## **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**

## Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas

"PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECICLADOS DE PE/PP UTILIZANDO ORGANOARCILLAS Y COPOLÍMEROS DE PP COMO COMPATIBILIZANTES"

## **PROYECTO INTEGRADOR**

Previo la obtención del Título de:

## Ingeniero Químico

Presentado por: Miriam Daniela Lazo Delgado Vanessa Elizabeth Molina Garcés

> GUAYAQUIL - ECUADOR Año: 2018

## DEDICATORIA

A la memoria de mi abuelo Luis Antonio, quien me ensenó que el mejor título en la vida es ser un buen esposo.

A mi abuelo Luis Enrique, por enseñarme la bondad infinita de sus manos que todo lo brindaron.

A mi madre, Sarita, por animarme a nunca rendirme y ser luz de Dios reflejada en mi vida. A mi padre, Edward, por darme la fortaleza necesaria para enfrentar la vida.

A Aguedita, por amarme desde la primera vez y hasta siempre.

A mi Nito, por aguantar un tiempo sin mamá; a Jim, por su amor a nuestra familia.

A mis hermanos Andrea, Doménica, Ariana, Josselyn y Bryan; a los Molina y Garcés, en general.

A Miriam, que con sus miles de ocurrencias hizo que desde el proyecto del Neem todo sea más divertido.

#### Vanessa M. Garcés

## DEDICATORIA

Señor, todo sacrificio es pequeño al lado de la Cruz... Te entrego mi pequeño sacrificio por medio de María Santísima.

A mi mamá, mujer clave en mi formación humana, profesional y espiritual: por levantarme en las mañanas cuando no escucho el despertador, por apoyarme cuando todo parece derrumbarse, por enseñarme el significado de amar y amarme sin medida.

A Marcel y Ma. Emilia, en quienes puedo encontrar siempre una sonrisa amiga. A la pequeña bendición que está por nacer.

A mi papá, Sebas y Benja, a pesar de la distancia, los guardo en mi corazón.

A mis abuelitos, Marcelo, Inés y Ena, con quienes puedo seguir compartiendo lindos recuerdos y grandes desafíos; en memoria de mi abuelito Horacio, que me enseñó a luchar a pesar del cansancio.

A Vanessa, por reírse de mis chistes todo el semestre, y a Nito, por aguantar que me robe a su mamá.

#### + Miriam Daniela Lazo Delgado

## AGRADECIMIENTOS

Gracias, Señor, por permitirnos ser parte de tus planes perfectos.

Nuestros más sinceros agradecimientos a nuestro tutor, PhD. Andrés Rigail, por su dedicación, paciencia y compromiso brindado durante el desarrollo de este proyecto, por siempre estar presto a escucharnos y compartir con nosotras su conocimiento y amistad.

Agradecemos con el corazón al MSc. José Pilataxi y al MSc. Julio Cáceres por su disposición, y por compartir con nosotras gratos momentos. A Andrés Damián, Grace Vera y el equipo de LEMAT, por su valioso soporte en la evaluación de las muestras.

A nuestros profesores, a todos nuestros amigos y colegas, especialmente a Cristian, Mafer, Marlys, Elías y Diana por su apoyo incondicional a lo largo de nuestra carrera universitaria.

Con profundo cariño, agradecemos a los compañeros del área de Horno de Cridesa por su apoyo y paciencia.

Vanessa y Miriam

## **DECLARACIÓN EXPRESA**

"Los derechos de titularidad y explotación, nos corresponde conforme al reglamento de propiedad intelectual de la institución; *Vanessa Elizabeth Molina Garcés* y *Miriam Daniela Lazo Delgado* damos nuestro consentimiento para que la ESPOL realice la comunicación pública de la obra por cualquier medio con el fin de promover la consulta, difusión y uso público de la producción intelectual"

Vanessa Elizabeth Molina Garcés

Miriam Daniela Lazo Delgado

## **EVALUADORES**

Miriam Checa Artos, MSc.

PROFESOR DE LA MATERIA

Andrés Rigail Cedeño, PhD.

PROFESOR TUTOR

#### RESUMEN

La economía circular promueve el reciclaje de plásticos para desarrollar nuevos materiales y productos. Las mezclas de plásticos inmiscibles aumentan la disponibilidad de materiales. Una compañía ecuatoriana buscando una solución, se dirigió a ESPOL, haciendo entrega de una cantidad desconocida de mezclas de polietileno reciclado de alta densidad (rHDPE) y polipropileno reciclado (rPP). Se investigaron los efectos compatibilizantes del copolímero de bloque de olefina, Intune, y las organoarcillas, Cloisite 20A y Cloisite 93A, sobre la estructura y las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas de las mezclas de rHDPE y rPP, desarrolladas en un proyecto experimental de dos fases. La fase uno requirió la identificación de la cantidad de ambos materiales plásticos; se formularon seis composiciones conocidas de ambos plásticos fundiendo y mezclando HDPE y PP en un reómetro de torque. Con esto, se obtuvo una curva de calibración (Gráfica Entalpía y %p/p de polímero) para cada polímero mediante Calorimetría de barrido diferencial (DSC). En la fase dos, se incorporó una cantidad optimizada de materiales compatibilizantes en la mezcla de plásticos reciclados conocida para luego proceder con un moldeo por compresión obteniendo varios tamaños de muestras para estudiar la morfología mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM), propiedades reológicas mediante un reómetro rotacional, propiedades mecánicas de tracción e impacto y propiedades térmicas mediante DSC.

**Palabras Clave:** polietileno, polipropileno, reciclados, compatibilización, organoarcillas, copolímeros

## ABSTRACT

The circular economy promotes the recycling of plastics to develop new materials and products. The blends of immiscible plastics increase the availability of materials. An Ecuadorian company brought these researchers some amount of unknown blends of recycled high-density polyethylene (rHDPE) and recycled polypropylene (rPP). The effects of Olefin Block Copolymer, Intune, and Organoclays, Cloisite 20A and Cloisite 93A, on the structure and the thermal, mechanical and rheological properties of the rHDPE and rPP blends were investigated in a two-phased experimental project. Phase one required the identification of the amount of both plastic materials; a series of known compositions of both plastics was obtained by melting and mixing the HDPE and PP in a torque rheometer. A calibration curve (Enthalpy vs. wt.% Polymer) was plotted for each polymer using Differential Scanning Calorimetry (DSC). In Phase two, an optimized amount of bridging materials was incorporated in the known recycled plastics blend, and then, compressed into several samples to study the morphology via x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), rheological properties by means of a rotational rheometer, tensile and impact mechanical properties and thermal properties through DSC. A protocol was developed for the company, so they can adjust the amount of recycled plastics of the bridging materials properties.

Keywords: polyethylene, polypropylene, recycled, compatibilization, nanoclay, copolymer

## ÍNDICE GENERAL

EVALUADO	DRES6
RESUMEN	I
ABSTRACT	τΙΙ
ÍNDICE GE	NERALIII
ABREVIAT	URASVI
ÍNDICE DE	FIGURAS
ÍNDICE DE	TABLASIX
CAPÍTULO	110
1. Introd	ducción10
1.1. De	scripción del problema10
1.2. Jus	tificación del problema11
1.3. Ob	jetivos13
1.3.1.	Objetivo general13
1.3.2.	Objetivos específicos13
1.4.	Marco teórico13
CAPÍTULO	217
2. Meto	dología17
2.1. De	scripción de la materia prima19
2.1.1.	Polietileno de alta densidad (HDPE)19
2.1.2.	Polipropileno19
2.1.3.	Reciclados de HDPE y PP19
2.1.4.	Organoarcillas20
2.1.5.	Copolímero de bloque de olefina (OBC)20
2.2. Ide	ntificación de los polímeros20
2.2.1.	Preparación de las mezclas de material virgen21
2.2.2.	Determinación del calor de fusión22

2.2.3.	Obtención de las curvas de calibración	23
2.3. Pre	eparación de las mezclas de reciclado	23
2.3.1.	Acondicionamiento del material	23
2.3.2.	Aditamento de los compatibilizantes	25
2.3.3.	Mezclado en reómetro	26
2.3.4.	Prensado	26
2.4. Ca	aracterización del material	27
2.4.1.	Ensayo de Impacto	28
2.4.2.	Ensayo de Tracción	29
2.4.3.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	30
2.4.4.	Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	31
2.4.5.	Propiedades reológicas	31
2.4.6.	Difracción de rayos X (XRD)	33
CAPÍTULC	) 3	34
3. RES	ULTADOS Y ANÁLISIS	34
3.1. lde	entificación del porcentaje de rHDPE/rPP	34
3.2. Pro	opiedades mecánicas	
3.2.1. En	sayo de Impacto Izod ASTM D256	
3.2.2. En	sayo de tensión ASTM D638	
3.3. Ca	alorimetría diferencial de barrido (DSC)	41
3.4. Mi	croscopía electrónica de barrido (SEM)	42
3.5. Pro	opiedades reológicas	45
3.6. Dif	fracción de Rayos X (XRD)	46
CAPÍTULC	) 4	49
CONCLUS	IONES Y RECOMENDACIONES	49
Conclusic	ones	49
Recomen	idaciones	49

BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	54

## ABREVIATURAS

- ASTM American Society for Testing and Materials
- C20A Cloisite 20 A
- C93A Cloisite 93 A
- DSC Differential Scanning Calorimetry
- EDS Energy Dispersive Spectroscopy
- ESPOL Escuela Superior Politécnica del Litoral
- FCNM Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
- FIMCP Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción
- HDPE High Density Polyethylene
- INEC Instituto Nacional de Estadística y Censo
- LEMAT Laboratorio de ensayos metrológicos y de materiales
- MAE Ministerio del Ambiente del Ecuador
- NPs Nanopartículas
- OBC Olefin Block Copolymer
- PE Polietileno
- PET Polyethylene terephthalate
- PNGDIS Programa Nacional para la Gestión Integral de Desechos Sólidos
- PP Polipropileno
- rHDPE Recycled high Density Polyethylene
- rPP Recycled Polypropylene
- SEM Scanning Electron Microscopy
- XRD X Ray Diffraction
- PVC Cloruro de polivinilo
- PS Poliestireno
- EP Etileno-Polipropileno
- E-GMA Etileno -metacrilato de glicidilo

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de la primera fase de la metodología1	18
Figura 2.2 Esquema de la segunda fase de la metodología1	18
Figura 2.3 Brabender Plastograph EC Plus2	21
Figura 2.4 Analizador térmico DSC, modelo Q200, marca TA Instruments2	22
Figura 2.5 Secador de tambor marca PAVAN modelo CP ESS	<u>2</u> 4
Figura 2.6 Trituradora de polímeros2	<u>2</u> 4
Figura 2.7 Prensa Térmica neumática2	27
Figura 2.8 Probetas utilizadas en el ensayo de impacto2	<u>28</u>
Figura 2.9 Péndulo para Ensayo de Impacto Charpy y Izod Marca Jin Jian2	<u>28</u>
Figura 2.10 Equipo de ensayos universales marca Shimadzu modelo AG-IS	<u>29</u>
Figura 2.11 Probetas para el ensayo de tracción	30
Figura 2.12 Microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Thermo Fisher Scientifi	ic,
modelo Inspect S	31
Figura 2.13 Reómetro rotacional de marca Malver, modelo Kinexus Pro	32
Figura 2.14 Difractómetro de rayos X, marca PAN Analytical modelo Xpert-PRO	33
Figura 3.1 Curvas del ensayo de DSC a las mezclas estándares	34
Figura 3.2 Curva de calibración para la determinación del contenido de HDPE en	el
reciclado	35
Figura 3.3 Curva de calibración para la determinación del contenido de PP en el reciclad	ob
	35
Figura 3.4 Curva Flujo de calor vs. Temperatura (endoterma de barrido de calentamient	0)
	36
Figura 3.5 Gráficas del ensayo morfológico SEM (Edx)	37
Figura 3.6 Diagrama de Resistencia al impacto (J/m)	39
Figura 3.7 Módulo de elasticidad (MPa) a las mezclas elaboradas	40
Figura 3.8 Esfuerzo máximo (MPa) aplicado a las mezclas elaboradas	41
Figura 3.9 SEM RHDPE-RPP	43
Figura 3.10 SEM RHDPE-RPP-OBC	43
Figura 3.11 RHDPE-RPP-C20A-OBC	43
Figura 3.12 RHDPE - RPP - C20A	43
Figura 3.13 RHDPE - RPP - C93A - OBC	14
Figura 3 14 RHDPF-RPP-C93A	14

Figura 3.15 Ensayo Edx (puntual) de mezcla rHDPE/rPP/C93A/OBC	44
Figura 3.16 Curvas de viscosidad vs. Velocidad de corte	45
Figura 3.17 Curvas XRD de los compuestos rHDPE/rPP/C20A, rHDPE/rPP/C20A/OB	с у
la nanoarcilla Cloisite 20A	47
Figura 3.18 Curvas XRD de los compuestos rHDPE/rPP/C93A, rHDPE/rPP/C93A/OB	С у
la nanoarcilla Cloisite 93A	47

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Procesos para la recuperación de los desechos según ISO 15270:2008	14
Tabla 2.1 Recomendaciones de Braskem para el procesamiento del HDPE	19
Tabla 2.2 Porcentaje en peso de mezclas vírgenes de HDPE y PP	21
Tabla 2.3 Parámetros de operación del DSC	23
Tabla 2.4 Condiciones de operación Agitador de tambor	24
Tabla 2.5 Preparación de las mezclas de polímeros y compatibilizantes	25
Tabla 2.6 Parámetros de operación en reómetro	26
Tabla 2.7 Condiciones del prensado térmico	27
Tabla 2.8 Condiciones del barrido de calorimetría diferencial	30
Tabla 2.9 Condiciones de trabajo del reómetro rotacional de platos	32
Tabla 2.10 Parámetros de operación del difractómetro de rayos X	33
Tabla 3.1 Resultados de la identificación del reciclado	36
Tabla 3.2 Composición media del reciclado	36
Tabla 3.3 Resultados del ensayo semicuantitativo en el material reciclado	38
Tabla 3.4 Resultados de ensayo de Impacto ASTM D256	38
Tabla 3.5 Resultados de ensayos de tracción ASTM D638	40
Tabla 3.6 Temperaturas de fusión del rHDPE y rPP por muestra	41
Tabla 3.7 Espaciado entre capas de los materiales reforzados con Cloisite 20A	46
Tabla 3.8 Espaciado entre capas de los materiales reforzados con Cloisite 93A	48

# **CAPÍTULO 1**

## 1. INTRODUCCIÓN

En el año 2016, la cifra de botellas plásticas vendidas alcanzó los 480 billones, de los cuales solo el 50% se recolectó para su reciclaje (Trowsdale, Housden, & Meier, 2017), convirtiendo la eliminación de los residuos plásticos en uno de los mayores problemas ambientales del planeta (Maris et al., 2018).

Según datos del INEC, hasta el año 2017, Guayaquil es el cantón más poblado del Ecuador, con 2.648.891 habitantes, lo que lo convierte en una de las fuentes que genera mayor cantidad de desechos sólidos urbanos. Sin embargo, solo el 47,24% de los hogares los clasifica.

El MAE (Ministerio del Ambiente del Ecuador), a través de la implementación del Programa Nacional para la Gestión Integral de Desechos Sólidos (PNGIDS), a partir del 2010, buscó fortalecer los servicios de recolección de basura, la disposición final de los residuos sólidos y, cuando sea posible, su reinserción en la economía.

El trabajo en conjunto con investigadores y empresarios de la industria del reciclaje brinda a Ecuador la oportunidad de comprometerse con el medio ambiente y proteger los recursos naturales, proporcionando también una fuente de materia prima para la creación de nuevos productos. Un ejemplo de ello es la empresa quiteña Ecuaplastic, que utiliza los desechos de envases tetra pack para la manufactura de planchas para techos (Frías, 2016).

Con el desarrollo de este movimiento, Ecuador apunta al enfoque de un negocio rentable acorde con el Plan Nacional de Desarrollo 2017-2021. Con esto, el país busca desechar el modelo lineal económico para integrar una economía circular e industrializada.

#### 1.1. Descripción del problema

BAC-Technology, una empresa establecida en la ciudad de Guayaquil se encarga de la venta de materiales y maquinarias para uso industrial; además,

brinda servicios de automatización, asesoramiento profesional, capacitaciones y mantenimiento de equipos.

En el último año, BAC-Technology se ha abastecido de reciclados de envases, que, por experiencia empírica, se cree que están compuestos principalmente de polietileno (PE) y polipropileno (PP). Sin embargo, en el primer mezclado, se obtuvo un material poco resistente de fácil delaminación. Esto representa para BAC-Technology un costo en el espacio delimitado por los sacos de material reciclado, costo de oportunidad por no generar ingresos con el procesamiento de los reciclados, y pérdida de tiempo.

El gerente de la empresa buscó en la Escuela Superior Politécnica del Litoral un aliado para devolver la utilidad a sus reciclados.

#### 1.2. Justificación del problema

En el reprocesamiento de residuos plásticos, es esencial garantizar la pureza del material debido a que la contaminación con otro polímero, aunque ésta sea mínima, afecta sus propiedades mecánicas, y, por lo tanto, limita sus aplicaciones. Una de las dificultades que enfrenta la industria del reciclaje es la clasificación de los desechos plásticos. Particularmente, la separación mecánica del polietileno y polipropileno se complica por la similitud de sus propiedades físicas (Camacho & Karlsson, 2001). Además, existe la tendencia de usar más de un polímero en un solo envase.

El incremento de los desechos plásticos y la búsqueda del desarrollo sostenible ha enfocado la atención en el aprovechamiento de los residuos para una cultura de cero generación de desperdicios. Hubo, Delva, Van Damme y Ragaert (2016) desarrollaron una ley empírica para que mezclas de poliolefinas (PE y PP) alcancen propiedades ideales al añadir polipropileno reciclado de alta calidad. Sin embargo, ésta propuesta implica un costo adicional de separación.

En países como Estados Unidos y Alemania, los desechos plásticos (con un alto contenido de HDPE) son reforzados con fibra de vidrio, caucho o poliestireno

para fabricar los durmientes de las vías férreas (Lampo, Nosker, & Sullivan, 2003). El tamaño y grosor de las vigas no exige un acabado impecable, y no presenta la deformación que se tiene al moldear, por ejemplo, vigas finas o planchas para techos.

El uso de copolímeros de bloques de olefina ha demostrado mejorar significativamente las propiedades mecánicas de mezclas de reciclados con una proporción de 75% HDPE y 25% PP (Dow, 2016). Por otro lado, Ullaguari y Morales (2017) probaron la acción nucleante de las nanoarcillas en mezclas de reciclados de HDPE y PET. Estas experimentaciones amplían el campo de investigación para la utilización de distintos agentes ligantes en diferentes mezclas de reciclados.

En el país, se han desarrollado, como parte de un trabajo de investigación, diferentes tipos de organoarcillas a partir de arcillas obtenidas de la formación de Tosagua de la península de Santa Elena (Cáceres, Rigail, Cornejo, & Álava, 2017). Una producción local de las organoarcillas disminuiría los costos de importación, trayendo la atención de la industria del reciclaje.

En la actualidad, no sólo se practica, sino que se incentiva el reciclaje de plásticos y se promueve la realización de mezclas entre ellos por aumento de la disponibilidad de los materiales. Por lo expuesto anteriormente, la presente investigación tiene como propósito trabajar en colaboración con la empresa Bac-Technology, para desarrollar un nuevo producto tomando, como materia prima, reciclados de polietileno y polipropileno. Junto con la optimización de agentes ligantes (copolímeros de bloque de olefina y organoarcillas) añadidos a la mezcla de rPP/rHDPE y, con el reprocesamiento, la empresa busca generar materiales de calidad para la industria a bajo costo.

#### 1.3. Objetivos

#### 1.3.1. Objetivo general

Desarrollar un compuesto a base de reciclados de polietileno de alta densidad y polipropileno reforzada con agentes ligantes para su aplicación a nivel industrial.

#### 1.3.2. Objetivos específicos

- Elaborar probetas, mediante el moldeo por compresión, de mezclas desarrolladas puras y mezclas en las que se emplea copolímeros compatibilizantes de polipropileno y organoarcillas a diferentes proporciones.
- Evaluar propiedades térmicas y mecánicas a las probetas de distintas mezclas de polímeros y nanocompuestos.
- Realizar un análisis comparativo de los resultados obtenidos en los ensayos.
- Desarrollar herramientas que le permitan al cliente la optimización y cuantificación de la mezcla de polietileno y polipropileno según su requerimiento.

#### 1.4. Marco teórico

Jambeck et al. (2015), documentaron que la cantidad de desechos plásticos depositados en el océano, en el año 2010, alcanzó la cifra de 12.7 TM.

Debido a los serios problemas de contaminación ambiental causados, varios métodos de reciclaje de materiales plásticos se han desarrollado y los procesos para la recuperación de los desechos se encuentran establecidos por la norma ISO 15270:2008 (Tabla 1.1).

Por consiguiente, se han desarrollado estrategias y tecnología que han llevado a investigadores a concentrarse en las mezclas de los residuos plásticos, debido a la amplia variedad de polímeros incompatibles. Mezclar estos polímeros que se encuentran en abundancia, representaría un importante aumento en materia prima. Dentro de este grupo de polímeros insolubles, se encuentran el polietileno y el polipropileno.

ISO 15270	Proceso	Evaluación
Reciclado mecánico primario	Reintroducción de residuos: se produce el mismo material	Proceso económico, pero requiere de desechos no degradados y homogéneos.
Reciclado mecánico secundario	Recuperación del material por procesos mecánicos: Se produce un nuevo material.	Sustitución parcial o total del material virgen. Provoca degradación del polímero. Es necesario el uso compatibilizantes
Reciclado químico	Procesos químicos que alteran las cadenas poliméricas	Puede ser utilizado como materia prima para producir nuevos polímeros. Es muy costoso.
Recuperación de la energía	Incineración de desechos plástico	Permite recuperar la energía produciendo calor o electricidad

#### Tabla 1.1 Procesos para la recuperación de los desechos según ISO 15270:2008

Adaptado de Maris et al. (2018)

La diversidad molecular de los polímeros genera, dentro de un mismo tipo de polímero, una amplia gama de materiales poliméricos puros. Esto conlleva a que, al mezclarlos, la probabilidad de formación de distintas fases sea alta (Agwuncha et al., 2015). Además, la sinergia entre las fases y las propiedades del material no solo se ven afectadas por la estructura química de los componentes, sino también por la composición de la mezcla, tipo de procesamiento y las condiciones del proceso -temperatura, presión y tiempo (Kallel et al., 2003).

La adición de agentes compatibilizantes a mezclas de polímeros incompatibles busca: ajustar la tensión interfacial (obteniendo la dispersión deseada), asegurar que la morfología adecuada para una estructura óptima, garantizar la adhesión de las fases en el estado sólido (Agwuncha et al., 2015).

La compatibilización entre mezclas de polímeros inmiscibles por medio de la adición de un copolímero ha sido estudiada ampliamente, estos agentes actúan, debido a que en su estructura química ciertos segmentos interaccionan con cada espécimen presente en la mezcla.

Bertin y Robin (2002) proponen, en un estudio, recuperar los desechos del polietileno de baja densidad (LDPE) para la formación de un nuevo material con PP virgen, empleando agentes copolímeros compatibilizantes tales como, copolímero de etileno-polipropileno (EP) en una mezcla de 90% LDPE / 10% PP con un peso de 5% EP, donde las mezclas presentaron mejor resistencia al impacto de 7.2 a 22.4 kJ/m<sup>2</sup>.

Albano y Sanchez (1999), mediante el uso de un copolímero, optimizaron la mezcla PP virgen y HDPE reciclado garantizando las propiedades del producto final cuando la mezcla no supera el 20% de HDPE reciclado.

Radonjič y Gubeljak (2002) experimentaron en su totalidad con materia prima reciclado, preparando mezclas al 20% PP con LDPE y HDPE. Las propiedades mecánicas de la mezcla LDPE/PP presentaron una mejora debido a cambios en la morfología del material y la adhesión entre el copolímero y los reciclados. Por otro lado, la mejora de las propiedades de la mezcla HDPE/PP no fueron significativas.

Otra posibilidad para mejorar la estructura de una mezcla de polímeros es la combinación de NPs (nanopartículas), siendo utilizadas ampliamente en los últimos años. Se conoce que la adición de estos rellenos minerales en materiales poliméricos mejora significativamente su elasticidad, propiedades térmicas y morfología (Salzano De Luna & Filippone, 2016).

Estas NPs pueden ser de varios tipos (Agwuncha et al., 2015):

- De tipo natural: aquellas que se forman a través de procesos que se producen en el medio como polvo volcánico, bacterias específicas, minerales, entre otros.
- De tipo incidentales: son partículas de desechos de algunos procesos industriales como en la obtención de carbón de combustión, humo de soldadura, entre otros.
- De tipo diseñadas: tienen una estructura más regular que las anteriores, se utilizan síntesis químicas para cultivar las partículas deseadas.

Las NPs inorgánicas estudiadas para el uso de materiales reciclados, están constituidas por sílice (SiO<sub>2</sub>), carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), negro de humo y nanotubos de carbono (CNT), en todos estos casos los NPs están recubiertos por moléculas orgánicas. Los NPs compatibilizantes más utilizados en la mezcla de residuos plásticos son las O-MMT (organic modified montmorillonite).

Las organoarillas utilizadas como refuerzos en polímeros, han presentado incremento en la temperatura de deformación térmica, mayor resistencia, y una mejora en las propiedades de barrera (Reichert et al., 2000). Este refuerzo de propiedades también se busca en mezclas de polímeros inmiscibles.

Ullaguari y Morales (2017) emplearon diferentes agentes nucleantes, en mezclas separadas y combinadas, para obtener un material de HDPE y PET (polietileno tereftalato). Todas las mezclas compatibilizadas mostraron una mayor homogeneidad en la estructura morfológica, y disminución en el porcentaje de cristalinidad, lo que indica una mayor compatibilidad entre los reciclados.

La siguiente investigación pretende contribuir de manera experimental con la optimización en la compatibilidad de reciclados de HDPE/PP empleando dos tipos de agentes ligantes.

# **CAPÍTULO 2**

## 2. METODOLOGÍA

El desarrollo de esta investigación investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Procesamiento de Plásticos de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción (FIMCP). La caracterización de los productos obtenidos se realizó en el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales (LEMAT). Ambos laboratorios se encuentran establecidos en la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL).

De manera general, el diseño experimental de la investigación es:

- I. Planteamiento del problema
- II. Elección de fuente bibliográfica y técnicas de investigación
- III. Elección de equipos de instrumentación
- IV. Determinación de las condiciones de operación para los equipos a utilizar
- V. Investigación experimental
- VI. Definición de los estándares de caracterización del producto
- VII. Recopilación y procesamiento de los datos
- VIII. Análisis de la información recopilada

La metodología utilizada se dividió en dos etapas. La primera fase (Figura 2.1) constituyó una etapa preliminar para la determinación de la composición de los reciclados recibidos. La segunda etapa (Figura 2.2) involucró el trabajo directo con los plásticos de reciclaje: procesamiento y caracterización.



Figura 2.1 Esquema de la primera fase de la metodología



Figura 2.2 Esquema de la segunda fase de la metodología

#### 2.1. Descripción de la materia prima

#### 2.1.1. Polietileno de alta densidad (HDPE)

Se empleó la resina HS5502XP (Polietileno de alta densidad) de la marca Braskem, la cual fue provista por FIMCP. Entre sus propiedades típicas, detalladas en su ficha técnica (ver Anexo G), se encuentran: *Resistencia al impacto Izod ASTM D 256*: 150 J/m; *Densidad ASTM D792*: 0,955 g/cm<sup>3</sup>, *Índice de fluidez (190°C/2,16Kg) ASTM D 1238*: 0,35 g/10 min. El rango de temperatura de extrusión (Tabla 2.1) va desde los 190 °C hasta los 210 °C.

#### Tabla 2.1 Recomendaciones de Braskem para el procesamiento del HDPE

Zona de procesamiento	Temperatura de operación
Alimentación	190 ° C
Tornillo	190 °C y 200°C
Cabezal	210 °C

#### 2.1.2. Polipropileno

Se empleó la resina H 201 (Polipropileno) de la marca Braskem, la cual fue provista por FIMCP, aplicable para procesos de inyección o extrusión. Entre sus propiedades típicas detalladas en su ficha técnica se encuentran (Ver anexo H): Resistencia al impacto Izod ASTM D 256: 20 J/m; Densidad ASTM D792: 0,905g/cm<sup>3</sup>, Índice de fluidez (230°C/2,16Kg) ASTM D 1238: 20 g/10 min.

#### 2.1.3. Reciclados de HDPE y PP

Los materiales reciclados triturados fueron donados por la empresa Bac-Technology. Se receptaron tres sacos de 25 kg cada uno, que contenía en su interior principalmente botellas descartables. Por su procedencia y por indicaciones del proveedor, se supo empíricamente que en su mayoría era polietileno con minorías de polipropileno, tereftalato de polietileno y trazas de aluminizado.

#### 2.1.4. Organoarcillas

Las organoarcillas Cloisite 20A y Cloisite 93A fueron provistas por Southern Clay Products Inc., importadas de USA y proporcionadas por la FIMCP.

#### Cloisite 20 A

Montmorillonita mineral, con una concentración de 95 meq de 2M2HT/100 g de arcilla, con un porcentaje de humedad del 2%, densidad de 1,77 g/cc, grado de dispersión por X RD d<sub>001</sub>: 18.5 Å. (ver Anexo I)

#### **Cloisite 93 A**

Natural mineral montmorillonita modificada con una sal de amonio ternario. La ficha técnica, descrita en el Anexo J, detalla en sus propiedades típicas una concentración de 95 meq de M2HT/100 g de arcilla, con un porcentaje de humedad del 2%, densidad de 1,88 g/cc, grado de dispersión por X RD  $d_{001}$ : 23.6 Å.

#### 2.1.5. Copolímero de bloque de olefina (OBC)

El copolímero, INTUNE, de Dow Chemical Company, fue donado por Bac-Technology.

El copolímero de bloque de olefina D5541, tiene por características principales ser excelente compatibilizante entre el polietileno y polipropileno (ver Anexo K). Tiene una densidad de 0.863 g/cc (ASTM D792), temperatura de fusión de 120 °C (DSC), índice de fluidez 6.5 g/10min (ASTM D1238).

#### 2.2. Identificación de los polímeros

Para identificar la proporción de HDPE y PP en el material reciclado, se realizaron mezclas de material virgen de HDPE y PP a concentraciones conocidas, para posteriormente evaluar el calor de fusión de cada mezcla. Definiendo así la curva de calibración  $\Delta$  H (kJ/kg) vs %Polímero. Para el proceso

planteado, se establecieron las seis composiciones (Tabla 2.2).

MEZCLA	HDPE (%)	PP (%)
Mezcla 1	100	0
Mezcla 2	80	20
Mezcla 3	60	40
Mezcla 4	40	60
Mezcla 5	20	80
Mezcla 6	0	100

Tabla 2.2 Porcentaje en peso de mezclas vírgenes de HDPE y PP

#### 2.2.1. Preparación de las mezclas de material virgen



Figura 2.3 Brabender Plastograph EC Plus

Los materiales vírgenes de HDPE y PP fueron provistas por la FIMCP, las mezclas realizadas (ver tabla 2.1), fueron fundidas en un reómetro de torque marca Brabender Plastograph EC Plus bajo los siguientes parámetros de operación:

Peso de PP/PE	30 g	
Velocidad del tornillo	60 rpm	
Tiempo de mezcla	10 minutos	
Temperatura	Zona 1	220 °C
	Zona 2	220 ºC
	Zona 3	230 ºC

#### Tabla 2.2 Parámetros de operación del reómetro Brabender

Adaptado de Camacho & Karlsson (2001)

#### 2.2.2. Determinación del calor de fusión

La determinación del calor de fusión se realizó de acuerdo con la norma ASTM D3418-15 "Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry". La norma establece que, para el ensayo, el material se lleve a calentamiento o enfriamiento, con un flujo constante de un gas de purga especificado para la entrada de calor, entre un material de referencia y el material a analizar. El calor liberado y el calor absorbido por el material se muestran como picos exotérmicos y endotérmicos, respectivamente.



Figura 2.4 Analizador térmico DSC, modelo Q200, marca TA Instruments

Para determinar el calor de fusión de las mezclas de HDPP y PP, se utilizó el analizador térmico "Differential Scanning Calorimetry (DSC)",

modelo Q200, marca TA Instrument (Figura 2.4). La Tabla 2.3 detalla los parámetros de operación del equipo.

Peso de las muestras	8.5 mg
Gas de purga	Nitrógeno (g) a 20 psi
Barrido de calentamiento	25 ℃ a 200 ℃
Barridos de enfriamiento	200 ºC a 25 ºC
Velocidad de calentamiento/enfriamiento	10 ºC/min

Tabla 2.3 Parámetros de operación del DSC

Adaptado de Camacho & Karlsson (2001)

#### 2.2.3. Obtención de las curvas de calibración

Para la construcción de las curvas de calibración, se empleó el calor de fusión (descrito en el apartado 2.2.2.) del HDPE y PP en los porcentajes correspondientes, descritos en la Tabla 2.1.

Con el manejo del software *Universal Analysis 2000* de TA Instruments, se logra obtener la integral de la curva de calentamiento, en el rango de temperatura a la cual cada material se funde, con ello se obtiene el calor de fusión de cada polímero. Las curvas se construyen teniendo los porcentajes de HDPE o PP en el eje de las abscisas y los parámetros de calor de fusión en el eje de las ordenadas.

#### 2.3. Preparación de las mezclas de reciclado

#### 2.3.1. Acondicionamiento del material

#### 2.3.1.1. Agitación

Debido a que el material se recibió en diferentes lotes, para garantizar un porcentaje promedio de HDPE y PP, se empleó, como agitador, un secador de tambor marca *PAVAN modelo CP ESS* (Figura 2.5), perteneciente al Laboratorio de Operaciones Unitarias de la FCNM.

Temperatura	25º C
Tiempo de mezclado	20 min por tanda





Figura 2.5 Secador de tambor marca PAVAN modelo CP ESS



#### 2.3.1.2. Molienda

Figura 2.6 Trituradora de polímeros

Para garantizar un mezclado homogéneo, el material fue triturado en el picador de polímeros (Figura 2.6).

#### 2.3.1.3. Extracción de Tereftalato de Polietileno (PET)

Para extraer el PET que se encontraba mezclado en el material reciclado, se utilizó una técnica de separación física, basada en la densidad de los polímeros. Esta técnica consiste en dejar caer sobre agua todo el material, de modo que el PET se sedimente, facilitando su extracción manual.

#### 2.3.1.4. Eliminación de material aluminizado

Los aluminizados afectan la homogeneidad de las mezclas puesto que su punto de fusión supera las temperaturas de operación. Con el uso de pinzas, el aluminizado fue separado del reciclado.

#### 2.3.2. Aditamento de los compatibilizantes

A partir del reciclado HDPE/PP, se buscó desarrollar un material con mejores propiedades mecánicas al reforzarlo con cantidades determinadas de compatibilizantes como OBC (copolímero de bloque de olefina, Intune<sup>™</sup>), C20A (organoarcilla, Cloisite®20A), y C93A (organoarcilla, Cloisite®93A).

Mezcla 1	100% rHDPE/rPP
Mezcla 2	100% rHDPE/rPP – 3%OBC3
Mezcla 3	100% rHDPE/rPP – 3% C20A
Mezcla 4	100% rHDPE/rPP – 3% C93A
Mezcla 5	100% rHDPE/rPP – 3% C20A – 3% OBC
Mezcla 6	100% rHDPE/rPP – 3% C20A – 3% OBC

#### Tabla 2.5 Preparación de las mezclas de polímeros y compatibilizantes

Siguiendo el enfoque de Baquerizo et al. (2008), se establecieron seis mezclas de polímeros y compatibilizantes, detalladas en la tabla 2.5.

#### 2.3.3. Mezclado en reómetro

Para la elaboración de las mezclas homogéneas planteadas en la tabla 2.5, se utilizaron alrededor de 30 gramos que fueron depositados en el interior del reómetro (Figura 2.3), el cual simula un proceso de extrusión de doble tornillo a escala de laboratorio permitiendo una sola pasta polimérica homogénea (ver Tabla 2.6).

Tiempo de mezclado	10 min	
Peso de material mezclado	30 g	
Velocidad de los tornillos	60 rpm	
	Zona 1	220 ⁰C
Temperatura	Zona 2	220 °C
	Zona 3	230 °C

Tabla 2.6 Parámetros de operación en reómetro

#### 2.3.4. Prensado

Para la evaluación del material mezclado obtenido en el reómetro, se realizaron probetas a compresión, con moldes acerados de dimensiones establecidas por las normas ASTM D256, ASTM D638. A dichas probetas se les realizaron diferentes ensayos (Ver apartado 2.4).

Para efectuar el moldeo (Tabla 2.7), se utilizó una prensa térmica neumática (Figura 2.7), que en su interior contenía el molde acerado y sobre este se colocaba el material fundido (220°C), proveniente directamente del reómetro. Se utilizó un sistema de ventilación para enfriar las probetas y poder extraerlas de la prensa. Una vez extraídas, se sumergían en agua a temperatura ambiente (25 °C) para simular el proceso de extrusión.

Temperatura de la prensa	160 °C
Temperatura de la muestra fundida	230 °C
Presión	3000 psi
Tiempo de isoterma	10 min a 160 ºC
Rampa de enfriamiento	3 ºC/min hasta 130 ºC

#### Tabla 2.7 Condiciones del prensado térmico



Figura 2.7 Prensa Térmica neumática

#### 2.4. Caracterización del material

En esta investigación, se elaboraron diferentes probetas, de acuerdo con los ensayos establecidos. Con el análisis de los resultados se espera comparar la calidad de cada mezcla realizada, conociendo sus propiedades termo mecánicas. A continuación, se describen los ensayos realizados:

#### 2.4.1. Ensayo de Impacto

La norma ASTM D256 "*Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*" define este ensayo como la resistencia a la rotura en los plásticos (ver Figura 2.8), empleando un péndulo estandarizado.



Figura 2.8 Probetas utilizadas en el ensayo de impacto

Para el ensayo, se empleó el equipo de marca Jin Jian (Figura 2.9) perteneciente al LEMAT, y probetas con una muesca fresada con dimensiones establecidas en la norma mencionada. El equipo determina la energía necesaria para romper el espécimen de dimensiones establecidas por la norma.



Figura 2.9 Péndulo para Ensayo de Impacto Charpy y Izod Marca Jin Jian

#### 2.4.2. Ensayo de Tracción

Para la realización del ensayo se utilizó la norma ASTM D638, "*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*", utilizando el equipo de ensayos universales, marca Shimadzu, modelo AG-IS de 10KN (ver Figura 2.10) perteneciente a LEMAT. Y por muestras se emplearon las probetas obtenidas por compresión con dimensiones establecidas en la norma mencionada. El objetivo de este ensayo es determinar los límites de esfuerzo, deformación, y la energía necesaria para lograr fracturar el material (Figura 2.11).



Figura 2.10 Equipo de ensayos universales marca Shimadzu modelo AG-IS

Para la recopilación y procesamiento de los datos se utilizó el software Trapezium, con velocidad inicial de 0,5mm/min hasta incrementarla a 50 mm/min, la variación de la velocidad es para poder representar de manera más precisa la curva generada de esfuerzo (N<sup>2</sup>/m) vs alargamiento (mm).



Figura 2.11 Probetas para el ensayo de tracción

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

Las especificaciones de la norma utilizada y del equipo se detallan en el apartado *2.2.2 Determinación del calor de fusión*. Para la evaluación de todas las mezclas, se realizó un doble barrido de calentamiento y enfriamiento (Tabla 2.8).

#### Tabla 2.8 Condiciones del barrido de calorimetría diferencial

Peso promedio de las muestras	8.5 mg	
Gas de purga	Nitrógeno (g) a 20 psi	
Barrido de calentamiento	0 ºC a 200 ºC	
Barridos de enfriamiento	200 °C a 0 °C	
Velocidad de calentamiento/enfriamiento	10 ºC/min	

Con el ensayo, se determina el comportamiento térmico de las muestras, si experimentan un proceso endotérmico o exotérmico, y permite evaluar la energía requerida para los procesos. El ensayo también permite conocer la pureza de las muestras, por lo que con las curvas Temperatura (°C) vs Flujo de calor (W/g) provista por el software
TA Universal Analysis se muestran los picos de los procesos térmicos por cada componente hallado en la muestra.

### 2.4.4. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Este ensayo se realizó utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM), marca Thermo Fisher Scientific, modelo Inspect S (Figura 2.12), en conjunto con su software xT Microscope Server y xT Microscope Control. Las muestras utilizadas en este ensayo se fracturaron con nitrógeno líquido.

El equipo fue operado en modo de bajo vacío con un voltaje de 10 kV, spot de 4 y detector BSED.



Figura 2.12 Microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Thermo Fisher Scientific, modelo Inspect S

### 2.4.5. Propiedades reológicas

Para conocer las propiedades reológicas de las mezclas realizadas, se utilizó el reómetro rotacional de marca Malver, modelo Kinexus Pro (Figura 2.13), perteneciente a LEMAT. Las muestras empleadas en este ensayo fueron probetas de tipo discos, obtenidas en el proceso de prensado.

Tabla 2.9 Condiciones de trabajo del reómetro rotacional de platos

Temperatura de operación	180 °C
Muestra	Discos de 25 mm
Frecuencia	0.01 a 30 s <sup>-1</sup>

Adaptado de Kallel & Massardier (2002)

Al realizar las mezclas entre rHDPE/rPP, la viscosidad del material incrementa, debido a que las fases se adhieren mejor con la intervención de un compatibilizante. Este método de caracterización permite determinar la tensión interfacial en las composiciones de la mezcla. El resultado muestra las curvas de viscosidad  $\eta$ (Pas) vs esfuerzo cortante (Y.s<sup>-1</sup>).



Figura 2.13 Reómetro rotacional de marca Malver, modelo Kinexus Pro

Al realizar las mezclas entre rHDPE/rPP, la viscosidad del material incrementa, debido a que las fases se adhieren mejor con la intervención de un compatibilizante. Este método de caracterización permite determinar la tensión interfacial en las composiciones de la mezcla. El resultado muestra las curvas de viscosidad  $\eta$  (Pas) vs esfuerzo cortante

(Y.s<sup>-1</sup>).

### 2.4.6. Difracción de rayos X (XRD)

En este ensayo, se utilizó el equipo difractómetro de rayos X, marca PAN Analytical modelo Xpert-PRO, se utilizó como muestras, las probetas fracturadas en el ensayo de tracción, con el análisis de rayos X se puede conocer el grado de espaciamiento que se forma entre las capas de los aditivos compatibilizantes con respecto a las mezclas de rHDPE/rPP.

Theta	1,000°
Tensión	40 KV
Corriente	30 mA
Divergent Slit	1/8
Anti-scatter slit	1/16
Rango	1- 40
Paso	0,05
Tiempo entre paso	20 s

Tabla 2.10 Parámetros de operación del difractómetro de rayos X



Figura 2.14 Difractómetro de rayos X, marca PAN Analytical modelo Xpert-PRO

# **CAPÍTULO 3**

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo, se presentan y analizan los resultados obtenidos con la metodología empleada, descrita en el capítulo 2.

### 3.1. Identificación del porcentaje de rHDPE/rPP

Para cuantificar el contenido de PE y PP en el reciclado, se realizaron varias mezclas estándares, las cuales se describen en la Tabla 2.2. A cada una de estas mezclas se le realizó el ensayo de DSC (ver figura 3.1). Dichas curvas (Flujo de calor vs temperatura) muestran picos en el punto de fusión de cada material: 130°C del HDPE y 162° C del PP.



Figura 3.1 Curvas del ensayo de DSC a las mezclas estándares

Utilizando el software TA Universal Analysis, se determinó el área bajo la curva, correspondiente al calor de fusión ( $\Delta$ H) absorbido por cada mezcla preparada, para generar las curvas de calibración ( $\Delta$ H vs % HDPE, Figura 3.2 y  $\Delta$ H vs % PP, Figura 3.3).



Figura 3.2 Curva de calibración para la determinación del contenido de HDPE en el reciclado



Figura 3.3 Curva de calibración para la determinación del contenido de PP en el reciclado

Se aplicó la metodología anterior para la identificación de las muestras objeto de estudio, las cuales se realizaron por duplicado. Como se muestra en la Figura 3.4, el pico más pronunciado es el de HDPE. Se evidencia también un pico de menor profundidad, correspondiente al punto de fusión del PP. A partir de este análisis, se usaron las ecuaciones obtenidas de las curvas de calibración (ver Tabla 3.1) para la determinación del contenido de HDPE y PP.



Figura 3.4 Curva Flujo de calor vs. Temperatura (endoterma de barrido de calentamiento)

TEST	(∆H) J/g	%p/p	Total rHDPE/rPP	Trazas de contaminantes
rHDPE 1	120,9	81,2%	96.5%	3.5%
rPP 1	8,28	15,3%	30,070	0,070
rHDPE 2	126,7	83,9%	98.5%	1 5%
rPP 2	7,973	14,6%	33,070	1,070

Tabla 3.1 Resultados de la identificación del reciclado

En esta primera fase experimental, se aproximó el contenido del material provisto por Bac-Technology (Tabla 3.2). Los procesos de mezclado y molienda, durante el acondicionamiento del material reciclado, tuvieron como finalidad lograr una distribución equitativa de los componentes. Sin embargo, al trabajar con pellets irregulares y de diversos tamaños es inevitable un grado de segregación; además, los plásticos post-consumo no son garantía de pureza en materia prima.

	Reciclado 1	Reciclado 2	Promedio
rHDPE	83,90 %	81,20 %	82,55 ± 1,91 %
rPP	14,60 %	15,30 %	14,95 ± 0,49 %
Trazas	3,5 %	1,5 %	2,5 ± 0,01 %

### Tabla 3.2 Composición media del reciclado

La determinación de componentes, mediante la técnica de DSC, corroboró la información dada por el cliente, puesto que se conocía de forma empírica que el componente mayor era el HDPE. Asegurar esta información permitió conocer la matriz polimérica a la que se añadió los compatibilizantes, haciendo predecible que la mezcla seria efectiva, puesto que se sabe que para mezclar polímeros inmiscibles es necesario que uno de ellos se encuentre en mayor proporción (Koning, Van Duin, Pagnoulle, & Jerome, 1998).

Adicionalmente, se realizó un ensayo semicuantitativo del material reciclado (Figura 3.5), empleando un detector EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).



Figura 3.5 Gráficas del ensayo morfológico SEM (Edx)

Los resultados presentan que el 94,97% material está compuesto por grupos orgánicos. Los ensayos térmicos de DSC indican que estos grupos de carbono (C) corresponderían principalmente a HDPE y PP; en menores cantidades, se conoce que contiene PET, y se puede asumir de trazas de PVC por la presencia de cloro (Cl) (Figura 3.5). La sensibilidad del equipo nos permite conocer las trazas de otros elementos presentes en la mezcla (Tabla 3.3). Este análisis proporciona datos aproximados: al ser un ensayo puntual, no puede ser validado como un método comparativo.

EDS Quantitative Results			
Element	Wt%	At%	
C	94.97	96.63	
0	3.73	2.85	
Na	0.23	0.12	
AI	0.16	0.07	
Si	0.33	0.15	
Cl	0.17	0.06	
K	0.14	0.04	
Са	0.25	0.08	

### Tabla 3.3 Resultados del ensayo semicuantitativo en el material reciclado

### 3.2. Propiedades mecánicas

Según lo establecido en las secciones 2.4.1 y 2.4.2, se realizaron los ensayos de tensión e impacto (Izod) a las probetas de rHDPE/rPP, compatibilizadas y sin compatibilizar.

### 3.2.1. Ensayo de Impacto Izod ASTM D256

Los valores de resistencia al impacto se tomaron directamente del equipo de impacto, y luego, se corrigieron para reducir el margen de error del equipo

Mezclas	Resistencia al impacto [J/m]
rHDPE-rPP	58.39 ± 1.55
rHDPE-rPP-OBC	71.19 ± 1.68
rHDPE-rPP-C20A	72.38 ± 3.37
rHDPE-rPP-OBC-C20A	60.48 ± 1.68
rHDPE-rPP-C93A	71.79 ± 3.09
rHDPE-rPP-OBC-C93A	61.67 ± 1.68

#### Tabla 3.4 Resultados de ensayo de Impacto ASTM D256

Como se observa en la Figura 3.6, la resistencia al impacto aumentó en todas las mezclas. El uso del copolímero y la arcilla en la matriz



polimérica disminuyó en 10 J/m los resultados, en comparación a las mezclas que solo fueron reforzadas con nanoarcilla.

Figura 3.6 Diagrama de Resistencia al impacto (J/m)

Se evidenció que el valor de la resistencia en las probetas compatibilizadas con OBC fue menor que las reforzadas con nanoarcillas, pero la diferencia no es significativa.

### 3.2.2. Ensayo de tensión ASTM D638

Los resultados de las pruebas tensiles se tabulan a continuación (tabla 3.5). Se utilizó el software Trapezium para obtener, a partir de las gráficas, el esfuerzo máximo, esfuerzo al romper, módulo de elasticidad, deformación, energía al romper.

El módulo de Young o de elasticidad (Figura 3.7) aumentó en todas las probetas. Las muestras en las que solo se utilizó nanoarcillas, mejoraron, en mayor magnitud, esta propiedad, pero la interacción de estas arcillas con el OBC resultó en una disminución del módulo: diferencia significativa para la C93A y poco significativa para la C20A.

Mezclas	Esfuerzo máximo [MPa]	Esfuerzo al romper [MPa]	Módulo de Young [MPa]	Deformación [%]	Energía al romper [J]
rHDPE-rPP	21.88 ± 0.41	20.49 ± 1.00	601.06 ± 10.31	9.09 ± 1.15	1.64 ± 0.23
rHDPE-rPP- OBC	22.40 ± 0.47	21.61 ± 0.69	621.60 ± 4.65	9.67 ± 0.95	1.86 ± 0.26
rHDPE-rPP- C20A	20.01 ± 1.92	19.93 ± 1.94	716.46 ± 14.11	3.50 ± 0.83	0.29 ± 0.09
rHDPE-rPP- OBC-C20A	23.48 ± 0.83	23.15 ± 0.77	695.19 ± 31.71	4.50 ± 0.20	0.66 ± 0.02
rHDPE-rPP- C93A	23.18 ± 0.74	22.98 ± 1.33	697.74 ± 2.97	6.17 ± 0.71	1.03 ± 0.19
rHDPE-rPP- OBC-C93A	22.26 ± 0.24	22.63 ± 1.33	662.53 ± 5.08	5.52 ± 0.39	0.95 ± 0.07

Tabla 3.5 Resultados de ensayos de tracción ASTM D638



Figura 3.7 Módulo de elasticidad (MPa) a las mezclas elaboradas

El esfuerzo máximo aplicado no tuvo diferencias significativas entre la muestra pura y la que incluye el copolímero (rHDPE/rPP/OBC). El esfuerzo máximo, para los sistemas que incluyen la arcilla C20A, presentó un comportamiento inverso: disminuyó significativamente en las muestras que solo tienen la arcilla, y arrojó el valor más alto cuando interactúa con el copolímero.



Figura 3.8 Esfuerzo máximo (MPa) aplicado a las mezclas elaboradas

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

Para conocer el comportamiento térmico de las mezclas, se realizaron ensayos de DSC a cada una de las mezclas elaboradas. En la tabla 3.6, se detallan las temperaturas de fusión (Tm) y porcentaje de cristalinidad (xf) del polietileno y polipropileno reciclados.

### Tabla 3.6 Temperaturas de fusión (Tm) y porcentaje de cristalinidad (xf) del rHDPE y rPP por muestra

Aditivo	rHDPE Tm (ºC)	rHDPE %Xf	rPP Tm (⁰C)	rPP %xf
-	127.93	41.60	164.52	1.48
OBC	130.88	37.51	164.11	2.27
C20A	130.93	38.33	164.15	1.87
C93A	129.65	45.70	163.77	3.31
OBC/C20A	130.97	44.85	164.02	3.26
OBC/C93A	130.61	48.57	163.20	2.86

Se aprecia un aumento en la cristalinidad del rHDPE y del rPP para los compuestos tienen al copolímero y una organoarcilla en su matriz polimérica. La temperatura de fusión del rHDPE incrementa en cada caso con la adición del copolímero o nanoarcillas. En el uso combinado de aditivos, se registraron diferenciales de temperaturas mayores respecto a la mezcla sin

compatibilizantes en relación a las solo contenían un agente ligante incorporado en la matriz polimérica.

El refuerzo de la C20A permitió alcanzar las mayores temperaturas de fusión para el polietileno: 130.93 °C y 130.97 °C (con OBC). El aumento del punto de fusión es un indicador de mejora en las propiedades de barrera. Por el contrario, de las mezclas reforzadas, aquellas integradas con la Cloisite 93A alcanzaron las menores temperaturas: 129.65 °C y 130.61 °C (con OBC).

El punto de fusión del polipropileno disminuyó para todas mezclas aditivadas. Esta diferencia apenas supera el 1 °C, siendo, para varios autores, un cambio poco significativo.

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

En la sección 2.4.4, se detalla la metodología utilizada para analizar la morfología de las probetas de rHDPE/rPP realizadas por método de compresión. Las siguientes figuras son los resultados del ensayo morfológico en la superficie de las muestras. Es importante acotar que la mezcla no fue recubierta con aleación de oro y paladio, por esto, las imágenes presentan una baja calidad de resolución.

En la Figura 3.9, se puede visualizar la matriz de rHDPE y el gran tamaño de las partículas de rPP. Al ser visibles claramente las dos fases existentes, se aprecia la incompatibilidad entre el rHDPE y el rPP.

En la Figura 3.10, se observa la mezcla rHDPE/rPP/OBC donde se aprecia la adhesión de las cargas a la matriz polimérica. Sin embargo, las diferencias son poco significativas debido a que no existe un incremento en el área de la interfase.

En las Figuras 3.12 y 3.14, se logra identificar la presencia de los nanocompuestos de O-MMT, para el caso del rHDPE/rPP/C93A y de rHDPE/rPP/C20A la adhesión es muy notoria, por la reducción del tamaño de las partículas de rPP y su mejor distribución, sin embargo en la figura

3.13 la mezcla rHDPE/rPP/C93A/OBC, muestra como la organoarcilla se entrelaza, formando una red definida en la interfase de la mezcla permitiendo la adhesión de los componentes, lo cual provocaría que la energía del rPP se transmita a la matriz, permitiendo un incremento en sus propiedades mecánicas y de barrera.

Con respecto a la figura 3.11 rHDPE/rPP/C20A/OBC, se observa al igual una buena dispersión de la arcilla, analizando que las mezclas poliméricas inmiscibles, mejoran su morfología por la acción de las arcillas junto a un copolímero de bloque de olefina.



Figura 3.9 SEM RHDPE-RPP



Figura 3.11 SEM RHDPE-RPP-C20A-OBC



Figura 3.10 SEM RHDPE-RPP-OBC



Figura 3.12 SEM RHDPE-RPP-C20A



Figura 3.14 RHDPE-RPP-C93A



Figura 3.13 RHDPE-RPP-C93A-OBC

Para corroborar la Figura 3.13, rHDPE/rPP/C93A/OBC, en la que se observa en la interfase la arcilla C93A entrelazada a los componentes, se realizó un análisis morfológico adicional (Edx).

Por análisis cualitativo puntual, es notorio observar los altos picos de los elementos que componen la nanoarcilla C93A correspondientes a; Silicio (Si), Aluminio (AI), Magnesio (Mg), Sodio (Na). Lo que afirma la sospecha de la buena dispersión de las arcillas, dato observado en el SEM, esto se rectifica eventualmente con el ensayo XRD realizado en el apartado 3.6.





Figura 3.15 Ensayo Edx (puntual) de mezcla rHDPE/rPP/C93A/OBC

#### 3.5. Propiedades reológicas

La reología de los compuestos se determinó según lo descrito en la sección 2.4.5. El procesamiento de los datos se realizó utilizando el software Origin Pro 8. La gráfica (Figura 3.16) se ajustó utilizando un polinomio de grado 6 (ver Anexo E). La velocidad de corte, eje horizontal, se tomó desde 10 hasta 100 revoluciones, tomando un rango cercano a la velocidad del tornillo en una extrusora.



Figura 3.16 Curvas de viscosidad vs. Velocidad de corte

La viscosidad de las mezclas (a 10 rpm) aumenta con la incorporación de agentes nucleantes; los valores de las mezclas rHDPE/rPP/C20A y rHDPE/rPP/C93A alcanzan las viscosidades más altas en este punto. En la gráfica se puede observar cómo el comportamiento reológico de los materiales difiere en cada caso.

Como regla general, los refuerzos -organoarcillas- provocan un desplazamiento positivo tanto en el eje horizontal como en el vertical; los aditivos -copolímero- resultan en un desplazamiento negativo en ambos ejes

(Vlachopoulos & Strutt, 2003). Esto se aprecia, en mayor medida, con el aumento de las revoluciones.

La combinación rHDPE/rPP/C20A/OBC no refleja una interacción entre ambos agentes: la curva se asemeja a la del material que solo tiene el copolímero. Por el contrario, la curva del compuesto rHDPE/rPP/C93A/OBC es el resultado medio de las curvas independientes de cada agente; este comportamiento reológico da indicios de la sinergia entre los compatibilizantes que se puede respaldar por las imágenes del SEM, y los difractogramas de rayos X.

Dependiendo el requerimiento del proceso, se puede escoger el compuesto óptimo que reduzca el esfuerzo del tornillo en el proceso de extrusión a las diferentes velocidades de operación.

### 3.6. Difracción de Rayos X (XRD)

La identificación y cuantificación de varias fases cristalinas compuestas en las diferentes mezclas preparadas se logra comparando el diagrama de difracción de rayos X de las arcillas puras (C20A y C93A) compatibilizadas y sin compatibilizar. Se utilizó el software X'Pert Highscore Plus para la recolección y procesamiento de datos.

MEZCLA	POSICIÓN (0)	ESPACIAMIENTO BASAL (Å)
Cloisite 20A	4	24.2
rHDPE/rPP/C20A	2.17	40.68
rHDPE/rPP/C20A/OBC	2.22	39,74

#### Tabla 3.7 Espaciado entre capas de los materiales reforzados con Cloisite 20A

La Figura 3.17 corresponde al material con la arcilla C20A+OBC y solo el material con la arcilla. Se visualiza un desplazamiento de los picos hacia la izquierda; este desplazamiento es más evidente para la mezcla de arcilla y compatibilizante. Las nuevas posiciones se encuentran en el rango de 2.17-2.22° (Tabla 3.7). Este desplazamiento indica la intercalación de la

nanoarcilla en la interfase de la matriz polimérica (corroborada por los resultados obtenidos por SEM).



Figura 3.17 Curvas XRD de los compuestos rHDPE/rPP/C20A, rHDPE/rPP/C20A/OBC y la nanoarcilla Cloisite 20A



Figura 3.18 Curvas XRD de los compuestos rHDPE/rPP/C93A, rHDPE/rPP/C93A/OBC y la nanoarcilla Cloisite

93A

El desplazamiento de rHDPE/rPP/C93A y rHDPE/rPP/C93A/OBC es más notorio (Figura 3.18), estando en un rango de 2.56 y 2.35°, respectivamente. El resultado muestra una mejor intercalación con la arcilla C93A compatibilizada con el OBC.

Tabla 3.8 Espaciado e	ntre capas de los	materiales reforzad	os con Cloisite 93A
-----------------------	-------------------	---------------------	---------------------

MEZCLA	POSICION (0)	ESPACIAMIENTO BASAL (Å)
Cloisite 93A	3.3	23.6
rHDPE/rPP/C93A	2.56	34.36
rHDPE/rPP/C93A/OBC	2.35	36.08

No se evidenció exfoliación en ninguna composición, pero el SEM no mostró aglomeraciones en ninguno de los sistemas, por lo que en términos de compatibilidad se analiza que las mezclas en especial la 93A+OBC brinda mejor homogenización a la mezcla.

# **CAPÍTULO 4**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### Conclusiones

La cuantificación del reciclado se realizó efectivamente con dos curvas patrones para el polietileno de alta densidad y el polipropileno. Con esto, se obtuvo que la mezcla estaba compuesta por  $82.55 \pm 1,91$  % de rHDPE y  $14.95 \pm 0,49$ % de rPP. Mediante microscopía electrónica de barrido, se aproximó el resultado obtenido, atribuyendo a la eficacia de la herramienta de cuantificación elaboradas.

Para la caracterización del material, se desarrollaron compuestos de reciclados con organoarcillas y copolímeros de bloque de olefina a distintas composiciones para evaluar sus propiedades. Con los resultados obtenidos en esta investigación, se determinó la acción ligante de los nanocompuestos, Cloisite 20A y 93A, mediante ensayos que determinaron propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas del compuesto y comparándolo con el material sin compatibilizantes de ningún tipo y con compuestos que combinaron las arcillas con un agente compatibilizante.

Analizando las propiedades morfológicas, por SEM es visible la mejora de la compatibilidad de las mezclas en la interfase al combinar los refuerzos de nanoarcilla y el copolímero. Estos resultados se respaldan con la difractometría de rayos x, tanto en la intercalación como en la dispersión, y en los resultados de reología. Los resultados de las propiedades mecánicas y térmicas no muestran congruencia con la morfología de los materiales.

### Recomendaciones

Este proyecto pretende ser el inicio de una serie de investigaciones que permita la reutilización de los desechos plásticos. Se propone para futuras investigaciones, optimizar las proporciones de reciclados de HDPE y PP, puesto que esta investigación está enfocada en evaluar un compatibilizante

que permita obtener un material con buenas propiedades mecánicas, partiendo del hecho que era material reciclado combinado.

Dirigir la investigación a escala industrial, variando la metodología y el proceso de operación, intentando hacerlo por moldeo por inyección, analizando más variables para obtener un producto de mejor calidad.

Continuar trabajando en conjunto con el sector industrial para lograr encontrar una aplicación especifica al material reciclado compatibilizado, devolviéndole valor agregado y reintegrándolo al mercado, que en términos de economía sea circular.

Realizar mezclas de material reciclado en las que se puedan incluir organoarcillas de origen nacional y evaluar el aporte que brindan, esto reduciría el margen de importaciones, siendo menos costoso y más accesible a la industria ecuatoriana, favoreciendo también el impacto ambiental generado por los residuos sólidos.

### **BIBLIOGRAFÍA**

- Agwuncha, S. C., Owonubi, S. J., Sadiku, E. R., Zwane, R. D. S., Manjula, B., Jayaramudu, J., ... Raghavendra, G. M. (2015). Immiscible Polymer Blends Stabilized with Nanophase. En *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems* (pp. 215-237). https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39408-6.00010-8
- Albano, C., & Sanchez, G. (1999). Study of the mechanical, thermal, and thermodegradative properties of virgin PP with recycled and non-recycled HDPE. *Polymer Engineering & Science*, 39(8), 1456-1462. https://doi.org/10.1002/pen.11536
- Baquerizo, L., Perugachi, C., Paredes, C., Tripaldi, P., & Rigail, A. (2008). Relación Estructura, Propiedades Térmicas y de Barrera en Nanocompuestos de epóxica/poliamida/nanoarcilla. Revista Tecnológica ESPOL (Vol. 21). Octubre.
- Bertin, S., & Robin, J. J. (2002). Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. *European Polymer Journal*. https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00111-8
- Cáceres, J., Rigail, A., Cornejo, M., & Álava, J. (2017). Preparación y caracterización de organoarcillas obtenidas de la Península de Santa Elena, Ecuador. 15th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education and Technology, (July), 19-21. Recuperado de http://www.laccei.org/LACCEI2017-BocaRaton/work\_in\_progress/WP305.pdf
- Camacho, W., & Karlsson, S. (2001). NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste. *Polymer Engineering and Science*. https://doi.org/10.1002/pen.10860
- Dow. (2016). INTUNE <sup>™</sup> Polypropylene-based OBC Compatibilizers: New Value for Post Consumer Recycle A Breakthrough for Recycle Feedstreams. Recuperado de https://www.plasticsrecycling.org/images/pdf/Champions\_for\_Change/2016\_Showc ase/Dow\_INTUNE\_PCR\_applications.pdf
- Frías, G. (2016). Ecuador encuentra dinero en la basura: la innovación del reciclaje.
  Recuperado 28 de agosto de 2018, de https://cnnespanol.cnn.com/2016/08/09/ecuador-encuentra-dinero-en-la-basura/
- Hubo, S., Delva, L., Van Damme, N., & Ragaert, K. (2016). Blending of recycled mixed

polyolefins with recycled polypropylene: Effect on physical and mechanical properties. En *AIP Conference Proceedings* (p. 140006). https://doi.org/10.1063/1.4965586

- Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., ... Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768-771. https://doi.org/10.1126/science.1260352
- Kallel, T., Massardier-Nageotte, V., Jaziri, M., Gérard, J. F., & Elleuch, B. (2003). Compatibilization of PE/PS and PE/PP blends. I. Effect of processing conditions and formulation. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(9), 2475-2484. https://doi.org/10.1002/app.12873
- Koning, C., Van Duin, M., Pagnoulle, C., & Jerome, R. (1998). Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 23(4), 707-757. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3
- Lampo, R., Nosker, T., & Sullivan, H. (2003). Development, testing, and applications of recycled plastic composite cross ties. En *Proceedings of the World Congress on Railway Research*.
- Maris, J., Bourdon, S., Brossard, J. M., Cauret, L., Fontaine, L., & Montembault, V. (2018).
   Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. *Polymer Degradation and Stability*. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.001
- Radonjič, G., & Gubeljak, N. (2002). The use of ethylene/propylene copolymers as compatibilizers for recycled polyolefin blends. *Macromolecular Materials and Engineering*. https://doi.org/10.1002/1439-2054(20020201)287:2<122::AID-MAME122>3.0.CO;2-A
- Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., & Mülhaupt, R. (2000).
  Poly(propylene)/organoclay nanocomposite formation: Influence of compatibilizer functionality and organoclay modification. *Macromolecular Materials and Engineering*, 275(1), 8-17. https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000201)275:1<8::AID-MAME8>3.0.CO;2-6
- Salzano De Luna, M., & Filippone, G. (2016). Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends - Challenges and opportunities. *European Polymer Journal*, 79, 198-218. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.023
- Trowsdale, A., Housden, T., & Meier, B. (2017). Seven charts that explain the plastic pollution problem BBC News. Recuperado 5 de julio de 2018, de https://www.bbc.com/news/science-environment-42264788

- Ullaguari, S., & Morales, N. (2017). PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECICLADOS DE HDPE / PET REFORZADOS CON RELLENOS INORGÁNICOS PARA MATERIALES DE APLICACIONES ESTRUCTURALES EN CONSTRUCCIÓN. Escuela Superior Politécnica del Litoral.
- Vlachopoulos, J., & Strutt, D. (2003). Polymer processing. *Materials Science and Technology*, *19*(9), 1161-1169. https://doi.org/10.1179/026708303225004738

## **ANEXOS**

### **ANEXO A**

## Ensayos de tracción

Fecha	:	
V2:		

#### 2018/08/09 50 mm/min

V1:

0.5 mm/min

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
18-2722 - 1	3.0300	6.1400	60.0000
18-2722 - 2	3.0300	6.1400	60.0000
18-2722 - 3	3.0300	6.1400	60.0000
18-2722 - 4	3.0300	6.1400	60.0000
18-2722 - 5	3.0300	6.1400	60.0000

Name	Carga Máxima	Esfuerzo Máximo	Deformación	Esfuerzo a la	Energía al romper
				rotura	
Units	N	MPa	%	MPa	J
18-2722 - 1	400.438	21.5240	7.14333	19.4109	1.78590
18-2722 - 2	285.469	15.3443	3.39333	15.3443	0.32689
18-2722 - 3	378.625	20.3516	5.06167	20.3516	0.65332
18-2722 - 4	415.344	22.3253	6.65833	21.8264	1.37598
18-2722 - 5	405.469	21.7945	7.00500	20.3650	1.76149
Mean	377.069	20.2679	5.85233	19.4596	1.18072
Standard	52.9401	2.84561	1.60599	2.45740	0.66122
Deviation					

Name	Módulo de Young
Parameter	0.5 %
Units	MPa
18-2722 - 1	573.070
18-2722 - 2	610.965
18-2722 - 3	590.390
18-2722 - 4	623.104
18-2722 - 5	601.835
Mean	599.873
Standard	19.2021
Deviation	



Figura A.1 Tabla de resultados y curvas del ensayo de tracción rHDPE/rPP

Fecha :	2018/08/13	V1 :	0.5 mm/min
V2 :	50 mm/min		

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
18-2723 - 1	3.0400	6.1500	60.0000
18-2723 - 2	3.0400	6.1500	60.0000
18-2723 - 3	3.0400	6.1500	60.0000
18-2723 - 4	3.0400	6.1500	60.0000
18-2723 - 5	3.0400	6.1500	60.0000

Name	Carga Máxima	Esfuerzo Máximo	Deformación	Esfuerzo a la	Energía al romper
				rotura	
Units	N	MPa	%	MPa	J
18-2723 - 1	430.344	23.0180	10.7550	22.0786	2.16122
18-2723 - 2	413.875	22.1371	12.4217	20.4806	2.46819
18-2723 - 3	418.500	22.3845	5.96333	21.5253	0.92818
18-2723 - 4	413.344	22.1087	9.22833	21.7543	1.70454
18-2723 - 5	428.844	22.9377	9.02000	22.2273	1.71260
Mean	420.981	22.5172	9.47767	21.6132	1.79495
Standard	8.13122	0.43491	2.39380	0.68995	0.58173
Deviation					

Name	Módulo de Young
Parameter	0.5 %
Units	MPa
18-2723 - 1	664.212
18-2723 - 2	615.603
18-2723 - 3	616.467
18-2723 - 4	622.800
18-2723 - 5	625.542
Mean	628.925
Standard	20.1669
Deviation	



Figura A.2 Tabla de resultados y curvas del ensayo de tracción rPP/rHDPE/OBC

Fecha :	2018/08/13	V1 :	0.5 mm/min
V2 :	50 mm/min		

onupo. nato			
•	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
18-2724 - 1	3.0200	6.1400	60.0000
18-2724 - 2	3.0200	6.1400	60.0000
18-2724 - 3	3.0200	6.1400	60.0000
18-2724 - 4	3.0200	6.1400	60.0000
18-2724 - 5	3.0200	6.1400	60.0000

Name	Carga Máxima	Esfuerzo Máximo	Deformación	Esfuerzo a la	Energía al romper
				rotura	
Units	N	MPa	%	MPa	J
18-2724 - 1	408.563	22.0335	4.57500	22.0335	0.62877
18-2724 - 2	241.875	13.0441	2.83000	12.6060	0.26553
18-2724 - 3	232.281	12.5268	2.56000	12.4509	0.22549
18-2724 - 4	337.813	18.2180	3.53333	18.2180	0.39233
18-2724 - 5	366.906	19.7870	4.02000	19.5511	0.48012
Mean	317.488	17.1219	3.50367	16.9719	0.39845
Standard	77.6651	4.18842	0.83060	4.28151	0.16381
Deviation					

Módulo de Young
0.5 %
MPa
685.566
724.229
700.174
724.979
655.079
698.005
29.2291



Figura A.3 Tabla de resultados y curvas del ensayo de tracción rPP/rHDPE/C20A

Fecha :	2018/08/09	V1 :	0.5 mm/min
V2 :	50 mm/min		

onape. riate				
	Thickness	Width	Gauge Length	
Units	mm	mm	mm	
18-2726 - 1	3.0300	6.1400	60.0000	
18-2726 - 2	3.0300	6.1400	60.0000	
18-2726 - 3	3.0300	6.1400	60.0000	
18-2726 - 4	3.0300	6.1400	60.0000	
18-2726 - 5	3.0300	6.1400	60.0000	

Name	Carga Máxima	Esfuerzo Máximo	Deformación	Esfuerzo a la	Energía al romper
				rotura	
Units	N	MPa	%	MPa	J
18-2726 - 1	231.500	12.4434	2.62500	12.1344	0.23607
18-2726 - 2	453.313	24.3661	8.18667	23.8824	1.60283
18-2726 - 3	445.875	23.9664	6.31000	23.9496	1.09944
18-2726 - 4	418.438	22.4916	5.40833	21.1007	0.81337
18-2726 - 5	429.438	23.0828	6.79667	22.9888	1.17673
Mean	395.713	21.2701	5.86533	20.8112	0.98569
Standard	92.8085	4.98858	2.07137	4.98484	0.50545
Deviation					

Name	Módulo de Young
Parameter	0.5 %
Units	MPa
18-2726 - 1	698.385
18-2726 - 2	715.992
18-2726 - 3	731.657
18-2726 - 4	700.324
18-2726 - 5	694.486
Mean	708.169
Standard	15.4708
Deviation	



Figura A.4 Tabla de resultados y curvas del ensayo de tracción rPP/rHDPE/C93A

Fecha :	2018/08/29	V1 :	0.5 mm/min
V2 :	50 mm/min		

	Thickness	Width	Gauge Length	
Units	mm	mm	mm	
18-2725 - 1	3.0200	6.1400	60.0000	
18-2725 - 4	3.0200	6.1400	60.0000	
18-2725 - 5	3.0200	6.1400	60.0000	
18-2725 - 6	3.0200	6.1400	60.0000	
18-2725 - 7	3.0200	6.1400	60.0000	

Name	Carga Máxima	Esfuerzo Máximo	Deformación	Esfuerzo a la	Energía al romper
				rotura	
Units	N	MPa	%	MPa	J
18-2725 - 1	436.375	23.5334	4.57167	23.5334	0.67559
18-2725 - 4	456.500	24.6187	4.29500	24.6187	0.64306
18-2725 - 5	262.688	14.1666	2.53000	13.2076	0.24848
18-2725 - 6	427.969	23.0801	4.64167	22.2189	0.67396
18-2725 - 7	420.875	22.6975	6.24000	22.2189	1.01229
Mean	400.881	21.6193	4.45567	21.1595	0.65068
Standard	78.3966	4.22786	1.31965	4.55738	0.27099
Deviation					

Name	Módulo de Young
Parameter	0.5 %
Units	MPa
18-2725 - 1	715.652
18-2725 - 4	793.775
18-2725 - 5	711.258
18-2725 - 6	657.046
18-2725 - 7	603.105
Mean	696.167
Standard	71.2841
Deviation	



Figura A.5 Tabla de resultados y curvas del ensayo de tracción rPP/rHDPE/C20A/OBC

Fecha :	2018/08/09	V1 :	0.5 mm/min
V2 :	50 mm/min		

	Thickness	Width	Gauge Length
Units	mm	mm	mm
18-2726 - 1	3.0300	6.1400	60.0000
18-2726 - 2	3.0300	6.1400	60.0000
18-2726 - 3	3.0300	6.1400	60.0000
18-2726 - 4	3.0300	6.1400	60.0000
18-2726 - 5	3.0300	6.1400	60.0000

Name	Carga Máxima	Esfuerzo Máximo	Deformación	Esfuerzo a la	Energía al romper
				rotura	
Units	N	MPa	%	MPa	J
18-2726 - 1	452.313	24.3124	5.40833	24.3124	0.88183
18-2726 - 2	409.313	22.0011	5.20000	21.8449	0.75439
18-2726 - 3	338.938	18.2183	3.74167	18.1797	0.41484
18-2726 - 4	414.656	22.2883	5.96333	22.1136	0.92878
18-2726 - 5	418.250	22.4815	6.31000	22.2312	1.02683
Mean	406.694	21.8603	5.32467	21.7364	0.80133
Standard	41.4601	2.22856	0.98833	2.21838	0.23725
Deviation					

Name	Módulo de Young
Parameter	0.5 %
Units	MPa
18-2726 - 1	708.203
18-2726 - 2	657.270
18-2726 - 3	659.332
18-2726 - 4	665.397
18-2726 - 5	668.119
Mean	671.664
Standard	20.8938
Deviation	



Figura A.6 Tabla de resultados y curvas del ensayo de tracción rPP/rHDPE/C93A/OBC

### **ANEXO B**

### Calorimetría Diferencial de Barrido



Sample: rHDPE-rPP-OBC-C20A Size: 8.7000 mg Method: DSC File: G:...\DSC\rHDPE-rPP-OBC-C20A TEST2 Operator: Miriam Lazo Run Date: 20-Aug-2018 10:58 Instrument: DSC Q200 V24.11 Build 124





# **ANEXO C** DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS X





## **ANEXO D**

## MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO



Figura D.1 Micrografía de rHDPE/rPP

# ANEXO E SEM-EDX



Figura E.1 SEM-EDX (mapeo) del compuesto sin compatibilizar


Figura F.1 Curvas reológicas no suavizadas en escala logarítmica



Figura F.2 Curvas reológicas suavizadas en escala logarítmica

Description	Perform Polynomial Fitting
User Name	Windows 2
Operation Time	28/08/2018 23:03:25
- Equation	y = Intercept + B1*x^1 + B2*x^ 2 + B3*x^3 + B4*x^4 + B5*x^5 + B6*x^6
Report Status	New Analysis Report
Weight	No Weighting
Multi-Data Fit Mode	Independent Fit - Consolidated

Tabla F.1 Ecuación de ajuste de curvas en (polinomio de grado 6)

Software estadístico Origin Pro 8

# Tabla F.2 Parámetros para el ajuste de curvas en (polinomio de grado 6)

	Inter	rcept	В	1	В	2	B3		В	4	E	15	B6		Statistics
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Adj. R-Square
rHDPE-rPP	3.08929	0.00306	-0.15094	0.00532	-0.02664	0.00929	-0.03387	0.00526	-0.01157	0.00639	0.00542	0.00116	5.35505E-4	0.00116	0.99592
rHDPE-rPP	3.57187	0.00614	-0.57811	0.01076	-0.05375	0.01883	4.41408E-4	0.01079	0.02072	0.0131	0.0022	0.00242	-0.00915	0.00241	0.99787
-OBC															
rHDPE-rPP	3.4878	0.00375	-0.25897	0.00654	-0.03542	0.01143	-0.03708	0.00648	-0.00447	0.00788	0.00452	0.00143	-0.0025	0.00143	0.9976
-C93A															
rHDPE-rPP	3.71986	0.00432	-0.32814	0.00757	-0.075	0.01325	-0.04401	0.00758	0.00448	0.00921	0.00336	0.0017	-0.00573	0.00169	0.99818
-C20A															
rHDPE-rPP	3.49362	0.00543	-0.54557	0.00944	-0.01611	0.01648	0.0056	0.00933	-0.01297	0.01132	0.00781	0.00206	-0.00488	0.00205	0.9978
-C20A-OBC															
rHDPE-rPP	3.52505	0.00537	-0.40619	0.00941	-0.00624	0.01649	-0.06821	0.00944	-0.01022	0.01148	0.01405	0.00211	-0.0038	0.00211	0.99774
-C93A-OBC															

Software estadístico Origin Pro 8

# ANEXO G

# Braskem

Ficha técnica Revisión 0 (Abr/15)

## Polietileno de Alta Densidad HS5502XP

### Descripción:

HS5502XP es un copolímero de polietileno de alta densidad de alto peso molecular. Ofrece equilibrio óptimo entre las propiedades mecánicas y procesabilidad, y buena resistencia a lo stress cracking (ESCR).

### Aplicaciones:

Soplado de pequeño Volúmenes: Botellas para usos de productos de limpieza, alimentos y artículos para el hogar; Tambores para uso industrial.

#### Processo:

Moldeo por soprado.

#### Propriedades de Control:

	Método ASTM	Unidad	Valor
Índice de Fluidez (190°C/2,16)	D 1238	g/10min	0,35
Índice de Fluidez (190°C/21,6)	D 1238	g/10min	30
Densidad	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,955

#### Propriedades Típicas:

Propriedades de referencia de la placa<sup>a</sup>

	Método ASTM	Unidad	Valores
Tensión em el puento de rotura	D 638	MPa	30
Módulo de flexión, secante al 1%	D790	MPa	1250
Resistencia al Impacto Charpy Izod	D 256	J/m	150
Resistencia a la fisuración por tensión ambiental b	D 1693	h/F50	50
Resistencia a la fisuración por tensión ambiental c	D 1693	h/F50	120
Temperatura de deflexión térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	75

(a) Lámina moldeada por compresión según el método ASTM D 4703.

(b) Condiciones: 10% de Igepal, placa de 2 mm con ranura de 0,3 mm, a 50 °C.

(c) Condiciones: 100% de Igepal, placa de 2 mm con ranura de 0,3 mm, a 50 °C.

## Recomendaciones de Procesamiento Rango de temperatura:

- Alimentación: 180-190°C
- Tornillo: 190-200°C
- Cabezal/matriz: 210 °C
- Temperatura del molde: 5°C a 25°C



# Ficha técnica

Revisión 0 (Abr/15)

#### Observações Finais:

- UDSET Vações Filinais:
   Las reina cumpla la regulación para polímente de capítalo 177.1520 del CPR. 21 de la Pooti and Drug Administration (PDA), vigente a la fecha de publicación de esta especificación. Los aditivos usados están aprobatios par la regulación correspondiente de la PDA.
   La Información de esta especificación. Los aditivos usados están aprobadios par la regulación correspondiente de la PDA.
   La Información de esta especificación. Los aditivos usados están aprobadios par la regulación correspondiente de la PDA.
   La Información de esta especificación. Los aditivos usados están aprobadios par la regulación correspondiente de la PDA.
   La Información de esta especificación. Los aditivos usados están aprobadios par la regulación correspondiente de la PDA.
   La Información de esta especificación. Los aditivos usados están aprobadios y valores que constan en el certificado de calidad constituyen la garantía del protecto.
   S. Em algunes aplicações, o Braskem tem desenvolvido resinos talor-made para aliconçar característicos específicas.
   Le universe que os para discute otras aglicaciones, características de Características específicaciones de Braskem.
   Le universe que os para discute rotras aglicaciones, características de extendem.

- En caso de budas sobre el uno o para clinicatir otras aplicaciones, contactar al area de ingeniaria de Aplicaciones de Braskers.
   Los valores que constan en este documento pueden cambiar sin previa comunicación de Braskers.
   Para obtener información acerca de seguridad, monipulación, protección individual, primeres auxilios y eliminación de residuos, consultar la Ficha de datos de seguridad de productos químicos (PDEPQ), Registro CAS n. 9: 25213-02-9.
   Braskern na recomienda el uso de este producto para la fabricación de envases, piezas o cualquier otro tipo de producto usado para almacenar o estar en contracto con soluciones parenterates, o que tengan centratos con el interior del querpo humano.
   La información contenida en esta ficha cancela la emitita previamente sobre este producto.
   Esta resina no contiene la substancia Bisfenal A (BPA, CAS#80-05-7) en su compesición.

# **ANEXO H**



Ficha técnica Revisión 13 (Abril/15)

# Subfamilia:

Polipropileno H 201

Homopolímero

#### Descripción:

El H 201 es una resina de polipropileno de alto índice de fluidez con distribución normal de pesos moleculares, con aditivos para uso general. Apto para procesos de moldeo por inyección y extrusión de fibras. Tiene excelente procesabilidad con buena estabilidad del fundido, buen equilibrio rigidez/impacto y baja transferencia de olor y sabor.

#### Aplicaciones:

Invección de aparatos eléctricos portátiles y electrodomésticos; cajoneras y armarios invectados; filamentos continuos para alfombras, hilos de coser y cuerdas, fibras cortadas para moguetas y mantas; no tejidas por proceso de termosellado.

#### Proceso:

Moldeo por invección Extrusión de fibras

#### Propiedades de control:

	Método ASTM	Unidad	Valor
Índice de fluidez (230°C/2,16 kg)	D 1238	g/10 min	20

#### Propiedades típicas<sup>a</sup>:

	Método ASTM	Unidad	Valor
Densidad	D 792	g/cm <sup>3</sup>	0,905
Módulo de flexión, secante al 1%	D 790	MPa	1400
Resistencia a la tracción en el punto de fluencia	D 638	MPa	35
Elongación en el punto de fluencia	D 638	%	10
Dureza Rockwell (Escala R)	D 785		100
Resistencia al impacto Izod a 23 °C	D 256	J/m	20
Temperatura de deflexión térmica a 0,455 MPa	D 648	°C	110
Temperatura de deflexión térmica a 1,820 MPa	D 648	°C	57
Temperatura de ablandamiento Vicat a 10 N	D 1525	°C	154

a) Pruebas en muestra moldeada par invección según la norma AGTM D 4181.

#### Observaciones finales:

Esta versina compia la regulación para polimenos de olefinas del capitulo 177.1520 del GFR 21 de la Foad and Drug Administration (FDA), vigente a la fecha de publicación de esta especificación. Los aditivos usados estám aprobados por la regulación comospondiente de la FOA. La információn de esta documento se suministen de buenes fix es indices aplexes lipicos en reusetinos lationatornes y no debe ser considerade come absoluta ní constituyen inguna garantía. Salo las propiedades y valores que constan en el certificado de calidad constituyen la garantía del producto. En algunas aplicaciones, linsalem na desarrollado reviena e medida para camplir requisitas expeditora. En ciseo de dudios sebre el ese o para discuto dras aplicaciones, contactar al ánes de servicios técnicos de dinalem. 2.

Cho coso de dudas sobre el sel el parte documento como dencomento, consultar la ante de servence escinicas se empleon.
 Passi obtener información acente de seguridad, manipulación, protección individual, primeres auxilios y eliminación de residues, consultar la Picha de datos de seguridad de productos químicos (PESRQ). Registro CAS n. <sup>1</sup>: 9803-67-6.
 Los valense que constan en este documento pueden combiar els previs comunicación de listeñesm.
 Tensivem ne recominede el uso de este preducto para la fabricación de ensurinciación de caleguier otro tipo de producto usado para alimacemen o estar en constante no recentencia puedencia, e que tempos contacto con el interior del cuerpo humano.
 Esta resina no contiene la substancia listimal A (BPA, CAS/REI-05-7) en su composición.

# **ANEXO I**

# SOUTHERN CLAY PRODUCTS / A SUBSIDIARY OF ROCHWOOD SPECIALTIES, INC.



outhern Clay Products, Inc. 1212 Church Street Gonzales, TX 78525 Phone: 800-324-2831 Fax: 830-672-1903 www.scprod.com

## Cloisite® 20A

## **Typical Physical Properties Bulletin**

#### Description:

Cloisite® 20A is a natural montmorillonite modified with a quaternary ammonium salt.

#### Designed Used:

Cloisite® 20A is an additive for plastics to improve various plastic physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE and barrier.

Typical Properties:

Treatment/Properties:	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 20A	2M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	38%

Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

Anion: Chloride

(1) 2M2HT: dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium

SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC. / PRODUCT BULLETIN

ROCIMOCO

### Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)

10% less than:	50% less than:	90% less than:
2μ	6µ	13µ

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, Ibs/ft3	Packed Bulk, Ibs/ft <sup>3</sup>	Density, g/cc
7.35	13.55	1.77

X Ray Results: doo1 = 24.2Å

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, lisense, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and vertication, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchasers tacitities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.

# **ANEXO J**

SOUTHERN CLAY PRODUCTS / A SUBSIDIARY OF ROCKWOOD SPECIALTIES, INC. **PRODUCT BULLETIN/Cloisite®** 



Southern Clay Products, Inc. 1212 Church Street Gonzales, TX 78629 Phone: 800-324-2891 Fax: 830-672-1903 www.scprod.com

# Cloisite® 93A Typical Physical Properties Bulletin

### Description:

Cloisite® 93A is a natural montmorillonite modified with a ternary ammonium salt.

#### Designed Used:

Cloisite® 93A is an additive for plastics and rubbers to improve various physical properties, such as reinforcement, HDT, CLTE, synergistic flame retardant and barrier.

### Typical Properties:

Treatment/Properties:	Organic Modifier (1)	Modifier Concentration	% Moisture	% Weight Loss on Ignition
Cloisite® 93A	M2HT	95 meq/100g clay	< 2%	39.5%

Where HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

### Anion: HSO₄

(1) M2HT: methyl, dihydrogenatedtallow ammonium

Typical Dry Particle Sizes: (microns, by volume)





10% less than:	50% less than:	90% less than:
2µm	6µm	13µm

Color: Off White

Density:

Loose Bulk, lbs/ft3	Packed Bulk, lbs/ft <sup>3</sup>	Density, g/cc
10.56	18.03	1.88

X Ray Results: doo1 = 23.6 Å

For additional information or technical assistance contact Southern Clay Products, Inc. toll free at 800-324-2891.

Disclaimer of Warranty: The information presented herein is believed to be accurate but is not to be taken as a warranty, guarantee, or representation for which we assume legal responsibility. This information does not grant permission, license, or any rights or recommendations to practice any form of proprietary intellectual property without obtaining the appropriate license or grant from the property owner. The information is offered solely for your consideration, investigation and verification, but you must determine the suitability of the product for your specific application. The purchaser assumes all risk of use of handling the material, including but not limited to transferring the material within purchaser's facilities, using the material in applications specified by the purchaser and handling any product which includes the material, whether or not in accordance with any statements made herein.

# **ANEXO K**

**Technical Information** 

Overview



### Experimental D5541.00 Experimental Block Copolymer

D5541.00 Experimental Olefin Block Copolymer is a polyolefin modifier suitable for compatibilizing Polyethylene and Polypropylene.

Main Characteristics

- · Excellent compatibility with PE and PP
- · Excellent Impact properties
- Excellent stiffness toughness balance

It complies with: • U.S. FDA FCN 909

Consult the regulations for complete details.

Physical	Nominal Value	(English)	Nominal Value	(SI)	Test Method
Density	0.863	g/cm³	0.863	g/cm³	ASTM D792
Melt Mass-Flow Rate (230°C/2.16 kg)	6.5	g/10 min	6.5	g/10 min	ASTM D1238
Thermal	Nominal Value	(English)	Nominal Value	(SI)	Test Method
Melting Temperature	248	°F	120	°C	DSC

Notes

These are typical properties only and are not to be construed as specifications. Users should confirm results by their own tests.

Page: 1 of 2

® Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow.

Form No. 400-00285062en Rev: 2016-01-21

Product Stewardship	The Dow Chemical Company and its subsidiaries ("Dow") has a fundamental concern for all who make, distribute, and use its products, and for the environment in which we live. This concern is the basis for our Product Stewardship philosophy by which we assess the safety, health, and environmental information on our products and then take appropriate steps to protect employee and public health and our environment. The success of our Product Stewardship program rests with each and every individual involved with Dow products — from the initial concept and research, to manufacture, use, sale, disposal, and recycle of each product.					
Customer Notice	Dow strongly encourages its customers to review both their manufacturing processes and their applications of Dow products from the standpoint of human health and environmental quality to ensure that Dow products are not used in ways for which they are not intended or tested. Dow personnel are available to answer your questions and to provide reasonable technical support. Dow product literature, including safety data sheets, should be consulted prior to use of Dow products. Current safety data sheets are available from Dow.					
Medical Applications Policy	<ul> <li>NOTICE REGARDING MEDICAL APPLICATION RESTRICTIONS: Dow will not knowingly sell or sample any product or service ("Product") into any commercial or developmental application that is intended for:</li> <li>a. long-term or permanent contact with internal bodily fluids or tissues. "Long-term" is contact which exceeds 72 continuous hours;</li> <li>b. use in cardiac prosthetic devices regardless of the length of time involved ("cardiac prosthetic devices" include, but are not limited to, pacemaker leads and devices, artificial hearts, heart valves, intra-aortic balloons and control systems, and ventricular bypass-assisted devices);</li> <li>c. use as a critical component in medical devices that support or sustain human life; or</li> <li>d. use specifically by pregnant women or in applications designed specifically to promote or interfere with human reproduction.</li> </ul> Dow requests that customers considering use of Dow products in medical applications notify Dow so that appropriate assessments may be conducted. Dow does not endorse or claim suitability of its products for specific medical applications. It is the responsibility of the medical device or pharmaceutical manufacturer to determine that the Dow product is safe, lawful, and technically suitable for the intended use. DOW					
Disclaimer	PRODUCT FOR USE IN MEDICAL APPLICATIONS. NOTICE: No freedom from infringement of any patent owned by Dow or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, the Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for the Customer's use and for ensuring that the Customer's workplace and disposal practice are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Dow assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.					
	NOTICE: If products are dest not be fully determined; (2) a greater potential for Dow to c may from time to time provide commercialize such products	cribed as "experimenta nalysis of hazards and hange specifications a e samples of such proc s for any use or applica	ed as "experimental" or "developmental": (1) product specifications may ysis of hazards and caution in handling and use are required; (3) there is ige specifications and/or discontinue production; and (4) although Dow amples of such products, Dow is not obligated to supply or otherwise r any use or application whatsoever.			
Additional	North America		Europe/Middle East	+800-3694-6367		
Information	U.S. & Canada:	1-800-441-4369	lt-h.u	+31-11567-2626		
	Mexico:	+1-800-441-4369	italy:	+800-783-825		
	<b>Latin America</b> Argentina: Brazil:	+54-11-4319-0100 +55-11-5188-9000	South Africa	+800-99-5078		
	Colombia: Mexico:	+57-1-219-6000	Asia Pacific	+800-7776-7776		
www.dowplastics.com	This document is intended for use within Africa & Middle East, Asia Pacific, Europe, Latin America, North America					
Published: 2015-09-22						
	© 2016 The Dow Chemical Company					



Page: 2 of 2

® Trademark of The Dow Chemical Company ("Dow") or an affiliated company of Dow.

Form No. 400-00285062en Rev: 2016-01-21