas V, B30, B50, B70, B90 y A30 tienen prácticamente la misma resistencia al impacto, según el análisis ANOVA a un 99.5% de confianza; mientras que las láminas A50, A70 y A90 tienen una resistencia al impacto significativamente más baja.

Sin embargo, se puede observar como la lámina B90 tienen una resistencia al impacto bastante baja en comparación con las otras tres láminas de índice de fluidez bajo (B30, B50 y B70), pero para el análisis estadístico realizado no hay suficiente diferencia como para rechazar la hipótesis nula de que no hay diferencia significativa entre esos cuatro grupos.

Se puede demostrar, por lo tanto, que el hecho de que cada muestra esté fabricada con no solamente diferente proporción de material pelletizado en relación al virgen sino también con material pelletizado de diferentes valores de índice de fluidez, afectan a las propiedades mecánicas que tendrá el producto, como en este caso, a la resistencia al impacto.

4.4. Propuestas de reutilización para láminas para termoformado

Para poder producir láminas de XPS con una buena calidad de resistencia al impacto (mínimo 10.5 J/m) similar a cuando se utiliza solamente material virgen, es necesario conocer qué material pelletizado se debe utilizar y en qué proporción. Para esto es necesario poder medir el XPSd con un

Plastómetro periódicamente; no solamente porque existe ya una gran dispersión en cuanto a valores de índice de fluidez de entre todos los lotes de XPSd disponible, sino también porque este parámetro (IF) va a continuar aumentando a medida que se sigan utilizando aditivos en la mezcla.

Ya se conoce que dejando un 16% para los aditivos, de la manera descrita en la Tabla V, cuando el material pelletizado tiene un índice de fluidez de aproximadamente 6.5 g/10min, prácticamente no hay problema si se utiliza incluso un 90% en PS de ese material pelletizado para ser mezclado con el material virgen de cerca de 3.0 g/10 min. Pero si se tiene un material pelletizado de aproximadamente 9.5 g/10 min, solamente puede utilizarse hasta un 30% en PS de ese material, ya que más que esto puede poner en riesgo sus propiedades mecánicas como la resistencia al impacto.

Tabla VII. Propuesta de reutilización en mezcla según su IF

			Propuesta 1	Propuesta 2
Material	Virgen	IF (g/10min)	entre 2.5 y 3.5	entre 2.5 y 3.5
		% mínimo	10%	70%
	XPSd	IF (g/10min)	entre 5.75 y 7.25	entre 8.75 y 10.25
		% máximo	90%	30%

Fuente: Cuesta, F., 2014

Sin embargo se conoce que existe una gran variedad de tipos de XPSd pelletizados, con índices de fluidez desde 3 hasta 13 g/10min. Los de valores de índice de fluidez muy altos (a partir de 10.5 g/10min) pueden utilizarse ya sea con una menor proporción al 30% o también puede destinarse ese material a procesos de moldeo por inyección, según las recomendaciones de la Sociedad de Información de Materiales, que indica que el índice de fluidez para una extrusión esté alrededor de 2 g/10min, o al menos que sea menor a 6 g/10min. Más allá de esto es contar con un material apto para moldeo por inyección [43].

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- El uso más apropiado para el material de desecho XPSd siempre se debe determinar en función del índice de fluidez. Se identificó esta propiedad como la más importante de entre todas las demás que se midieron y su valor puede ser fácilmente determinado por medio de un Plastómetro y ayuda a destinar aquel material medido en la proporción correcta.
- La calidad del XPSd la dicta el índice de fluidez y sin ese valor no es posible organizar los lotes para reprocesamiento de tal forma que se utilice la cantidad adecuada para producir una lámina de XPS óptima.
- No existe correlación entre el peso molecular promedio y el índice de fluidez, entre las muestras vírgenes y el material de desecho analizado, mostrando que no ha existido variación significativa en la longitud de las cadenas del PS causada por el proceso de extrusión.
- Existe una correlación entre la viscosidad (función del índice de fluidez) y el porcentaje de material inorgánico presente por los aditivos en las muestras, indicando que los causantes de esta variación en el índice de fluidez, son los aditivos; el talco y el aditivo "A" en particular.

- El material de desecho de XPSd, cuando tiene un índice de fluidez desde 5.75 g/10min hasta 7.25 g/10min, puede ser utilizado en la mezcla hasta un 90% y el 10% restante con material virgen si este tiene entre 2.5 y 3.5 g/10min, dentro del 84% para PS dejando 16% para los aditivos.
- Cuando el material de desecho tiene un índice de fluidez desde 8.75 g/10min hasta 10.25 g/10min puede ser utilizado en la mezcla hasta un 30% y el 70% restante con PS virgen del mismo índice de fluidez que el caso anterior, también dentro del 84% para PS dejando el 16% para aditivos.
- El índice de fluidez es la propiedad que debe ser medida constantemente, por tres razones: porque la amplitud de los valores de este parámetro en todos los lotes de XPSd es alta porque la inserción de aditivos a las mezclas de materia prima para producir láminas de XPS aumenta el valor del índice de fluidez, y porque sin ese valor no se va a poder destinar el material de desecho al proceso de una manera apropiada.

5.2. Recomendaciones

1. Ampliar la investigación, a través de un estudio adicional con diferentes valores de índice de fluidez, para producir láminas de XPS y determinar qué porcentajes son apropiados con esos valores.
2. Además, sería importante evaluar en un nuevo estudio láminas elaboradas con material de XPSd pelletizado con los mismos valores de índice de fluidez de este estudio pero variando el porcentaje de aditivos.
3. Investigar adicionalmente el uso de este mismo material para moldeo por inyección en vez de extrusión, en particular al XPSd con índice de fluidez con un valor de 6 g/10min en adelante.
4. La empresa que realiza el reprocesamiento del XPSd debe obtener un equipo de medición de índice de fluidez para conocer el valor de este parámetro en los lotes de XPSd que se tiene la intención de reingresar al proceso productivo de láminas para termoformado.
5. Realizar mediciones de índice de fluidez con una periodicidad establecida cada vez que se produzcan pellets de XPSd.

6. Hacer un plan para poder medir todos los diferentes lotes de XPSd que ya se encuentran en bodega en un tiempo establecido en función de la cantidad en kg presente para definir su uso.
7. Comprobar la calidad de las propiedades mecánicas de láminas de XPS producidas. Esto puede realizarse con un Impactómetro (equipo para medir la resistencia al impacto), con un Extensiómetro (equipo para medir la resistencia a la tensión) o con otro equipo para medir propiedades mecánicas de un polímero termoplástico.
8. Se deben realizar ensayos de propiedades mecánicas, no solamente a las láminas antes de ser termoformadas sino también después.
9. Realizar la difusión y publicación del presente trabajo en medios informativos de ciencia y tecnología relacionados con polímeros termoplásticos.

ANEXOS

Anexo A

Negro								7
N	#Lote	Fecha	m	Mes	#Lote/Mes	Stock (kg)	Stock (kg) /Mes	
15	13150	30/05/2013	5	Mayo	15	25	25708	
1	13130	10/05/2013	5	Mayo	15	375	25708	
7	13138	18/05/2013	5	Mayo	15	550	25708	
2	13132	12/05/2013	5	Mayo	15	908	25708	
11	13143	23/05/2013	5	Mayo	15	1125	25708	
3	13134	14/05/2013	5	Mayo	15	1275	25708	
8	13140	20/05/2013	5	Mayo	15	1300	25708	
9	13141	21/05/2013	5	Mayo	15	1550	25708	
10	13142	22/05/2013	5	Mayo	15	1650	25708	
4	13135	15/05/2013	5	Mayo	15	1700	25708	
14	13149	29/05/2013	5	Mayo	15	1800	25708	
5	13136	16/05/2013	5	Mayo	15	2675	25708	
13	13148	28/05/2013	5	Mayo	15	2950	25708	
6	13137	17/05/2013	5	Mayo	15	3700	25708	
12	13145	25/05/2013	5	Mayo	15	4125	25708	

Negro								4
N	#Lote	Fecha	m	Mes	#Lote/Mes	Stock (kg)	Stock (kg) /Mes	
25	13171	20/06/2013	6	Junio	13	350	15800	
16	13152	01/06/2013	6	Junio	13	400	15800	
28	13175	24/06/2013	6	Junio	13	450	15800	
26	13173	22/06/2013	6	Junio	13	475	15800	
23	13168	17/06/2013	6	Junio	13	550	15800	
18	13155	04/06/2013	6	Junio	13	700	15800	
17	13154	03/06/2013	6	Junio	13	962	15800	
22	13167	16/06/2013	6	Junio	13	1000	15800	
20	13165	14/06/2013	6	Junio	13	1275	15800	
19	13164	13/06/2013	6	Junio	13	1325	15800	
21	13166	15/06/2013	6	Junio	13	1500	15800	
24	13169	18/06/2013	6	Junio	13	2763	15800	
27	13174	23/06/2013	6	Junio	13	4050	15800	

Negro								1
N	#Lote	Fecha	m	Mes	#Lote/Mes	Stock (kg)	Stock (kg) /Mes	
29	13191	10/07/2013	7	Julio	1	4000	4000	

Negro								Stock (kg) /Mes	0
N	#Lote	Fecha	m	Mes	#Lote/Mes	Stock (kg)			
30	13235	23/08/2013	8	Agosto	3	25	1375		
32	13237	25/08/2013	8	Agosto	3	150	1375		
31	13236	24/08/2013	8	Agosto	3	1200	1375		

Negro								Stock (kg) /Mes	1
N	#Lote	Fecha	m	Mes	#Lote/Mes	Stock (kg)			
36	13273	30/09/2013	9	Septiembre	4	25	3900		
35	13264	21/09/2013	9	Septiembre	4	225	3900		
34	13263	20/09/2013	9	Septiembre	4	975	3900		
33	13261	18/09/2013	9	Septiembre	4	2675	3900		

Negro								Stock (kg) /Mes	2
N	#Lote	Fecha	m	Mes	#Lote/Mes	Stock (kg)			
37	13274	01/10/2013	10	Octubre	5	50	8625		
38	13275	02/10/2013	10	Octubre	5	1075	8625		
39	13278	05/10/2013	10	Octubre	5	2050	8625		
40	13279	06/10/2013	10	Octubre	5	2700	8625		
41	13280	07/10/2013	10	Octubre	5	2750	8625		

Negro								Stock (kg) /Mes	3
N	#Lote	Fecha	m	Mes	#Lote/Mes	Stock (kg)			
51	13329	25/11/2013	11	Noviembre	10	100	11275		
46	13310	06/11/2013	11	Noviembre	10	150	11275		
48	13318	14/11/2013	11	Noviembre	10	275	11275		
47	13317	13/11/2013	11	Noviembre	10	400	11275		
45	13309	05/11/2013	11	Noviembre	10	750	11275		
50	13326	22/11/2013	11	Noviembre	10	825	11275		
49	13325	21/11/2013	11	Noviembre	10	900	11275		
42	13305	01/11/2013	11	Noviembre	10	1650	11275		
44	13307	03/11/2013	11	Noviembre	10	1775	11275		
43	13306	02/11/2013	11	Noviembre	10	4450	11275		

Negro								Stock (kg) /Mes	1
N	#Lote	Fecha	m	Mes	#Lote/Mes	Stock (kg)			
54	13356	22/12/2013	12	Diciembre	4	175	6250		

55	13361	27/12/2013	12	Diciembre	4	425	6250
53	13351	17/12/2013	12	Diciembre	4	2375	6250
52	13350	16/12/2013	12	Diciembre	4	3275	6250

Negro								2
N	#Lote	Fecha	m	Mes	#Lote/Mes	Stock (kg)	Stock (kg) /Mes	
57	14013	13/01/2014	1	Enero	5	825	6575	
60	14017	17/01/2014	1	Enero	5	875	6575	
58	14015	15/01/2014	1	Enero	5	1450	6575	
59	14016	16/01/2014	1	Enero	5	1525	6575	
56	14012	12/01/2014	1	Enero	5	1900	6575	

Anexo B

#	Nombre	Color	Aditivo A
1	Polirex 383	Virgen	No
2	Kumho 150K	Virgen	No
3	TP 585B	Virgen	No
4	Tairirex 5500 α	Virgen	No
5	Tairirex 5500 β	Virgen	No
6	Tairirex 5500 γ	Virgen	No
7	Tairirex 5500 δ	Virgen	No
8	Tairirex 5500 ϵ	Virgen	No
9	Tairirex 5500 θ	Virgen	No
10	13284NA	Negro	Sí
11	14022NA	Negro	Sí
12	14016NA	Negro	Sí
13	13326NA	Negro	Sí
14	13154NA	Negro	Sí
15	13143NA	Negro	Sí
16	13176NA	Negro	Sí
17	13148NA	Negro	Sí
18	14015NA	Negro	Sí
19	13167NA	Negro	Sí
20	13164NA	Negro	Sí
21	13116NA	Negro	Sí
22	13149NA	Negro	Sí
23	13145NA	Negro	Sí
24	13141NA	Negro	Sí
25	13264NA	Negro	Sí
26	13351NA	Negro	Sí
27	13350NA	Negro	Sí
28	13237NA	Negro	Sí
29	13098NA	Negro	Sí
30	14013NA	Negro	Sí
31	14012NA	Negro	Sí
32	13133NA	Negro	Sí

#	Nombre	Color	Aditivo A
33	13302NA	Negro	Sí
34	13361NA	Negro	Sí
35	13144NA	Negro	Sí
36	14119NA	Negro	Sí
37	13270NO	Negro	No
38	13308NO	Negro	No
39	14023NO	Negro	No
40	13175NO	Negro	No
41	14182NO	Negro	No
42	13112NO	Negro	No
43	13069BA	Blanco	Sí
44	14020BA	Blanco	Sí
45	14019BA	Blanco	Sí
46	14021BA	Blanco	Sí
47	13304BA	Blanco	Sí
48	14268BA	Blanco	Sí
49	14016BO	Blanco	No
50	14205BO	Blanco	No
51	14273BO	Blanco	No
52	14022BO	Blanco	No
53	14271BO	Blanco	No
54	13070AO	Amarillo	Sí
55	13345AA	Amarillo	Sí
56	13231AA	Amarillo	Sí
57	13342AA	Amarillo	Sí
58	13317AA	Amarillo	Sí
59	13243AA	Amarillo	Sí
60	13266AA	Amarillo	Sí
61	13328AA	Amarillo	Sí
62	14023AO	Amarillo	No
63	14190AO	Amarillo	No
64	13073AO	Amarillo	No

Todas las muestras recolectadas están clasificadas según su tipo.

Anexo C

Prueba	Nombre	Peso de muestra (g)	Melt Density (g/cm ³)	Shear Stress (Pa)	Capture Time (s)	Shear Rate (1/s)	Viscosity (Pa-s)	Flow Rate (g/10min)	Volume Rate (cm ³ /10min)
1	Polirex 383	0.44	0.9756	45337	99.25	5.02	9077.7	2.68	2.74
2	Kumho 150K	0.44	0.9756	45337	81.44	6.09	7441.5	3.30	3.33
3	TP 585B	0.44	0.9756	45337	142.41	3.49	13010.1	1.86	1.91
4	14022BO	0.44	0.9756	45337	35.51	13.99	3245.8	7.46	7.65
5	14016BO	0.43	0.9534	45337	35.50	13.97	3246.2	7.28	7.57
6	13069BA	0.44	0.9756	45337	43.30	11.49	3954.6	6.13	6.28
7	14020BA	0.44	0.9756	45337	37.97	13.08	3470.5	6.98	7.15
8	14019BA	0.43	0.9534	45337	35.31	14.09	3228.1	7.35	7.71
9	14021BA	0.44	0.9756	45337	36.22	13.70	3310.5	7.31	7.49
10	13304BA	0.44	0.9756	45337	42.16	11.77	3852.9	6.28	6.43
11	13284NA	0.44	0.9756	45337	37.58	13.25	3434.7	7.07	7.24
12	14022NA	0.42	0.9313	45337	38.26	12.99	3497.1	6.61	7.10
13	14016NA	0.44	0.9756	45337	29.66	16.85	2711.4	8.99	9.21
14	13326NA	0.45	0.9978	45337	34.12	14.52	3118.3	7.93	7.95
15	13154NA	0.44	0.9756	45337	38.97	12.77	3562.2	6.81	6.98
16	13143NA	0.45	0.9978	45337	45.16	10.98	4128.6	5.99	6.01
17	13176NA	0.44	0.9756	45337	36.54	13.57	3340.8	7.24	7.42
18	13148NA	0.44	0.9756	45337	41.70	11.90	3812.2	6.35	6.50
19	14015NA	0.45	0.9978	45337	35.09	14.15	3207.5	7.72	7.73
20	13167NA	0.45	0.9978	45337	35.64	13.92	3257.6	7.59	7.61
21	13164NA	0.45	0.9978	45337	41.07	12.08	3754.5	6.59	6.60
22	13116NA	0.41	0.9091	45337	44.08	11.43	4029.9	5.68	6.25
23	13149NA	0.44	0.9756	45337	41.68	11.93	3810.4	6.36	6.52
24	13145NA	0.44	0.9756	45337	48.06	10.33	4393.1	5.51	5.64

25	Tairirex 5500 e	0.44	0.9756	45337	94.79	5.24	8662.9	2.79	2.86
26	13141NA	0.44	0.9756	45337	36.78	13.54	3361.8	7.22	7.40
27	13264NA	0.44	0.9756	45337	44.85	11.07	4100.0	5.90	6.05
28	13351NA	0.45	0.9978	45337	33.63	14.75	3074.9	8.05	8.07
29	13350NA	0.44	0.9756	45337	30.75	16.18	2811.0	8.63	8.84
30	13270NO	0.45	0.9978	45337	66.42	7.47	6071.4	4.08	4.09
31	13308NO	0.45	0.9978	45337	58.71	8.45	5367.8	4.61	4.62
32	13237NA	0.45	0.9978	45337	32.10	15.51	2933.9	8.45	8.48
33	13098NA	0.44	0.9756	45337	36.77	13.49	3361.0	7.20	7.38
34	14013NA	0.45	0.9978	45337	40.90	12.13	3740.9	6.62	6.63
35	14012NA	0.44	0.9756	45337	33.09	15.01	3028.0	8.00	8.20
36	13133NA	0.44	0.9756	45337	40.26	12.35	3679.2	6.59	6.75
37	13302NA	0.44	0.9756	45337	45.48	10.91	4157.6	5.82	5.96
38	13361NA	0.44	0.9756	45337	34.28	14.47	3133.2	7.72	7.91
39	13144NA	0.45	0.9978	45337	40.52	12.25	3703.9	6.68	6.70
40	13070AO	0.44	0.9756	45337	32.66	15.19	2985.7	8.10	8.30
41	13345AA	0.44	0.9756	45337	36.81	13.50	3364.7	7.20	7.38
42	13231AA	0.44	0.9756	45337	37.76	13.14	3451.5	7.01	7.18
43	13342AA	0.45	0.9978	45337	32.30	15.43	2952.8	8.42	8.43
44	13317AA	0.45	0.9978	45337	41.11	12.07	3757.3	6.59	6.60
45	13243AA	0.44	0.9756	45337	40.39	12.31	3687.4	6.57	6.73
46	13266AA	0.44	0.9756	45337	30.59	16.19	2809.9	8.63	8.85
47	14023AO	0.44	0.9756	45337	24.49	20.26	2238.6	10.80	11.07
48	14023NO	0.45	0.9978	45337	58.13	8.53	5314.3	4.66	4.67
49	Tairirex 5500 γ	0.44	0.9756	45337	82.08	6.05	7501.5	3.22	3.30
50	Tairirex 5500 ε	0.44	0.9756	45337	79.27	6.26	7246.7	3.34	3.42
51	14205BO	0.44	0.9756	45337	31.90	15.64	2915.7	8.34	8.55
52	14190AO	0.45	0.9978	45337	26.14	19.06	2389.8	10.40	10.42

53	13175NO	0.45	0.9978	45337	50.92	9.79	4654.3	5.34	5.35
54	14119NA	0.45	0.9978	45337	40.30	12.38	3683.1	6.75	6.77
55	Tairirex 5500 δ	0.44	0.9756	45337	74.15	6.69	6779.7	3.57	3.66
56	Tairirex 5500 β	0.44	0.9756	45337	88.08	5.63	8053.0	3.00	3.08
57	14273BO	0.44	0.9756	45337	32.34	15.34	2956.9	8.18	8.39
58	14271BO	0.44	0.9756	45337	33.05	15.01	3021.2	8.01	8.21
59	13328AA	0.44	0.9756	45337	45.48	11.01	3940.5	5.87	6.02
60	14182NO	0.44	0.9756	45337	43.48	11.41	3974.2	6.09	6.24
61	14268BA	0.44	0.9756	45337	42.46	11.71	3881.7	6.24	6.40
62	13073AO	0.45	0.9978	45337	38.70	12.81	3538.6	6.99	7.01
63	Tairirex 5500 α	0.44	0.9756	45337	103.65	4.79	9470.7	2.56	2.62
64	13112NO	0.44	0.9756	45337	70.78	7.01	6472.7	3.74	3.83

Donde,

Columna "Nombre":

Muestras que comienzan con números:

5 primeros dígitos: número de lote (dos primeros dígitos representan año y tres siguientes fecha en calendario juliano)

Primera letra: Color (N=Negro, B=Blanco, A=Amarillo)

Segunda letra: Si contiene aditivo "A" (A=Sí contiene, O=No contiene)

Muestras que comienzan con letras:

PS virgen, nombre de material virgen

Si contiene letras del alfabeto griego, representan mediciones sucesivas de mismo tipo de materia prima, muestras separadas.

Anexo D

#	Tipo	Nombre	Viscosidad	IF	TgInf	ΔTg	cp (J/g°C)	Mn (FF)	%PS	%Org	%Inorg	To deg	Tf deg	ΔT deg	T-max-v-d
1	AA	13328AA	3940.53	5.87	64.34	7.95	2.44	5040.81	96.86	1.05	2.09	394.40	425.28	30.88	411.52
2	BA	14021BA	3310.48	7.31	64.46	14.32	2.97	5055.37	97.81	0.55	1.64	390.18	423.64	33.46	410.97
3	BO	14022BO	3245.80	7.46	63.59	11.87	2.43	4951.66	99.24	0.10	0.66	385.76	419.48	33.72	406.30
4	NA	14119NA	3683.13	6.75	64.71	13.38	2.70	5085.98	97.70	0.85	1.45	383.13	418.71	35.58	406.07
5	NA	13237NA	2933.90	8.45	56.34	17.18	3.53	4228.76	94.91	2.09	3.00	396.04	426.29	30.25	410.95
6	NA	13167NA	3257.63	7.59	56.67	14.50	4.06	4257.04	94.96	2.17	2.87	395.22	426.08	30.86	410.31
7	NA	13176NA	3340.78	7.24	52.93	14.37	4.63	3957.04	95.61	2.07	2.32	394.18	425.42	31.24	408.94
8	NA	13098NA	3360.95	7.20	62.82	17.11	2.30	4863.36	95.27	2.70	2.03	393.76	426.49	32.73	406.83
9	NA	13302NA	4157.58	5.82	65.19	15.95	1.93	5145.80	95.42	2.91	1.67	391.53	425.64	34.11	405.00
10	NA	13145NA	4393.10	5.51	64.59	18.31	1.99	5071.24	94.71	2.76	2.53	396.31	427.04	30.73	411.82
11	NO	13270NO	6071.35	4.08	60.80	18.32	2.27	4646.02	98.70	1.50	0.00	391.26	420.81	29.55	408.31
12	NO	13112NO	6472.70	3.74	53.80	16.89	3.76	4022.99	95.94	1.26	2.80	386.27	423.71	37.44	410.89
13	AD	Talco	3661.23	8.41	66.46	14.25	2.00	5311.08	63.76	12.61	23.63	399.54	438.01	38.47	421.75
14	AO	14190AO	2389.75	10.40	52.73	17.95	3.36	3942.18	98.07	0.62	1.31	386.84	421.32	34.48	407.38
15	BO	14205BO	2915.73	8.34	65.99	16.16	1.63	5248.69	98.24	0.34	1.42	386.18	420.80	34.62	407.60
16	NO	13175NO	4654.33	5.34	61.78	17.56	1.88	4748.98	97.15	1.67	1.18	387.88	422.17	34.29	407.79
17	V	V0 - TP 585B	13010.08	1.86	62.23	16.96	3.00	4797.81	99.77	0.09	0.14	391.55	421.89	30.34	409.09
18	V	V1 - T5500 β	8052.96	3.00	64.07	16.02	2.21	5008.35	99.58	0.21	0.21	381.37	419.92	38.55	406.75
19	V	V2 - T5500 γ	7501.50	3.22	62.84	21.06	2.77	4865.62	99.61	0.13	0.26	390.08	423.39	33.31	411.45
20	V	V3 - T5500 ε	7246.65	3.34	52.71	15.35	3.98	3940.70	99.67	0.03	0.30	388.29	420.87	32.58	406.89
21	AD	A	639.93	48.14	53.80	16.89	3.58	4022.99	61.35	14.24	24.41	396.74	436.87	40.13	414.32
22	NA	14016NA	2711.43	8.99	58.23	16.29	2.49	4396.06	93.29	3.02	3.69	393.54	424.82	31.28	412.07
23	AO	14023AO	2238.60	10.80	60.16	17.65	2.45	4581.15	98.67	0.17	1.16	388.80	421.86	33.06	408.83

24	BO	14205BO	2915.73	8.34	58.07	16.48	2.58	4381.39	98.65	0.24	1.11	375.57	415.90	40.33	409.92
25	V	V4 - T5500 δ	6779.65	3.57	67.61	16.59	2.20	5470.17	99.65	0.13	0.22	388.04	421.51	33.47	408.44
26	V	V5 - T5500 α	9470.65	2.56	63.67	18.02	2.67	4961.02	99.68	0.06	0.26	385.15	420.37	35.22	407.78
27	V	V6 - T5500 ϵ	8662.94	2.79	59.86	15.61	2.62	4551.37	99.48	0.07	0.45	386.17	420.25	34.08	407.64
28	AD	CO Negro	6742.88	4.02	56.30	16.01	3.01	4225.35	51.72	12.65	35.63	458.54	488.25	29.71	477.44

Tipo: Sigue el significado de las letras establecido en el Anexo C, teniendo también que “AD” (celdas anaranjadas) significa aditivo y “V” significa virgen.

Viscosidad e IF ambos medidos del Plástómetro, con unidades Pa-S y g/10min respectivamente.

TgInf, ΔTg , cp y Mn (FF) fueron medidos en el DSC. TgInf hace referencia a la temperatura de transición vítrea tomando el valor en el punto de inflexión de la curva de calorimetría, en °C. ΔTg hace referencia a la diferencia entre el valor cuando empieza a variar la curva durante la inflexión y cuando termina de variar, en °C. Cp corresponde a la capacidad calorífica en las unidades especificadas. Mn (FF) es el peso molecular promedio en número en g/mol obtenido con TgInf de la ecuación de aproximación de Flory y Fox.

%PS, %Org, %Inorg, To deg, Tf deg, ΔT deg, T-max-v-d fueron obtenidos a partir del TGA. Respectivamente son el porcentaje residual de PS, porcentaje residual de parte orgánica, porcentaje residual de parte inorgánica, temperatura inicial de degradación, temperatura final de degradación, diferencia de temperaturas de degradación y temperatura de velocidad máxima de degradación (obtenida del valor máximo de la curva derivativa cuando el material se está degradando). Todas las temperaturas están en °C.

Anexo E

NA BA
 7.06725 6.1255
 6.6115 6.9755
 8.98675 7.34675
 7.93125 7.3085
 6.81125 6.2765
 5.992 6.24425
 7.24025
 6.34625
 7.71675
 7.5935
 6.58825
 5.679
 6.36075
 5.5065
 7.2215
 5.904
 8.04775
 8.6285
 8.45475
 7.19625
 6.61775
 8.004
 6.58525
 5.81825
 7.71775
 6.68075
 6.7545
 12.16125

Anova: Single Factor α 0.05

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
NA	28	202.2235	7.22226786	1.76801958
BA	6	40.277	6.71283333	0.31611609

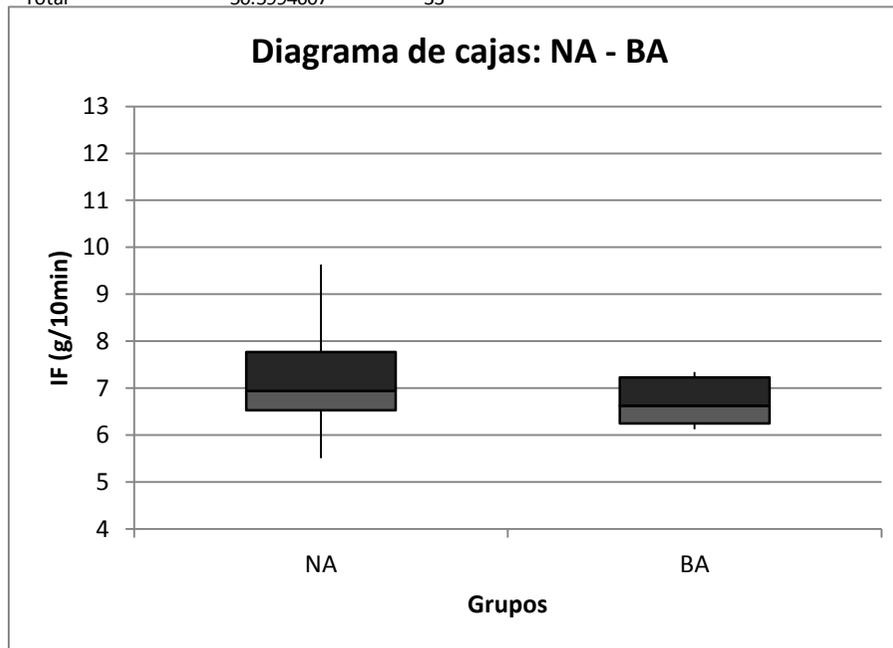
LSD	0.67582868
HSD	0.67590873
Scheffe	3.51170882
Post Hoc	NA
BA	0.50943452

Colored cells have significant mean diff

ANOVA

Cannot Reject Null Hypothesis because $p > 0.05$ (Means are the same)

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-Value	F crit
Between Groups	1.28235158	1	1.28235158	0.83206926	0.368	4.14909745
Within Groups	49.3171091	32	1.54115966			
Total	50.5994607	33				



Anexo F

NA NO
 7.06725 4.07625
 6.6115 4.60875
 8.98675 3.968
 7.93125 4.655
 6.81125 5.33975
 5.992 6.08575
 7.24025 3.739
 6.34625
 7.71675
 7.5935
 6.58825
 5.679
 6.36075
 5.5065
 7.2215
 5.904
 8.04775
 8.6285
 8.45475
 7.19625
 6.61775
 8.004
 6.58525
 5.81825
 7.71775
 6.68075
 6.7545
 12.16125

Anova: Single Factor α 0.05

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
NA	28	202.2235	7.22226786	1.76801958
NO	7	32.4725	4.63892857	0.69370595

LSD 0.68189653

HSD 0.68183986

Scheffe 3.54323831

Post Hoc NA

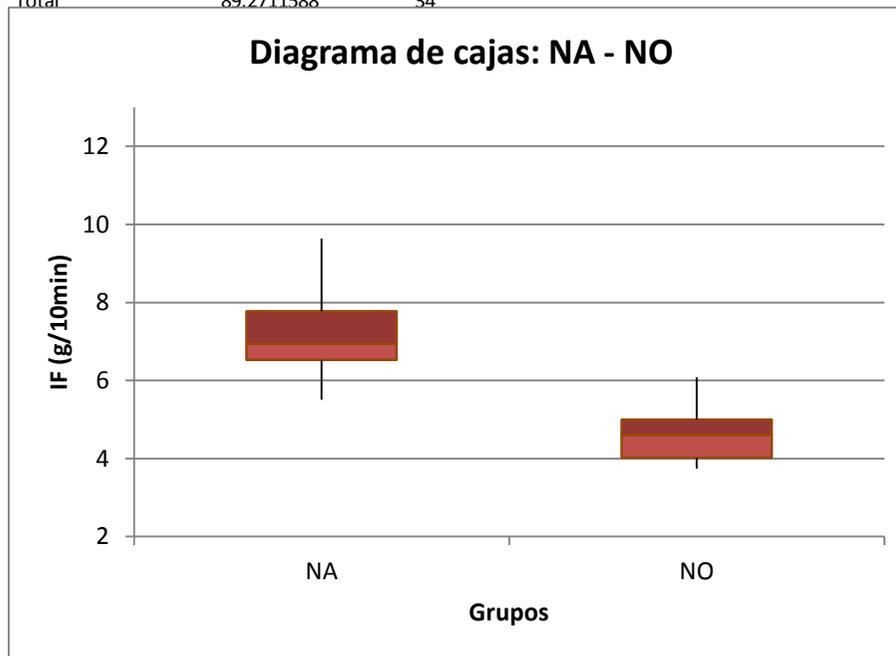
NO 2.58333929

Colored cells have significant mean diff

ANOVA

Reject Null Hypothesis because $p < 0.05$ (Means are Different)

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-Value	F crit
Between Groups	37.3723944	1	37.3723944	23.7633599	0.000	4.1392525
Within Groups	51.8987643	33	1.57268983			
Total	89.2711588	34				



Anexo G

NO	V
4.07625	3.2235
4.60875	3.3395
3.968	3.56775
4.655	3.00475
5.33975	2.555
6.08575	
3.739	

Anova: Single Factor α 0.05

SUMMARY

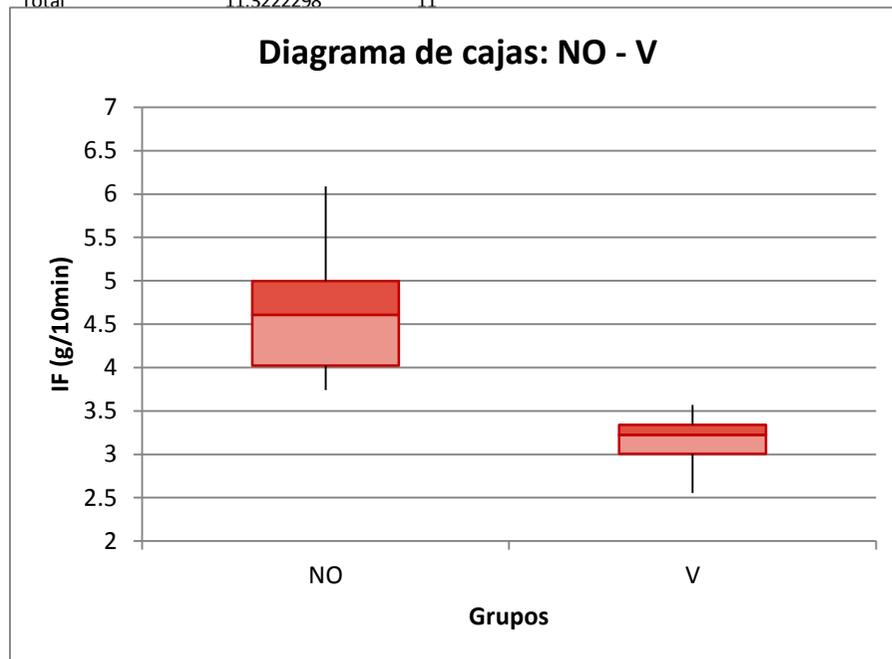
Groups	Count	Sum	Average	Variance
NO	7	32.4725	4.63892857	0.69370595
V	5	15.6905	3.1381	0.14756052

LSD	0.82104749
HSD	0.82103077
Scheffe	2.0111474
Post Hoc	NO
V	1.50082857

Colored cells have significant mean differences

ANOVA Reject Null Hypothesis because $p < 0.05$ (Means are Different)

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-Value	F crit
Between Groups	6.569752	1	6.569752	13.8238458	0.004	4.96460274
Within Groups	4.75247779	10	0.47524778			
Total	11.3222298	11				



Anexo I

V	B30	B50	B70	B90
9.40	11.81	14.20	12.01	10.20
13.00	13.00	12.01	16.77	9.20
16.57	10.80	13.80	13.80	9.60
10.80	11.41	9.78	18.54	15.19
15.58	9.80	10.60	11.61	8.99
9.60	11.41	10.80	10.00	10.00
12.21	9.80	18.73	12.60	13.20
9.20	11.61	18.54	11.61	10.20
19.32	9.80	8.99	11.81	13.20
13.60	12.01	12.01	13.40	8.59
18.73	10.00	17.75	8.39	14.00

Anova: Single Factor α 0.05

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
V	11	148.00	13.45	13.4761211
B30	11	121.45	11.04	1.17335385
B50	11	147.21	13.38	12.5545277
B70	11	140.54	12.78	8.18444036
B90	11	122.37	11.12	5.34062456

LSD	2.44439003
HSD	3.44904294
Scheffe	6.15412714

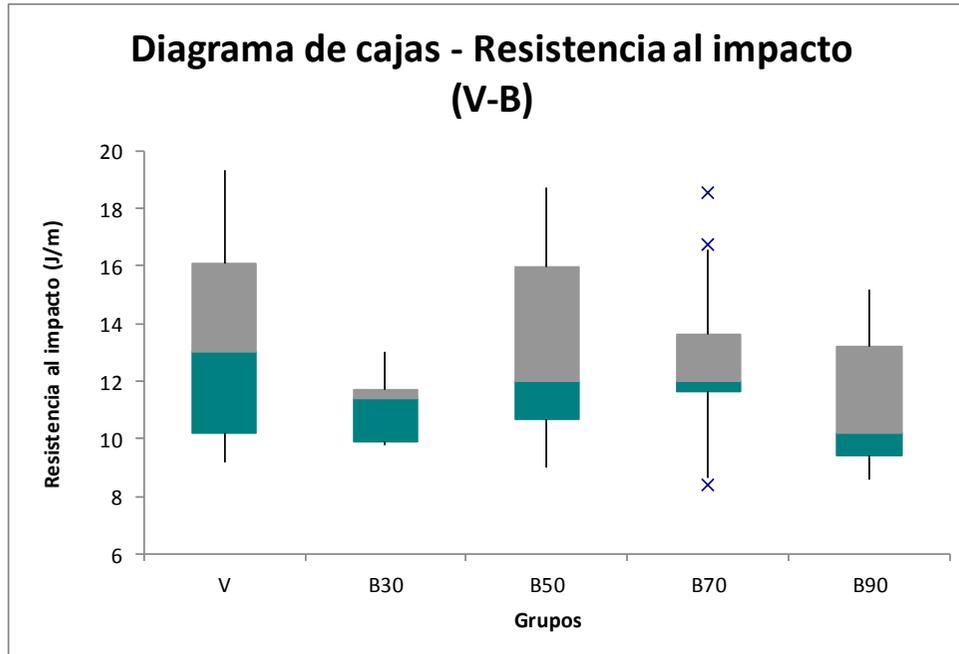
Post Hoc	V	B30	B50	B70
B30	2.41390909			
B50	0.07163636	2.34227273		
B70	0.67836364	1.73554545	0.60672727	
B90	2.33036364	0.08354545	2.25872727	1.652

Colored cells have significant mean differences

ANOVA

Cannot Reject Null Hypothesis because $p > 0.05$ (Means are the same)

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-Value	F crit
Between Groups	62.5399963	4	15.6349991	1.91939075	0.122	2.55717915
Within Groups	407.290675	50	8.14581351			
Total	469.830672	54				



Anexo J

V	A30	A50	A70	A90
9.40	10.00	7.58	10.40	14.00
13.00	12.41	7.78	10.80	8.79
16.57	11.41	9.00	13.40	9.80
10.80	10.20	9.80	9.20	8.79
15.58	14.00	12.21	11.81	6.77
9.60	11.81	10.20	8.59	13.00
12.21	16.18	14.59	10.60	9.80
9.20	10.60	8.99	7.98	13.20
19.32	11.41	12.41	10.00	9.60
13.60	14.79	7.58	10.20	7.17
18.73	13.40	10.00	10.60	12.21

Anova: Single Factor α 0.05

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
V	11	148.00	13.45	13.4761211
A30	11	136.21	12.38	3.97056182
A50	11	110.14	10.01	5.05091225
A70	11	113.58	10.33	2.19366882
A90	11	113.13	10.28	6.08386247

LSD	2.12480066
HSD	2.99810122
Scheffe	5.34951184

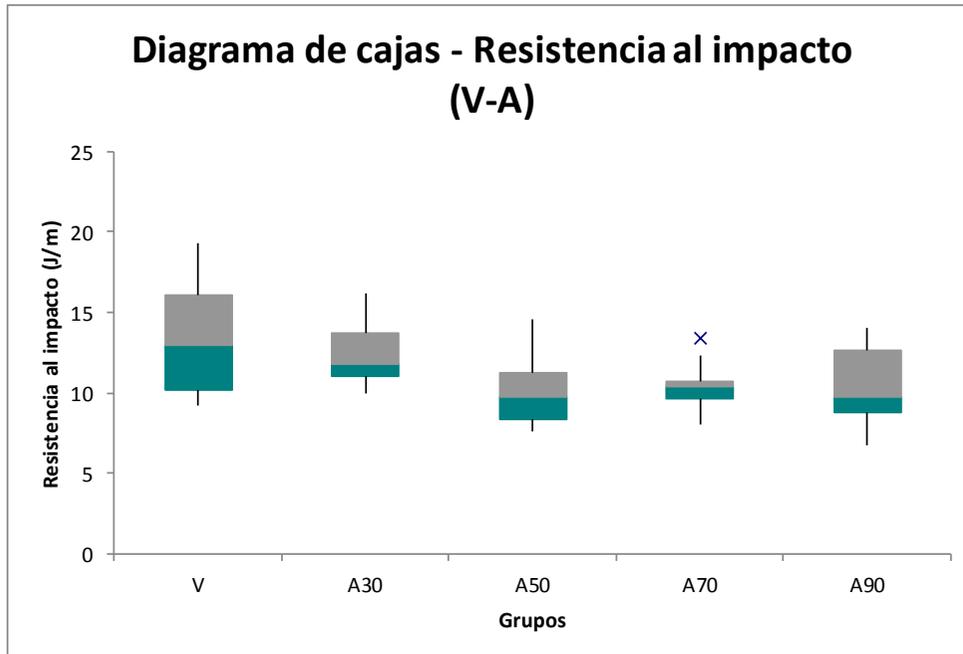
Post Hoc	V	A30	A50	A70
A30	1.07181818			
A50	3.44190909	2.37009091		
A70	3.12927273	2.05745455	0.31263636	
A90	3.17	2.09818182	0.27190909	0.04072727

Colored cells have significant mean differences

ANOVA

Reject Null Hypothesis because $p < 0.05$ (Means are Different)

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-Value	F crit
Between Groups	103.97845	4	25.9946126	4.22331532	0.005	2.55717915
Within Groups	307.751264	50	6.15502529			
Total	411.729715	54				



Anexo K

A30	A50	A70	A90
10.00	7.58	10.40	14.00
12.41	7.78	10.80	8.79
11.41	9.00	13.40	9.80
10.20	9.80	9.20	8.79
14.00	12.21	11.81	6.77
11.81	10.20	8.59	13.00
16.18	14.59	10.60	9.80
10.60	8.99	7.98	13.20
11.41	12.41	10.00	9.60
14.79	7.58	10.20	7.17
13.40	10.00	10.60	12.21

Anova: Single Factor α 0.05

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
A30	11	136.21	12.38	3.97056182
A50	11	110.14	10.01	5.05091225
A70	11	113.58	10.33	2.19366882
A90	11	113.13	10.28	6.08386247

LSD	1.79218047
HSD	2.37704834
Scheffe	4.72457174

Post Hoc	A30	A50	A70
A50	2.37009091		
A70	2.05745455	0.31263636	
A90	2.09818182	0.27190909	0.04072727

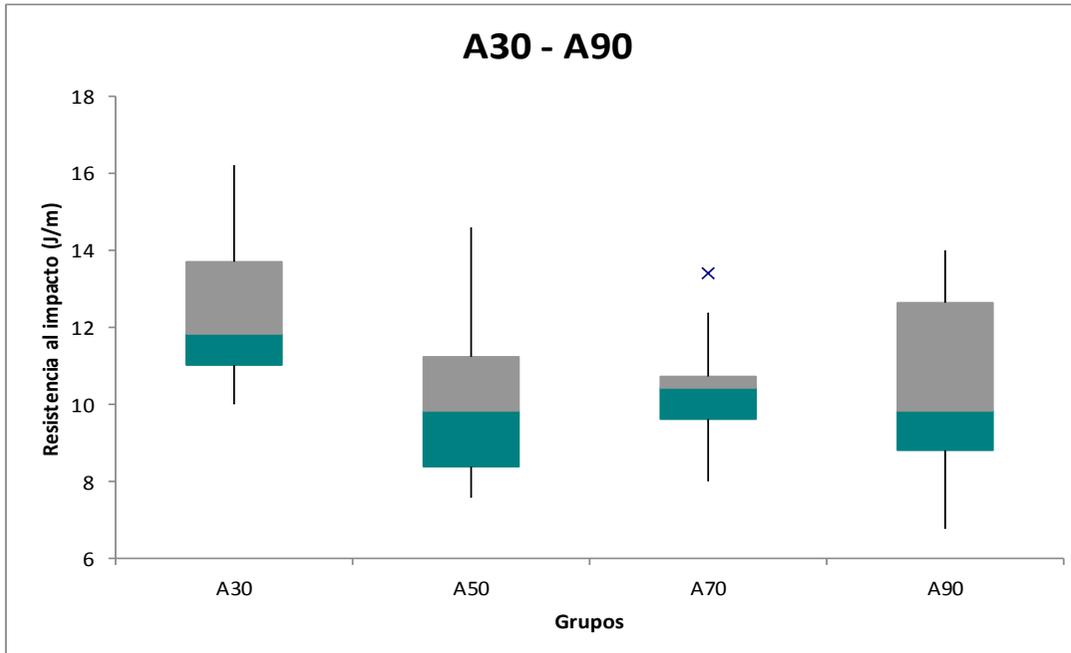
Colored cells have significant mean differences

ANOVA

Reject Null Hypothesis because $p < 0.05$ (Means are Different)

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-Value	F crit
Between Groups	39.6719175	3	13.2239725	3.0577417	0.039	2.8387454
Within Groups	172.990054	40	4.32475134			

Total 212.661971 43



Anexo L

A50	A70	A90
7.58	10.40	14.00
7.78	10.80	8.79
9.00	13.40	9.80
9.80	9.20	8.79
12.21	11.81	6.77
10.20	8.59	13.00
14.59	10.60	9.80
8.99	7.98	13.20
12.41	10.00	9.60
7.58	10.20	7.17
10.00	10.60	12.21

Anova: Single Factor α 0.05

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
A50	11	110.14	10.01	5.05091225
A70	11	113.58	10.33	2.19366882
A90	11	113.13	10.28	6.08386247

LSD 1.83552974

HSD 2.21544071

Scheffe 5.17539905

Post Hoc A50 A70

A70 0.31263636

A90 0.27190909 0.04072727

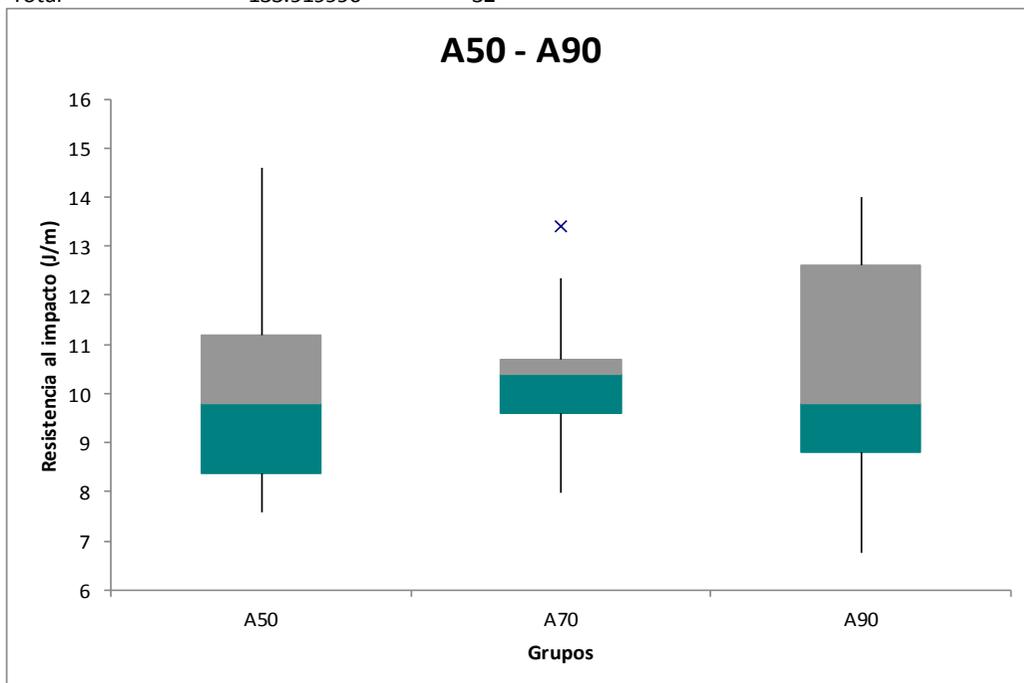
Colored cells have significant mean differences

ANOVA

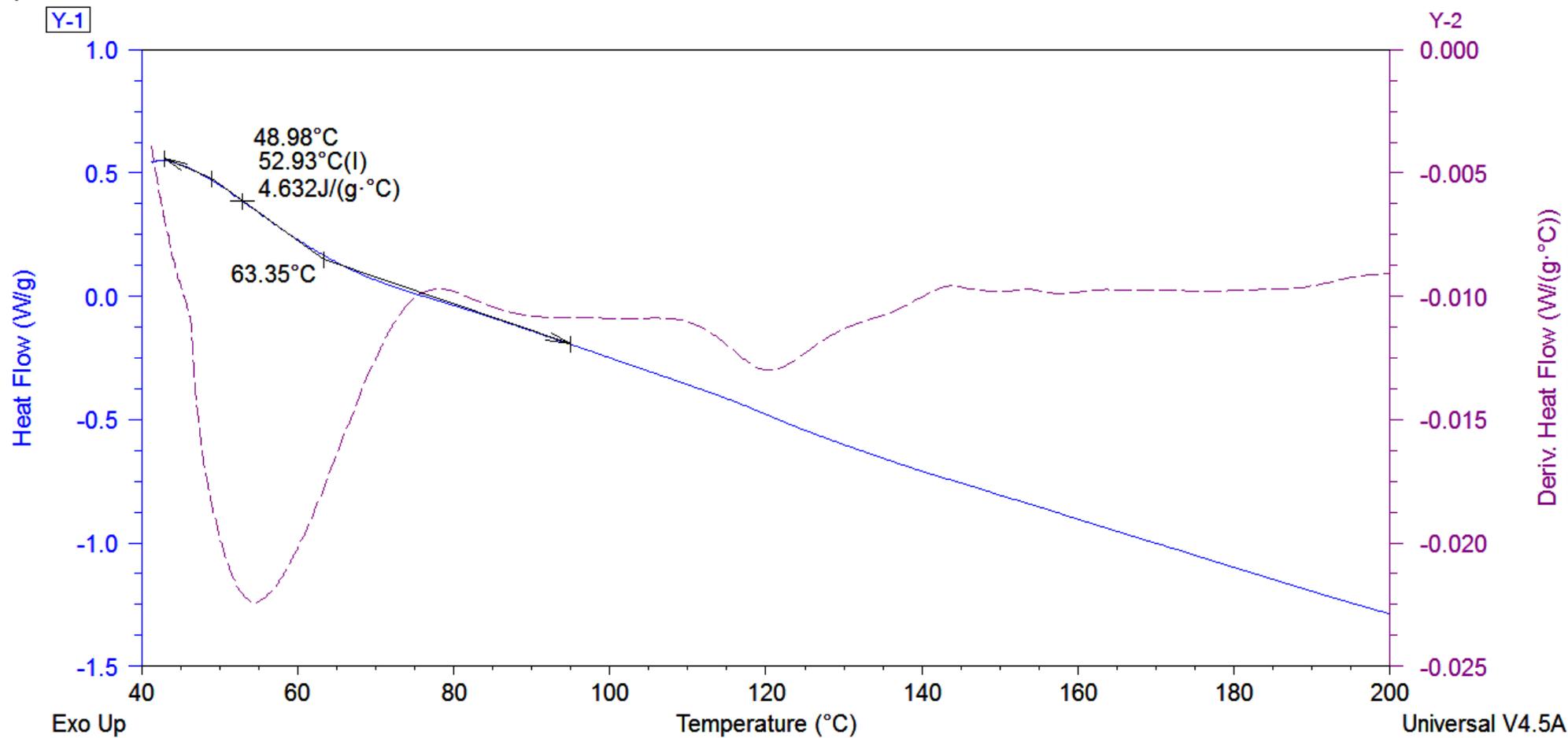
Cannot Reject Null Hypothesis because $p > 0.05$ (Means are the same)

Source of Variation	SS	df	MS	F	P-Value	F crit
Between Groups	0.63556079	2	0.31778039	0.07152682	0.931	3.3158295
Within Groups	133.284435	30	4.44281452			

Total 133.919996 32



Sample: 14-0195



BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Mier, J., Artiaga, R., García, L., Síntesis de Polímeros. Pesos Moleculares. Conformación y Configuración, Universidad de Coruña, España, 2011.
- [2]. López, F., Fundamentos de Polímeros, Universidad de Los Andes, Venezuela, 2004.
- [3]. Schwarz, O., Kunststoffverarbeitung (Procesamiento de Plásticos), Montevideo: Costa Nogal S. A., República Checa, 2003.
- [4]. IUPAC, Glossary of Basic Terms in Polymer Science, Compendium of Basic Terminology and Nomenclature, Estados Unidos, 2013.
- [5]. Baquerizo, M., Envejecimiento artificial de película delgada de Polietileno de Alta Densidad virgen por irradiación ultravioleta de lámparas de Xenón, ESPOL, Ecuador, 2013.
- [6]. Blanco, F., Síntesis de Polímeros. Polimerización, Universidad de Oviedo, España, 2005.
- [7]. Berry, G., Fox, T., Advances in Polymer Science, Kyoto University, Japón, 1968.
- [8]. Hitachi High-Tech, DSC Measurements of Polystyrene, The Effects of Molecular Weight on Glass Transition, Hitachi High-Tech Science Corporation, Japón, 1995.
- [9]. Tinius Olsen An introduction to Melt Index Testing, Tinius Olsen, Estados Unidos, 2007.

- [10]. UNI EN ISO 1133, Plastics – Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and the Melt Volume-Flow Rate (MVR) of Thermoplastics, International Standard Organization ISO, Suiza, 2001.
- [11]. ASTM D1238, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, American Society for Testing and Materials ASTM International, Estados Unidos, 2004.
- [12]. Karol, F., Jacobson, F., Catalytic polymerization of olefins. In: Proceedings on future aspects of olefin polymerization, Kodansha Ltd, Tokyo y Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Japón, 1985.
- [13]. Kalpakjian, S., Schmid, S., Manufactura, Ingeniería y Tecnología, Pearson Education, México, 2002.
- [14]. Molecular & Bio-Materials Cluster, Institute of Materials Research and Engineering, Elsevier y European Polymer Journal, Singapur, 2003.
- [15]. Schulken, R., Roy, R., Cox, H., Polymer Science, John Wiley and Sons Inc, Estados Unidos, 1964, pág. 143-144.
- [16]. Samper, M., Rico, M., Ferrandiz, S., López, J., Reducción y Caracterización del Residuo de Poliestireno Expandido, Universidad Politécnica de Valencia, España, 2008.
- [17]. Campbell, D., White, J., Polymer Characterization: Physical Techniques, Londres: Chapman and Hall Ltd., Inglaterra, 1989, pág. 50-84.
- [18]. Cerrada, M., Propiedades Mecánicas, Comportamiento Viscoelástico y Anisotropía de Copolímeros de Alcohol Vinílico y Etileno, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (C.S.I.C), España, 1995.

- [19]. Gu, F., Hall, P., Miles, N., Ding, Q., Wu, T., Improvement of mechanical properties of recycled plastic blends via optimizing processing parameters using the Taguchi method and principal component analysis, Elsevier, Inglaterra, 2014.
- [20]. Zhang, H., Scale-Up of Extrusion Foaming Process for Manufacture of Polystyrene Foams Using Carbon Dioxide, Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, Canadá, 2010.
- [21]. Cañamero, A., El rincón de la ciencia, El Poliestireno, Creative Commons, España, 2002.
- [22]. Arias, F., Química y Tecnología de Macromoléculas, Universidad de Valladolid, España, 2005.
- [23]. Madowik, M., A very unlikable material?, Materials Today Magazine, King's College, Inglaterra, 2006.
- [24]. Ecoplast, Poliestireno, Características y Ventajas Respecto al Medio Ambiente, Boletín Técnico Informativo N° 38, Centro de Información Técnica CIT, Argentina, 2011.
- [25]. Chirawithayaboon, A., Kiatkamjornwong, S., Compatibilization of high-impact density polyethylene/high-density polystyrene blends by styrene/ethylene-butylene/styrene block copolymer, Journal of Applied Polymer Science., Wiley Periodicals, Inc., Tailandia, 2004.
- [26]. Mwasha, A., Armstrong-Richardson, A., Wilson, W., Management of Polystyrene Wastes Using Supercritical Solvent – Propanone, The Journal of the Association of Professional Engineers of Trinidad and Tobago, Trinidad y Tobago, 2013.

- [27]. Lee, S., Foam Extrusion: Principles and Practice, Technomic Publishing Co., Estados Unidos, 2000.
- [28]. Albán, B., Seminario Taller: Extrusión de Película Soplada, ASEPLAS, Ecuador, 2013.
- [29]. Groover, M., Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas, Prentice_Hall Hispanoamericana S. A., México, 1997.
- [30]. Blythe, J., Colombo, E., Krutchen, C., Wen-Pao, W., High Melt Index Polystyrene Foam and Method, United States Patent, Estados Unidos, 1994.
- [31]. Sokkar, T., Shams, M., El-Tawargy, A., Effect of recycling on the optical, mechanical and structural properties of polypropylene fibers, Elsevier, Egipto, 2013.
- [32]. Al-Salem, S., Lettieri, P., Baeyens, J., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, Elsevier, Inglaterra, 2009.
- [33]. Schmidt, P., Cioffi, M., Voorwald, H., Silveira, J., Flexural Test on Recycled Polystyrene, Elsevier, Brasil, 2011.
- [34]. ASTM D3418, Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Cristalization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, American Society for Testing and Materials ASTM International, Estados Unidos, 2012.
- [35]. ASTM E1131, Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, American Society for Testing and Materials ASTM International, Estados Unidos, 2008.

- [36]. ASTM D256, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, American Society for Testing and Materials ASTM International, Estados Unidos, 2010.
- [37]. Crompton, T., Polymer Reference Book: Glass Transition and Other Transitions, Smithers Rapra Technology, Estados Unidos, 2006.
- [38]. Lang, J., Differential Scanning Calorimetry Performance Comparison Application Note, Perkin Elmer, Inc., Estados Unidos, 2010.
- [39]. Seratam Instrumentation, Characterization of Glass Transitions of Different Polymers by DSC, Seratam Instrumentation, Estados Unidos, 2010.
- [40]. Sandler, S., Karo, W., Polymer Synthesis and Characterization, Academic Press, Estados Unidos, 2007.
- [41]. Na, L., Shubhashini, O., A comparative study of the mechanical properties of hemp fiber with virgin and recycled high density polyethylene matrix, Elsevier, Estados Unidos, 2012.
- [42]. Boqué, R., Maroto, A., El Análisis de la Varianza (ANOVA), Comparación de múltiples poblaciones, Universitat Rovira i Virgili, Italia, 2004.
- [43]. ASM International, The Materials Information Society, Characterization and Failure Analysis of Plastics, Materials Park, Estados Unidos, 2003, pág. 45.
- [44]. Bajracharya, R., Manalo, A., Karunasena, W., Kin-tak, L., An overview of mechanical properties and durability of glass-fibre reinforced recycled mixed plastic waste composites, Elsevier, Australia, 2014.