

N° d'ordre : 40389

UNIVERSITE LILLE 1

SCIENCES ET TECHNOLOGIES

THESE DE DOCTORAT

présentée par

Alejandro Oscar SILVA VELA

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN MECANIQUE

Etude du comportement mécanique de composites multi-polymères avec addition d'écorce de riz et de compatibilisant

Soutenue le 2 Novembre 2010 devant le jury d'examen :

Directeurs: **Jacky LESAGE**, Professeur, Univ. Lille I

Hugo CANAHUA, Professeur, UNSA (Arequipa, Perú)

Co-encadrant: **Francine ROUDET**, Maitre de Conférences, Univ. Lille I

Rapporteurs: **Eric Le BOURHIS**, Professeur, Univ. Poitiers

Jaime CARDENAS GARCIA, Professeur, UCSM (Arequipa, Perú)

President: **Teresa CANO FARFAN**, Professeur, UNSA (Arequipa, Perú)

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTIN

ESCUELA DE POSGRADO

UNIDAD DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y FORMALES



**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO MECANICO DE COMPUESTOS
DE MEZCLA POLIMERICA CON ADICION DE CÁSCARA DE ARROZ
Y COMPATIBILIZANTE**

Tesis presentada por

Mg. Alejandro Oscar Silva Vela

Para optar al Grado de Doctor en Ciencias:

Química

Co - Asesores : Dr. Jacky Lesage

Dr. Hugo Canahua Loza

Arequipa - Perú

2 Novembre 2010

CON GRATITUD Y RECONOCIMIENTO

A mis profesores, autoridades y colegas del Dpto. de Metalurgia y Materiales y a los compañeros y amigos de la Universidad de San Agustín, por su apoyo incondicional en las actividades que ha demandado la realización del presente trabajo.

A la memoria de mis padres y con especial cariño a mi familia por el soporte emocional que me han brindado para arribar a esta importante etapa de nuestras vidas.

Avec des remerciements particuliers

Le Gouvernement du Pérou, CONCYTEC, l'ambassade française au Pérou et de la coopération franco péruvienne Programme Raul Porras Barrenechea.

Pour mes collègues et amis du Laboratoire de Mécanique et de l'Université de Lille (France), professeur Jacky Lesage, Francine Roudet, Sophie Duquesne, David Balloy, Hugo Canahua (Pérou), aussi Je remercie de l'affection des enseignants, des étudiants de doctorat et le personnel de l'IUT de Lille.

RESUMEN

Estudio del comportamiento mecánico de compuestos poliméricos con adición de cáscara de arroz y compatibilizante.

El uso y desarrollo de plásticos reforzados son actividades sobre las cuales se han publicado muchos estudios y con ello, la cuestión del reciclaje se vuelve cada vez un tema más crítico. El trabajo aquí presentado refleja esta preocupación al tratar de entender el papel de la cáscara de arroz como elemento reforzante en el comportamiento mecánico de una mezcla de poliolefinas. El diseño experimental que se utilizó fue construido en la base 1) de mezclas de poliolefinas con reciclado de polietileno de baja densidad 30%, 40% de polietileno de alta densidad y polipropileno 30% correspondiente a la composición de los plásticos reciclados en Arequipa, Perú, 2) la adición de cáscara de arroz y 3) la adición de compatibilizante y 4) el modo de preparación, por inyección o compresión. Los resultados confirman que la cáscara de arroz es térmicamente estable hasta 250 ° C. Su adhesión con la matriz polimérica se ha examinado en relación con su microestructura y composición. También se reveló que la adición de cáscara de arroz solo reduce las propiedades de tracción, pero que la adición de compatibilizante promueve la deformación de la mezcla del polímero. Una notable diferencia se encontró entre las propiedades de tracción de las muestras preparadas por inyección o compresión. Sin embargo, los resultados pueden ser validados por comparación si se introduce un parámetro llamado "capacidad de carga" que se propone como la relación entre la resistencia máxima y la deformación máxima hasta la ruptura que puede soportar. Desde el punto de vista del proceso físico-químico, se puede concluir que la adición de compatibilizante mejora la adhesión entre los componentes de polímero y la cáscara de arroz y por ende la calidad de la superficie de fractura. Los compuestos preparados puede ser una alternativa para la recuperación de residuos plásticos y agrícolas. El índice de "capacidad de carga" que proponemos podría ser considerado un factor de diseño pertinente para este tipo de materiales.

Palabras clave: PP, PEBD, PEAD, cáscara de arroz, compatibilizante, ensayo de tracción, compresión, inyección.

“Etude du comportement mécanique de composites multi-polymères avec addition d'écorce de riz et de compatibilisant”

RÉSUMÉ

L'utilisation et la mise au point de polymères renforcés sont des activités déjà anciennes et de nombreuses études leur ont déjà été consacrées. Parallèlement à l'utilisation des matières plastiques, composites ou non, la question de leur recyclage se pose avec de plus en plus d'acuité. Le travail présenté ici reflète ces préoccupations en cherchant à comprendre le rôle d'un renfort constitué d'écorce de riz sur le comportement mécanique d'un mélange de polyoléfines. Le plan d'expérience utilisé a été construit sur la base 1) de mélanges de polyoléfines recyclés avec 30% de polyéthylène de basse densité, 40% de polyéthylène de haute densité et 30% Polypropylène correspondant à la composition des plastiques recyclés dans la ville d'Arequipa, au Pérou, 2) sur l'ajout d'écorce de riz et 3) sur l'ajout d'agent compatibilisant et 4) sur le mode d'élaboration par injection ou compression. Les résultats obtenus permettent de confirmer que l'écorce de riz est thermiquement stable jusqu'à 250°C. Son adhérence avec la matrice polymère a été examinée en relation avec sa microstructure et sa composition. Il a été également mis en évidence que l'addition d'écorce de riz seule réduit les propriétés de traction mais que l'addition d'agent compatibilisant favorise la déformation du mélange polymère. La différence est notable entre les valeurs des propriétés de traction des éprouvettes élaborées par injection ou par compression. Cependant, les résultats peuvent être comparés valablement si l'on introduit un paramètre « capacité de charge » que nous proposons comme le rapport entre la tension maximale et la déformation maximale qui renseigne sur la capacité globale de résistance et de déformation aux conditions à rupture. Du point de vue du processus physico-chimique on peut conclure que l'addition de compatibilisant améliore l'adhérence entre les composants polymères et de l'écorce de riz, et par voie de conséquence la surface de rupture. Les composites élaborés dans ces conditions peuvent donc constituer une alternative pour la valorisation des résidus plastiques et agricoles. L'indice de «capacité de charge» que nous proposons pourrait être considéré comme un facteur de conception pertinent.

“Study of mechanical behavior of multi-polymer composites with addition of rice husks and compatibilizer”

ABSTRACT

The use and development of reinforced polymers are long-standing activities and many studies have already been done on the subject. With the development of the use of plastics, composites or not, the question of recycling becomes more and more acute. The work presented here reflects these concerns by seeking to understand the role of a reinforcement consisting of rice husk on the mechanical behavior of a mixture of polyolefins. The experimental design which was used was built on the base 1) of polyolefin blends with 30% recycled low density polyethylene, 40% high density polyethylene and polypropylene 30% corresponding to the composition of recycled plastics in Arequipa, Peru, 2) the addition of rice husk and 3) the addition of compatibilizer and 4) the mode of preparation by injection or compression. The results confirm that the rice husk is thermally stable up to 250 ° C. Its adhesion with the polymer matrix has been examined in relation to its microstructure and composition. It was also revealed that the addition of rice wheat alone reduces the tensile properties but that the addition of compatibilizer promotes the deformation of the polymer blend. A noticeable difference was found between tensile properties of specimens prepared by injection or compression. However, the results can be validly compared if we introduce a parameter called "load capacity" that we propose as the ratio between the maximum load and maximum strain which provides information on the overall ability of strength and deformation conditions at fracture. From the standpoint of physical-chemical process it can be concluded that the addition of compatibilizer improves the adhesion between the polymer components and rice husk and consequently the fracture surface. The composites prepared in these conditions may therefore be an alternative for the recovery of plastic and agricultural residues. The index of "load capacity" that we propose could be considered a relevant design factor.

Keywords: PP, LDPE, HDPE, rice husk, compatibilizer, tensile test, compression, injection.

“Etude du comportement mécanique de composites multi-polymères avec addition d'écorce de riz et de compatibilisant ”

Mots clés : PP, LEPD, HEDP, ECORCE DE RIZ, LIANT, COMPRESSION, INJECTION, ESSAIS DE TRACTION

RESUME ETENDU

L'utilisation et la mise au point de polymères renforcés sont des activités déjà anciennes et de nombreuses études leur ont déjà été consacrées. Parallèlement à l'utilisation des matières plastiques, composites ou non, la question de leur recyclage se pose avec de plus en plus d'acuité. Cependant, plusieurs raisons rendent difficiles le recyclage des matières plastiques, en particulier leur relative immiscibilité et leur composition globale à la sortie des usines de traitement des résidus.

D'autre part, l'utilisation de fibres naturelles, résidus de fabrications plus nobles, pour la fabrication de composites est une tendance très forte dans l'objectif de réduire l'impact environnemental de leur fabrication et de leur recyclage. Comment valoriser ces nouvelles matières est donc devenu, ces dernières années, l'un des soucis majeurs des sociétés urbanisées. Déterminer les propriétés de ces matériaux et comprendre l'influence de leurs paramètres de fabrication : composition, température et mode d'élaboration, font partie des objectifs des laboratoires de recherche concernés par ce sujet.

Parmi les problématiques courantes des recherches engagées figurent le rôle de la différence de température de fusion des polymères utilisés et leur miscibilité, de la nature et la forme des fibres de renfort, de l'influence de l'utilisation d'un compatibilisant ou non et de leur structure plus ou moins cristallisée.

Le travail présenté ici reflète ces préoccupations en cherchant à comprendre le rôle d'un renfort constitué d'écorce de riz sur le comportement mécanique d'un mélange de polyoléfines comme le Polyéthylène (PE) ou le Polypropylène (PP).

L'étude bibliographique des propriétés mécaniques des mélanges de polyoléfines recyclés montre que la rigidité, la limite d'élasticité et la résistance maximale n'augmentent pas sensiblement par comparaison aux propriétés de leurs

composants individuels, ce qui veut dire qu'il n'y a pas d'effet de synergie. Par contre, il a été montré que l'addition d'agent compatibilisant et de fibres végétales augmente la rigidité et la résistance maximale de polyoléfinés renforcés.

Pour le mélange de polymères étudié ici nous avons construit un plan d'expérience sur la base 1) de mélanges de polyoléfinés recyclés avec 30% LDPE, 40% HDPE et 30% PP correspondant à la composition des plastiques recyclés dans la ville d'Arequipa, au Pérou, 2) sur l'ajout d'écorce de riz et 3) sur l'ajout d'agent compatibilisant .

L'écorce de riz a été concassée pour atteindre une taille de 0.5mm. Son comportement thermique a été caractérisé en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les mélanges utilisés ont été préparés et moulés par compression ou par injection au laboratoire de l'Ecole Supérieure de Chimie de Lille de l'Université de Lille1. Les essais de traction ont été réalisés au Laboratoire Mécanique de l'Institut Universitaire de Technologie de l'Université de Lille1.

Les résultats obtenus permettent de confirmer que l'écorce de riz est thermiquement stable jusqu'à 250°C. Elle contient de la silice en superficie externe où la concentration varie entre la crête et le canal de surface, montrant que les couches lignocellulosiques ne contiennent pas de silice. Cependant, on peut observer d'éventuelles adhésions du mélange polymère avec la surface interne de la carcasse de riz en l'absence de compatibilisant, et l'adhérence prédominante entre les composants oléfiniques du mélange et ces derniers avec la surface du polymère, en présence de compatibilisant. Cette adhérence est attestée par une grande déformation observée dans la zone adjacente de la surface de l'écorce de riz compatible avec le mélange.

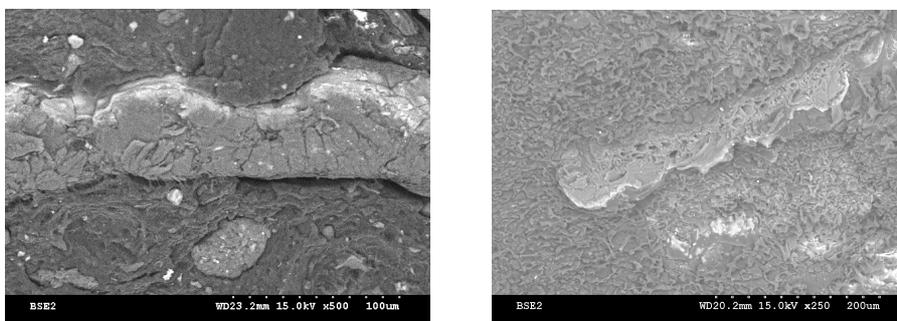


Fig. 1: Adhérences de mélange de plastiques a ecorce de riz

Il a été également mis en évidence que l'addition de l'écorce de riz seule réduit diminue les propriétés de traction mais que l'addition d'agent compatibilisant favorise la déformation du mélange polymère. Cependant aucune influence notable du compatibilisant n'a été observée sur les propriétés de traction en présence d'écorce de riz.

La différence est notable entre les valeurs des propriétés de traction des éprouvettes élaborées par injection ou par compression. Cependant, les résultats peuvent être comparés valablement si l'on introduit un paramètre « capacité de charge » que nous proposons comme le rapport entre la tension maximale et la déformation maximale qui renseigne sur la capacité globale de résistance et de déformation aux conditions à rupture.

L'utilisation cet indice suggère que l'addition d'écorce de riz au mélange polyoléfine augmente la résistance du matériau aux conditions maximales de déformation.

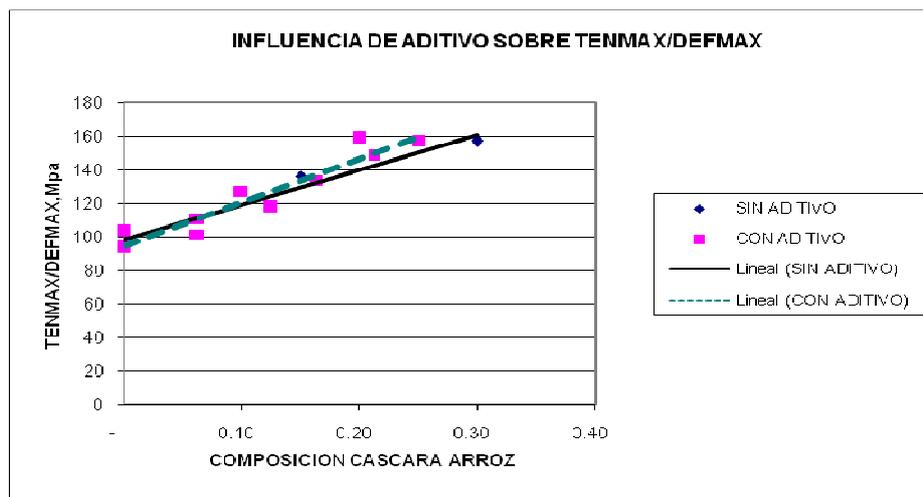


Fig.2: Influence d'écorce de riz sur la "capacité de charge" de mélange de polymères

Ce paramètre pourrait donc être utilisé pour déterminer systématiquement le seuil limite d'utilisation par les concepteurs et les industries de mélange de polymères renforcés avec des fibres.

De manière générale on observe que l'addition d'écorce de riz et d'agent compatibilisant à un mélange de polymère à l'origine immiscibles, améliore sensiblement la "capacité de charge" aux conditions maximales de déformation tandis que l'addition d'agent compatibilisant seul n'augmente que légèrement la « capacité de charge ».

Du point de vue du processus physico-chimique on peut conclure que l'addition de compatibilisant améliore l'adhérence entre les composants polymères et de l'écorce de riz, et par voie de conséquence la surface de rupture. Les composites élaborés dans ces conditions peuvent donc constituer une alternative pour la valorisation des résidus plastiques et agricoles. L'indice de « capacité de charge » que nous proposons pourrait être considéré comme un facteur de conception pertinent.

CONTENIDO

GENERALIDADES	1
CAPÍTULO I: REVISION BIBLIOGRAFICA	3
1.1. DEFINICION Y COMPOSICION DE PLÁSTICOS	3
1.2. ESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS	3
1.3. LOS BIOPOLIMEROS Y POLIMEROS BIODEGRADABLES	4
1.4. LOS POLIMEROS SINTETICOS	5
1.4.1. LAS POLIOLEFINAS	6
1.4.2. LOS POLIETILENOS	6
1.4.3. EL POLIPROPILENO	7
1.5. COMPORTAMIENTO TERMOMECANICO DE LOS POLIMEROS	8
1.5.1. COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO DE POLIMEROS	11
1.5.2. PLASTICIDAD	15
1.5.3. DAÑO Y ROTURA DE POLIMEROS	16
1.6. POLIMEROS AL ESTADO FUNDIDO	19
1.7. PROCESOS TECNOLOGICOS DE LOS PLÁSTICOS	20
1.7.1. Fundamento básico	20
1.7.2. DEFECTOS DE FABRICACION	22
1.8. RECICLADO Y VALORIZACION DE PLÁSTICOS RECUPERADOS	23
1.9. LAS MEZCLAS POLIMERICAS	25
1.9.1. Definición	25
1.9.2. TERMODINAMICA DE LAS MEZCLAS POLIMERICAS	26
1.10 COMPUESTOS POLIMERICOS	28

1.10.1. Definición	28
1.10.2. Comportamiento mecánico	29
1.11. LAS FIBRAS NATURALES COMO REFORZANTE	32
1.12. COMPUESTOS DE MEZCLA DE POLIOLEFINAS Y FIBRAS NATURALES	35
CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL	40
2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	41
2.2.1. Caracterización de materia prima	41
2.2.2. Preparación de compuestos por mezcla y fusión	44
2.2.3. Ensayo por tracción y caracterización de la superficie de fractura	47
2.3. Tratamiento estadístico de resultados de los ensayos de tracción	47
CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y COMENTARIOS	48
3.1. COMPORTAMIENTO MECANICO DE LAS MEZCLAS	48
3.1.1. Comportamiento de poliolefinas solas con cáscara de arroz	49
3.1.2. Formulación de Modelo	52
3.1.3. Comportamiento de la mezcla de poliolefinas de composición constante con cáscara de arroz y compatibilizante	52
3.1.4. Desarrollo del concepto "Capacidad de Carga"	59
3.2. OBSERVACION MICROESTRUCTURAL DE SUPERFICIES DE FRACTURA	62
3.3. COMPOSICION QUIMICA DE CÁSCARA DE ARROZ Y MEZCLA DE PLÁSTICOS	68
CONCLUSIONES	72
Bibliografía	74

Índice de figuras

Fig. 1.1: Escala de rangos de densidad y cristalinidad para tipos de PE	6
Fig. 1.2: Curva tensión deformación para polímero amorfo	10
Fig. 1.3: Curva tensión deformación para polímero semicristalino	10
Fig. 1.4: Modelo mecánico de sólido hookeano	11
Fig. 1.5: Modelo mecánico de liquido newtoniano	11
Fig. 1.6: Modelo de patín frotante	12
Fig. 1.7: Curva de fluencia (tiempo – deformación)	12
Fig. 1.8: Curva de relajación (tiempo – esfuerzo)	12
Fig. 1.9: Modelo de sólido viscoelástico de Kelvin-Voigt	13
Fig. 1.10: Modelo de liquido viscoelástico de Maxwell	13
Fig. 1.11: Modelo del sólido de Kelvin generalizado	13
Fig. 1.12: Modelo del liquido de Maxwell generalizado	14
Fig. 1.13: Modelo de 3 parámetros de Poynting – Thomson	14
Fig. 1.14: Modelo de Burgers de 4 parámetros	14
Fig. 1.15: Modelos no lineales de sólidos	15
Fig. 1.16: Curvas carga- alargamiento para un polímero a cuatro temperaturas	15
Fig. 1.17: Ilustración del modelo reticular del fenómeno “crazing”	17
Fig. 1.18: Esquema de la propagación de redes de microfibrillas	18
Fig. 1.19: Esquema de las fuerzas actuantes en la producción de microfibrillas	18

Fig. 1.20: Esquema de la propagación de las microfisuras interpenetrantes (crazing)	19
Fig. 1.21: Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación por corte	20
Fig. 1.22: Curva de viscosidad para PP	21
Fig. 1.23: Dilatación y deformación de superficie a la salida del capilar	22
Fig. 1.24: Bandas rugosas y lisas durante el recubrimiento por extrusión	22
Fig. 1.25: Influencia de la densidad de entrecruzamiento en la tensión de cizallamiento crítico para la aparición de deformaciones de superficie y volumen	23
Fig. 1.26: Efecto de la composición en las propiedades de mezcla polimérica	25
Fig. 1.27: Diagrama de fases para mezclas líquidas	27
Fig. 1.28: Sistema de ecuaciones termodinámicas en mezclas líquidas	27
Fig. 1.29: Clasificación de los materiales compuestos	28
Fig. 1.30: Modelo de compuesto reforzado unidireccionalmente	29
Fig. 1.31: Variación del módulo E en función de la orientación de las fibras	30
Fig. 1.32: Representación de los esfuerzos de corte en la interfase fibra matriz	31
Fig. 1.33: Significado de la longitud crítica de fibra	31
Fig. 1.34: Gráfico del análisis termogravimétrico de fibras naturales	33
Fig. 1.35: Diagrama de la estructura de multicapas de la cáscara de arroz	34
Fig. 1.36: Micrografía de lemma fértil (fl) y estéril (sl) de la cáscara de arroz (s)	34
Fig. 1.37: Vista de la sección transversal al interior de la lemma	34

Fig. 1.38: Diagrama de fases para PE con diferente ramificación	35
Fig. 2.1: Micrografía SEM de superficies de la cáscara de arroz	42
Fig. 2.2: Micrografía SEM de sección transversal de la cáscara de arroz	42
Fig. 2.3: Curvas del análisis termogravimétrico de cáscara de arroz	43
Fig. 2.4: Curvas de análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (ATD) de cáscara de arroz	44
Fig. 2.5: Distribución de puntos de experimentación	46
Fig. 3.1: Representación de propiedades de la curva esfuerzo – deformación	48
Fig. 3.2: Comparación de propiedades de tracción de poliolefinas con cáscara de arroz sin compatibilizante y según forma de preparación de probeta	53
Fig. 3.3: Esfuerzo máximo pronosticado de la mezcla de polímeros en función de la adición de cáscara de arroz y compatibilizante	57
Fig. 3.4: Deformación máxima pronosticada de la mezcla de polímeros en función de la adición de cáscara de arroz y compatibilizante	58
Fig. 3.5: Comportamiento de la relación máxima tensión/ máxima deformación	60
Fig. 3.6: Correlación de valores de capacidad de carga por compresión e inyección	61
Fig. 3.7: Efecto de la cáscara de arroz y compatibilizante sobre la “capacidad de carga”	61
Fig. 3.8: Imagen SEM de mezcla de plásticos 30 LDPE/ 40 HDPE/ 30 PP sin compatibilizante preparada por compresión	62
Fig. 3.9: Imagen SEM de mezcla de plásticos con cáscara de arroz: (Mezcla)/ 30 cáscara de arroz preparada por compresión	70 63

Fig. 3.10: Imagen SEM de mezcla de plásticos con compatibilizante: 90 Mezcla / 10 compatibilizante preparada por inyección	63
Fig. 3.11: Imagen SEM de mezcla de plásticos con cáscara de arroz y compatibilizante: 70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante preparada por compresión	64
Fig. 3.12: Imagen SEM de superficie de probeta fracturada conteniendo 70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante preparada por inyección	65
Fig. 3.13: Imagen SEM de superficie de probeta fracturada conteniendo 70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante preparada por compresión	65
Fig. 3.14: Imagen SEM de superficie de fractura de la mezcla de plásticos con cáscara de arroz y compatibilizante: 70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante preparada por compresión	66
Fig. 3.15: Imagen SEM de superficie de fractura de la mezcla de plásticos preparada por inyección con cáscara de arroz y compatibilizante	67
Fig. 3.16: Imagen SEM y micrografía de Silicio	68
Fig. 3.17: Espectrografía de Sílice en puntos 1, y 2	89
Fig. 3.18: Espectrografía de Sílice en puntos 3 y 4	70

INDICE DE TABLAS Y CUADROS

Tabla 1.1: Tipos de PE y sus propiedades	7
Tabla 1.2: Propiedades de los estereoisómeros de polipropileno	8
Tabla 1.3: Densidad de los termoplásticos de uso común	24
Tabla 1.4: Constituyentes químicos de los materiales naturales	32
Tabla 2.1: Diseño experimental de combinaciones entre mezcla poliolefínica, cáscara de arroz y compatibilizante	45
Tabla 2.2: Experiencias complementarias	46
Cuadro 3.1 : Valores de Curvas esfuerzo deformación de probetas elaboradas por compresión	50
Cuadro 3.2 : Valores de puntos importantes de Curva esfuerzo deformación de probetas elaboradas por inyección	51
Cuadro 3.3 : Coeficientes del modelo y nivel de significación de las propiedades de las curvas tensión deformación de mezclas elaboradas por compresión	55
Cuadro 3.4: Coeficientes del modelo y nivel de significación de las propiedades de las curvas tensión deformación de mezclas elaboradas por inyección	56
Cuadro 3.5: Contenido en peso y atómico de silicio detectado en los puntos 1,2,3 y 4 de la sección transversal de la cáscara de arroz	71

GENERALIDADES

Los plásticos han adquirido una gran importancia en el desarrollo humano, debido a las ventajas que exhiben frente a otros materiales tradicionales destacando su versatilidad en cuanto al número de tipos y grados de plástico presentes en el mercado gracias a la modificación por co-polimerización, mezclas o combinaciones con aditivos que hacen de los plásticos un material cuyas propiedades pueden ser manipuladas según el requerimiento de las aplicaciones posteriores. Sin embargo, es una industria sometida a la crítica porque se basa en el consumo del petróleo (alrededor del 4%) que es un recurso no renovable y por la durabilidad de sus productos que forman parte de los desechos sólidos municipales. Esto conduce a desarrollar estrategias que contribuyan por un lado a la minimización del uso de petróleo y otro lado a minimizar el impacto ambiental generado por la acumulación y riesgos de combustión de los productos plásticos consumidos y en el nivel regional por los consiguientes riesgos de acidificación ambiental [1], [2], [3].

La preocupación por evitar la acumulación y combustión de plásticos está asociado a minimizar las causas del cambio climático, denominado "Calentamiento Global" que se describe como el incremento de la temperatura de la atmósfera terrestre y de los océanos, que tiene relación directa al contenido de CO₂ retenido en la atmósfera a una velocidad mayor que la capacidad de absorción por la fotosíntesis realizada por la vegetación y el recurso forestal existente [4].

Por tanto, es necesario el conocimiento y desarrollo de productos plásticos que consideren:

- la síntesis a partir de fuentes renovables como los biopolímeros [5], [6]
- el aprovechamiento de su capacidad de reciclamiento de los polímeros sintéticos [1]
- la oportunidad de fácil desintegración que permitan minimizar la acumulación y el enterramiento de residuos como los polímeros biodegradables.[7], [8]

El presente trabajo realiza la evaluación de la variación de las propiedades mecánicas tensiles de los materiales plásticos sintéticos poliolefinicos que forman parte del residuo urbano por efecto de la carga con fibra celulósica proveniente de la cáscara de arroz la cual por tener estructura biopolimérica, es un desecho biodegradable directo de la explotación agrícola que puede ser valorizado por combinación en compuestos poliméricos.

Para lograr dicho objetivo, en el primer CAPÍTULO se realiza una revisión documentada que permitirá comprender los principios fundamentales de la estructura, procesamiento y comportamiento mecánico de los polímeros, sus mezclas y cargas para constituir los compuestos a partir de sus productos plásticos que forman parte del desecho y residuo sólido urbano.

En el segundo CAPÍTULO se desarrolla la información característica de los componentes y el procedimiento experimental que ha permitido preparar las mezclas poliméricas cargadas con la fibra celulósica así como el procedimiento para determinar sus propiedades mecánicas tensiles y la observación microscópica de las superficies fracturadas.

En el tercer CAPÍTULO, se realiza la presentación, discusión e interpretación de los resultados experimentales obtenidos para proponer un modelo de comportamiento de las mezclas analizadas.

CAPÍTULO I: REVISION BIBLIOGRAFICA

1.1. DEFINICION Y COMPOSICION DE PLÁSTICOS

Los plásticos han sido definidos en los textos de formación académica, organizaciones profesionales y de normalización técnica vinculadas a la industria manufacturera como el material que contiene como ingrediente esencial una o más sustancias poliméricas orgánicas de gran peso molecular que es sólido en su estado final y que son capaces de fluir en alguna de las etapas de manufactura. Esta definición excluye al caucho, pinturas, textiles y adhesivos [9], [10]. Las definiciones básicas y terminología relativa a los polímeros son proveídas por The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [11].

Por tanto, los plásticos pueden contener además del componente polimérico, ingredientes como los aditivos, cargas y reforzantes que estabilizan el comportamiento del polímero para facilitar su procesamiento y mejorar sus propiedades para una aplicación específica. Por tanto, los plásticos son materiales que tienen capacidad de fluir deformándose en diversa magnitud en función del tiempo, temperatura y por aplicación de fuerzas de corte.

1.2. ESTRUCTURA DE LOS POLIMEROS

Los componentes poliméricos que conforma los plásticos, están constituidos por macromoléculas con estructura de cadena, formadas por unidades monoméricas que se agrupan según su funcionalidad química durante el proceso de polimerización [12]. La extensión de las cadenas formadas es caracterizada por el peso molecular y su distribución para cada tipo de polímero.

El ordenamiento de los grupos funcionales alrededor de un eje principal de la cadena se manifiesta en su estéreo regularidad y conformación espacial [13]. Como consecuencia de la cinética e interacción química durante la polimerización, las regiones con cadenas ordenadas, coexisten con cadenas irregulares. Por consiguiente, en el nivel supramolecular, las cadenas poliméricas dispuestas desordenadamente corresponden a un estado amorfo y cuando se arreglan con un

orden regular a grandes distancias corresponde a un estado cristalino. En este último caso, las estructuras cristalinas se arreglan en regiones cuya unidad elemental se denomina “lamela” y las estructuras de lamelas a su vez pueden arreglarse en forma secuencial con regiones desordenadas y en forma radial y esferoidal que se denominan “esferulitas” [14].

Debido a la variedad de configuraciones y jerarquía de la organización estructural de los polímeros se identifican en estos una gran variedad de transformaciones de fase que se producen en dos niveles [15]:

- El de las moléculas aisladas como son: el paso de la molécula a través de una membrana, la transición de configuración helicoidal a enrollamiento aleatorio, la absorción, la polimerización en equilibrio hacia la cristalización unidimensional y la transición de colapso
- El de la interacción entre estructuras poliméricas como son: la transformación de cristales líquidos; la transición vítrea, la formación cristalina, las transiciones líquido- líquido, y la transición de micelas a copolímeros.

Por tanto, los plásticos presentan una gran variedad de estructuras multifásicas y pueden también constituir mezclas con polímeros de diferente composición cuya morfología está asociada a las condiciones termodinámicas de su formación [16].

Los polímeros pueden clasificarse según su procedencia en:

- Biopolímeros, si son de origen natural,
- Sintéticos, si son derivados de la industria petroquímica.

Esta clasificación guarda relación con el comportamiento frente a la acción degradante que sufre ante medios biológicos naturales.

1.3. LOS BIOPOLIMEROS Y POLIMEROS BIODEGRADABLES

Los biopolímeros son polímeros de adición, producidos durante el crecimiento celular de organismos vivos, catalizados por enzimas dentro de las células y por procesos metabólicos complejos. En este rubro se identifican a los polímeros agrupados como polisacáridos (almidón, celulosa, quitina y quitosano, ácido algínico), polipéptidos de

origen natural (gelatina) y los poliésteres de origen bacterial (polihidroxibutirato) [17], [18].

Los polímeros biodegradables son sustancias que sufren escisión de la cadena principal por acción biológica a condiciones ambientales y a una velocidad capaz de conducir a su fragmentación o desintegración gracias al metabolismo de organismos naturales.

Los polímeros sintéticos que tienen susceptibilidad a la biodegradación son clasificados por el mecanismo de degradación compatible ambientalmente en:

- Polímeros con estructura principal de carbón hidrolizables (poliésteres, policaprolactona, poliamidas, poliuretanos y poliurias, polianhídridos) y
- Polímeros con estructura de carbón oxidables (alcohol polivinílico, polivinilacetato y poliacrilatos) [19], [20], [21], [22] .

Los microorganismos que han manifestado biodegradación sobre algunos tipos de plásticos son hongos (eumicetes) y bacterias (schizomicetas), los cuales requieren dicho ambiente para la producción de las enzimas que conducen a la degradación por oxidación biológica sobre los enlaces CO de los polímeros o degradan por hidrólisis a los enlaces peptídicos [23].

1.4. LOS POLIMEROS SINTETICOS

Son polímeros producidos por reacciones químicas manipuladas por el hombre a partir de fuentes como el petróleo, gas natural o carbón. Los procesos de polimerización permiten la reacción de sustancias denominadas moléculas monoméricas conformando redes tridimensionales o cadenas poliméricas.

Los procesos industriales de polimerización involucran reacciones que se realizan en reactores químicos y sus mecanismos y procesos de polimerización han sido estudiados y clasificados [24], [25], [26] según el medio de polimerización en:

- Polimerización en masa
- Polimerización en solución [27]
- Polimerización en suspensión [28]
- Polimerización en emulsión [29]

1.4.1. LAS POLIOLEFINAS

Son sustancias poliméricas producidas por reacciones de polimerización a partir de monómeros de olefinas denominadas alquenos o alfa – olefinas obtenidos de la industria petroquímica. En cuanto a las poliolefinas, la evolución histórica también ha sido documentada siendo su desarrollo fuertemente influenciado por la introducción de metallocenos para el control de sus características estructurales [30].

Considerando las unidades monoméricas y la estructura de la cadena las poliolefinas se agrupan en:

- Polímeros basados en etileno(PE): Polietilenos (HDPE, LDPE)
- Polímeros con base de propileno: Polipropileno (PP)
- Polímeros basados en olefinas superiores de tipo alfa (polibuteno)
- Elastómeros olefinicos que incorporan dienos en su estructura principal,

1.4.2. LOS POLIETILENOS

Es la poliolefina polimerizada a partir del etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, siendo su unidad repetitiva de la forma $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$. Durante la síntesis, las moléculas del polietileno pueden desarrollar estructuras totalmente lineales o con diversos grados de ramificación según la naturaleza del proceso de polimerización, pudiendo disponerse de estructuras con diferentes grados de ordenamiento molecular y cristalinidad siendo la más común la de tipo ortorrómbico y menos frecuente la monoclinica y hexagonal [31].

La figura 1.1 y tabla 1.1, muestran los rangos de densidad, cristalinidad y estructura de los diferentes tipos de polietileno.



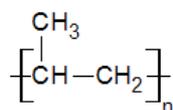
Fig. 1.1: Escala de rangos de densidad y cristalinidad para tipos de PE [32]

Tipo de Polietileno	Estructura	Comentario
HDPE o polietileno lineal	Cadena lineal de carbón	
LDPE	Ramificación aleatoria con ramificaciones cortas o largas dependientes del tipo de reactor tubular o autoclave	Muchas cadenas cortas limitan la cristalinidad y espesor de lamela (reduce Tf); las ramificaciones largas proveen reología no newtoniana y resistencia del fundido
LLDPE	Ramificaciones cortas introducidas por un comonomero, usualmente buteno, hexeno u octano. La cantidad de comonomero y la estructura es limitado con catalizadores ZN	El contenido de las ramificaciones es controlada por la cantidad de comonomero, hay una distribución no controlada de comonomero. Hay variaciones en la pulpa (o solución) y en fase gaseosa. Distribución binodal de cristales y posiblemente dos fases líquidas.
mLLDPE	Polietileno catalizado por metalloceno con distribución mas uniforme de cadenas cortas, con mayor contenido de comonomero.	Combinaciones de propiedad y estructura altamente especializadas, posibles nuevas aplicaciones con un amplio rango de masa molar y ramificaciones.
VLDPE	Mayor contenido de comonomero generando densidad mas baja y menor temperatura de fusión	PE suave que puede ser mezclado con PE mas resistente para mejorar tenacidad, sellado al calor y elasticidad.
ULDPE	Mayor contenido de comonomero, menor temperatura de fusión: la cristalización y disolución pueden ocurrir a temperatura ambiente.	Propiedades elastoméricas que requieren entrecruzamiento si es usado sólo. Es usado frecuentemente en mezclas

Tabla 1.1: Tipos de PE y sus propiedades [32]

1.4.3. EL POLIPROPILENO

Es una estructura polimérica lineal de secuencia de unidades mericas de carbono en la cadena principal y grupos de metilo CH₃ en las posiciones laterales de la cadena.



Al poseer un átomo de carbono sustituido por un grupo distinto de hidrógeno, en este caso un grupo metilo, puede formar diferentes isómeros de configuración. A cada adición de un nuevo monómero al polímero en crecimiento, se genera un nuevo centro quiral (*R* o *S*). El orden en que aparecen estas configuraciones es descrito por la tacticidad.

Esto permite distinguir tres formas isómeras del polipropileno:

polímeros lineales, las cadenas permanecen inmóviles hasta su liberación en la fusión [35], [36].

Dado que el movimiento macromolecular implica estados de energía bajo condiciones de esfuerzo, los polímeros lineales y amorfos presentan un espectro de comportamiento termomecánico que se manifiesta por las siguientes transiciones:

- Transición dúctil – frágil asociado a la posibilidad de movimientos del esqueleto central.
- Transición vítrea que está asociada al paso del movimiento local de cadenas al movimiento cooperativo de ellas.
- Transición difusa: que existe en polímeros de alto peso molecular y se caracteriza por una región de rigidez estable con el incremento de temperatura. La amplitud de esta transición, varía con el peso molecular hasta que se produzca la fusión o descomposición. El estado estable del polímero recibe el nombre de estado “cauchoso”
- Fusión: que se caracteriza por la pérdida de rigidez de las cadenas moleculares ordenadas en estado cristalino.

Bajo condiciones de temperatura elevada y periodo de tiempo prolongado, ciertas propiedades de los polímeros lineales pueden sufrir degradación lo que da lugar a una pseudo transición, así como la sola variación en el peso molecular puede dar lugar a fluctuaciones en el comportamiento mecánico debido a la posibilidad de entrecruzamiento de cadenas con diferente longitud.

Durante la aplicación de esfuerzos en la curva tensión deformación se observa la presencia del umbral previo de plasticidad que marca el paso de un comportamiento vítreo a uno cauchoso, que por analogía puede asociarse a una transición vítrea pero que en realidad ocurre en una superficie de frontera en el espacio tridimensional por la confluencia de factores tiempo – temperatura – esfuerzo.

En los polímeros amorfos, la aparición de este umbral se interpreta como consecuencia de la acumulación de volumen libre asociado a defectos de conformación o compacticidad hasta que su concentración sobrepasa un valor límite

(SEH), a partir del cual, la movilidad aumenta rápidamente haciéndose deformable el material tal como se observa en la figura 1.2.

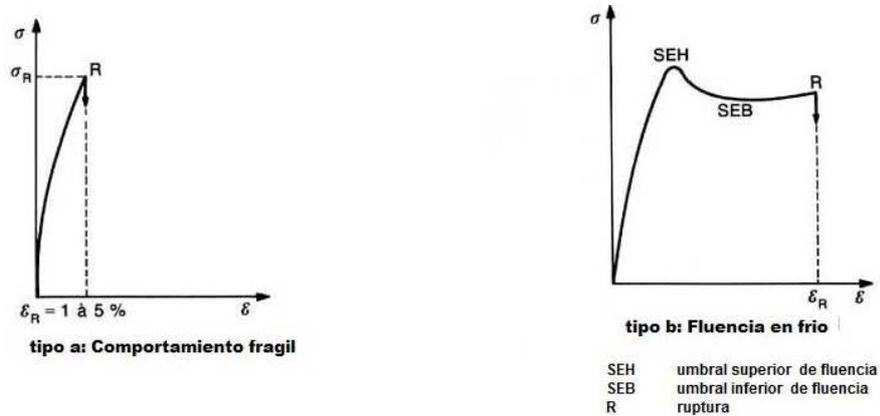


Fig. 1.2: Curva tensión deformación para polímero amorfo [34]

En los polímeros semicristalinos, dependiendo de la fracción volumétrica de la zona amorfa colindante a la estructura cristalina, el umbral de fluencia aparece hasta que ocurra la ruptura frágil o hasta que se inicie la destrucción de los cristales lo que se describe como endurecimiento por deformación y luego desencadenar la fractura como se observa en la figura 1.3.

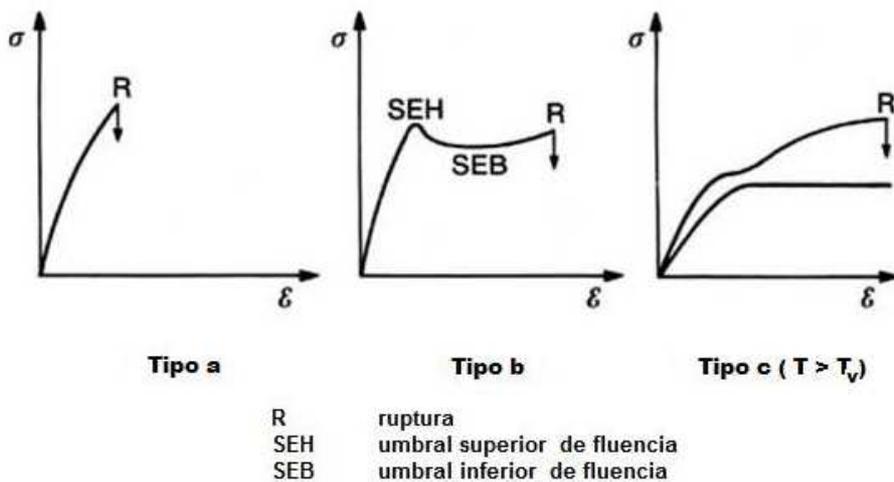


Fig. 1.3: Curva tensión deformación para polímero semicristalino [34]

Considerando el espectro del comportamiento termomecánico descrito, los componentes poliméricos de cadena lineal de los materiales plásticos en estado sólido son considerados como materiales de comportamiento inicialmente elástico,

fundamentalmente viscoelástico y con capacidad de deformación plástica, cuyas propiedades son modificadas por la combinación con otros polímeros y con aditivos y reforzantes con los cuales forma mezclas y compuestos respectivamente para su aplicación final.

1.5.1. COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO DE POLIMEROS

Los modelos del comportamiento viscoelástico de los polímeros de cadena lineal son formulados tomando como base los modelos del:

- Comportamiento de sólido hookeano, por el cual se relaciona el esfuerzo aplicado con la deformación inmediata lograda a través del Módulo de Elasticidad. Mecánicamente tiene como elemento analógico el comportamiento de un resorte elástico con sus relaciones tensoriales complementarias que son que se describen en la figura 1.4.



Fig. 1.4: Modelo mecánico de sólido hookeano [34]

- Comportamiento de líquido newtoniano, que relaciona el esfuerzo de corte que hace fluir a un material en movimiento laminar con una velocidad de deformación determinada a lo que se denomina viscosidad. Se le asocia el comportamiento de un amortiguador que se presenta en la figura 1.5

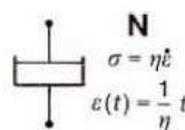


Fig. 1.5: Modelo mecánico de líquido newtoniano [34]

- También existen otros elementos mecánicos para simular el comportamiento mecánico de los sólidos como el patín frotante o Barre de Saint Venant para modelar la plasticidad que se muestra en la figura 1.6.

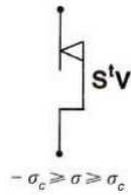


Fig. 1.6: Modelo de patín frotante [34]

Desde el punto de vista experimental la evaluación del comportamiento reológico de los sólidos en condiciones estáticas se realiza a través de:

- los ensayos de fluencia a esfuerzo constante donde se mide la deformación en función del tiempo, lo que da lugar al modulo de fluencia $E_f(t)$ representado en la figura 1.7:

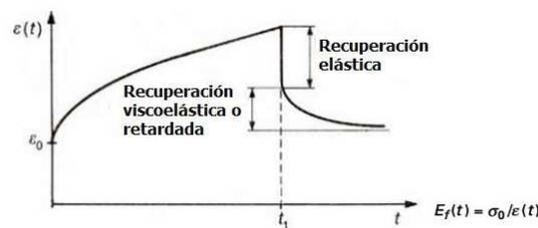


Fig. 1.7: Curva de fluencia (tiempo – deformación) [34]

- los ensayos de relajación con deformación constante impuesta, donde se mide la variación del esfuerzo en función del tiempo a través del modulo de relajación $E_r(t)$, como se muestra en la figura 1.8:

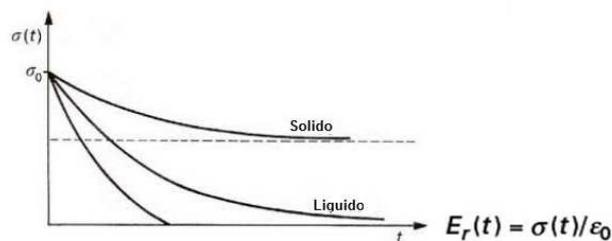


Fig. 1.8: Curva de relajación (tiempo – esfuerzo) [34]

Para la interpretación de la deformación viscoelástica de los sólidos poliméricos, se dispone de modelos que asocian linealmente el comportamiento elástico y viscoso, con sus correspondientes elementos analógicos mecánicos conocidos como modelos de Kelvin Voigt y Modelo de Maxwell y sus modelos generalizados, así como otros de mayor complejidad.

- El modelo de Kelvin – Voigt asocia los elementos mecánico - analógicos en forma paralela para definir el comportamiento viscoelástico como en la figura 1.9:

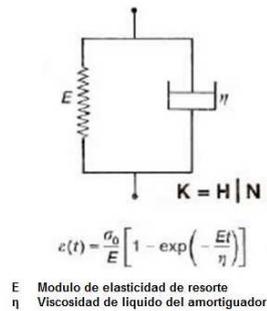


Fig. 1.9: Modelo de sólido viscoelástico de Kelvin-Voigt

- El modelo de Maxwell que asocia dichos elementos en serie para definir el comportamiento viscoelástico como en la figura 1.10:

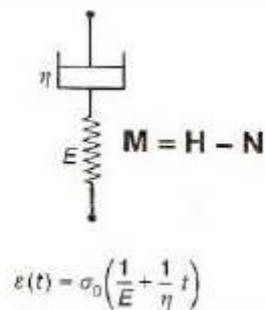


Fig. 1.10: Modelo de líquido viscoelástico de Maxwell [34]

- El modelo generalizado de Kelvin mostrado en la figura 1.11 y el modelo generalizado de Maxwell mostrado en la figura 1.12.

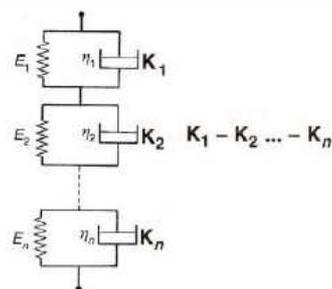


Fig. 1.11: Modelo del sólido de Kelvin generalizado

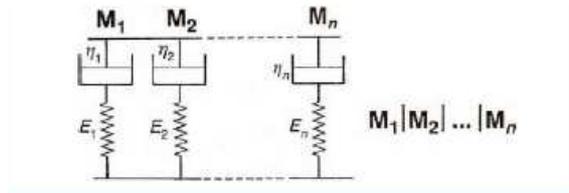


Fig. 1.12: Modelo del liquido de Maxwell generalizado

- Otros modelos mecánicos de mayor complejidad son:
 - el modelo de Poynting Thomson (Figura 1.13)

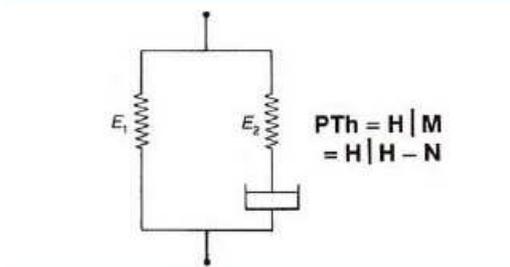


Fig. 1.13: Modelo de 3 parámetros de Poynting – Thomson [34]

- El modelo de Burgers (Figura 1.14)

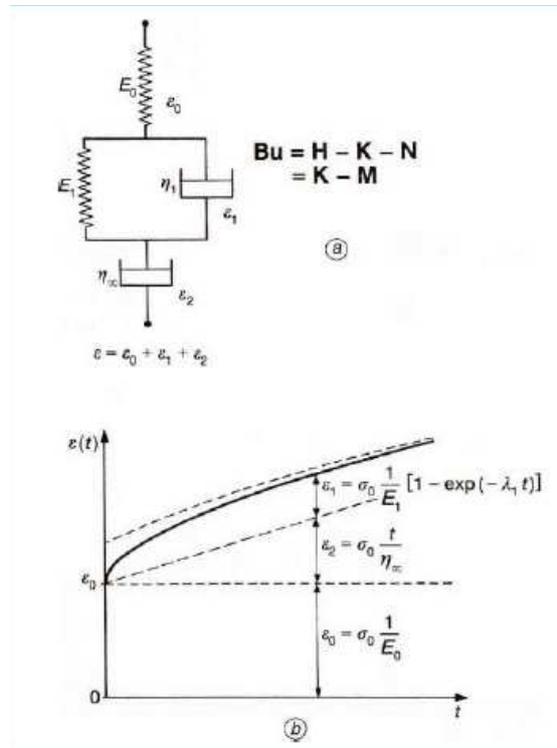


Fig. 1.14: a) Modelo de Burgers de 4 parámetros b) con su curva de fluencia correspondiente. [34]

- Modelos de viscoelasticidad no lineal como el sólido de Bingham y el sólido de Schwedoff mostrados en la figura 1.15:

Designación	Modelo	Símbolo	Curva de fluencia	Curva de Relajación
Sólido de Bingham		$B = (S^t v N) - H$		
Sólido de Schwedoff		$Schw = (J S^t v) - H$ con $J = K - N$ (líquido de Jeffreys)		

Fig. 1.15: Modelos no lineales de sólidos [34]

1.5.2. PLASTICIDAD [35]

Los polímeros de cadena lineal que son sometidos a esfuerzos que superan el comportamiento de rigidez elástica y viscoelástica pueden presentar un dominio de la plasticidad previo al proceso de fractura. El comportamiento mecánico global de los polímeros es comparativamente presentado en la figura 1.16.

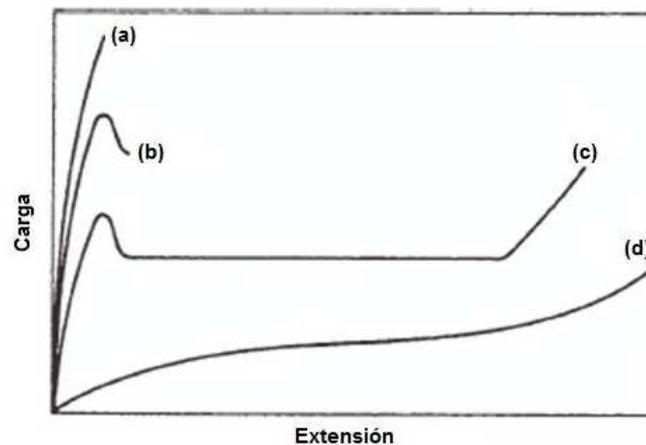


Fig. 1.16: Curvas carga- alargamiento para un polímero a cuatro temperaturas diferentes mostrando diferentes regiones de comportamiento mecánico: a) fractura frágil, b) falla dúctil, c) estricción y estiramiento en frío, d) deformación homogénea (comportamiento cauchoso) [35]

Desde el punto de vista estructural, la plasticidad ocurre en mayor magnitud en las regiones amorfas debido al deslizamiento entre micro dominios de cadenas moleculares poliméricas en mayor magnitud que en el caso de las regiones cristalinas donde ciertos sistemas de deslizamiento no funcionan debido al impedimento de las propias moléculas poliméricas agrupadas como parte de la red cristalina.

Desde el punto de vista mecánico, el esfuerzo de cizallamiento que permite la fluencia plástica de los polímeros sigue los criterios de plasticidad de Tresca y Von Mises. El modelo de fluencia por activación térmica de Eyring provee una base para correlacionar la temperatura y velocidad de deformación sobre el esfuerzo de fluencia, ya que considera que un segmento de la cadena polimérica debe sobrepasar la barrera de energía en el movimiento desde una posición a otra en el sólido [35].

Por tanto, la plasticidad de los polímeros en general, se caracteriza por ser un proceso sensible a la temperatura y velocidad de deformación, y entonces, la amplitud de la zona de deformación plástica está relacionada con la ocurrencia de una transición de comportamiento dúctil – frágil según el campo de tensiones que ocurre en el volumen de aplicación de esfuerzos [37].

Una importante revisión sobre los mecanismos de la deformación plástica de las regiones amorfa y cristalina y de su influencia en la tenacidad a la fractura de los polímeros ha sido desarrollada por Galeski [38].

1.5.3. DAÑO Y ROTURA DE POLIMEROS [35]

Durante el proceso de fluencia plástica que pueden presentar los polímeros lineales se distingue la ocurrencia de los siguientes eventos:

- Estricción, que es una deformación plástica inestable localizada y generada por bandas de cizallamiento debido a la componente de corte del esfuerzo aplicado.
- Estiramiento, de grandes deformaciones plásticas debido al alineamiento de las cadenas poliméricas a un valor de tensión constante.

- Endurecimiento estructural debido a la cristalización inducida por la orientación molecular durante la deformación de las cadenas por extensión que lleva asociado el incremento de esfuerzo.

Estos procesos de deformación plástica generan consecutivamente daño en la conformación de las moléculas de las cadenas lineales que microscópicamente es interpretado por la aparición de:

- redes interpenetrantes de microfisuras con microfibrillas de polímero que resultan de la fluencia plástica excesiva a lo que se denomina con el termino anglosajón “crazing” y que se muestra en el esquema de la figura 1.17
- bandas de cizallamiento
- cavitaciones.

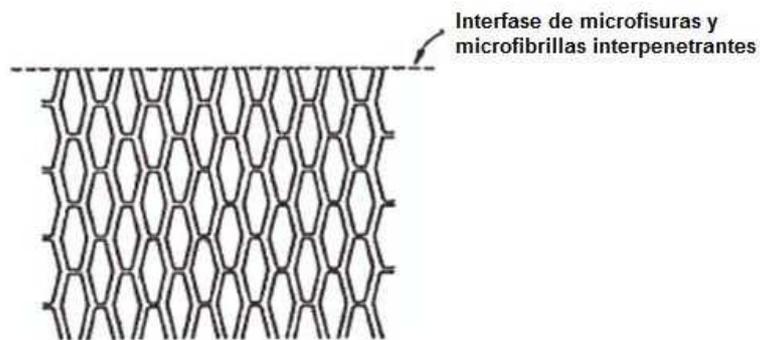


Fig. 1.17: Ilustración del arreglo reticular de fibrillas interpenetrantes, “crazing” [35].

La nucleación, crecimiento e interacción de estas manifestaciones de daño a nivel microscópico se constituyen en los mecanismos que conducen a la rotura final del polímero que es la separación total de las superficies del material.

La propagación de las grietas formadas ocasiona la formación de nuevas redes que son inestables conforme avanza el frente de grieta como se describe en la secuencia de las figuras 1.18, 1.19 y 1.20.

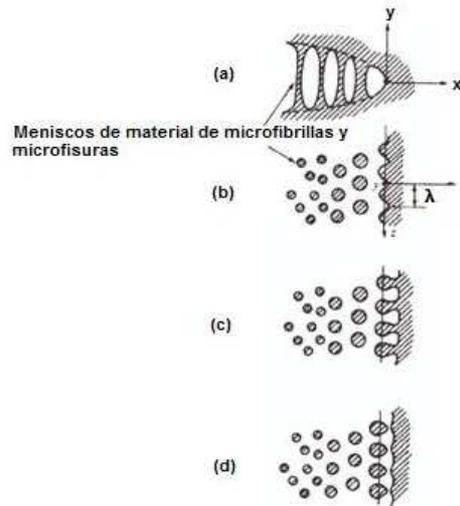


Fig. 1.18: Esquema mostrando la propagación de redes de microfibrillas donde a) frente de grieta, b) plano perpendicular mostrando formación de menisco de inestabilidad, c) y d) avance y separación del frente de microfibrillas y debilitamiento de las preexistentes [35].

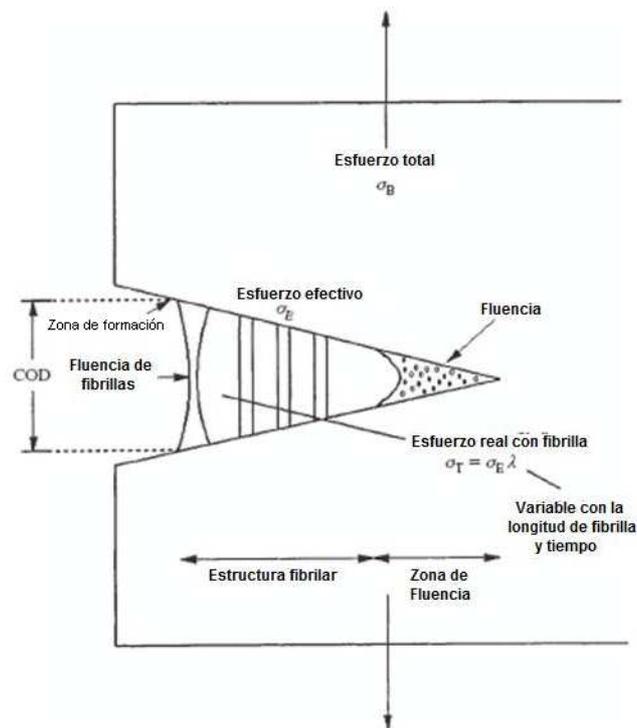


Fig. 1.19: Esquema mostrando la actuación de fuerzas en la producción de redes de microfibrillas como parte del proceso de fractura aplicando el criterio de desplazamiento de abertura de grieta (COD) [35].

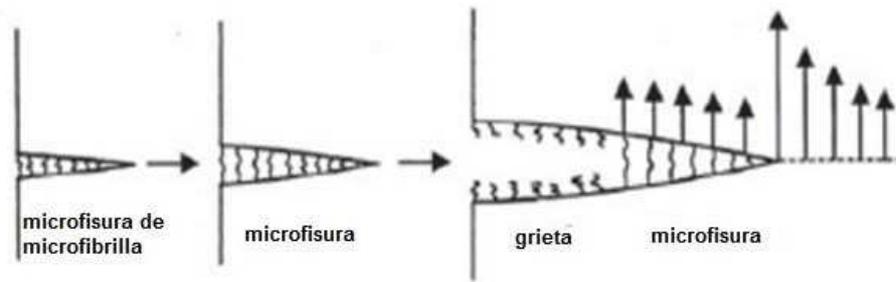


Fig. 1.20: Esquema de la propagación de las microfisuras interpenetrantes (crazing), formación y propagación de grieta [39].

La distinción en el tipo de falla dúctil o frágil por fractura de los polímeros, como en los modelos aplicados a otros materiales, es realizada a través de:

- la energía disipada durante la fractura y
- la naturaleza de la superficie de fractura.

Igualmente la tenacidad a la fractura es interpretada como el producto del esfuerzo sobre la red del crazeo y el desplazamiento de la abertura de grieta que se logra durante dicho proceso [35].

1.6. POLIMEROS AL ESTADO FUNDIDO [40]

Los termoplásticos durante los procesos de conformación incluyendo el estado fundido, se comportan como sólidos elásticos y como líquidos viscosos, que lo califican como materiales viscoelásticos cuyo comportamiento tiene relación con la capacidad de fluencia y relajación que presentan las moléculas, y que son interpretadas gráficamente como la variación de la viscosidad con la velocidad de deformación como se muestra en la figura 1.21.

La cristalización de los polímeros a partir del estado fundido implica la formación de un núcleo primario, seguido del crecimiento y desarrollo tridimensional de lamelas constituyendo las esferulitas y otras superestructuras como las hedritas y dendritas, y finalmente un proceso de cristalización secundaria que incrementa el espesor y la cristalinidad de las estructuras lamelares ya formadas [41].

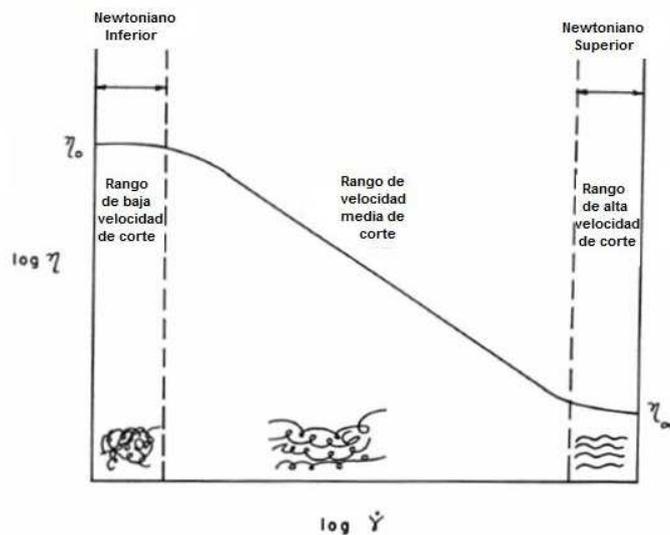


Fig. 1.21: Variación de la viscosidad con la velocidad de deformación por corte para un termoplástico fundido mostrando los cambios físicos durante la fluencia [40].

1.7. PROCESOS TECNOLOGICOS DE LOS PLÁSTICOS

1.7.1. Fundamento básico

Para la obtención de los plásticos, los polímeros son mezclados con aditivos que:

- ayudan a mejorar las propiedades de fluencia, conformación,
- proporcionan estabilidad al polímero frente a diversos factores ambientales,
- permiten lograr propiedades deseables para una aplicación a bajo costo.

El proceso de aditivación, denominado “compounding”, se realiza incorporando agentes plastificantes y estabilizantes frente a la degradación por:

- acción microbiana,
- radiación luminosa y radioactiva,
- hidrólisis frente al agua,
- influencia del calor.

Adicionalmente la incorporación de cargas tiene el efecto de compensar volumen de polímero buscando la reducción de costos con ligero sacrificio de alguna propiedad.

La incorporación de reforzantes permite recuperar o incrementar las propiedades mecánicas de modo diferenciado.

Una vez preparado el “compound” o compuesto en forma de gránulos agregados denominados “pellets” es procesada dicha mezcla por las operaciones de extrusión, inyección, compresión, termoformado y otros que pueden dar lugar a estructuras sólidas masivas o porosas. [12], [42].

Los procesos de conformación se realizan aprovechando el comportamiento viscoelástico y de fluencia (medido como índice de fluidez, IF) que presentan los polímeros según la relación de velocidad de corte y viscosidad que se grafica en la figura 1.22.

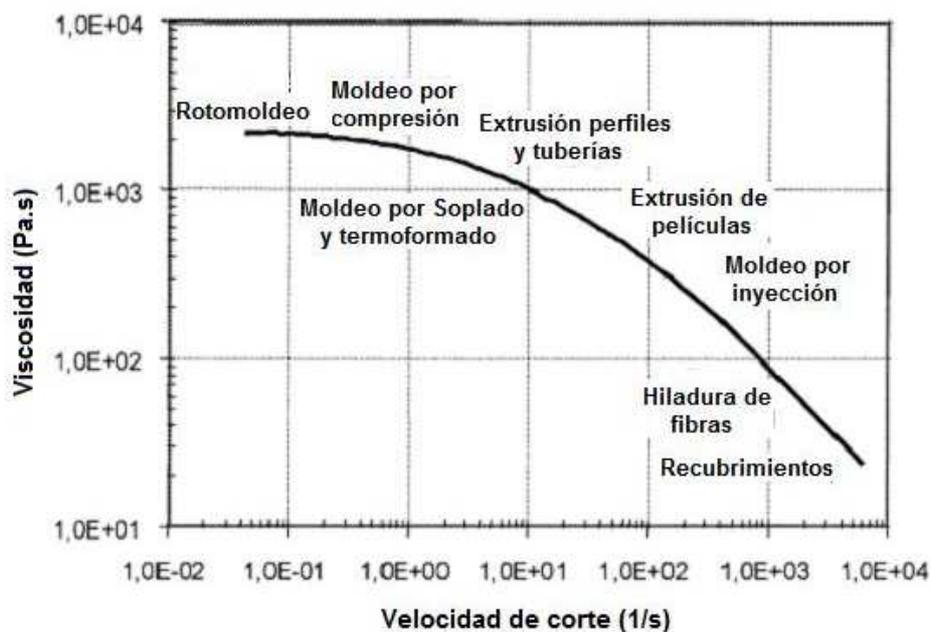


Fig. 1.22: Curva de viscosidad para PP (IF: 8 g/10 min.) mostrando las regiones de velocidad de corte empleadas en las diferentes técnicas de manufactura [43].

Los plásticos obtenidos por los procesos de manufactura descritos pueden:

- tener aplicación directa como envases, piezas o películas,
- requerir procesos de acabado superficial,
- ser ensamblados siguiendo operaciones de mecanizado, adhesión, soldadura.

1.7.2. DEFECTOS DE FABRICACION [44]

Los efectos del comportamiento viscoelástico, se manifiestan durante el proceso de fabricación como defectos de volumen y superficie que se manifiestan como:

- Dilatación del fundido a la salida de capilar del extrusor por diferencia de presiones, figura 1.23
- Flujo resonante por periodos escalonados de flujo y enfriamiento
- Fractura del fundido por excesiva distorsión elástica en presencia de esfuerzos
- Patrones de textura de fundido debido a grandes diferencias en las velocidades de deformación, figura 1.24.

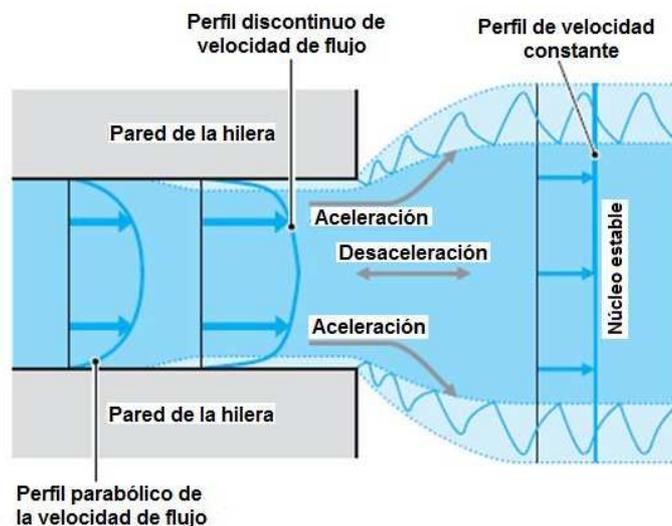


Fig. 1.23: Dilatación y deformación de superficie a la salida del capilar [44]

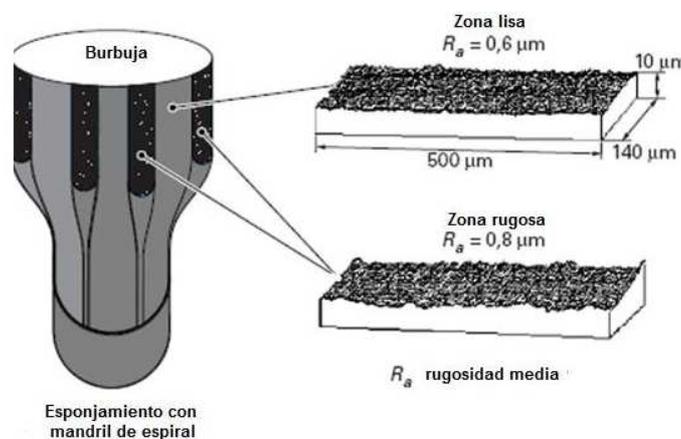


Fig. 1.24: Bandas rugosas y lisas durante el recubrimiento por extrusión [44]

La aparición de zonas de deformación del volumen y en superficie se encuentran asociadas a las características de la arquitectura polimérica como se grafica en la figura 1.25 que la relación con el grado de entrecruzamiento que resulta de:

- La masa molecular
- La distribución de la masa molecular
- El grado de ramificación de la cadena principal
- La distribución de las ramificaciones

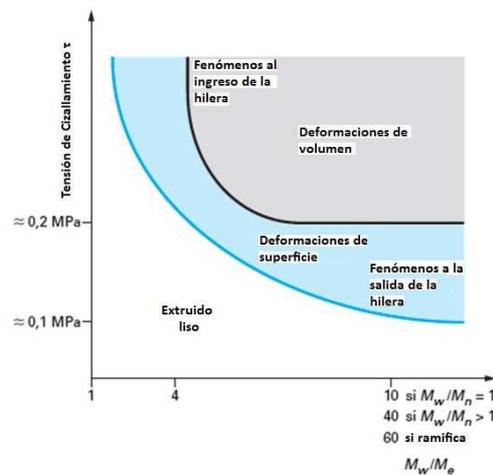


Fig. 1.25: Influencia de la densidad de entrecruzamiento sobre la tensión de cizallamiento crítico en la aparición de deformaciones de superficie y volumen[44]

Por tanto, para minimizar dichos defectos y obtener superficies lisas se trata de reducir el esfuerzo de corte, evitar altas gradientes de tensión en las paredes del molde y trabajar con polímeros lineales.

1.8. RECICLADO Y VALORIZACION DE PLÁSTICOS RECUPERADOS

Los materiales plásticos, una vez cumplido su ciclo de servicio, son desechados formando parte de los residuos sólidos junto a otros materiales metálicos, celulósicos, cerámicos y orgánicos. El manejo de los residuos sólidos a nivel mundial es, tradicionalmente, una responsabilidad municipal [45], que en el caso peruano está enmarcada por la Ley General de Residuos Sólidos [46]. La actividad de manipulación y recuperación de residuos es fuente generadora de empleo y subsistencia para sectores poblacionales de escasa oportunidad laboral [47]. Esta

realidad ha dado lugar a diversas experiencias mundiales [48] y motiva a la evaluación de los modelos implementados con miras a su optimización [49].

Los residuos plásticos post consumo que forman parte de los residuos sólidos urbanos se clasifican según el usuario en industrial y residencial. En el caso peruano los plásticos que forman parte del residuos sólido urbano residencial, están compuestos por poliolefinas (LDPE, HDPE, PP) , PVC, PS y PET que constituyen los productos de la industria nacional dedicada a los envases de plástico y películas para productos de diversa naturaleza en la que se incluyen las bebidas, los recipientes y menaje diverso, que forman la estructura de la producción nacional con las mismas características del resto del mundo [50], [51], [52], [53].

Los residuos plásticos desechados pueden ser revalorados con diversas tecnologías como el confinamiento con desechos de naturaleza cerámica [54], o por procesos de reciclamiento que involucran el tratamiento pirolítico para la recuperación de energía [55], la recuperación de olefinas [56], la separación desde el punto de vista mecánico empleando en procesos húmedos y secos [57], para recuperarlos en productos finales que se pueden clasificar como productos homogéneos y en grupos conteniendo mezclas heterogéneas [58].

Importantes procesos físicos han sido propuestos para el tratamiento de residuos plásticos mezclados que incluyen la conminucion en frío [59], la separación eléctrica [60], separación por flotación [61], [62], [63], concentración por medios gravimétricos [64], [65] aprovechando la densidad que se muestra en la tabla 1.3, la modificación de tensión superficial para facilitar la separación [66], [67], o métodos combinados entre ellos [68], [69] ,

Plástico	Densidad (g/cm³)
Polipropileno (PP)	0.90
Polietileno de baja densidad (LDPE)	0.90
Polietileno de alta densidad (HDPE)	0.95
Poliestireno (PS)1000	1.05
Poliamida (PA6 o PA66)	1.15
Policloruro de vinilo (PVC)	1.40
Politereftalato de etileno (PET)	1.40

Tabla 1.3: Densidad de los termoplásticos de uso común [70]

Es evidente que al emplear el agua como medio de separación de plásticos de uso común, aprovechando la diferencia de densidades, conduce a obtener mezclas de plásticos poliolefinicos LDPE, HDPE, PP con densidad menor de 1 y otra fracción de plásticos PS, PET, PVC.

1.9. LAS MEZCLAS POLIMERICAS

1.9.1. Definición

Se caracterizan por ser estructuras macroscópicamente homogéneas de dos o más especies diferentes de polímeros donde los constituyentes son separables por medios físicos sin considerar si hay o no miscibilidad entre ellos [71].

El interés por las mezclas poliméricas ha sido la combinación de las propiedades de los polímeros termoplásticos de altas prestaciones mecánicas y precio elevado, con las propiedades de los termoplásticos comerciales de consumo masivo de bajo costo. Utracki [72], propone una representación gráfica del efecto potencial de dichas mezclas sobre las propiedades individuales de los polímeros constituyentes.

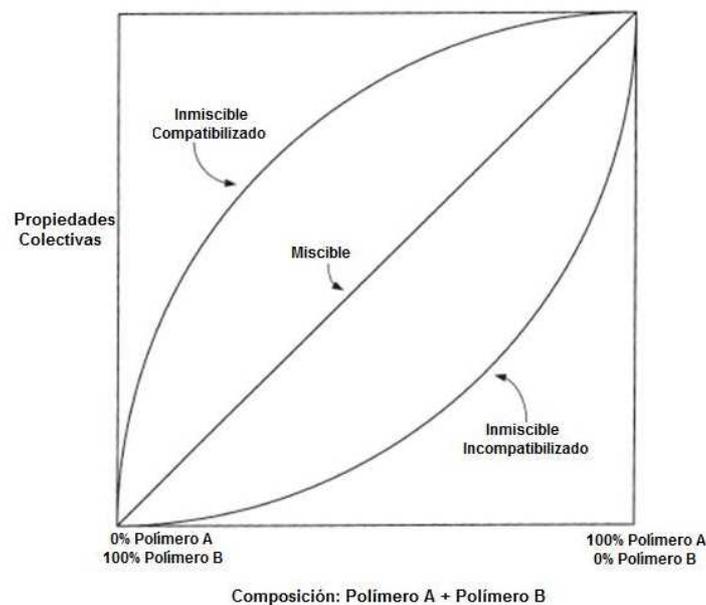


Fig. 1.26: Efecto de la composición en las propiedades de mezcla polimérica [72].

La posibilidad de lograr mezclas poliméricas desde el punto de vista termodinámico es alta si la distribución de las moléculas de los polímeros mezclados es mas aleatoria (entrópica) que en sus respectivos polímeros aislados. Este concepto implica la existencia de un sistema polimérico formado por solvente y soluto, con la

suficiente movilidad entre sí, para lo cual se han desarrollado modelos predictivos del parámetro de solubilidad considerando el aspecto fenomenológico difusivo de Fick y el comportamiento de relajación de las moléculas poliméricas [73] .

Desde el punto de vista termodinámico, la solubilidad de los componentes en las mezclas poliméricas se clasifica en los siguientes grupos [74] :

- Miscibilidad total, cuando los componentes registran un cambio entálpico negativo de la mezcla, en cuyo caso se observa homogeneidad microestructural de una sola fase
- Miscibilidad parcial, cuando los componentes son solo miscibles en ciertas composiciones formando dos fases diferentes entre sí, finas y homogéneamente distribuidas con adherencia interfacial entre ellas.
- Inmiscibilidad total, cuando los componentes no logran cambio entálpico negativo, desarrollan una morfología de fases múltiples para las diferentes composiciones y la adherencia interfacial es débil o inexistente lo que da lugar a una subclasificación:
 - polímeros inmiscibles no compatibilizados
 - polímeros inmiscibles compatibilizados

1.9.2. TERMODINAMICA DE LAS MEZCLAS POLIMERICAS [72]

El rango de composición en el que dos polímeros se pueden separar en fases no es constante y puede cambiar con la temperatura. Para algunas mezclas de polímeros, ése rango de insolubilidad disminuye conforme aumenta la temperatura hasta alcanzar la denominada temperatura de solución crítica superior (UCST), y para otro grupo de mezclas, puede disminuir a medida que decrece la temperatura alcanzando lo que se denomina temperatura de solución crítica inferior (LCST). La representación gráfica de dicho comportamiento se muestra en la figura 1.27 para mezclas líquidas en función de la composición de mezcla.

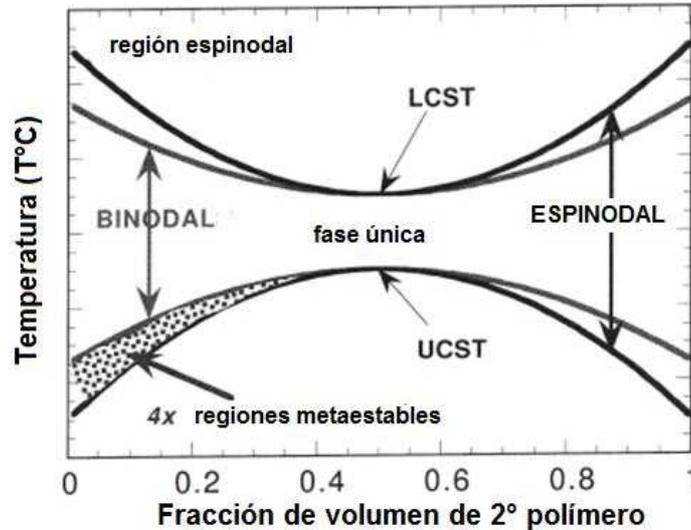


Fig. 1.27: Diagrama de fases para mezclas líquidas mostrando la temperatura de solución crítica superior (UCST) e inferior (LCST) [72].

En dicho diagrama de fase binario se distingue que las mezclas líquidas pueden tener solubilidad en un rango de temperatura restringido definido por dos curvas características:

- La curva binodal que es límite de la región de solubilidad monofásica estable con una región monofásica metaestable.
- La curva de descomposición espinodal que define la transición de la región monofásica metaestable a inestable.

Desde el punto de vista termodinámico, la existencia de dichos límites y regiones corresponde a relaciones de variación de energía libre con la composición como se presenta en el sistema de ecuaciones de la figura 1.28:

$$\text{binodal: } \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \phi_i} \right)_{P,T,n_i}^{\text{primera fase}} = \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \phi_i} \right)_{P,T,n_i}^{\text{segunda fase}}$$

$$\text{espinodal: } \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} = 0$$

$$\text{punto crítico: } \left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \phi_2^3} \right)_{P,T} = 0$$

$$\text{condición de la estabilidad: } \left(\frac{\partial^4 \Delta G_m}{\partial \phi_2^4} \right)_{P,T} > 0$$

Fig. 1.28: Sistema de ecuaciones termodinámicas para las regiones de solubilidad y bifásicas en mezclas líquidas [72].

Dada la variedad de transformaciones de fase en los polímeros, se pueden tener mezclas de componentes amorfos y componentes cristalizables cuyas características estén determinadas por la compatibilidad, la superestructura y su propia morfología [75].

1.10 COMPUESTOS POLIMERICOS [76]

1.10.1. Definición

Son materiales multicomponentes donde, al menos, uno de ellos es polimérico. Su estructura comprende dominios de fases diferentes y múltiples en las que al menos una de ellos es una fase continua [71]. La clasificación principal de los materiales compuestos se basa en la morfología de la fase que constituye el reforzamiento tal cómo se resume en el esquema de la figura 1.29.

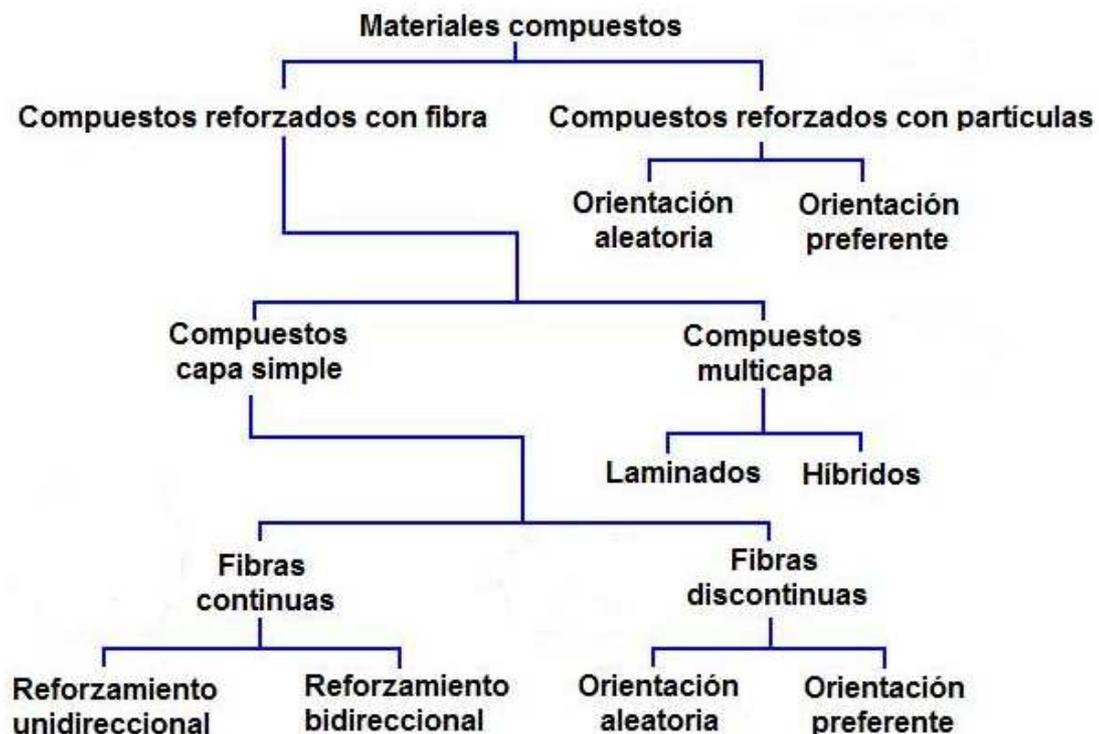


Fig. 1.29: Clasificación de los materiales compuestos [71]

Según los materiales involucrados, los compositos se caracterizan porque sus propiedades son fundamentalmente anisotrópicas en su condición masiva y típicamente ortotropicas como consecuencia de su proceso de fabricación en láminas.

1.10.2. Comportamiento mecánico

Desde el punto de vista mecánico, la aplicación de fuerzas en los materiales compuestos producen respuestas que van desde la deformación elástica hasta la rotura según el estado de tensiones al que se encuentra sometido y la continuidad del material que reacciona frente al esfuerzo.

Para la interpretación del comportamiento mecánico, el modelo basado en la regla de mezclas permite calcular las propiedades de los compuestos a partir de la contribución efectiva de la propiedad de cada componente según su fracción volumétrica en el compuesto.

- En los composites reforzados con fibra continua y unidireccional, la densidad y rigidez (E) del compuesto en la dirección longitudinal (L) del reforzante son modeladas por la regla de mezclas [76], como se muestra en las ecuaciones 1.1 y 1.2 para el modelo representado por la figura 30.

$$\rho_c = \rho_r \cdot v_r + \rho_m \cdot v_m \quad \text{Ec. 1.1}$$

$$E_{cL} = E_r \cdot v_r + E_m \cdot v_m \quad \text{Ec. 1.2}$$

Donde ρ es la densidad, v la fracción volumétrica cuyos subíndices c , r y m corresponden a compuesto, y fracciones volumétricas del reforzante y matriz respectivamente.

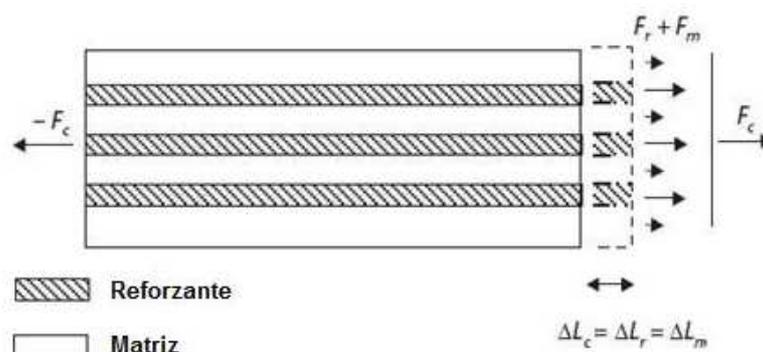


Fig. 1.30: Modelo de compuesto reforzado unidireccionalmente [76].

El coeficiente de Poisson en la dirección transversal ν_{cLT} al esfuerzo aplicado es también calculado en base a la ecuación 1.3 usando la regla de mezclas:

$$V_{cLT} = V_f \cdot v_f + V_m \cdot v_m \quad \text{Ec. 1.3}$$

El límite elástico E_L y la resistencia máxima σ_L en la dirección de las fibras respectivamente, es calculado por la ecuación 1.4 y ecuación 1.5:

$$E_L = E_f v_f + E_m v_m = E_f v_f + E_m (1 - v_f) = E_m + v_f (E_f - E_m). \quad \text{Ec. 1.4}$$

$$\sigma_{Lm} = \sigma_{fu} v_f + \sigma'_m (1 - v_f), \quad \text{Ec. 1.5}$$

- El módulo de elasticidad E_C en compuestos reforzados con fibras unidireccionales perpendicular a la dirección del esfuerzo es calculado por la ecuación 1.6 que corresponde a la regla inversa de mezclas :

$$1/E_C = (1/E_f) \cdot v_f + (1/E_m) \cdot v_m \quad \text{Ec. 1.6}$$

- Por tanto, el módulo de elasticidad (E_C) varía con el ángulo de orientación del reforzante continuo con respecto al eje de esfuerzo entre 0° y 90° como se muestra en la grafica de la figura 1.31.

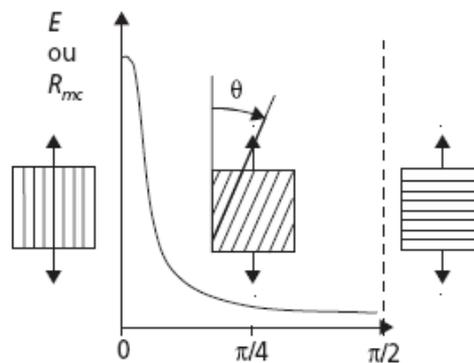


Fig. 1.31: Variación del módulo E en función del ángulo de orientación de las fibras reforzantes respecto al eje principal de esfuerzo tensil [76].

- En los compuestos reforzados con fibras cortas, la transferencia de carga desde la matriz a la fibra se produce mediante esfuerzos de corte que corren a lo largo de la interfase fibra – matriz como se muestra en la figura 1.32,

generando una distribución de tensiones locales sobre cada fibra en función de su geometría.

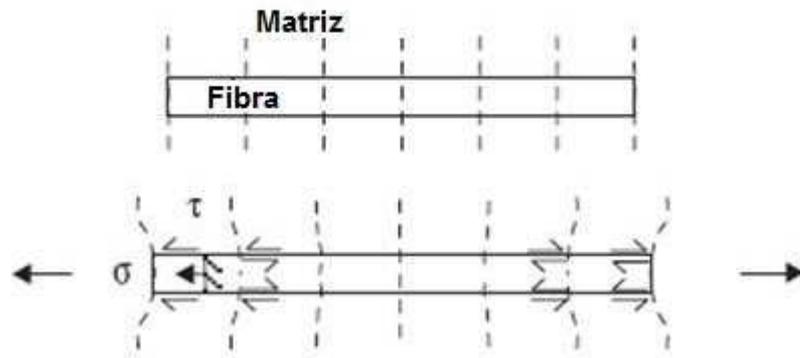


Fig. 1.32: Representación de los esfuerzos de corte en interfase fibra matriz [76]

Para un diámetro de fibra y resistencia al corte conocida de la matriz circundante determinados, la longitud crítica de fibra (l_c capaz de soportar dicho esfuerzo es expresado por el modelo de la figura 1.33 y la ecuación 1.7.

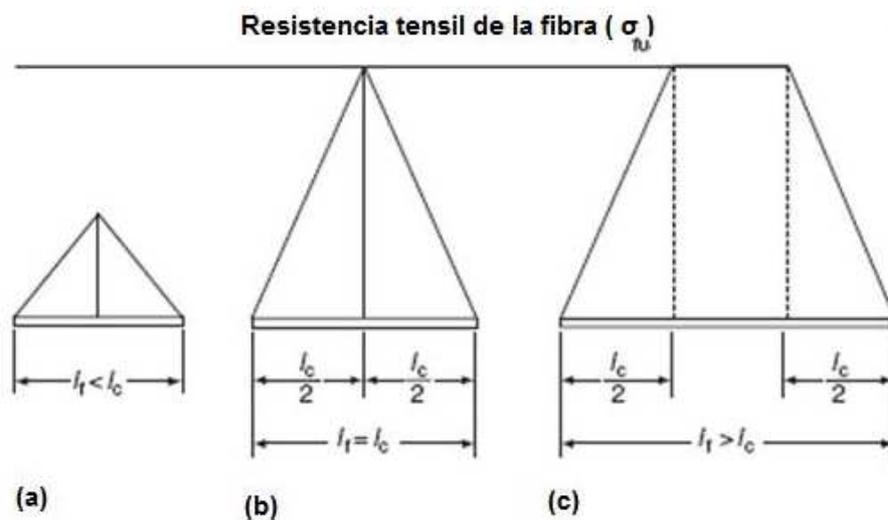


Fig. 1.33: Significado de la longitud crítica de fibra sobre el esfuerzo en función de la longitud de una fibra discontinua [76].

$$l_c = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} d_f,$$

Ec. 1.7

El análisis de la grafica [77] lleva a la proposición por la cual el valor de la resistencia máxima del compuesto queda expresado según la ecuación 1.8 y 1.9:

Para $l_f > l_c$:

$$\begin{aligned}\sigma_{Lfu} &= \bar{\sigma}_{fu} v_f + \sigma'_m (1 - v_f) \\ &= \sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) v_f + \sigma'_m (1 - v_f).\end{aligned}$$

Ec. 1.8

Para $l_f < l_c$:

$$\sigma_{Lfu} = \tau_i \frac{l_f}{d_f} v_f + \sigma_{mu} (1 - v_f),$$

donde σ_{mu} es la resistencia tensil de la matriz.

Ec. 1.9

1.11. LAS FIBRAS NATURALES COMO REFORZANTE [78] , [79]

Las fibras naturales empleadas como reforzantes de compuestos poliméricos, se caracterizan por su alto contenido celulósico y se obtienen de la explotación y transformación maderera, de las plantas de hoja larga o como residuo agrícola como es el caso de la cáscara de arroz como se muestra en la tabla 1.4.

	Especies	Celulosa wt%	Hemicelulosa wt%	Lignina wt%	Cenizas wt%	Ref.
Madera	Pino (madera suave)	40–45	25–30	26–34	–	[4]
	Arce (madera dura)	45–50	21–36	22–30	–	[4]
Bambú	Bambú	42.3–49.1	24.1–27.7	23.8–26.1	1.3–2.0	[32]
Ag-residuos	Paja de arroz	41–57	33	8–19	8–38	[33–35]
	Cáscara de arroz	35–45	19–25	20	14–17	[33–35]
	Bagazo	40–46	24.5–29	12.5–20	1.5–2.4	[33,36]
	Tallo de algodón	43.1	26.9	27.3	1.3	[37]
Fibras de liber	Yute	61–71.5	12–20.4	11.8–13	2	[1,2]
	Cáñamo	70.2–74.4	17.9–22.4	3.7–5.7	–	[2]
	Kenaf	31–39	21.5	15–19	–	[2]

Tabla 1.4: Constituyentes químicos de los materiales naturales [78]

La ventaja de su utilización proviene de su bajo costo, baja densidad, alta resistencia específica, biodegradabilidad y mínima degradación de propiedades mecánicas durante la manufactura con termoplásticos tal como se observa en el gráfico del análisis termogravimétrico de la figura 1.34 donde se muestra que la temperatura de descomposición de las fibras naturales está por encima de los 200 °C.

Al comparar las especies de la tabla 1.4, la cáscara de arroz tiene menor contenido de celulosa y lignina y mayor contenido de sílice (constituyente de la ceniza) que las fibras de madera. En reciente estudio de Garay y Rallo [80] se ha identificado que las fibras que constituyen los residuos agrícolas de la explotación de arroz tienen

longitud de 0.6 mm., espesor de la pared celular de 1.5 micrones y la cavidad del lumen de 2 micrones, los cuales se consideran similares al de varias especies de madera.

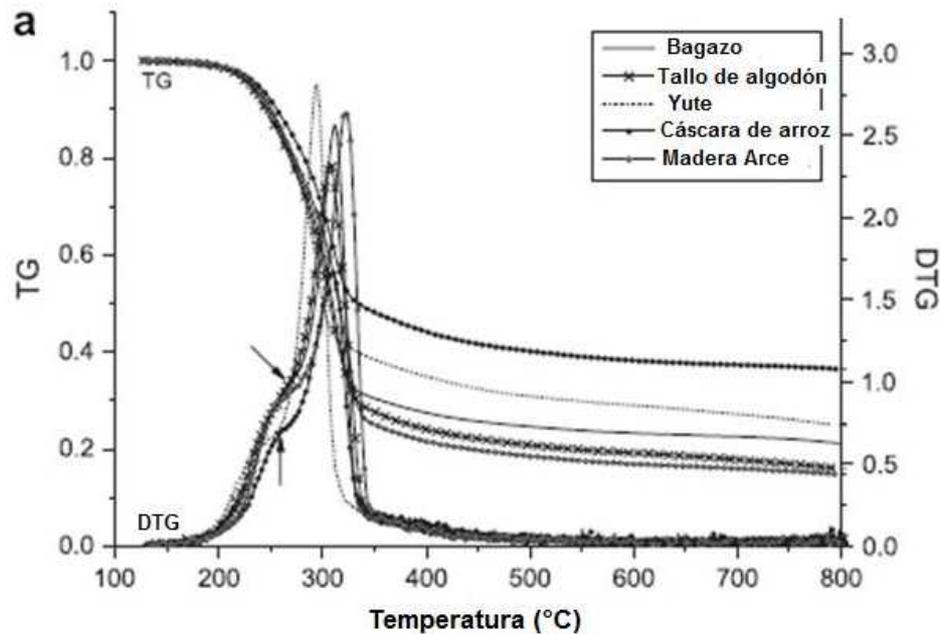


Fig. 1.34: Gráfico del análisis termogravimétrico de fibras naturales [79]

1.11.1 La cáscara de arroz

La cáscara de arroz está constituida por fibras organizadas en una estructura de multicapas compleja que forman la lemma y palea las cuales encierran el cereal de arroz como se muestra en la figura 1.35.

Superficialmente la cáscara de arroz tanto en la lemma como en la palea exhibe una morfología representada por cadenas de protuberancias ciliadas con surcos longitudinales en la dirección del grano como se muestra en la figura 1.36.

La microestructura multicapas de paredes celulares de xilema y floema vascularizada y las protuberancias superficiales que constituyen la lemma es mostrada en la figura 1.37.

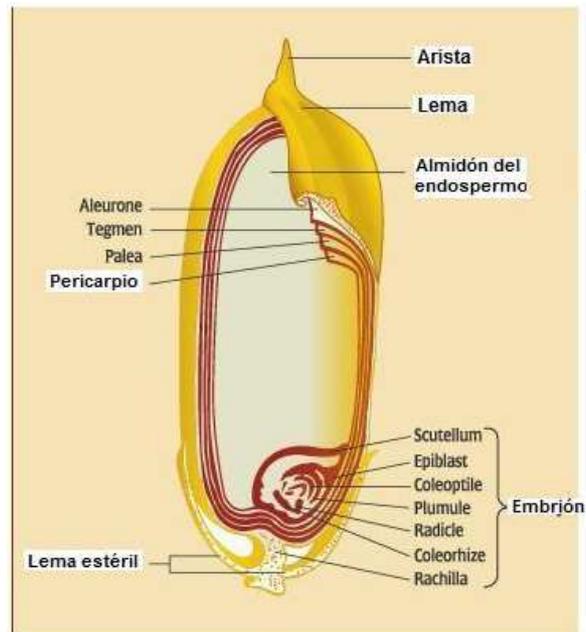


Fig. 1.35: Diagrama de la estructura de multicapas de la cáscara de arroz [81].

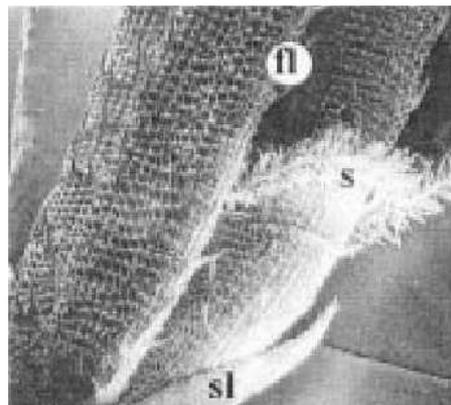


Fig. 1.36: Micrografía de lema fértil (fl) y estéril (sl) de la cáscara de arroz (s) [82].

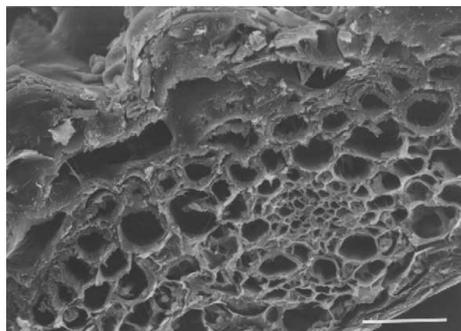


Fig. 1.37: Vista de la sección transversal al interior de la lema [83].

Park y Lee [83], [84], han determinado mediante microscopia y técnicas espectroscópicas que las capas superficiales de la lema son las que llevan mayor

contenido de sílice que las capas subyacentes las cuales son fundamentalmente lignificadas.

La participación de fibras naturales como elemento reforzante formando compuestos con materiales poliméricos, ha sido ampliamente reportada y se han propuesto modelos de comportamiento del modulo elástico y de la resistencia tensil considerando la forma y disposición de fibras homogéneas en plásticos monofásicos [85], [86].

1.12. COMPUESTOS DE MEZCLA DE POLIOLEFINAS Y FIBRAS NATURALES

Las poliolefinas como el HDPE, LDPE y PP forman parte importante de la industria de los plásticos [31], [87] y al término de su ciclo de vida se mezclan como parte de los residuos sólidos urbanos, por lo que un proceso de revalorización implica la evaluación del comportamiento de dichas mezclas incluyendo la formación de compuestos con fibras naturales. Sobre este aspecto se ha identificado las siguientes apreciaciones:

- La miscibilidad entre las variedades de PE, mejora con el incremento de temperatura y disminuye con el incremento en el grado de ramificación y peso molecular como se describe en la figura 1.38. Por tanto, una diferencia en la distribución de las ramificaciones entre diferentes tipos de polietileno, conducirá a una cristalización en fase dispersa, con estructura lamelares diferenciadas e intercaladas a diferente temperatura y composición [32].



Fig. 1.38: Diagrama de fases para PE con diferente ramificación [32]

- En el PP, la estructura isotáctica organizada en un arreglo monoclinico adopta una microestructura similar a un agregado de laminillas rígidas

denominadas lamelas que coexisten con una fase suave y amorfa de estructura atáctica organizadas como fibrillas de material suave, dando una morfología similar a un agregado de cartón prensado [87].

- Desde el punto de vista termodinámico no existe miscibilidad en fase sólida en mezclas de diversos tipos de PE y en las mezclas de PE con PP isotáctico [88]. Sin embargo ha sido posible encontrar fases coherentes y cristalinas de crecimiento epitaxial diferenciado entre dichos polímeros para ciertas composiciones de mezcla [89], [90].

En cuanto a las propiedades mecánicas de rigidez y tensión de fluencia, dadas las condiciones de inmiscibilidad entre las fases de las diferentes mezclas de poliolefinas se ha reportado que:

- La adición de HDPE o LDPE al PP produce la disminución del modulo de rigidez del PP en forma lineal [91], [92].
- La adición de LDPE al PP produce disminución del límite de fluencia del PP en forma lineal [91] .
- La mezcla LDPE y HDPE no registran una variación significativa de su modulo de rigidez y resistencia máxima en función de la composición [93].
- La adición de agente compatibilizante a las mezclas de PP/PE virgen y recicladas mejora su elongación a rotura y resistencia al impacto [94].
- La adición de agente compatibilizante a compuestos de HDPE reforzados con diversas fibras vegetales, obtenidas de residuos agrícolas que no incluye la cáscara de arroz, produce un incremento importante en la resistencia máxima a la tracción [95].

Con relación a la influencia de la cáscara de arroz en las poliolefinas ha sido reportado que:

- La adición de silano como compatibilizante al residuo de sílice contenido en la cáscara de arroz calcinada, mejora la resistencia tensil de compositos de PP. No se observa incremento de rigidez [96]

- La adición de cáscara de arroz al PP mejora el modulo de Young pero disminuye la tensión de fluencia y elongación de rotura. [97]
- La adición de fibras de cáscara de arroz mercerizado a HDPE mejora la rigidez del HDPE pero no su resistencia mecánica. [98]
- Ha sido evaluado favorablemente el efecto de adicionar cáscara de arroz en la ignición del HDPE empleándose como agente compatibilizante Polybond de LDPE lineal injertado con Anhídrido maleico [99].
- La adición de terpolimeros con base acrílica como compatibilizante del compuesto de HDPE con cáscara de arroz ha producido incremento en la resistencia tensil y reducción en la velocidad de extrusión [100].
- La adición de compatibilizante en base de Homopolímero de PP injertado con anhídrido maleico (Epolene) al composito de PP con cáscara de arroz ha producido mejoramiento de la resistencia tensil respecto a dicho compuesto sin compatibilizante [101].

En cuanto a las mezclas de poliolefinas recuperadas de los depósitos de recolección urbana, se ha reportado que la adición hasta el 40% de fibras de madera y 1% del compatibilizante Epolene (PP injertado con anhídrido maleico) ha mejorado el modulo de rigidez y la resistencia máxima tensil de la mezcla de plásticos [102].

De esta revisión bibliográfica, se concluye que:

1. Los materiales plásticos que forman parte de los residuos sólidos del consumo domiciliario pueden ser separados por métodos gravimétricos como una fracción de poliolefinas LDPE, HDPE y PP debido a la cercanía de su densidad entre sí alrededor de 0,9.
2. Las propiedades mecánicas de los plásticos reciclados son de menor valor que la de sus homólogos en su estado virgen.
3. La adición de fibras celulósicas derivadas de los residuos de la explotación maderera, fibras vegetales y residuos de la explotación agroindustrial como la cáscara de arroz a homopolímeros poliolefinicos reciclados ha reportado mejoramiento en las propiedades de rigidez tensil y el uso complementario de compatibilizantes, o el tratamiento de fibra mejora la resistencia máxima de los homopolímeros reciclados.
4. Las mezclas de los homopolímeros poliolefinicos reciclables son inmiscibles y no produce un efecto sinérgico favorable en cuanto a su resistencia mecánica, sin embargo es posible mejorar dicho comportamiento mediante la concurrencia de factores como:
 - a. la adición de compatibilizantes copoliméricos,
 - b. la formación de fases coherentes de co-cristalinidad,
 - c. la modificación de la morfología y
 - d. la distribución uniforme de las fases formadas.
5. La adición de fibras celulósicas de madera y agente compatibilizante a la mezcla de plásticos poliolefinicos mejora las propiedades de los plásticos reciclados y sus mezclas.
6. La literatura no reporta la evaluación de propiedades mecánicas que resultan de agregar cáscara de arroz a una mezcla de plásticos poliolefinicos reciclables.

En el siguiente capítulo se desarrollará el estudio de las propiedades mecánicas tensiles de una mezcla polimérica poliolefínica con cáscara de arroz y agente compatibilizante.

CAPÍTULO II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A partir de la revisión bibliográfica presentada en el anterior capítulo se ha identificado que no hay estudios realizados sobre las propiedades mecánicas tensiles de compuestos elaborados a partir de mezclas de poliolefinas con cáscara de arroz. Considerando la necesidad de valorizar dichos materiales contenidos en los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) y agrícolas se realizará un estudio para determinar los efectos que producen en las propiedades mecánicas tensiles, la adición de cáscara de arroz y compatibilizante a la mezcla de poliolefinas usando moldeo por compresión y por inyección.

2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para la evaluación de las propiedades mecánicas del compuesto de poliolefinas con cáscara de arroz, se ha considerado los siguientes criterios:

- Mantener constante la composición de mezcla de poliolefinas
- Identificar si hay transformación física o química de la cáscara de arroz a la temperatura de procesamiento de plásticos para la formación del compuesto.
- El modelo elegido para el diseño estadístico experimental considera:
 - Restricciones de composición impuestas a la cáscara de arroz y compatibilizante, por cuanto estudios ya publicados reportan que las propiedades de rigidez y resistencia no muestran variación importante por encima de dichos límites [94], [95]:
 - contenido de cáscara de arroz entre 0 y 30% en peso,
 - contenido de compatibilizante entre 0 y 10% en peso
 - la suma total de componentes es del 100%
 - El uso de material plástico virgen para descartar la pérdida de propiedades de los plásticos por la incertidumbre de su reciclamiento.
 - Identificar los efectos individuales y el aporte de las interacciones.

- Incluir experiencias sobre el comportamiento de mezclas de componentes poliméricos individuales con la cáscara de arroz sin compatibilizante para fines comparativos.

Se ha utilizado un diseño experimental estimado por el programa NEMRODW©, disponible en la Escuela Nacional Superior de Química de Lille (ENSC), componente de la Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL), Francia, el cual propone el arreglo de 13 experiencias para mezclas de tres constituyentes con restricciones explorando las composiciones límite y valores centrales intermedios de las variables distribuidos geoméricamente.

Además se ha incluido 04 mezclas adicionales al diseño experimental propuesto que comprenden la interacción de la cáscara de arroz con los constituyentes individuales de la mezcla de poliolefinas.

2.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Definido el diseño experimental a emplear, se han realizado las siguientes actividades para el estudio:

2.2.1. Caracterización de materia prima

- Determinación de la composición de plásticos poliolefinicos en RSU.

Fue realizado en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional de San Agustín (U.N.S.A.) a partir de una muestra de material plástico recolectado en la Urbanización de San Juan de Dios del Distrito de Hunter, Arequipa usando la identificación por código de reciclamiento y reconocimiento por tipo de envases, tomando como referencia la codificación del 1 al 7 desarrollada por la Society of the Plastic Industry. Se identificaron los tres grupos correspondientes a las poliolefinas y para cada grupo seleccionado se realizo la verificación por análisis de combustión y diferenciación gravimétrica.

La composición de los grupos identificados fue:

LDPE: 30%: Código 2: Envases con películas flexibles, bolsas

HDPE: 40%: Código 4: Recipientes de plástico rígido inyectados

PP: 30%: Código 5: Tapas y fibras de envases en forma textil, descartables.

- Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La cáscara de arroz proviene de la variedad TACUARI, la mas ampliamente explotada en la zona de los valles de Camaná, Arequipa, Perú, es recolectada como residuo de la limpieza del denominado producto “arroz cáscara” en los molinos de la localidad. Su caracterización morfológica fue realizada y publicada por el Centro de Microscopía Electrónica de la U.N.S.A, identificándose en la figura 2.1, la superficie externa e interna y en la figura 2.2, la estructura transversal intermedia conteniendo la estructura porosa de xilema y folea con porosidad de 6 μm de diámetro.

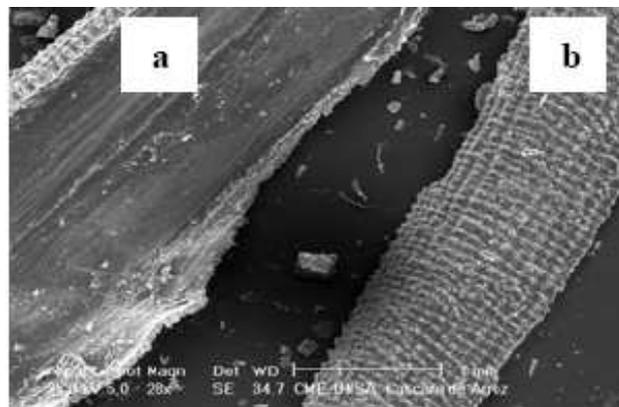


Fig. 2.1: Micrografía SEM de superficies de la cáscara de arroz

a) interna, b) externa.

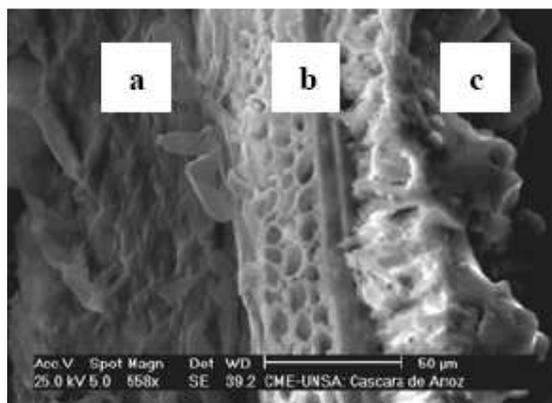


Fig. 2.2: Micrografía SEM de sección transversal de la cáscara de arroz

a) superficie interna, b) sección transversal porosa, c) superficie externa

- Caracterización de estabilidad térmica por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la cáscara de arroz. La caracterización por TGA del perfil térmico de la cáscara de arroz fue realizada en el laboratorio de Polímeros de la ENSC, Lille 1 usando el equipo TGA de Thermal Analysis Instruments acoplado con DSC Q600, obteniéndose la gráfica de la figura 2.3 en forma comparativa con fibras de madera debido a que ambas son de naturaleza celulósica.

En la figura 2.3. se observa que tanto la cáscara de arroz (riz), como las fibras de madera (bois) registran el mismo comportamiento térmico entre 100°C y 200°C, que es la temperatura prevista de elaboración del compuesto.

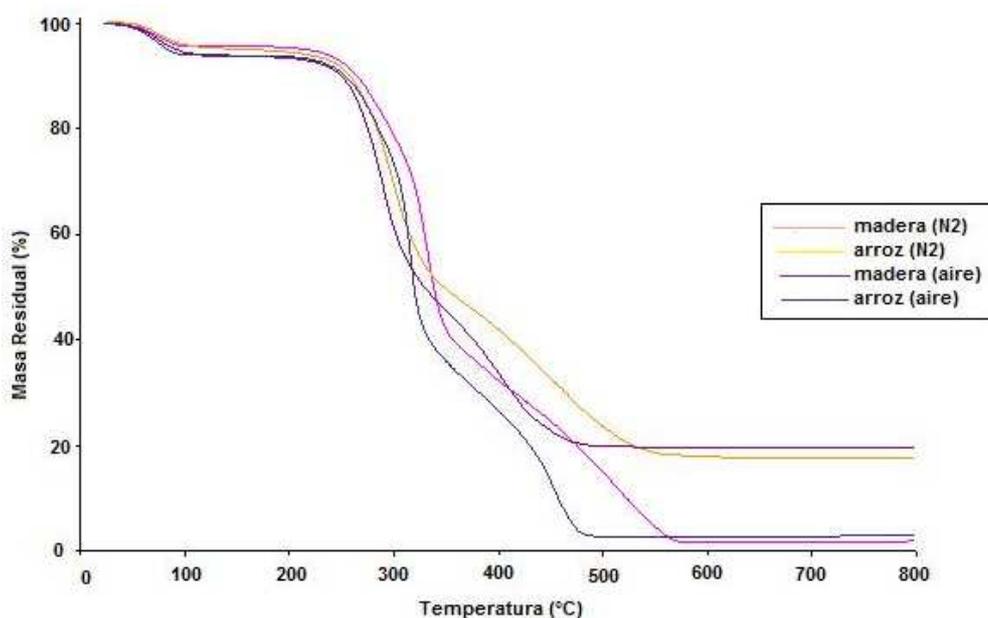


Fig. 2.3: Curvas del análisis termogravimétrico para la muestras de cáscara de arroz (riz) y madera (bois) en ambiente de nitrógeno y aire.

El comportamiento de dicha grafica es similar al de la figura. 2.4 reportado por Gladys Charca en CIASEM, Cusco, Peru, 2007, para una muestra de cáscara de arroz de la misma variedad y procedencia. Se ha reportado entonces que la pérdida de peso por humedad es del 5% hasta los 200°C y una pérdida de peso importante entre los 200°C y 500°C que de acuerdo al análisis ATD corresponde a los picos de combustión de volátiles y de la estructura de carbono.

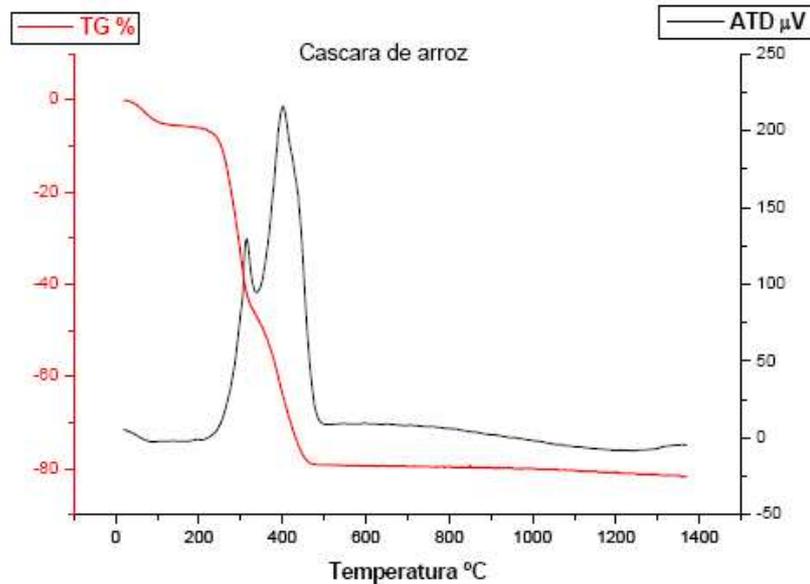


Fig. 2.4: Curvas del análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (ATD) de la cáscara de arroz (Ref. Glady Charca, 2007)

2.2.2. Preparación de compuestos por mezcla y fusión

- Para la preparación de los compuestos, la cáscara de arroz ha sido triturada mecánicamente en molino de discos a 100% menos 0.5 mm en la sección preparación de muestras del laboratorio de polímeros de la ESNC de Lille 1, siguiendo la caracterización de Garay [80].
- Para la preparación de la mezcla, (30% LDPE, 40% HDPE, 30% PP) se utilizó resinas virgen de LDPE Dow 6411, DDPE SABIC 0952, PP SABIC 575 PP que fueron suministradas por DISPERCOL S.A. (Perú) y compatibilizante Polybond 3200 (PB), tomando la composición de referencia del RSU antes descrito y la temperatura menor de 200°C que no produce descomposición alguna en la cáscara de arroz ni en la mezcla de plásticos.
- El diseño experimental conteniendo la composición de ingredientes del compuesto para la mezcla constante de poliolefinas es mostrado en la tabla 2.1, así como la distribución espacial de dichas combinaciones es mostrado en la figura 2.5.

COMPONENTES DE PUNTOS EXPERIMENTALES

	MATRIZ	REFORZ.	COMPATIB.
Exp.	LDPE/HDPE/PP	C.Arroz	Polybond
N°	X1: M	X2: R	X3: PB
1	1.0000	0.0000	0.0000
2	0.9000	0.0000	0.1000
3	0.7000	0.3000	0.0000
4	0.7000	0.2000	0.1000
5	0.9500	0.0000	0.0500
6	0.8500	0.1500	0.0000
7	0.8000	0.1000	0.1000
8	0.7000	0.2500	0.0500
9	0.8250	0.1250	0.0500
10	0.9125	0.0625	0.0250
11	0.8625	0.0625	0.0750
12	0.7625	0.2125	0.0250
13	0.7625	0.1625	0.0750

Tabla 2.1: Diseño experimental de combinaciones entre mezcla poliolefínica, cáscara de arroz y compatibilizante

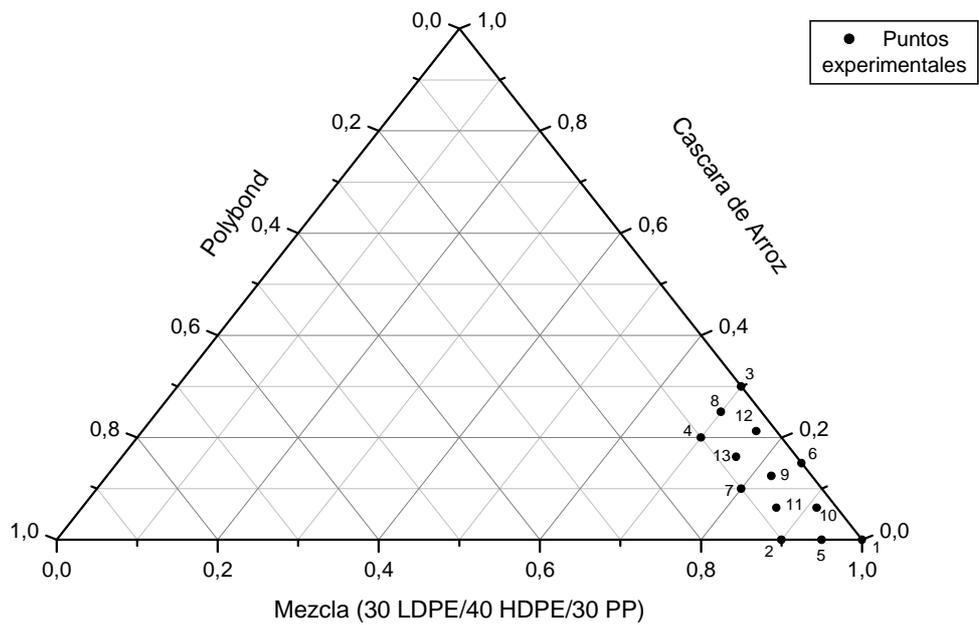


Fig. 2.5: Distribución de puntos de experimentación

- Las mezclas complementarias de poliolefinas puras con cáscara de arroz son mostradas en la tabla 2.2:

EXPERIENCIAS COMPLEMENTARIAS

	MATRIZ	REFORZ.	COMPATIB.
Exp.	Polímero Puro	C.Arroz	Polybond
N°	X1: M	X2: R	X3: PB
14	0.7000 LDPE	0.3000	0.0000
15	0.7000 HDPE	0.3000	0.0000
16	0.7000 PP	0.3000	0.0000
17	0.7000 (50% LDPE 50% HDPE)	0.3000	0.0000

Tabla 2.2: Experiencias complementarias

- La plastificación y formación del compuesto fue realizado en ENSC usando un mezclador Brabender en el rango de 190°C – 200°C con 20 RPM y 10 min. de mezcla al que se adicionaron los componentes previamente secados a 60°C por 06 horas previo a la adición.
- Las probetas para ensayo de tracción han sido preparadas con los fragmentos obtenidos de la mezcladora Brabender, que han sido moldeados siguiendo la norma ASTM D638, tipo IV siguiendo dos procedimientos:
 - Por compresión en placas de 3 mm. de espesor que fueron posteriormente troqueladas
 - Inyección en molde con cavidad de la forma de probeta de 2 mm de espesor.
- La superficie de las muestras obtenidas es lisa y plana, lo que indica haber realizado un proceso de conformación sin presencia de defectos.

2.2.3. Ensayo por tracción y caracterización de la superficie de fractura

- Las probetas fueron ensayadas siguiendo la norma ASTM D638, tipo IV en una maquina Instron 6340 del laboratorio de mecánica del Instituto Universitario de Tecnología de Lille 1, controlando la deformación sobre 25 mm entre marcas.
- La caracterización de la superficie de fractura se realizó sobre muestras del modelo previamente seleccionadas para la observación por Microscopia Electrónica de Barrido Hitachi S-3600/N equipada con un multiespectrometro EDS – WDS de la Ecole Central de Lille que permite detectar en pequeñas fases la concentración de los elementos químicos a bajos voltajes.

2.3. Tratamiento estadístico de resultados de los ensayos de tracción

- Registrados los ensayos carga deformación, fueron construidas las curvas tensión deformación e identificados los valores de los puntos importantes que forman dichas curvas, para su posterior relacionamiento con las variables de experimentación como se tratará en el capítulo siguiente.

CAPÍTULO III: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y COMENTARIOS

3.1. COMPORTAMIENTO MECANICO DE LAS MEZCLAS

Las propiedades para cada uno de los ensayos realizados se han determinado a partir del análisis de los datos registrados del ensayo de tracción cuyo modelo típico es presentado en la figura 3.1:

- El modulo de rigidez elasticidad (E), el coeficiente de endurecimiento “n” y el área bajo la curva como tenacidad a deformación máxima fueron estimados usando la técnica de regresión lineal disponibles en EXCEL y ORIGIN.
- Las otras propiedades fueron determinadas por análisis visual de los puntos en la curva esfuerzo deformación, registrados durante el desarrollo del ensayo.

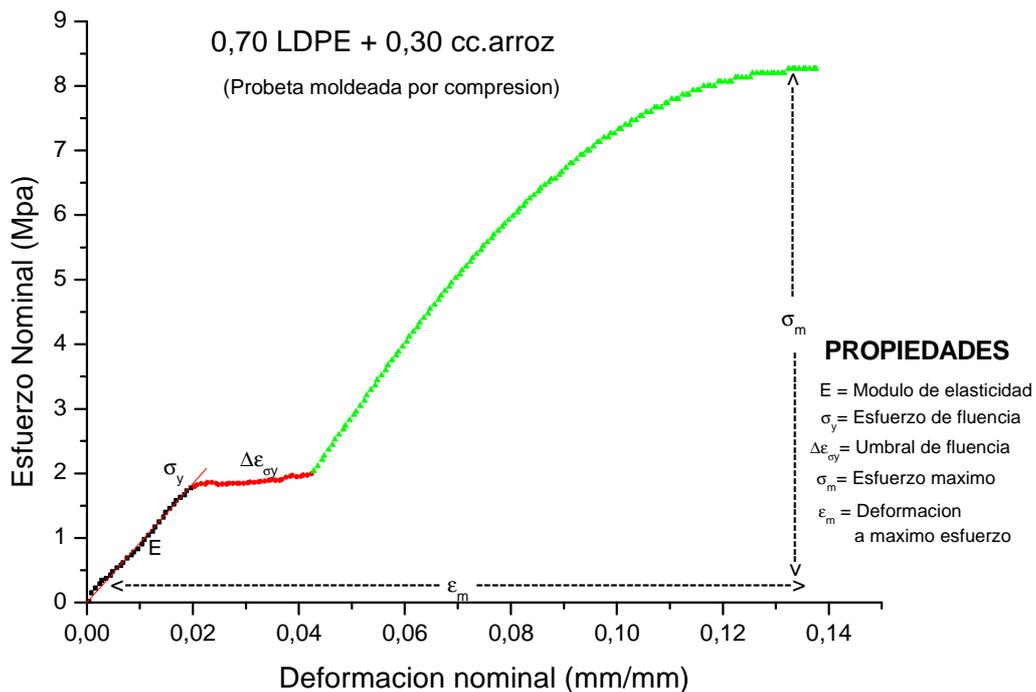


Fig. 3.1: Representación de propiedades de la curva esfuerzo – deformación

Los valores de los puntos principales de las curvas de tracción son presentados en los cuadros 3.1 y 3.2 según la forma de preparación de las probetas para ensayo de tracción. Para una mejor comprensión, la escritura ha seguido la siguiente notación:

M = 30LDPE/40HDPE/30PP, CA = Cáscara de Arroz, PB = Polybond

El comportamiento mecánico de las poliolefinas solas con cáscara de arroz son presentados en los gráficos de la figura 3.2.

3.1.1. Análisis de comportamiento de la mezcla de poliolefinas solas con cáscara de arroz

El análisis de los valores experimentales de los cuadros 3.1 y 3.2 y figura 3.2. revela:

El módulo de rigidez E de las mezclas individuales de poliolefinas HDPE y PP con cáscara de arroz al 30% es más alto que el módulo logrado por la mezcla de poliolefinas sin adición de cáscara de arroz. Se aprecia además que el módulo E de la mezcla de LDPE con cáscara de arroz es el mas bajo de las poliolefinas y confirma las observaciones de Strapasson [91], Tai [92] y Premalal [97].

Todas las poliolefinas LDPE, HDPE, PP incluyendo la mezcla 50 LDPE/50 HDPE que han formado compuestos con 30 % de cáscara de arroz sin compatibilizante exhiben la zona definida como “umbral de fluencia” definida en la figura 3.1. Similar comportamiento previo a los valores de endurecimiento registrados en los cuadros 3.1 y 3.2 han sido observados para todas las mezclas preparadas tanto por compresión y por inyección.

Este comportamiento tiene relación con la observación sobre su existencia en los polímeros semicristalinos como es el caso de las poliolefinas, y ello define una transición de comportamiento dúctil a frágil a través del endurecimiento previo a la tensión máxima donde se produce la fractura frágil, sin embargo no ha sido posible identificar una relación consistente de su magnitud y valor de tensión de ocurrencia con el contenido de cáscara de arroz y compatibilizante, tampoco se dispone de publicaciones relativas a este efecto.

El efecto de la cáscara de arroz y polybond sobre la mezcla de composición constante de poliolefinas será analizado a partir del comportamiento de los modelos extraídos por el tratamiento estadístico del diseño experimental propuesto.

CUADRO 3.1 : Valores de puntos importantes de Curva esfuerzo deformación de probetas elaboradas por compresión

Probetas 3 mm ASTM D638 elaboradas por compresión			Puntos importantes de curva esfuerzo deformación por tracción						
Matriz	Carga o Reforzante	Agente Compatibiliz.	Modulo E	Esfuerzo Fluencia σ_Y	Umbral de fluencia $\Delta \epsilon_{\sigma Y}$	Esfuerzo máximo σ_m	Coefic. Endurec.	Deform. Máxima unif. ϵ_m	Tenac.def. plástica (Área bajo curva)
X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
Polímero	C. Arroz	Polybond	Mpa	Mpa	mm/mm	Mpa	n	mm/mm	Nmm/mm3
0.70 LDPE	0.30 R	0.00 PB	92,07	1,78	0,02	8,27	1,24	0,14	0,65
0.70 HDPE	0.30 R	0.00 PB	212,88	4,11	0,02	15,60	0,99	0,14	1,39
0.70 PP	0.30 R	0.00 PB	252,62	5,90	0,02	18,20	2,28	0,08	0,59
0.70 (LDPE/HDPE: 50/50)	0.30 R	0.00 PB	219,08	1,71	0,02	8,87	1,49	0,09	0,38
1.0000 M	0.0000 R	0.0000 PB	73,14	0,29	0,01	10,53	1,06	0,10	0,64
0.9000 M	0.0000 R	0.1000 PB	73,02	0,24	0,01	10,53	1,28	0,07	0,43
0.7000 M	0.3000 R	0.0000 PB	218,28	2,35	0,02	10,73	2,04	0,07	0,31
0.7000 M	0.2000 R	0.1000 PB	101,43	0,25	0,01	10,40	1,49	0,06	0,32
0.9500 M	0.0000 R	0.0500 PB	112,10	0,39	0,02	12,93	1,60	0,12	0,78
0.8500 M	0.1500 R	0.0000 PB	208,86	2,46	0,02	12,53	1,66	0,09	0,52
0.8000 M	0.1000 R	0.1000 PB	187,29	1,26	0,03	12,33	2,02	0,09	0,48
0.7000 M	0.2500 R	0.0500 PB	209,10	0,50	0,02	11,53	2,31	0,07	0,33
0.8250 M	0.1250 R	0.0500 PB	177,58	1,27	0,02	11,93	1,75	0,09	0,53
0.9125 M	0.0625 R	0.0250 PB	82,07	1,90	0,02	12,13	1,98	0,11	0,58
0.8625 M	0.0625 R	0.0750 PB	82,45	0,92	0,02	11,47	2,00	0,09	0,48
0.7625 M	0.2125 R	0.0250 PB	150,31	2,09	0,03	13,67	2,04	0,09	0,51
0.7625 M	0.1625 R	0.0750 PB	141,54	2,47	0,03	14,80	2,01	0,10	0,65

M: 30LDPE/40HDPE/30PP

CUADRO 3.2 : Valores de puntos importantes de Curva esfuerzo deformación de probetas elaboradas por inyección

Probetas 2 mm ASTM D638 elaboradas por inyección			Puntos importantes de curva esfuerzo deformación por tracción						
Matriz	Carga o Reforzante	Agente Compatibiliz.	Modulo E	Esfuerzo Fluencia σ_Y	Umbral de fluencia $\Delta \epsilon_{\sigma Y}$	Esfuerzo máximo σ_m	Coefic. Endurec.	Deform. Máxima unif. ϵ_m	Tenac.def. plástica (Área bajo curva)
X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7
Polímero	C. Arroz	Polybond	Mpa	Mpa	mm/mm	Mpa	n	mm/mm	Nmm/mm3
0.70 LDPE	0.30 R	0.00 PB	87,74	1,57	0,02	9,32	0,99	0,17	1,07
0.70 HDPE	0.30 R	0.00 PB	183,65	2,36	0,02	40,53	1,12	0,24	6,24
0.70 PP	0.30 R	0.00 PB	176,55	2,88	0,02	29,33	1,79	0,12	1,73
0.70 (LDPE/HDPE: 50/50)	0.30 R	0.00 PB	183,64	2,24	0,01	25,47	1,02	0,23	3,89
1.0000 M	0.0000 R	0.0000 PB	122,86	0,67	0,00	32,93	0,93	0,39	9,59
0.9000 M	0.0000 R	0.1000 PB	133,62	0,42	0,01	24,20	0,66	0,37	7,12
0.7000 M	0.3000 R	0.0000 PB	135,66	0,54	0,02	24,27	1,15	0,16	2,46
0.7000 M	0.2000 R	0.1000 PB	73,64	0,51	0,01	28,36	0,93	0,19	3,71
0.9500 M	0.0000 R	0.0500 PB	260,44	0,49	0,02	27,07	0,85	0,35	7,29
0.8500 M	0.1500 R	0.0000 PB	157,82	2,51	0,02	26,80	1,09	0,21	3,55
0.8000 M	0.1000 R	0.1000 PB	39,57	0,13	0,01	30,13	0,97	0,26	5,78
0.7000 M	0.2500 R	0.0500 PB	178,80	1,76	0,02	27,33	1,14	0,18	3,15
0.8250 M	0.1250 R	0.0500 PB	182,15	0,62	0,02	31,73	1,02	0,29	6,62
0.9125 M	0.0625 R	0.0250 PB	125,45	0,80	0,02	32,80	0,92	0,35	8,49
0.8625 M	0.0625 R	0.0750 PB	181,20	1,40	0,02	33,73	0,99	0,34	8,13
0.7625 M	0.2125 R	0.0250 PB	163,67	0,23	0,02	30,13	1,19	0,21	4,19
0.7625 M	0.1625 R	0.0750 PB	126,45	0,66	0,02	29,87	0,97	0,26	5,48

M: 30LDPE/40HDPE/30PP

Los valores de tensión, deformación y tenacidad a máxima deformación son más altos para las probetas moldeadas por inyección que para las probetas moldeadas por compresión. No se ha identificado estudios respecto a la diferencia de propiedades entre estos dos procedimientos de mezcla para las poliolefinas cargadas con fibra celulósica y compatibilizante.

3.1.2. Formulación de Modelo

Se han obtenido los valores de coeficientes del modelo lineal presentados en los cuadros 3.3 y 3.4. que relaciona el comportamiento mecánico de mezclas de LDPE, HDPE y PP en función del contenido de cáscara de arroz y aditivo compatibilizante Polybond, usando el software de análisis estadístico JMP:

$$Y = B_1 \cdot X_1 + B_2 \cdot X_2 + B_3 \cdot X_3 + B_{12} \cdot X_1 X_2 + B_{13} \cdot X_1 X_3 + B_{23} \cdot X_2 X_3 + B_{123} \cdot X_1 X_2 X_3$$

Donde:

X1: Contenido de mezcla constante de plásticos (30 LDPE/40 HDPE/30 PP)

X2: Contenido de cáscara de arroz en compuestos

X3: Contenido de Polybond en compuestos

Y : Propiedades extraídas del ensayo de tracción

B1, B2, B3: coeficientes de efectos principales de variables X1,X2,X3

B12,B13,B23: coeficientes de interacción de dos variables X1X2,X1X3,X2X3

B123: Coeficiente de interacción de tres variables X1X2X3

3.1.3. Comportamiento de la mezcla de poliolefinas de composición constante con cáscara de arroz y compatibilizante.

- El análisis global de correlación y de significación de los coeficientes de los modelos presentados en los cuadros 3.3 y 3.4 para los puntos importantes de las curvas esfuerzo deformación incluyendo interacciones de variables, muestra que en general dichas propiedades son mas sensibles (casilleros no coloreados) a la cantidad de mezcla polimérica interviniente en el compuesto como factor principal. Adicionalmente, los modelos de las probetas elaboradas por inyección tienen influencia de las interacciones entre los factores principales.

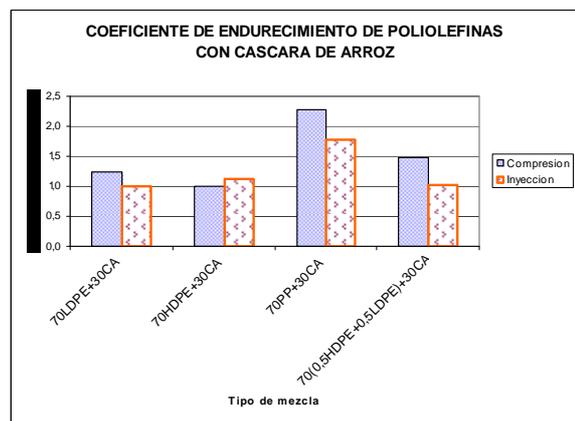
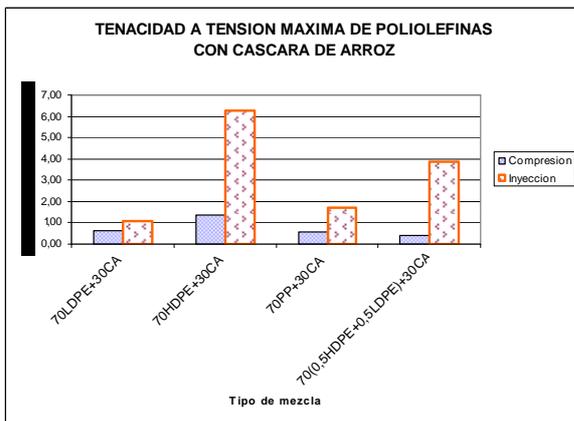
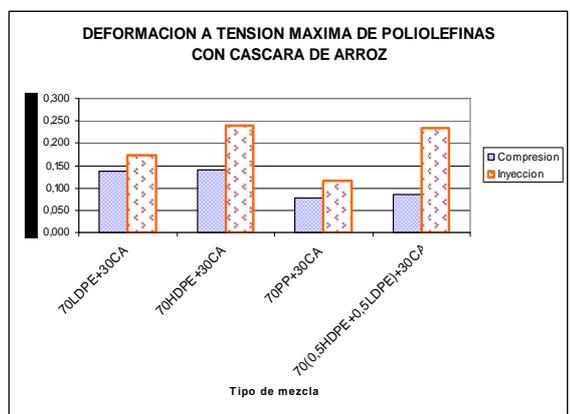
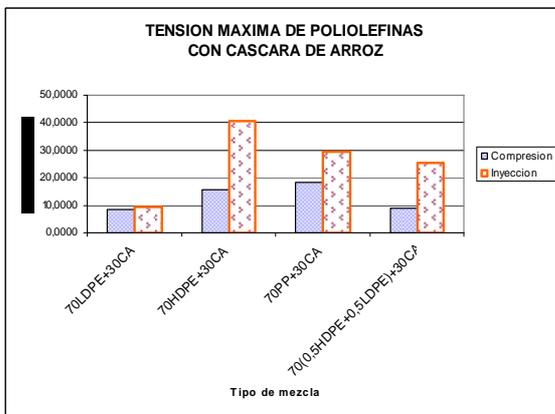
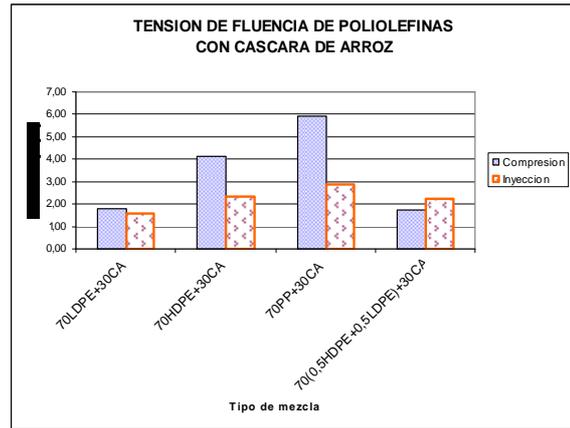
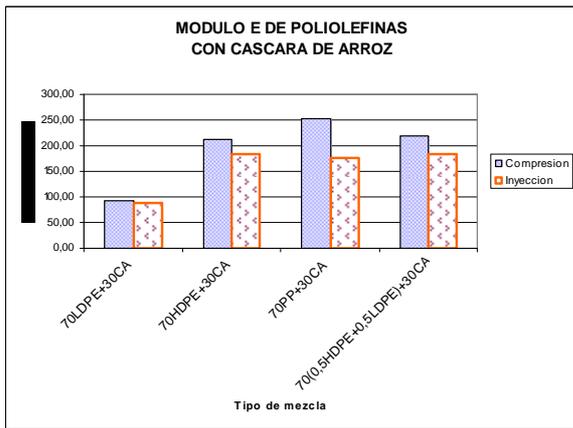


Fig. 3.2: Comparación de propiedades de tracción de poliolefinas con cáscara de arroz sin compatibilizante y según forma de preparación de probeta

El análisis del comportamiento de los valores de máxima deformación presentado en los cuadros 3.3 y 3.4, siguiendo el modelo lineal con interacción de factores, alcanza el mas alto nivel de correlación con respecto al resto de propiedades, tanto para los compuestos preparados por inyección ($r^2=0,96$) como para los compuestos preparados por compresión ($r^2=0,87$).

- Los modelos encontrados para los valores de esfuerzo máximo, tanto para las probetas elaboradas por compresión y por inyección, muestran en común la influencia adicional y significativa de la interacción entre la mezcla de polímeros y la cáscara de arroz ($X1*X2$), aunque con menor nivel de correlación.

Se ha aplicado los modelos experimentales hallados para la máxima deformación y esfuerzo máximo evaluando el efecto de la cáscara de arroz y compatibilizante sobre la mezcla pura de polímeros, lo cual se ha representado en las figuras 3.3 y 3.4.

Este análisis permite formular que:

- La adición de cáscara de arroz sin compatibilizante a la mezcla de poliolefinas tiene efecto negativo tanto en la resistencia máxima como en la máxima deformación.
- La adición de compatibilizante a la mezcla de plásticos sin cáscara de arroz produce disminución de su resistencia máxima y no altera su capacidad de deformación.
- La adición e incremento simultaneo de cáscara de arroz y compatibilizante a la mezcla polimérica también produce una disminución de su capacidad de deformación pero no varía su resistencia máxima,

Por tanto se observa que hay un efecto sinérgico positivo en la resistencia máxima del compuesto por adición de cáscara de arroz y compatibilizante conforme se incrementan su proporción respecto a la mezcla de poliolefinas.

Cuadro 3.3 : Coeficientes del modelo y nivel de significación de las propiedades de las curvas tensión deformación correspondientes al diseño experimental de mezclas con restricción

Probetas elaboradas por compresión

COMPONENTES DEL MODELO		MEZCLA POL.	CASC.ARROZ	POLYBONB	INTERACCIONES				COEF. DET.
RESPUESTA	VARIABLE	X1	X2	X3	X1X2	X1X3	X2X3	X1X2X3	R ²
	COEF. MODELO	B1	B2	B3	B12	B13	B23	B123	
Modulo E	Valor Coef.Modelo	75,12	-189,03	1355,23	1098,51	-1314,99	-18038,63	19833,71	0,65
	t-St (Prob. Rech.)	13,92%	91,42%	90,83%	65,83%	92,05%	68,07%	71,77%	
Esfuerzo Fluencia	Valor Coef.Modelo	0,46	-30,42	62,79	52,37	-71,77	-578,88	645,03	0,79
	t-St (Prob. Rech.)	43,05%	19,74%	67,11%	12,60%	66,50%	30,90%	36,14%	
Umbral de fluencia	Valor Coef.Modelo	0,01	0,02	-2,03	0,06	2,28	-5,48	10,40	0,81
	t-St (Prob. Rech.)	9,93%	91,94%	9,44%	79,43%	9,32%	19,73%	7,06%	
Esfuerzo máximo	Valor Coef.Modelo	10,63	-35,47	-409,71	67,20	467,25	129,68	488,39	0,49
	t-St (Prob. Rech.)	0,02%	48,88%	25,10%	35,84%	24,35%	91,71%	75,53%	
Coefic. Endurec.	Valor Coef.Modelo	1,14	3,80	-117,07	0,62	133,95	-109,40	318,80	0,79
	t-St (Prob. Rech.)	0,20%	66,44%	8,12%	95,95%	7,64%	61,62%	26,53%	
Deform. Máxima unif.	Valor Coef.Modelo	0,11	-0,08	-4,98	0,06	5,37	-3,82	13,66	0,87
	T-St (Prob. Rech.)	0,00%	81,37%	5,46%	88,69%	6,17%	63,92%	20,83%	
Tenac.def. Plástica	Valor Coef.Modelo	0,66	-0,95	-34,47	0,59	36,88	4,30	53,90	0,70
	T-St (Prob. Rech.)	0,06%	81,17%	22,78%	91,56%	24,70%	96,54%	66,67%	

Cuadro 3.4: Coeficientes del modelo y nivel de significación de las propiedades de las curvas tensión deformación correspondientes al diseño experimental de mezclas con restricción

Probetas elaboradas por inyección

COMPONENTES DEL MODELO		MEZCLA POL.	CASC.ARROZ	POLYBONB	INTERACCIONES				COEF. DET.
RESPUESTA	VARIABLE	X1	X2	X3	X1X2	X1X3	X2X3	X1X2X3	R ²
	COEF.	B1	B2	B3	B12	B13	B23	B123	
Modulo E	Valor Coef.Modelo	118,94	-156,57	-35759,89	460,12	40205,52	80239,62	-63759,06	0,83
	T-St (Prob. Rech.)	0,68%	89,37%	0,32%	78,04%	0,31%	2,81%	11,79%	
Esfuerzo Fluencia	Valor Coef.Modelo	0,58	-41,06	-62,50	59,55	69,66	866,92	-1117,35	0,41
	T-St (Prob. Rech.)	42,99%	16,79%	73,40%	15,65%	73,53%	23,06%	21,92%	
Umbral de fluencia	Valor Coef.Modelo	0,01	-0,12	-3,12	0,24	3,52	3,65	-1,13	0,78
	T-St (Prob. Rech.)	18,24%	45,33%	1,98%	29,01%	1,91%	35,73%	81,40%	
Esfuerzo máximo	Valor Coef.Modelo	32,72	24,90	-246,45	-28,95	213,40	-3377,20	5778,13	0,83
	t-St (Prob. Rech.)	0,00%	72,15%	60,10%	76,75%	68,46%	8,71%	3,16%	
Coefic. Endurec.	Valor Coef.Modelo	0,92	1,28	-12,44	0,76	12,30	-56,38	103,70	0,89
	t-St (Prob. Rech.)	0,00%	61,19%	46,65%	82,86%	51,82%	37,79%	21,19%	
Deform. Máxima unif.	Valor Coef.Modelo	0,39	1,07	-6,30	-2,08	7,01	-21,21	39,60	0,96
	T-St (Prob. Rech.)	0,00%	23,42%	29,06%	11,70%	29,32%	33,23%	16,73%	
Tenac.def. Plástica	Valor Coef.Modelo	9,50	40,07	-138,96	-77,87	133,57	-1450,53	2367,82	0,93
	T-St (Prob. Rech.)	0,00%	23,83%	52,35%	12,00%	58,23%	10,47%	4,74%	

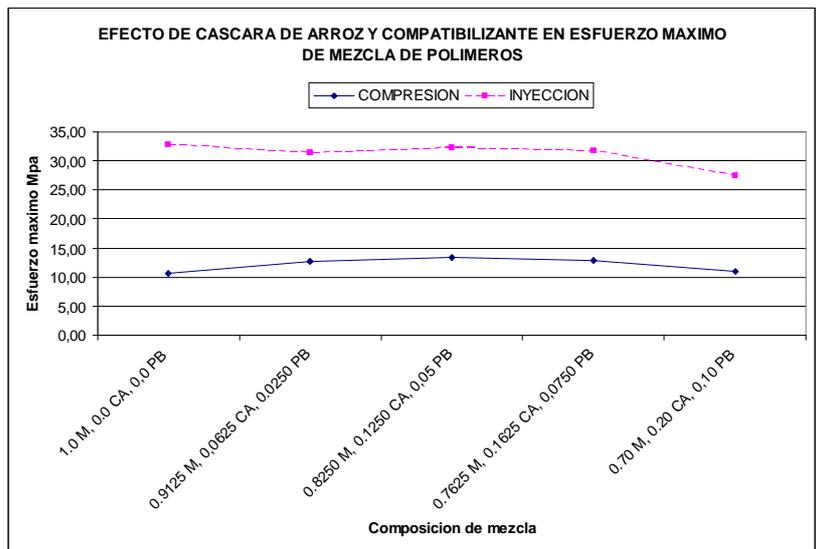
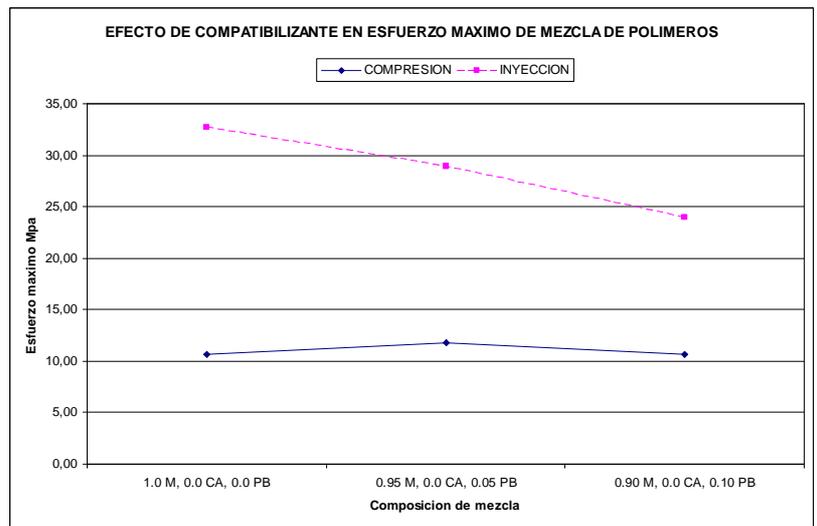
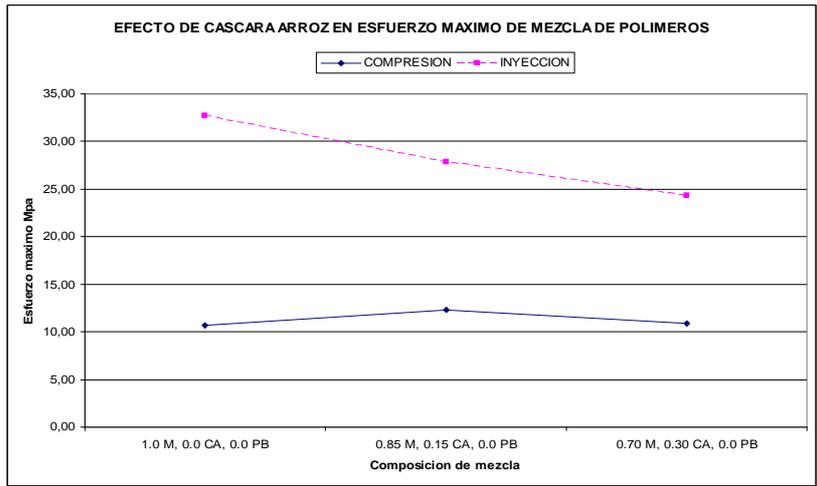


Fig. 3.3: Esfuerzo máximo pronosticado de la mezcla de polímeros en función de la adición de cáscara de arroz y compatibilizante

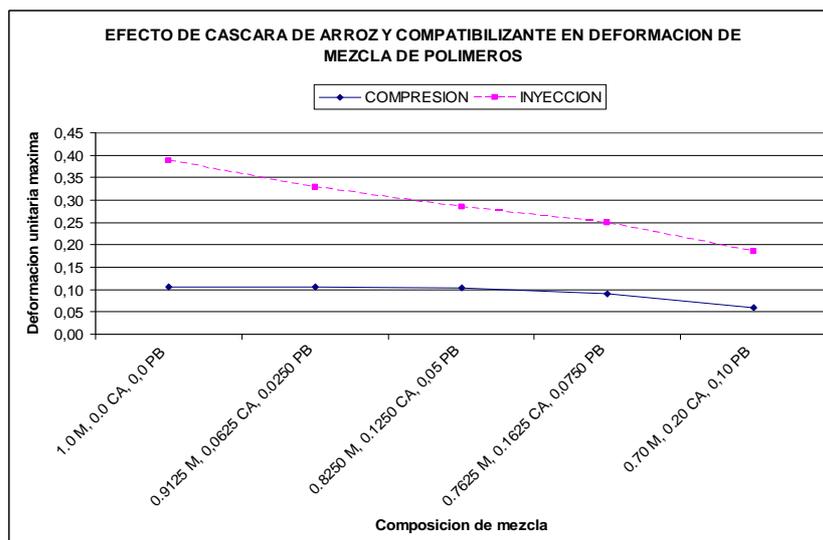
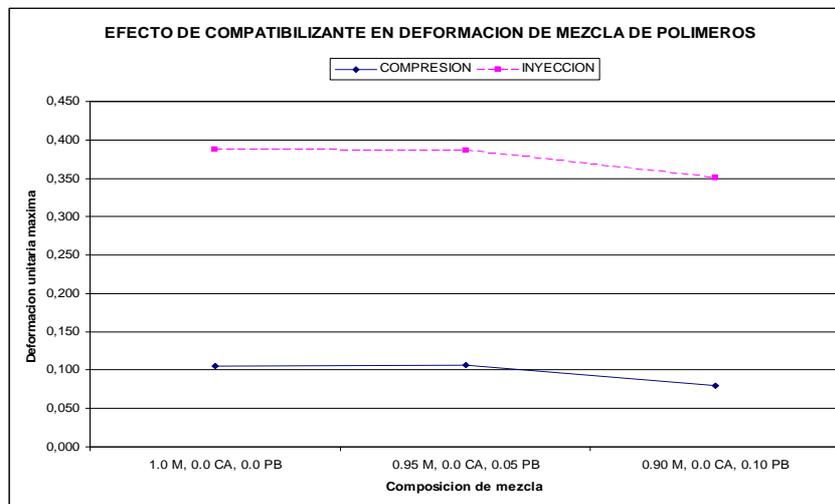
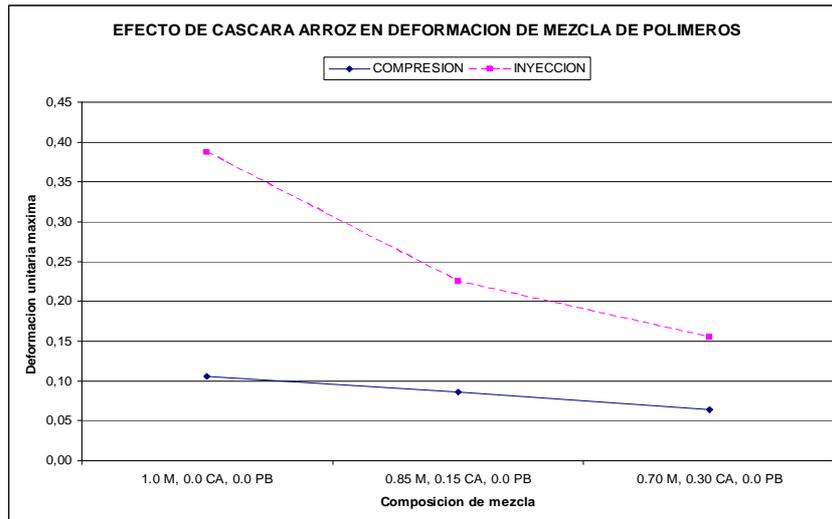


Fig. 3.4: Deformación máxima pronosticada de la mezcla de polímeros en función de la adición de cáscara de arroz y compatibilizante

3.1.4. Desarrollo del concepto “Capacidad de Carga”

Con el propósito de identificar relaciones entre propiedades derivadas del ensayo de tracción que permitan caracterizar el comportamiento mecánico de una mezcla de polímeros, se han evaluado diversos modelos de asociación entre dichas propiedades e identificado que la relación esfuerzo máximo (ESF.MAX)/deformación máxima (DEF.MAX), a la que se ha denominado “capacidad de carga”, sigue el mismo patrón de comportamiento tanto para las mezclas preparadas por inyección como para las mezclas preparadas por compresión, la cual ha sido representada en el grafico de la figura 3.5. Al realizar la correlación estadística se observa en la figura 3.6 que dicha relación de “capacidad de carga” obtenida para probetas elaboradas por inyección representa el 0.90 del valor de capacidad de carga obtenida para probetas por compresión, lo cual explica que para una misma unidad de deformación, las probetas elaboradas por inyección demandaran menor esfuerzo máximo que las probetas elaboradas por compresión.

La introducción del concepto de “capacidad de carga” permite valorar el comportamiento mecánico total del material compuesto en el instante de carga máxima, sin tener en cuenta los eventos del periodo elástico, el umbral de fluencia y la deformación plástica, lo cual podría ser útil en aplicaciones de bajo requerimiento estructural, como es el caso de materiales compuestos formados por valorización de residuos. De otro lado, al graficar el comportamiento de la “capacidad de carga” promedio para las probetas elaboradas por compresión y por inyección con respecto a la adición del compatibilizante y cáscara de arroz sobre la mezcla de plásticos reciclables, se puede observar en la grafica de la figura 3.7, que la adición de cáscara de arroz mejora la “capacidad de carga” de la mezcla de plásticos y que el aditivo produce sólo un ligero incremento en el valor de dicha “capacidad de carga” sobre las probetas cuando el contenido de cáscara de arroz es superior al 20%.

RELACION MAXTEN/MAXDEF

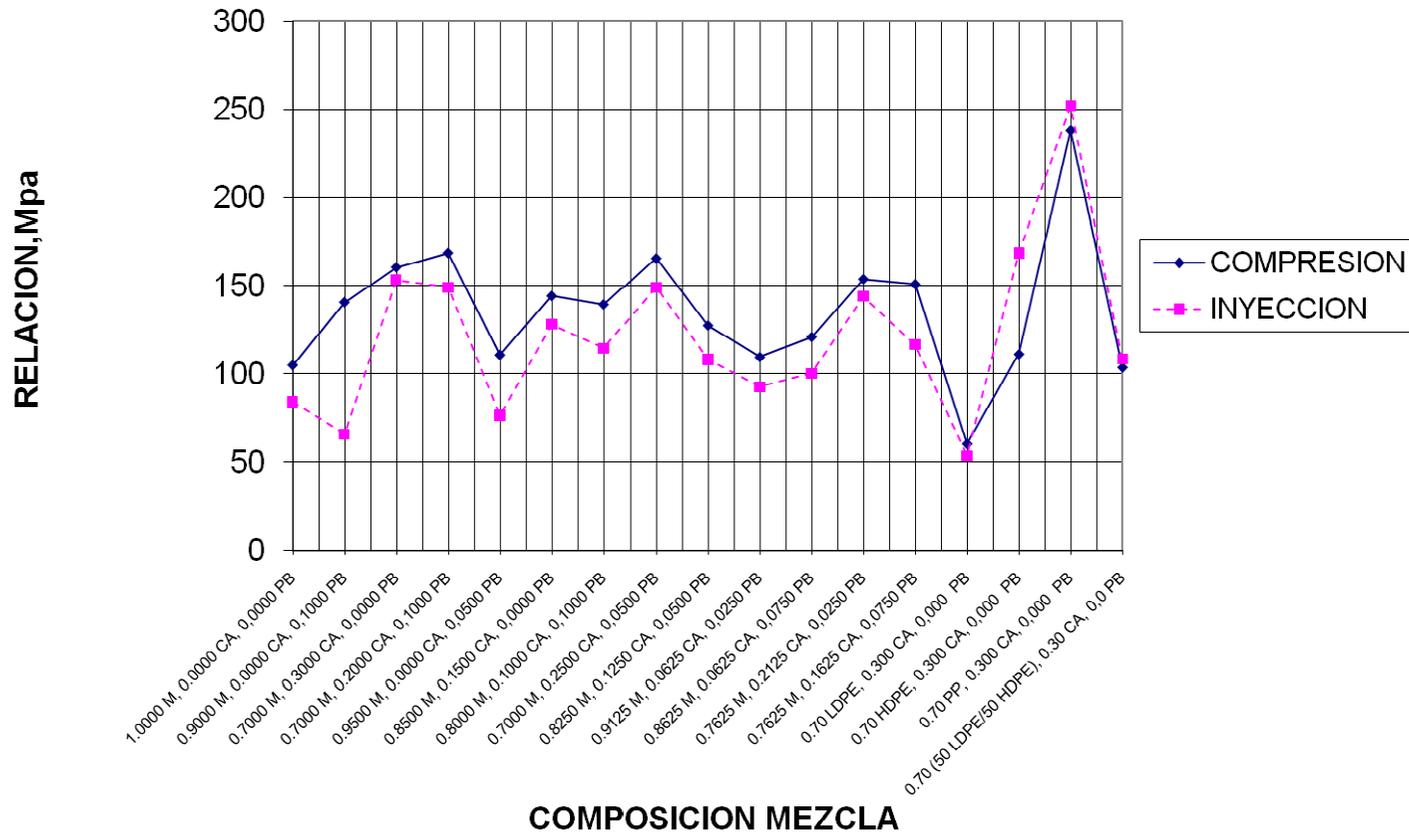


Fig. 3.5: Comportamiento de la relación máxima tensión/ máxima deformación para las mezclas poliméricas

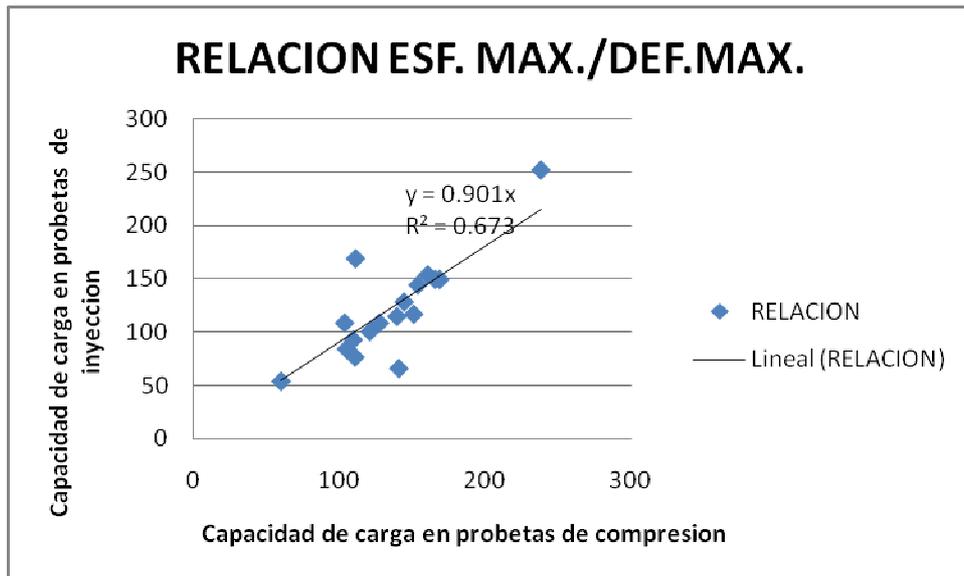


Fig. 3.6: Correlación entre valores de capacidad de carga para probetas elaboradas por compresión y probetas elaboradas por inyección.

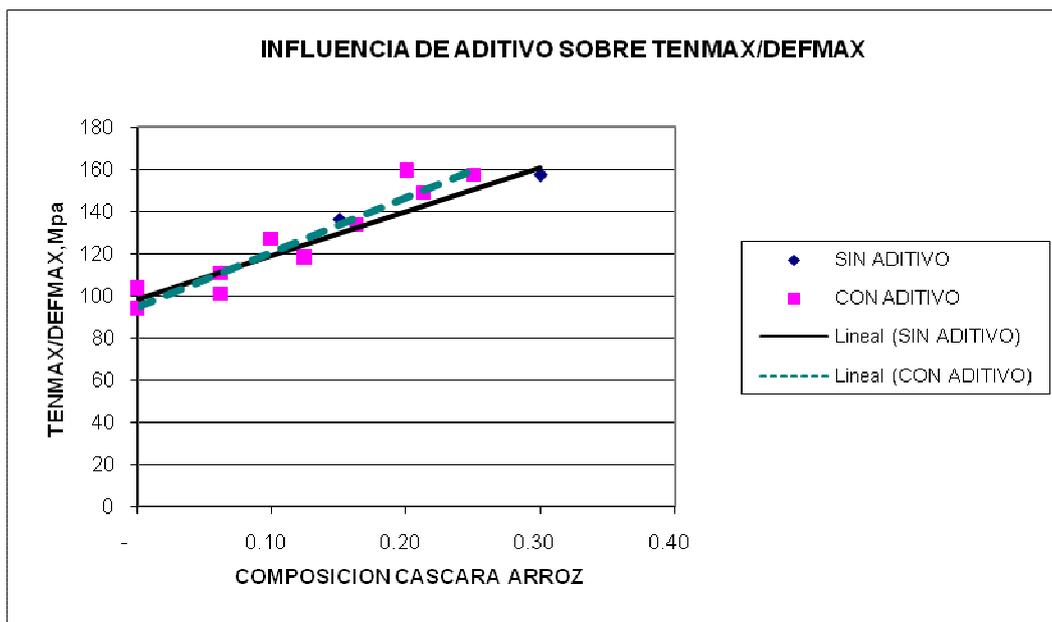


Fig. 3.7: Efecto de la cáscara de arroz y aditivo compatibilizante sobre la “capacidad de carga” promedio de probetas elaboradas por compresión y probetas elaboradas por inyección.

3.2. OBSERVACION MICROESTRUCTURAL DE SUPERFICIES DE FRACTURA

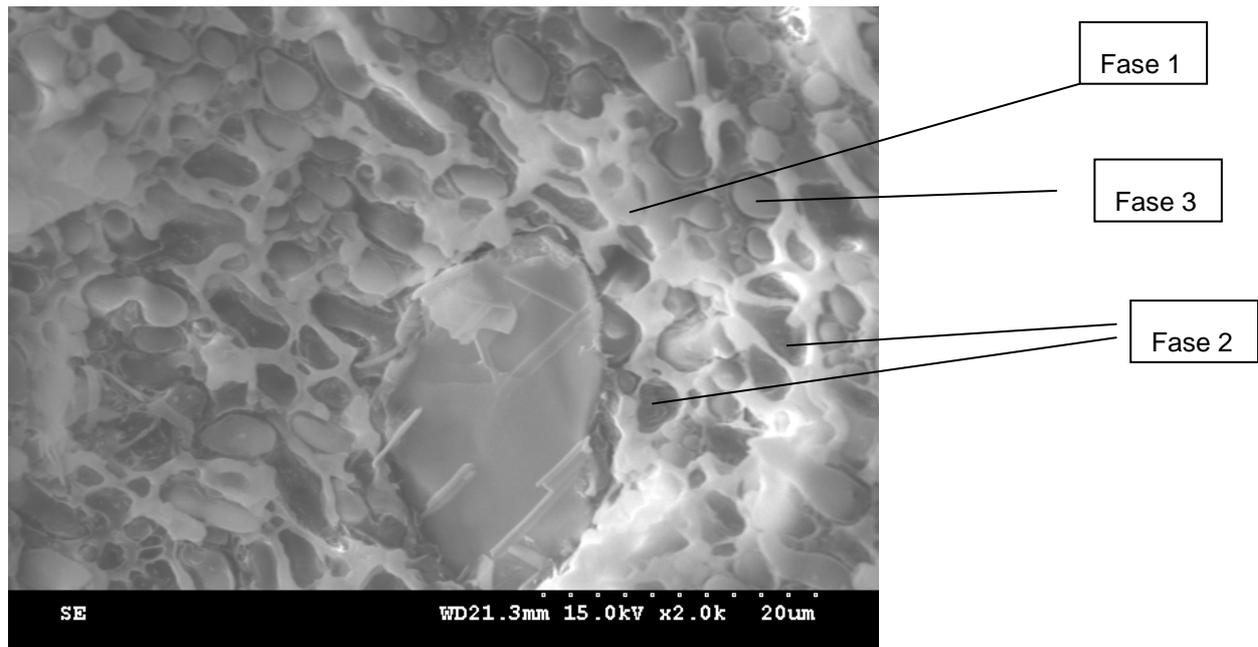


Fig. 3.8: Imagen SEM de mezcla de plásticos 30 LDPE/ 40 HDPE/ 30 PP sin compatibilizante preparada por compresión.

En la fig. 3.8, se observa una estructura trifásica caracterizada por una fase continua reticular y monofásica de color blanquecino (fase 1) en cuyos espacios interreticulares se puede ubicar aleatoriamente dos tipos de arreglo:

- Fase con morfología de cartón prensado parcialmente adherida a la fase 1 con apariencia de laminillas alternadas de color blanquecino con otras más opacas a modo de eutéctica a la que se denomina “fase 2”
- Monofásico, “fase 3” consistente de islotes grises con forma globular integralmente sólida rodeada generalmente por la zona bifásica (fase 2) sin adherencia alguna

De acuerdo a la composición de la mezcla y al conocimiento de la inmiscibilidad entre los polímeros de la mezcla, las fases descritas estarían conformadas por:

- Fase 1: Retícula de HDPE
- Fase 2: Mezcla en laminas alternadas con forma de “cartón prensado” que correspondería al PP [87]
- Fase 3: Islotes de LDPE



Fig. 3.9: Imagen SEM de mezcla de plásticos con cáscara de arroz: 70 (Mezcla)/ 30 cáscara de arroz preparada por compresión.

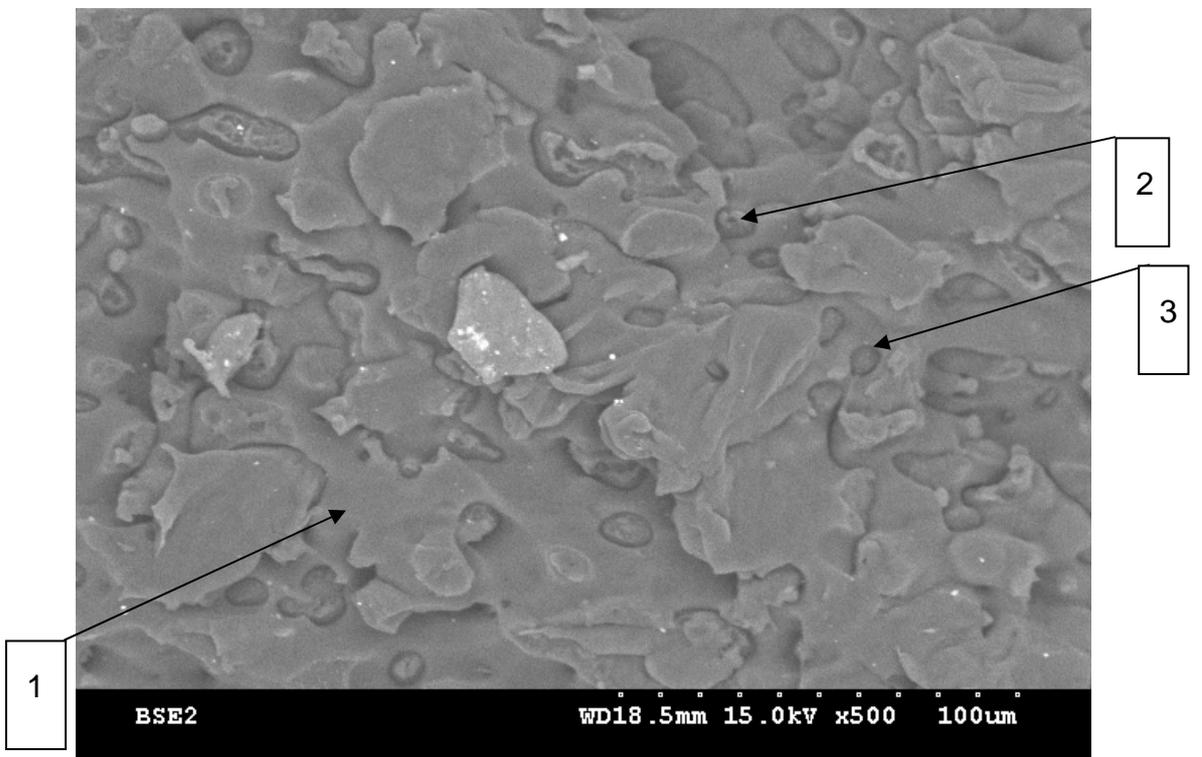


Fig. 3.10: Imagen SEM de mezcla de plásticos con compatibilizante: 90 Mezcla / 10 compatibilizante preparada por inyección.

En la figura 3.9 la superficie de fractura de mezcla de plásticos muestra algunas adherencias (1) con pared interna extruida de cáscara de arroz (CA) de gran tamaño y sección transversal íntegra. También se muestran algunas otras áreas de contacto conteniendo partículas de menor tamaño y adherencias. Se observa además que la superficie de fractura de la fase polimérica (2) alrededor de la superficie interna de la cáscara de arroz es ha sufrido deformación plástica intensa

La superficie fracturada de la figura 3.10, presenta una fase predominante con amplia deformación plástica (1) conteniendo a otras, una con fractura típica de copa y cono (2) y otra frágil bifásica manteniendo su morfología de alternancia laminar (3). Las zonas de intensa deformación plástica estarían relacionadas con las zonas monofásicas definidas tanto como HDPE y PP mostradas en la micrografía de la figura 3.8 y ello podría deberse a la presencia del compatibilizante.

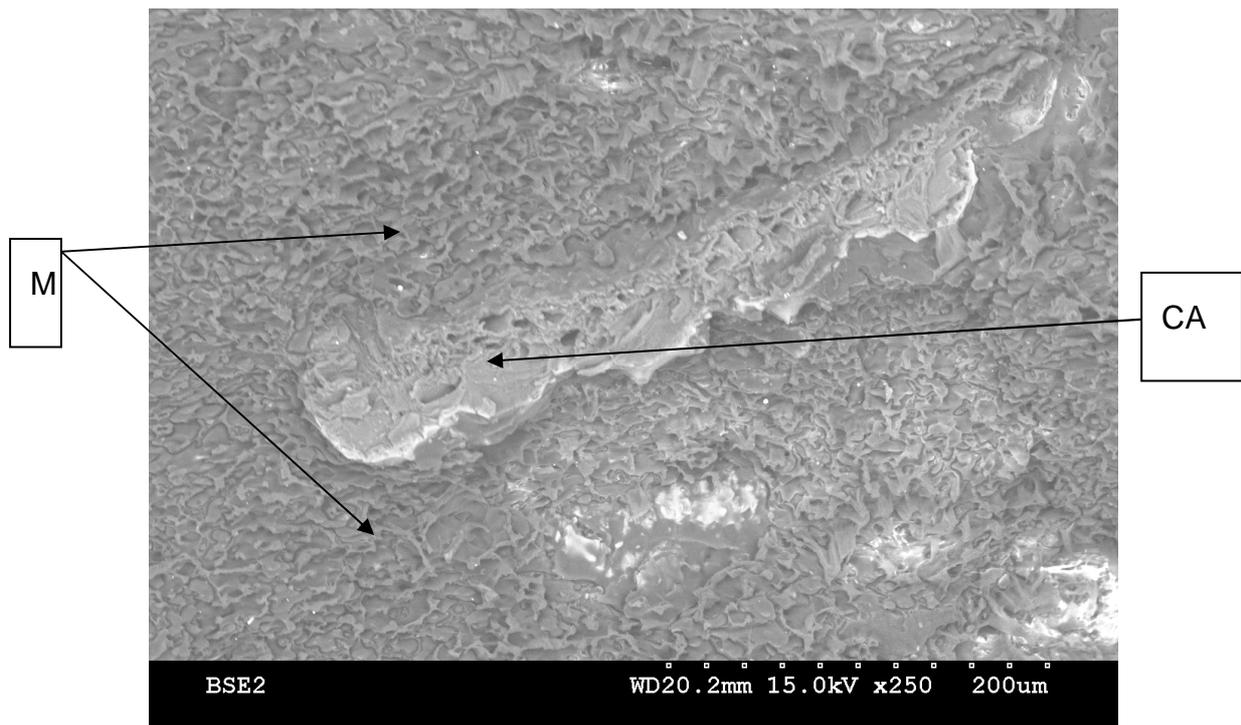


Fig. 3.11: Imagen SEM de mezcla de plásticos con cáscara de arroz y compatibilizante: 70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante preparada por compresión.

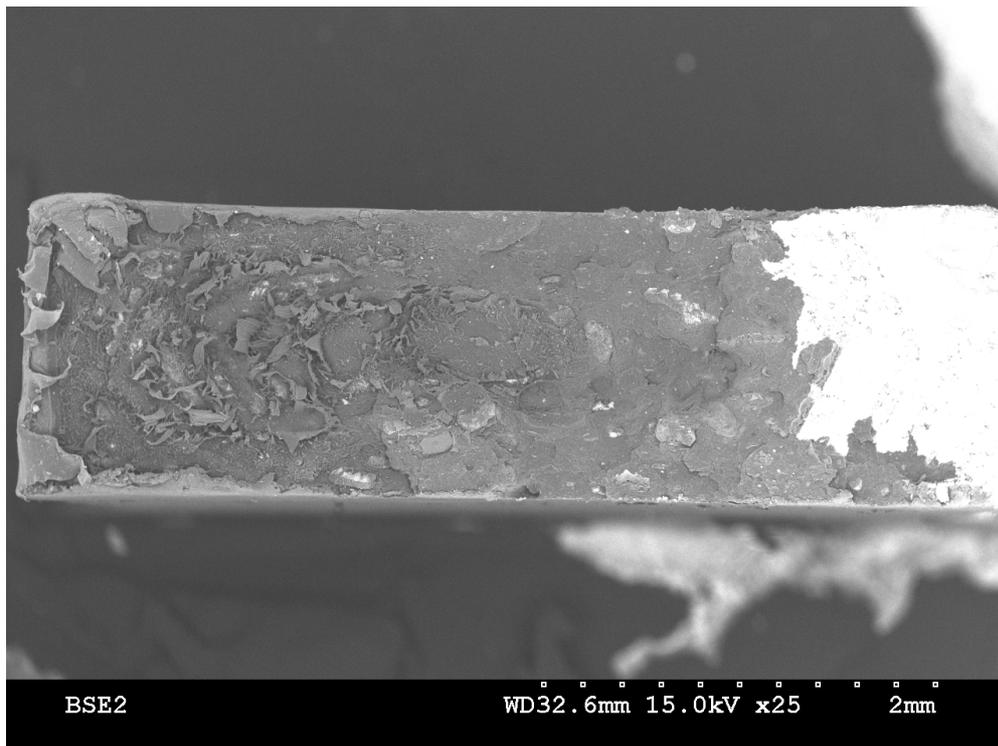


Fig. 3.12: Imagen SEM de superficie de probeta fracturada conteniendo 70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante preparada por inyección.

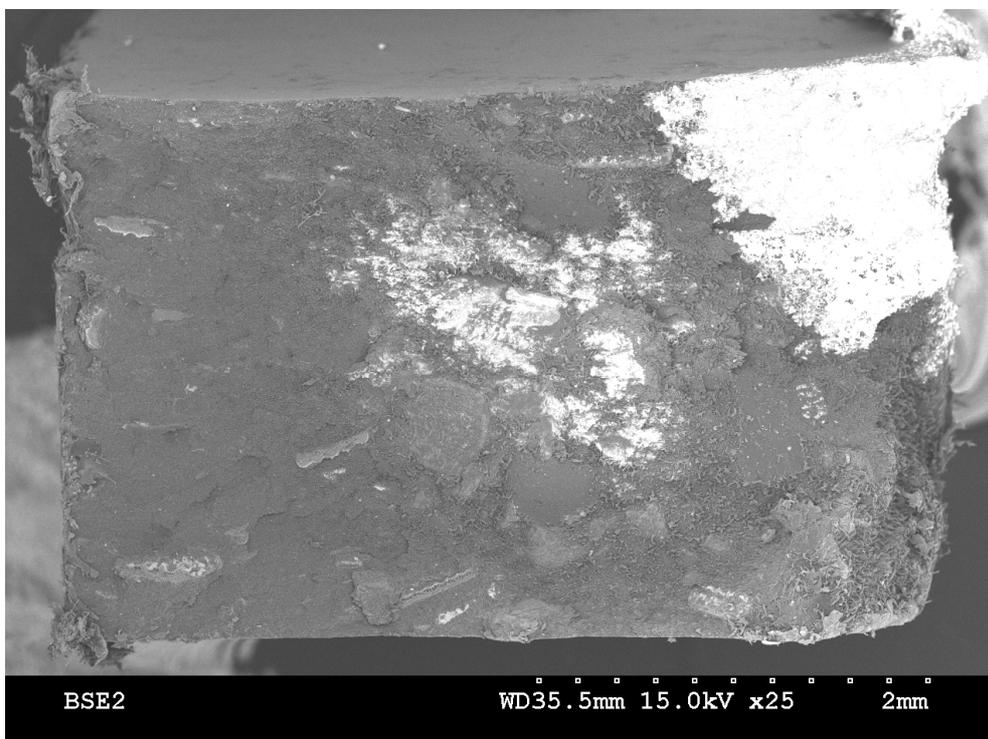


Fig. 3.13: Imagen SEM de superficie de probeta fracturada conteniendo 70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante preparada por compresión.

La imagen de la figura 3.11, muestra una fase de gran deformación plástica típica de la mezcla polimérica con agente compatibilizante (M) generalmente adherida a la superficie externa e interna de la cáscara de arroz (CA), la cual a su vez exhibe deformación plástica de la estructura interna a diferencia de la estructura superficial. La intensidad de la deformación y la forma de adherencia en la superficie interna, varía con el espesor de la cáscara de arroz.

En la figura 3.12, se observa áreas con amplia deformación plástica (bordes y centro de superficie) y entre ellas otra zona de fractura con deformación plástica menos intensa

En la figura 3.13, se observa que el área de fractura tiene una morfología de fractura frágil con superficies expuestas de cáscaras de arroz de mayor tamaño.

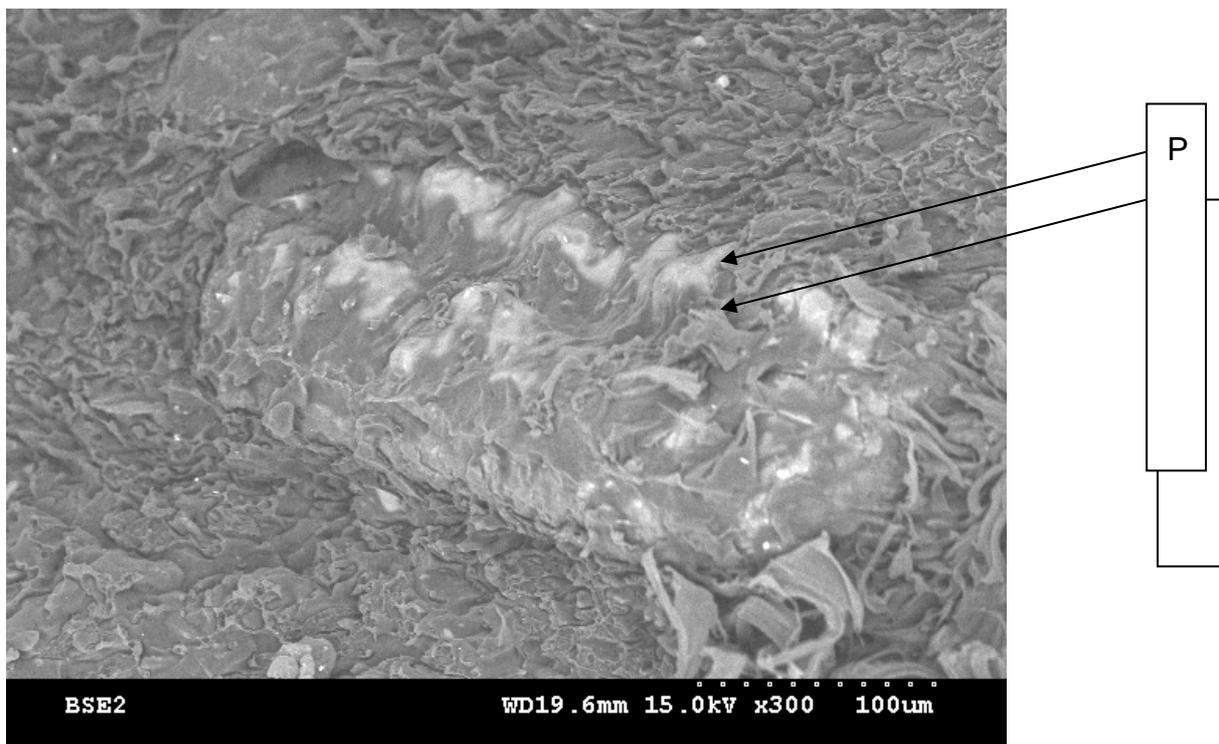
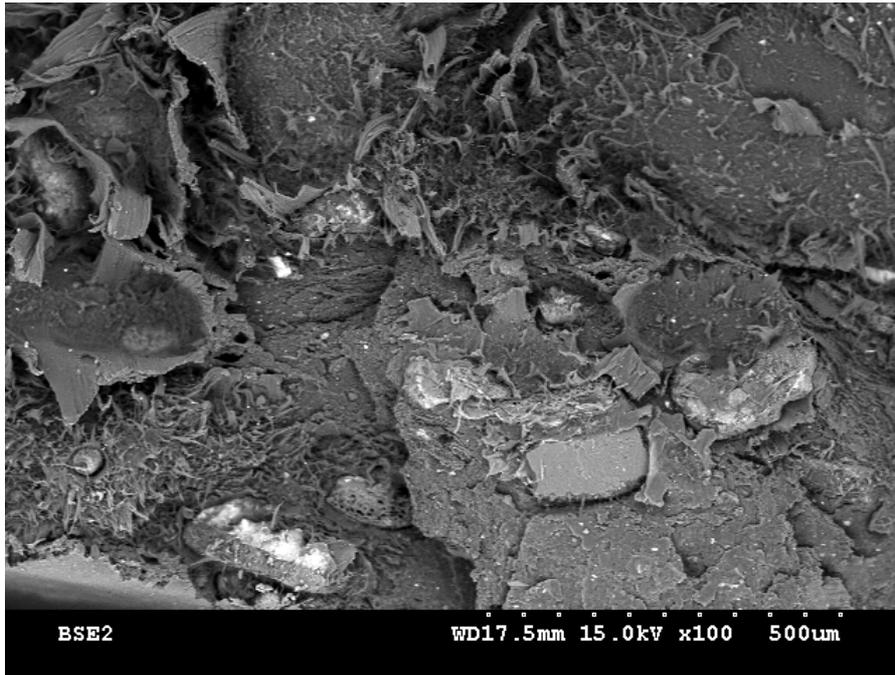
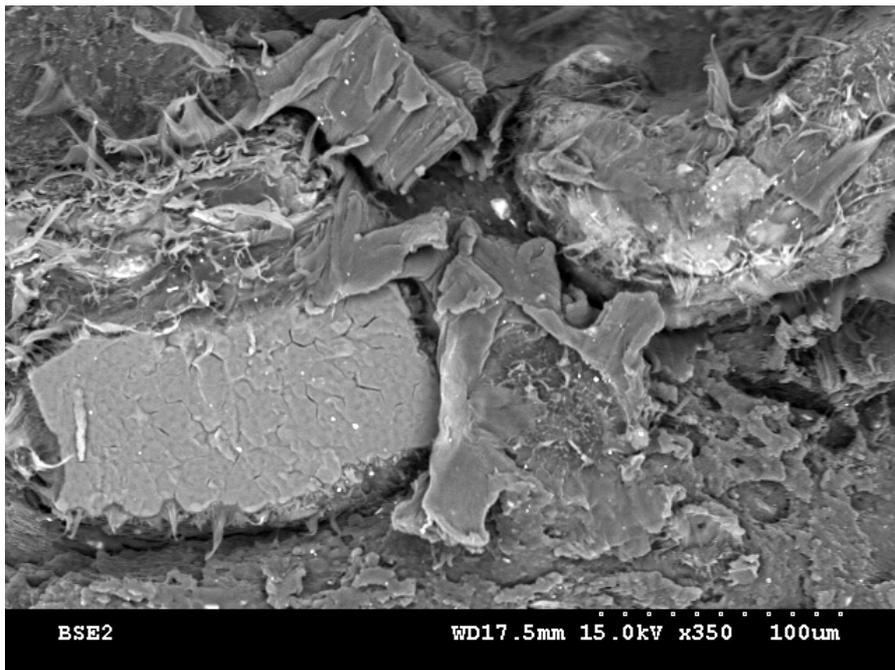


Fig. 3.14: Imagen SEM de superficie de fractura de la mezcla de plásticos con cáscara de arroz y compatibilizante: 70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante preparada por compresión



a)



b)

Fig. 3.15: Imagen SEM de superficie de fractura de la mezcla de plásticos preparada por inyección con cáscara de arroz y compatibilizante: 70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante, a) 100 x , b) 350 x

En la imagen de la figura 3.14, se identifica la mayor adherencia del plástico en los canales de la lemma (L) y menor adherencia en las protrusiones (P). El material de mezcla adherido presenta amplia deformación plástica que correspondería a la fracción del HDPE y de PP monofásico en la mezcla, siguiendo el criterio de Lee [83]

En las micrografías de la figura 3.15, se observa la orientación preferente de partículas fibrosas de cáscara de arroz y fractura con gran deformación plástica de material adherido a superficie interior de cáscara. Se observan también áreas con adherencias y sin adherencias del plástico a la cáscara de arroz, así como áreas con despegue de material en superficie de la cáscara.

3.3. ANALISIS DE COMPOSICION QUIMICA EN CÁSCARA DE ARROZ Y MEZCLA DE PLÁSTICOS

Se ha realizado este análisis en cuatro puntos con el propósito de identificar la influencia de la sílice en la adherencia entre los plásticos y la cáscara de arroz.

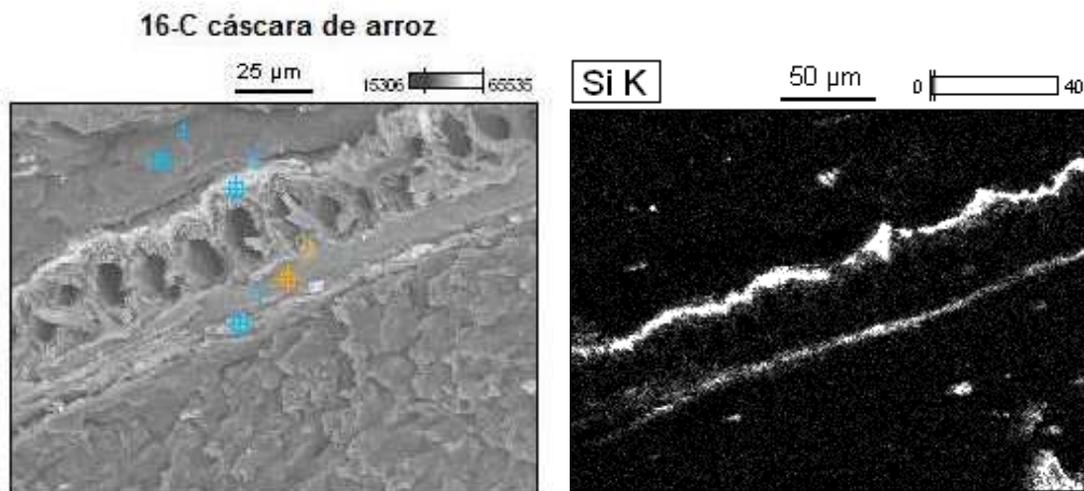


Fig. 3.16: Imagen SEM y micrografía de Silicio con números de identificación para composición química en superficie de compuesto preparado por compresión (70 Mezcla / 20 cáscara de arroz / 10 compatibilizante).

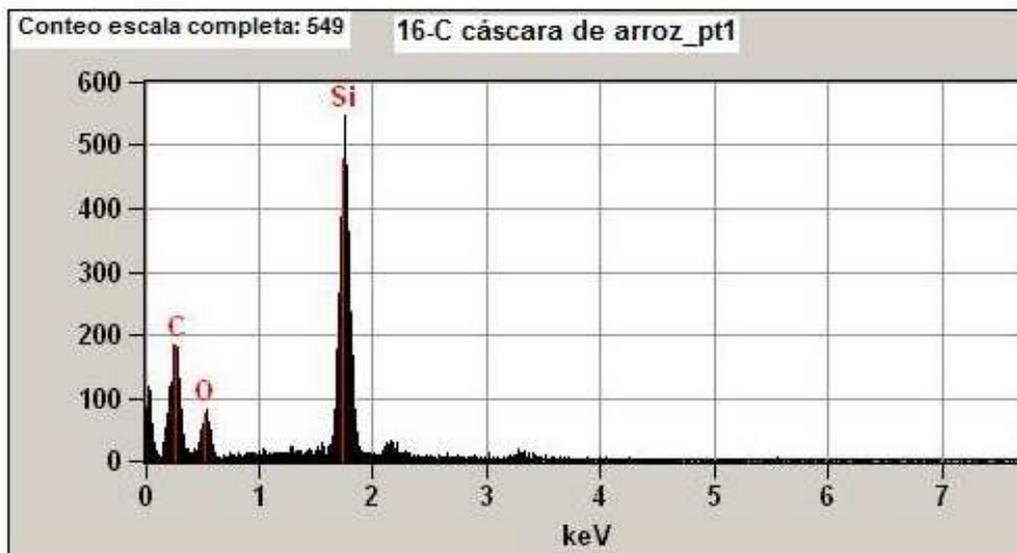


Fig. 3.17: Espectrografía de Sílice en puntos 1, y 2 en la sección transversal de la cáscara de arroz.

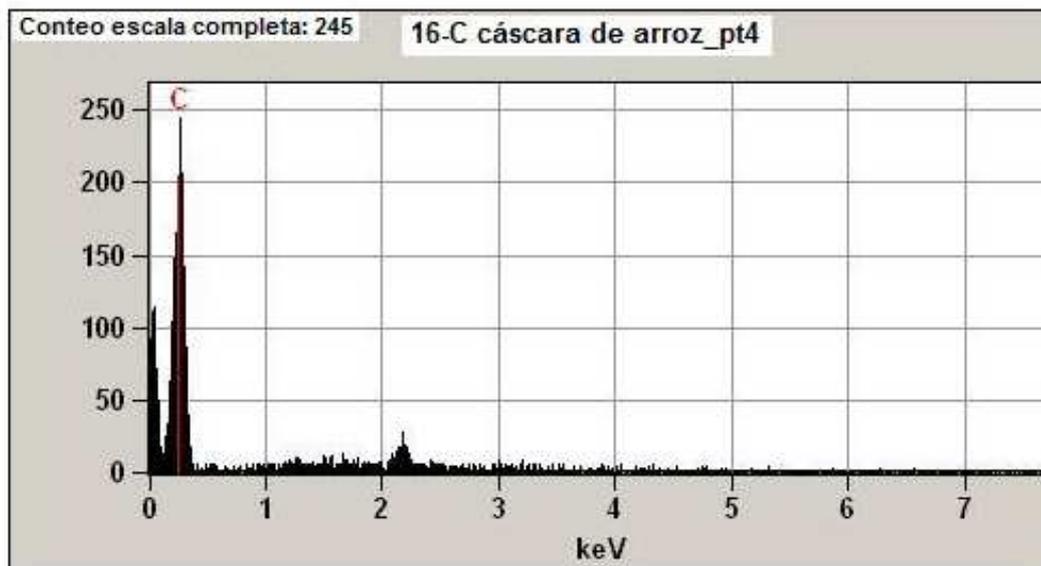
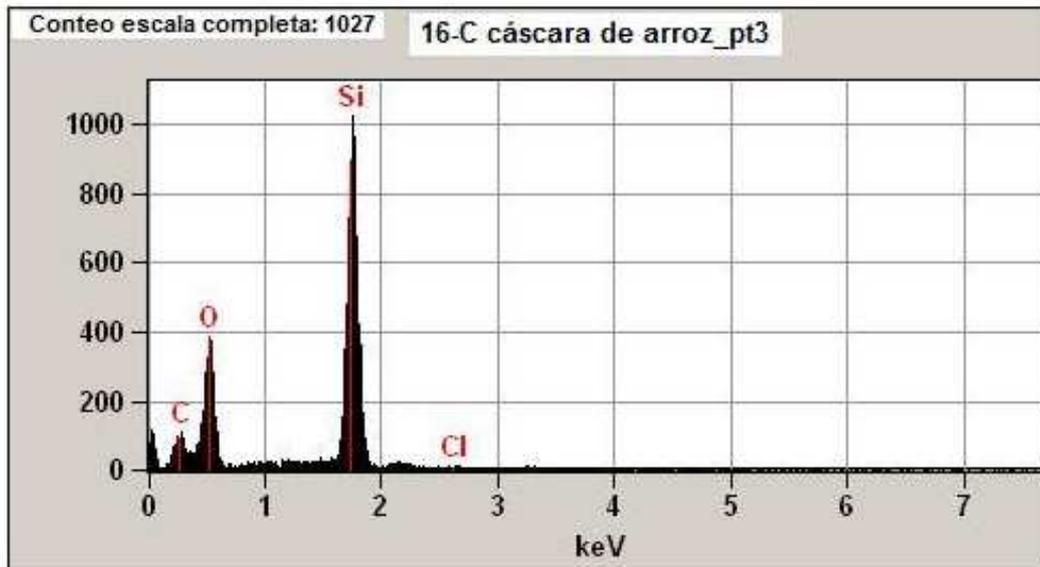


Fig. 3.18: Espectrografía de Sílice en puntos 3 y 4 en la sección transversal de la cáscara de arroz.

Weight %

	C	O	Si	Cl	K
16-C rice husk_pt1	61.04	14.91	24.05		
16-C rice husk_pt2	61.55	35.20			3.25
16-C rice husk_pt3	29.77	37.90	31.94	0.38	
16-C rice husk_pt4	100.00				

Atom %

	C	O	Si	Cl	K
16-C rice husk_pt1	73.97	13.56	12.46		
16-C rice husk_pt2	69.18	29.70			1.12
16-C rice husk_pt3	41.34	39.51	18.97	0.18	
16-C rice husk_pt4	100.00				

Cuadro 3.5: Contenido en peso y atómico de silicio detectado en los puntos 1,2,3 y 4 de la sección transversal de la cáscara de arroz.

La identificación del contenido de silicio a través del multiespectrometro EDS –WDS realizada en Lille accesorio al microscopio de barrido (SEM) para los puntos 1, 2, 3 y 4 de la microestructura de la figura 3.16 y los espectrogramas de las figuras 3.17 y 3.18 revelan que la superficie de la cáscara de arroz (puntos 1 y 3) contiene silicio mientras que la microestructura de la sección interior transversal no presenta contenido de silicio. Ello explicaría las diferentes posibilidades de adherencia tanto en las zonas de mayor contenido de silicio en la protuberancia externa de la cáscara de arroz como se ha observado en la micrografía de la figura 3.14 y contribuye a confirmar la adherencia observada en la zona transversal interna de la micrografía de la figura 3.9, concordante con Q. Zhao [99].

Es decir que en ausencia de compatibilizante es posible la adherencia de los componentes de la mezcla polimerica en la superficie transversal

interna, lo cual puede ser mejorado con presencia de compatibilizante de tipo lignocelulosico. A su vez la adherencia de la mezcla polimerica a la superficie externa con alto contenido de sílice es posible a través de un compatibilizante que aproveche la naturaleza del silicio orgánico presente en la cáscara de arroz.

CONCLUSIONES

El análisis de las propiedades obtenidas de los ensayos de tracción de la mezcla polimérica por efecto de la adición de cáscara de arroz y compatibilizante, el análisis por microscopia y caracterización química de la superficie de fractura, permite concluir que:

- Se ha identificado que la mezcla de poliolefinas es inmiscible entre sus componentes produciendo una distribución aleatoria de las mismas en la microestructura.
- La adición de cáscara de arroz a la mezcla de poliolefinas disminuye su máxima resistencia y deformación, comparada a los valores logrados por la adición de cáscara de arroz a poliolefinas puras, en las cuales el HDPE tiene el valor más alto.
- La adición de compatibilizante a las mezclas de poliolefinas con cáscara de arroz reduce la pérdida de resistencia de dichas mezclas.
- El comportamiento mecánico de las mezclas poliméricas puede ser caracterizado a través del índice denominado “capacidad de carga” que relaciona el esfuerzo máximo a la deformación máxima hasta rotura observada en los ensayos de tracción.
- La adición de cáscara de arroz incrementa el índice “capacidad de carga” de la mezcla de poliolefinas de manera altamente sensible comparado a la adición de compatibilizante.

- Se ha identificado a nivel microscópico que en las mezclas poliméricas sin compatibilizante existe cierto grado de adhesión de las poliolefinas con la superficie interna de la cáscara de arroz.
- Considerando que los componentes de la mezcla son fundamentalmente inmiscibles entre sí y que durante la mezcla se distribuye aleatoriamente las superficies de las partículas fracturadas de cáscara de arroz es posible observar diferentes grados de asociación de las poliolefinas con dichas partículas.
- Se ha observado que la fase mayoritaria caracterizada como HDPE y adyacente a las partículas de cáscara de arroz en presencia de compatibilizante, tiene buena adherencia, lo cual tiene relación con la deformación intensiva observada.
- Se observa que la cantidad de silicio detectado en la zona más superficial de las enervaduras de la cáscara de arroz es mayor que en sus depresiones o canales.
- No se ha detectado contenido de silicio alguno en la estructura interepitelial, la cual corresponde al arreglo del tejido celulósico.
- La adherencia del componente mayoritario de la mezcla es mayor en la zona de los canales que en la superficie de la enervaduras de la cáscara de arroz, es decir que hay mayor adherencia en las zonas de menor contenido de silicio, lo cual tiene coherencia con lo observado por Park y Lee [83],[84].

Finalmente es posible concluir que la adición de cáscara de arroz y compatibilizante a la mezcla de plásticos poliolefinicos reciclables produce un incremento del índice de “capacidad de carga” que podría ser un factor de diseño utilizable para la obtención de estructuras por compresión o inyección donde la resistencia es el atributo principal con la mínima deformación hasta rotura.

Se propone realizar estudios posteriores que provean información sobre:

el efecto de adicionar polímeros y adhesivos naturales como el quitosano y el almidón en la rigidez y resistencia en condiciones de biodegradación de las mezclas de poliolefinas.

el efecto de incrementar el esfuerzo de corte y velocidad de enfriamiento para mejorar la rigidez y resistencia a través del control del grado de dispersión y cristalinidad de las mezclas en presencia de fibras naturales.

Bibliografía

- [1] V. Goodship, *Introduction to Plastics Recycling: Second edition*, Smithers Rapra Press, 2008.
- [2] A.L. Andrady, *Plastics and the Environment*, Wiley-Interscience, 2003.
- [3] L. Lundquist, Y. Leterrier, P. Sunderland, y J. Manson, *Life Cycle Engineering of Plastics: Technology, Economy and Environment*, Elsevier Science, 2001.
- [1] Publicado por el Programa de la Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD), *Informe sobre Desarrollo Humano 2007-2008*.
- [5] K. Van de Velde y P. Kiekens, "Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications," *Polymer Testing*, vol. 21, 2002, págs. 433-442.
- [6] M.N. Belgacem y A. Gandini, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier Science, 2008.
- [7] D.K. Platt, *Biodegradable Polymers: Market Report*, Smithers Rapra Press, 2007.
- [8] E. Rudnik, *Compostable Polymer Materials*, Elsevier Science, 2008.
- [9] M. Berins, *Plastics Engineering Handbook Of The Society Of The Plastics Industry*, Springer, 1991.
- [10] D.A.D. McNaught y A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, WileyBlackwell, 1997.
- [11] "Basic definitions of terms relating to polymers (1974)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 40, 1974, págs. 477-492.
- [12] R.A. Meyers, *Encyclopedia of Physical Science and Technology, Eighteen-Volume Set, Third Edition*, Academic Press, 2001.
- [13] "Stereochemical definitions and notations relating to polymers," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 53, 1981, págs. 733-752.
- [14] B. Lotz, "The structure and morphology of crystalline polymers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions*

- with Materials and Atoms, vol. 131, Ago. 1997, págs. 13-21.
- [15] E.A. Di Marzio, "The ten classes of polymeric phase transitions: their use as models for self-assembly," *Progress in Polymer Science*, vol. 24, Jun. 1999, págs. 329-377.
- [16] G. Allegra, P. Corradini, H. Elias, P.H. Geil, H.D. Keith, y B. Wunderlich, "Definitions of terms relating to crystalline polymers (Recommendations 1988)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 61, 1989, págs. 769-785.
- [17] L. Moire, E. Rezzonico, y Y. Poirier, "Synthesis of novel biomaterials in plants," *Journal of Plant Physiology*, vol. 160, 2003, págs. 831-839.
- [18] C. Sanchez, "Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi," *Biotechnology Advances*, vol. 27, Mar. , págs. 185-194.
- [19] R. Chandra y R. Rustgi, "Biodegradable polymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 23, Nov. 1998, págs. 1273-1335.
- [20] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, y J. Nava-Saucedo, "Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review," *Chemosphere*, vol. 73, Sep. 2008, págs. 429-442.
- [21] E. Chiellini, A. Corti, y S. D'Antone, "Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers - biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, Jul. 2007, págs. 1378-1383.
- [22] E. Chiellini, A. Corti, S. D'Antone, y R. Solaro, "Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials," *Progress in Polymer Science*, vol. 28, Jun. 2003, págs. 963-1014.
- [23] A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, y S. Ahmed, "Biological degradation of plastics: A comprehensive review," *Biotechnology Advances*, vol. 26, May. , págs. 246-265.
- [24] I. Mita, R.F.T. Stepto, y U.W. Suter, "Basic classification and definitions of polymerization reactions (IUPAC Recommendations 1994)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, 1994, págs. 2483-2486.

- [25] R.B. Seymour, *Introducción a la química de los polímeros*, Editorial Reverté, 2009.
- [26] Jean-Pierre VAIRON, Michel FONTANILLE, "Polymérisation - Techniques de l'ingénieur."
- [27] D. Baskaran y A.H. Müller, "Anionic vinyl polymerization--50 years after Michael Szwarc," *Progress in Polymer Science*, vol. 32, Feb. 2007, págs. 173-219.
- [28] P.J. Dowding y B. Vincent, "Suspension polymerisation to form polymer beads," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 161, Ene. 2000, págs. 259-269.
- [29] S.C. Thickett y R.G. Gilbert, "Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms," *Polymer*, vol. 48, Nov. 2007, págs. 6965-6991.
- [30] P.S. Chum y K.W. Swogger, "Olefin polymer technologies--History and recent progress at The Dow Chemical Company," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, Ago. 2008, págs. 797-819.
- [31] A.J. Peacock, *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications*, CRC Press, 2000.
- [32] D. Nwabunma y T. Kyu, *Polyolefin Blends*, Wiley-Interscience, 2007.
- [33] M. Chanda y S.K. Roy, *Plastics technology handbook*, CRC Press, 2006.
- [34] CHATAIN Michel, "Comportements physique et thermomécanique des plastiques."
- [35] I.M. Ward y J. Sweeney, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, 2004.
- [36] "Definitions of terms individual macromolecules IUPAC.pdf."
- [37] "Ch_17_Cpt_Polymeres.pdf."
- [38] A. Galeski, "Strength and toughness of crystalline polymer systems," *Progress in Polymer Science*, vol. 28, Dic. 2003, págs. 1643-1699.
- [39] D.V. Krevelen, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group*

- Contributions, Elsevier Science Ltd, 1997.
- [40] A. Shenoy, Thermoplastic Melt Rheology and Processing, CRC Press, 1996.
- [41] M.L. Di Lorenzo, "Spherulite growth rates in binary polymer blends," Progress in Polymer Science, vol. 28, Abr. 2003, págs. 663-689.
- [42] K.L. Edwards, "A designers' guide to engineering polymer technology," Materials & Design, vol. 19, Feb. 1998, págs. 57-67.
- [43] M. Gahleitner, "Melt rheology of polyolefins," Progress in Polymer Science, vol. 26, Ago. 2001, págs. 895-944.
- [44] Rudy KOOPMANS, "Défauts d'extrusion."
- [45] A.J. Morrissey y J. Browne, "Waste management models and their application to sustainable waste management," Waste Management, vol. 24, 2004, págs. 297-308.
- [46] Congreso de la Republica del Peru, "Ley 27314, Ley Deneral de residuos solidos," Jul. 2000.
- [47] J. Tanskanen, "Strategic planning of municipal solid waste management," Resources, Conservation and Recycling, vol. 30, Ago. 2000, págs. 111-133.
- [48] United Nations Environment Programme Division of Technology, Industry and Economics, Solid Waste Management.
- [49] D.C. Wilson, C. Velis, y C. Cheeseman, "Role of informal sector recycling in waste management in developing countries," Habitat International, vol. 30, Dic. 2006, págs. 797-808.
- [50] "20041108_sec_es_plásticos.pdf."
- [51] "DocNewsNo8753DocumentNo7218.PDF."
- [52] GRUPO TÉCNICO NACIONAL DE EMPAQUES RÍGIDOS PARA PRODUCTOS DE CONSUMO MASIVO - GTNER, "Diagnóstico y propuestas para la gestión y manejo de empaques rígidos para productos de consumo masivo."
- [53] La Mantia, Francesco Paolo, Recycling of Plastic Materials, ChemTec

Publishing, 1993.

- [54] C.A. Sikalidis, A.A. Zabaniotou, y S.P. Famellos, "Utilisation of municipal solid wastes for mortar production," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 36, Ago. 2002, págs. 155-167.
- [55] H. Bockhorn, J. Hentschel, A. Hornung, y U. Hornung, "Environmental engineering: Stepwise pyrolysis of plastic waste," *Chemical Engineering Science*, vol. 54, Jul. 1999, págs. 3043-3051.
- [56] W. Kaminsky, B. Schlesselmann, y C. Simon, "Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 32, Abr. 1995, págs. 19-27.
- [57] G. Dodbiba and T. Fujita, "Progress in Separating Plastic Materials for Recycling."
- [58] Jean-Jacques ROBIN, "Recyclage des thermoplastiques."
- [59] V. Gente, F. La Marca, F. Lucci, P. Massacci, y E. Pani, "Cryo-comminution of plastic waste," *Waste Management*, vol. 24, 2004, págs. 663-672.
- [60] V. Gente, F. La Marca, F. Lucci, y P. Massacci, "Electrical separation of plastics coming from special waste," *Waste Management*, vol. 23, 2003, págs. 951-958.
- [61] H. Shent, R.J. Pugh, y E. Forssberg, "A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 25, Feb. 1999, págs. 85-109.
- [62] H. Alter, "The recovery of plastics from waste with reference to froth flotation," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 43, Ene. 2005, págs. 119-132.
- [63] H. Shen, E. Forssberg, y R.J. Pugh, "Selective flotation separation of plastics by particle control," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 33, Ago. 2001, págs. 37-50.
- [64] M. Carvalho, E. Agante, y F. Durho, "Recovery of PET from packaging plastics mixtures by wet shaking table," *Waste Management*, vol. 27, 2007, págs. 1747-1754.

- [65] G. Ferrara, P. Bevilacqua, L. De Lorenzi, y M. Zanin, "The influence of particle shape on the dynamic dense medium separation of plastics," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 59, Jun. 2000, págs. 225-235.
- [66] R.D. Pascoe y B. O'Connell, "Flame treatment for the selective wetting and separation of PVC and PET," *Waste Management*, vol. 23, 2003, págs. 845-850.
- [67] R.D. Pascoe y B. O'Connell, "Development of a method for separation of PVC and PET using flame treatment and flotation," *Minerals Engineering*, vol. 16, Nov. 2003, págs. 1205-1212.
- [68] G. Dodbiba, N. Haruki, A. Shibayama, T. Miyazaki, y T. Fujita, "Combination of sink-float separation and flotation technique for purification of shredded PET-bottle from PE or PP flakes," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 65, May. 2002, págs. 11-29.
- [69] G. Dodbiba, J. Sadaki, K. Okaya, A. Shibayama, y T. Fujita, "The use of air tabling and triboelectric separation for separating a mixture of three plastics," *Minerals Engineering*, vol. 18, Dic. 2005, págs. 1350-1360.
- [70] Vannessa Goodship, *Introduction to Plastics Recycling*, Smithers Rapra, 2007, .
- [71] w. J. Work, "definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials," *pure appl. Chem.*, vol. Vol. 76, págs. Pp. 1985–2007, 2004.
- [72] L.A. Utracki, *Polymer Blends Handbook*, Springer, 2006.
- [73] B.A. Miller-Chou y J.L. Koenig, "A review of polymer dissolution," *Progress in Polymer Science*, vol. 28, Ago. 2003, págs. 1223-1270.
- [74] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, y R. Jerome, "Strategies for compatibilization of polymer blends," *Progress in Polymer Science*, vol. 23, 1998, págs. 707-757.
- [75] A. Keller, "Morphology of polymers," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 64, 1992, págs. 193-204.

- [76] M. Dupeux, *Science des matériaux*, Dunod, 2004.
- [77] P. Mallick, *Fiber-reinforced Composites*, CRC Press, 1993.
- [78] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, y Y. Xu, "Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, Ene. 2008, págs. 90-98.
- [79] S.T. Georgopoulos, P. Tarantili, E. Avgerinos, A. Andreopoulos, y E. Koukios, "Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 90, Nov. 2005, págs. 303-312.
- [80] Rose Marie Garay M.1*, Mónica Rallo de la B.1, René Carmona C.1, and Jaime Araya C.2, "CHARACTERIZATION OF ANATOMICAL, CHEMICAL, AND BIODEGRADABLE PROPERTIES OF FIBERS FROM CORN, WHEAT, AND RICE RESIDUES."
- [81] Te-Tzu Chang, Eliseo A. Bardenas, "The Morphology And Varietal Characteristics Of The Rice Plant," Dic. 1965.
- [82] "Ultrastructural morphologic description of the wild rice species *Oryza latifolia* in Costa Rica."
- [83] B. Park, S.G. Wi, K.H. Lee, A.P. Singh, T. Yoon, y Y.S. Kim, "Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques," *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, Sep. 2003, págs. 319-327.
- [84] B. Park, S.G. Wi, K.H. Lee, A.P. Singh, T. Yoon, y Y.S. Kim, "X-ray photoelectron spectroscopy of rice husk surface modified with maleated polypropylene and silane," *Biomass and Bioenergy*, vol. 27, Oct. 2004, págs. 353-363.
- [85] A.G. Facca, M.T. Kortschot, y N. Yan, "Predicting the elastic modulus of natural fibre reinforced thermoplastics," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, Oct. 2006, págs. 1660-1671.
- [86] A.G. Facca, M.T. Kortschot, y N. Yan, "Predicting the tensile strength of natural fibre reinforced thermoplastics," *Composites Science and Technology*, vol. 67, Sep. 2007, págs. 2454-2466.

- [87] H.G. Karian, Handbook of polypropylene and polypropylene composites, CRC Press, 2003.
- [88] V. Massardier, "Le recyclage des melanges de polymeres thermoplastiques. Aspects thermodynamiques, chimiques et applications industrielles Recycling of polymer wastes as blends. Thermodynamic, chemical aspects, applications at the industrial scale.," Comptes Rendus Chimie, vol. 5, Jun. , págs. 507-512.
- [89] Y. Wang, B. Na, Q. Fu, y Y. Men, "Shear induced shish-kebab structure in PP and its blends with LLDPE," Polymer, vol. 45, Ene. 2004, págs. 207-215.
- [90] R. Su, K. Wang, P. Zhao, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu, L. Li, y L. Li, "Shear-induced epitaxial crystallization in injection-molded bars of high-density polyethylene/isotactic polypropylene blends," Polymer, vol. 48, Jul. 2007, págs. 4529-4536.
- [91] R. Strapasson, S. Amico, M. Pereira, y T. Sydenstricker, "Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends," Polymer Testing, vol. 24, Jun. 2005, págs. 468-473.
- [92] C.M. Tai, R.K.Y. Li, y C.N. Ng, "Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends," Polymer Testing, vol. 19, Abr. 2000, págs. 143-154.
- [93] S. Liang, H. Yang, K. Wang, Q. Zhang, R. Du, y Q. Fu, "Unique crystal morphology and tensile properties of injection-molded bar of LLDPE by adding HDPE with different molecular weights," Acta Materialia, vol. 56, Ene. 2008, págs. 50-59.
- [94] S. Bertin y J. Robin, "Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends," European Polymer Journal, vol. 38, Nov. 2002, págs. 2255-2264.
- [95] S. Panthapulakkal y M. Sain, "Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties," Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 38, Jun. 2007, págs. 1445-1454.
- [96] M.Y.A. Fuad, Z. Ismail, Z.A.M. Ishak, y A.K.M. Omar, "Application of rice husk

- ash as fillers in polypropylene: Effect of titanate, zirconate and silane coupling agents,” *European Polymer Journal*, vol. 31, Sep. 1995, págs. 885-893.
- [97] H.G.B. Premalal, H. Ismail, y A. Baharin, “Comparison of the mechanical properties of rice husk powder filled polypropylene composites with talc filled polypropylene composites,” *Polymer Testing*, vol. 21, 2002, págs. 833-839.
- [98] S.L. Favaro, M.S. Lopes, A.G. Vieira de Carvalho Neto, R. Rogerio de Santana, y E. Radovanovic, “Chemical, morphological, and mechanical analysis of rice husk/post-consumer polyethylene composites,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, Ene. 2010, págs. 154-160.
- [99] Q. Zhao, B. Zhang, H. Quan, R.C. Yam, R.K. Yuen, y R.K. Li, “Flame retardancy of rice husk-filled high-density polyethylene ecocomposites,” *Composites Science and Technology*, vol. 69, Dic. 2009, págs. 2675-2681.
- [100] S Panthapulakkal, M Sain and S Law, “Effect of coupling agents on rice-husk-filled HDPE extruded profiles.”
- [101] H. Yang, H. Kim, H. Park, B. Lee, y T. Hwang, “Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites,” *Composite Structures*, vol. 77, Ene. 2007, págs. 45-55.
- [102] K. Jayaraman y D. Bhattacharyya, “Mechanical performance of woodfibre-waste plastic composite materials,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 41, Jul. 2004, págs. 307-319.