

Diseño Preliminar de una Planta de Mezclado de Poliolefinas Comerciales y Recicladas a Escala Piloto

Chango I.*; Pazmiño M.*; Quiroz F.*

*Escuela Politécnica Nacional, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria,
Quito, Ecuador (Tel: 593-2-250-7144, e-mail: ivan.chango@epn.edu.ec; miguel.pazmino.m@gmail.com;
francisco.quiroz@epn.edu.ec)

Resumen: En este estudio se determinó la miscibilidad de los sistemas polietileno de alta densidad/polipropileno PEAD/PP y polietileno de baja densidad/polietileno lineal de baja densidad PEBD/PELBD a través del criterio de la temperatura de transición vítrea (T_g). Se efectuó la caracterización de las poliolefinas y se determinó que el contenido de material inorgánico pudo afectar la formación de sus cristales con nucleaciones heterogéneas. Se elaboraron cuatro mezclas de cada sistema de poliolefinas y se les sometieron ensayos térmicos por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se determinó que las temperaturas de fusión disminuyeron con respecto a los valores de sus componentes puros. En las mezclas PEBD/PELBD se produjeron dos nucleaciones y conforme se incrementó la concentración de PELBD se originó una tercera, mientras que en las mezclas PEAD/PP se produjo una sola nucleación en todas las concentraciones estudiadas. Además, se determinaron las temperaturas de transición vítrea de las mezclas para evaluar su miscibilidad. Se encontró que el sistema PEBD/PELBD, en todas las concentraciones estudiadas, no presentó miscibilidad. Por otro lado, en el sistema PEAD/PP, sí se encontró miscibilidad a 5, 10 y 95% de PP. La mezcla PEAD/PP 95/5 presentó las mejores condiciones de miscibilidad. Se realizó una mezcla PEAD/PP 95/5 con poliolefinas recicladas y se evaluó la T_g. Se determinó que en materiales reciclados también se produce miscibilidad a partir de las condiciones establecidas para la mezcla con poliolefinas vírgenes. Se diseñó una planta a escala piloto que procese 470 kg/día de mezcla PEAD/PP 95/5 con materiales comerciales y reciclados. Finalmente, se realizó un estudio económico preliminar con el que se determinó que el costo de producción por unidad (un saco de 25 kg) de mezcla comercial y reciclada fue de \$62,24 y \$31,64 respectivamente.

Palabras clave: Palabras claves: Mezclas, Poliolefinas, Temperatura de transición vítrea, Reciclaje.

Abstract: In this study, polyolefin blends miscibility, HDPE/PP and LDPE/LLDPE was determined through the glass transition temperature criterion (T_g). Characterization of polyolefins was performed. It was determined that the content of inorganic material could affect the crystal growth with heterogeneous nucleation. Four mixtures of each polyolefin blend were elaborated. According to Differential Scanning Calorimetry DSC thermal analysis, the melting temperatures decreased compared to the values of virgin polyolefins. There were two nucleations in LDPE/LLDPE blends. As the concentration of LLDPE increased, a third nucleation was observed. On the other hand, HDPE/PP blends showed a single nucleation at all concentrations tested. In order to evaluate blends' miscibility, glass transition temperature was determined. LDPE/LLDPE blends, at all concentrations analyzed, did not show miscibility. Moreover, HDPE/PP blends showed miscibility at 5, 10 and 95% PP. HDPE/PP 95/5 blend had the best miscibility conditions. HDPE/PP 95/5 recycled polyolefin blend was elaborated, and glass transition temperature was determined too. As result of T_g analysis, it was determined that recycled materials miscibility occurs at the same conditions of virgin polyolefin blends. After that, a pilot-scale plant to process 470 kg/day of HDPE/PP 95/5 commercial and recycled polyolefin blends was designed. Finally, a preliminary economic study was performed which determined that the cost of production per unit (a bag of 25 kg) of commercial and recycled polyolefin blend was \$62.24 and \$31.64 respectively.

Keywords: Polyolefin blends, Glass transition temperature, Recycling.

1. INTRODUCCION

Las mezclas entre polímeros han crecido paulatinamente hasta constituir cerca del 36% del total de consumo de plástico mundial. Las mezclas de poliolefinas forman parte de este grupo y se las empezó a desarrollar debido a que los polímeros sintetizados no satisfacían la creciente demanda de

aplicaciones. Entre los principales beneficios de la elaboración de mezclas se pueden citar los siguientes: mejoramiento de propiedades específicas, reducción de costos de elaboración y procesamiento, reciclaje de residuos plásticos en zonas industriales y urbanas, cambios rápidos de formulación de la mezcla en planta, entre otros [23]. Es importante aclarar que la miscibilidad en mezclas de

polímeros es un proceso de mayor complejidad comparado con mezclas entre sustancias de bajo peso molecular. Esto se debe a la mínima entropía que se genera al mezclarlos, a sus propiedades reológicas y a su gran tamaño molecular [4]. Debido a la gran producción de poliolefinas, se estima que la elaboración de sus mezclas ha crecido un 6 a 7% anual en las dos últimas décadas, esto refleja su buen desempeño tecnológico, su alta demanda en el mercado y su buena aceptación como reciclaje de residuos plásticos [10, 23].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Se utilizaron las siguientes poliolefinas comerciales:

- Polietileno de alta densidad, LG Chem Lutene-H ME8000, **PEAD**.
- Polietileno de baja densidad, The Dow Chemical Company 132G, **PEBD Dow**.
- Polietileno de baja densidad, HanwhaChemical 5302, **PEBD Hanwha**.
- Polietileno de baja densidad, QAPCO Lotrene® FB3003, **PEBD Lotrene**.
- Polietileno lineal de baja densidad, Braskem 118, **PELBD Braskem**.
- Polietileno lineal de bajadensidad, The Dow Chemical Company Dowlex™ 2645G, **PELBD Dowlex**.
- Polietileno lineal de baja densidad, Formosa Chemicals&FibreCorporation Taisox 3210, **PELBD Taisox**.
- Polipropileno, SK Energy Yuplene H360F, **PP**.

Se emplearon también poliolefinas recicladas provenientes de envases plásticos de PEAD y conectores eléctricos de PP.

2.2. Métodos

2.2.1. Caracterización de poliolefinas comerciales

Contenido de cenizas y determinación de la densidad

La determinación del porcentaje de inorgánicos se efectuó de acuerdo con el procedimiento A de la norma ASTM D 5630-06. La densidad se determinó con base en la norma ASTM D 792-08.

Análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido DSC

Los análisis térmicos se realizaron de acuerdo con la norma ASTM D 3418-08 en un calorímetro diferencial de barrido Netzsch modelo DSC F1 204 Phoenix. Los termogramas obtenidos se analizaron en el software Netzsch Proteus.

Análisis de los PELBD por espectroscopía infrarroja

Se elaboraron planchas en una prensa calefactora Carver modelo 2112-2, a 160 °C y 1 160 psi por 60 s, las cuales se analizaron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo SpectrumOne a una resolución de 2 cm⁻¹ con 60 barridos [17].

2.2.2. Evaluación de la miscibilidad de mezclas de poliolefinas

Elaboración de mezclas

Se realizaron mezclas en un reómetro Haake Rheomix 600P a 40 rpm por 6 minutos a 180 °C. Se trabajó con dos sistemas: PEBD/PELBD y PEAD/PP a diferentes concentraciones en peso. En la Fig. 1 se especifican las concentraciones de las mezclas elaboradas.

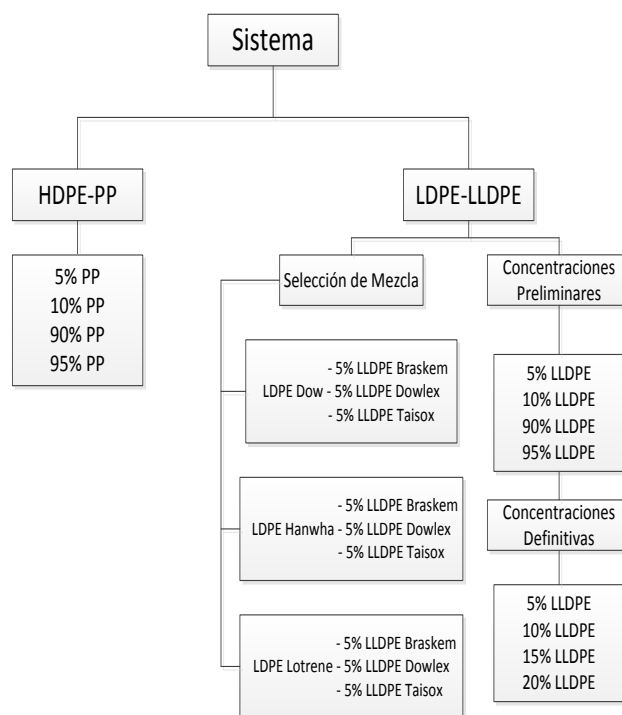


Figura 1. Esquema de las mezclas elaboradas a diferentes concentraciones en peso

Evaluación de la dispersión y distribución

Se realizaron probetas de las mezclas elaboradas en una prensa calefactora Carver modelo 2112-2 las mismas que se analizaron en una lámpara de luz fluorescente para evaluar la dispersión y distribución

Análisis térmico de las mezclas por DSC

Los ensayos térmicos de las mezclas PEBD/PELBD y PEAD/PP se efectuaron con el mismo procedimiento al empleado en los análisis térmicos de las poliolefinas comerciales.

2.2.3. Aplicación de las condiciones de miscibilidad de la mezcla con comerciales a materiales reciclados

Se efectuaron ensayos de determinación del contenido de material inorgánico y de densidad a las poliolefinas recicladas con los mismos procedimientos empleados en los materiales vírgenes. Se realizaron ensayos en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo EspectrumOne a una resolución de 4 cm^{-1} con 16 barridos. Se elaboró la mezcla reciclada PEAD/PP 95/5 y se evaluó su dispersión y distribución. Se determinó su densidad en el estado fundido en una plastómero de extrusión marca CEAST a $210 \text{ }^\circ\text{C}$ y con una carga de 2,16 kN. Los análisis térmicos se realizaron con procedimientos similares a los efectuados en las mezclas con poliolefinas vírgenes.

2.2.4. Diseño de la planta piloto de mezclado con poliolefinas comerciales y recicladas

La capacidad de la planta se estimó con base en la clasificación de residuos sólidos del DMQ [6]. Para la ubicación de la planta se tomó en consideración los criterios descritos por Sinnott [22]. El balance de masa se efectuó para determinar las corrientes de materia prima. El balance de energía se llevó a cabo en los procesos de enfriamiento y secado. Se realizó el PFD de acuerdo a los convenios recomendados para diagramas de flujo del proceso [2]. Fue necesario el dimensionamiento del extrusor con la ecuación de Rosato y Rosato [19]. De acuerdo a los datos de densidad en el estado fundido del PEAD y PP reportados por Zambrano [24], se calculó la gravedad específica de la mezcla comercial. Se determinaron las relaciones de compresión (R_c) y longitud/diámetro (L/D) [13]. Se seleccionaron los demás equipos de acuerdo a los requerimientos y capacidad de la planta.

2.2.5. Evaluación económica preliminar

Se estimaron los costos de las poliolefinas de acuerdo a los precios del mercado internacional [16]. Los costos de los equipos se obtuvieron de las proformas entregadas por proveedores locales y los valores de consumo de agua y energía eléctrica se calcularon a partir de las tarifas establecidas por la EMAAP y por la EEQ.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de poliolefinas comerciales

3.1.1. Contenido de cenizas y determinación de la densidad

En la Tabla 1 se muestran los resultados del contenido de inorgánicos y de densidad de las poliolefinas comerciales.

Se observa que las poliolefinas comerciales presentan un mínimo contenido de inorgánicos que podría deberse a la presencia de estabilizantes y aditivos [7]. Los valores de

densidad obtenidos se encuentran dentro de los rangos bibliográficos [11]. La variación de este parámetro entre el PEAD, PEBD, PELBD y PP se debe principalmente a sus estructuras y distintos grados de ramificación.

Tabla 1. Contenido de material inorgánico y densidad de las poliolefinas comerciales

Poliolefina	Contenidos de material inorgánico (ppm)	Densidad (g/cm^3)
PEAD	238 ± 11	$0,9406 \pm 0,0041$
PEBD Dow	238 ± 9	$0,9206 \pm 0,0005$
PEBD Hanwha	318 ± 10	$0,9208 \pm 0,0004$
PEBD Lotrene	150 ± 16	$0,9199 \pm 0,0004$
PELBD Braskem	210 ± 14	$0,9163 \pm 0,0005$
PELBD Dowlex	241 ± 11	$0,9193 \pm 0,0004$
PELBD Taisox	219 ± 10	$0,9192 \pm 0,0003$
PP	558 ± 19	$0,8894 \pm 0,0029$

3.1.2. Análisis térmico por DSC

En la Tabla 2 se presentan los valores de las transiciones térmicas de primer orden de las poliolefinas comerciales obtenidas a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Se observa que para el PELBD Dowlex, PELBD Taisox y PP se obtuvieron dos picos de fusión. Esto podría deberse, en PELBD, a ramificaciones en su estructura que originan dos sistemas de cristalización; mientras que en el PP pudieron producirse por su estructura de copolímero de bloque o random. Con respecto a la entalpía de fusión, el PEAD requiere la mayor energía para fundir sus cristales comparada con el resto de poliolefinas. Entre los PEBD y PELBD se aprecian diferencias en los valores de entalpía principalmente por el distinto tamaño de sus cristales. Las temperaturas de fusión determinadas se encuentran dentro del rango bibliográfico [5, 14]. Tanto los PEBD y PELBD exhibieron dos picos de cristalización, mientras que el PEAD y PP solamente uno. La presencia de dos picos de cristalización puede originarse por dos nucleaciones simultáneas de los cristales de los PEBD y PELBD en el enfriamiento [12]. Dichas nucleaciones podrían ser heterogéneas debido al material inorgánico presente en las poliolefinas [15].

En la Tabla 3 se muestran las temperaturas de transición vítrea (T_g) de las poliolefinas que formaron parte de las mezclas. El PEAD exhibe el menor valor de T_g , comportamiento que podría atribuirse a que sus regiones cristalinas perturban a sus zonas amorfas provocando una disminución en la movilidad de sus cadenas [9]. El PEBD Hanwha y el PELBD Braskem presentan valores de T_g mayores comparados con el PEAD debido al contenido de ramificaciones que ocasionan mayores fracciones amorfas en sus estructuras.

Tabla 2. Transiciones térmicas de primer orden determinadas en las poliolefinas comerciales

Poliolefina	Temperatura de fusión (°C)		Entalpía de fusión (J/g)	Temperatura de cristalización (°C)	
	-			-	
PEAD	-	134,4 ± 0,7	193,4 ± 2,0	-	113,6 ± 0,3
PEBD Dow	-	110,6 ± 0,2	133,6 ± 6,4	60,0 ± 0,6	93,8 ± 0,3
PEBD Hanwha	-	112,2 ± 0,5	126,7 ± 1,8	59,5 ± 0,4	94,0 ± 0,6
PEBD Lotrene	-	111,9 ± 0,8	132,4 ± 4,5	59,8 ± 0,1	93,7 ± 0,2
PELBD Braskem	-	125,3 ± 0,6	123,1 ± 2,8	66,9 ± 2,0	106,5 ± 0,6
PELBD Dowlex	111,5 ± 0,7	121,6 ± 0,4	129,5 ± 0,8	62,9 ± 0,4	101,2 ± 0,4
PELBD Taisox	112,6 ± 0,5	124,3 ± 0,2	125,6 ± 0,9	63,5 ± 0,3	105,3 ± 0,2
PP	148,2 ± 0,5	165,6 ± 1,1	108,1 ± 2,6	-	112,2 ± 0,7

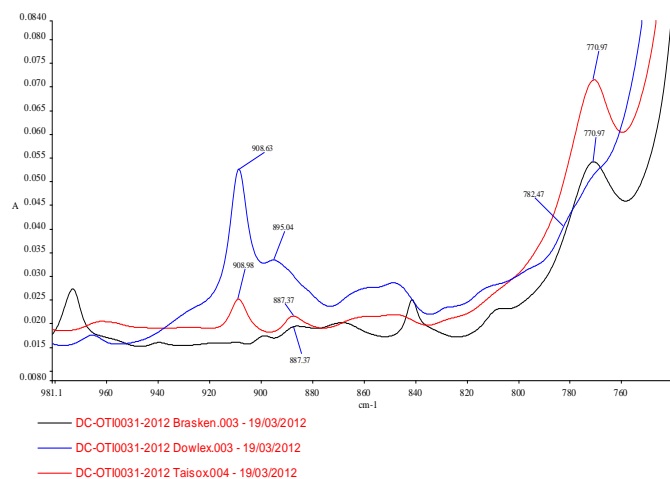
El PP exhibe un número menor de regiones cristalinas que las encontradas en el PEAD, por lo que la perturbación a las zonas amorfas disminuiría. Cabe recalcar que es complejo describir el comportamiento de la fase amorfa de los polímeros semicristalinos a través de la Tg debido a las mínimas porciones de dicha fase que existen en sus estructuras [12].

Tabla 3. Temperaturas de transición vítrea de las poliolefinas comerciales

Poliolefina	Temperatura de transición vítrea (°C)
PEAD	-125,4
PEBD Hanwha	-106,3
PELBD Braskem	-99,1
PP	-2,7

3.1.3 Análisis de los PELBD por espectroscopía infrarroja

En la Fig. 2 se aprecia el espectro de los PELBD Braskem, Dowlex y Taisox.

**Figura 2.** Espectro de los PELBD Braskem, Dowlex y Taisox entre 981 y 735 cm^{-1}

El espectro de Braskem presenta dos bandas a 887 y 770 cm^{-1} que son características del comonomero 1-buteno. En el espectro de Dowlex se muestran tres picos a 908, 895 y 782 cm^{-1} revelan la presencia de 1-hexeno, y 1-octeno. Taisox exhibe tres picos a 908, 887 y 770 cm^{-1} que indican la presencia de 1-buteno y 1-octeno. Con este estudio se demuestra que la presencia de dos picos de fusión en los PELBD Dowlex y Taisox se debe al contenido de dos tipos distintos de comonomeros en su estructura.

3.2. Evaluación de la miscibilidad de las mezclas elaboradas

3.2.1. Análisis de la zona de estabilidad y evaluación de la dispersión y distribución

En la Tabla 4 se presentan los torques y los tiempos determinados en la zona de estabilidad de las mezclas de poliolefinas elaboradas.

Se observa que para la selección de polietilenos las mezclas con PEBD Hanwha presentan el menor torque en la zona de estabilidad lo cual muestra su mejor procesabilidad comparada con los PEBD Dow y Lotrene. Esta constituye una razón por la que se escogió al PEBD Hanwha como parte del sistema PEBD/PELBD definitivo. Si se analizan los tiempos y torques para el sistema PEBD Hanwha/PELBD Braskem, se aprecia que a 90 y 95% de PELBD Braskem no se presenta zona de estabilidad razón por la cual se descartaron dichas concentraciones. En el sistema PEAD/PP se produce zona de estabilidad a 3,1 Nm y 4 minutos para todas las concentraciones. Todas las mezclas elaboradas mostraron una adecuada dispersión y distribución macroscópica.

Tabla 4. Torques y tiempos en la zona de estabilidad de las mezclas elaboradas obtenidos a 40 rpm y 180 °C

Mezcla			Torque (Nm)	Tiempo (min)
Selección de polietilenos	PEBD Hanwha	PELBD Braskem 5%	8,5	4,5
		PELBD Dowlex 5%		
		PELBD Taisox 5%		
	PEBD Dow	PELBD Braskem 5%	8,8	4,5
		PELBD Dowlex 5%		
		PELBD Taisox 5%		
	PEBD Lotrene	PELBD Braskem 5%	10,6	4
		PELBD Dowlex 5%		
		PELBD Taisox 5%		
Sistema PEBD Hanwha/PELBD Braskem	PEBD Hanwha	PELBD Braskem 95%	-	-
		PELBD Braskem 90%	-	-
		PELBD Braskem 20%	10,8	4
		PELBD Braskem 15%	10,8	4
		PELBD Braskem 10%	10	4
		PELBD Braskem 5%	8,5	4
Sistema PEAD/PP	PEAD	PP 95%	3,1	3
		PP 90%	3,1	3
		PP 10%	3,1	3
		PP 5%	3,1	3

3.2.2. Análisis térmico de las mezclas por DSC

Selección de polietilenos

En la Fig. 3 se muestra el termograma comparativo de las mezclas entre PEBD Dow, Hanwha y Lotrene con el PELBD Braskem.

Se observa que la mezcla entre Hanwha y Braskem exhibe un hombro con mejor definición que los sistemas Lotrene-Braskem y Dow-Braskem. Esta constituye otra razón por la cual se escogió a la mezcla Hanwha-Braskem como la definitiva. Por otra parte el PELBD Braskem exhibe en su estructura un solo tipo de comonomero lo cual facilita la interacción entre sus cadenas en la mezcla.

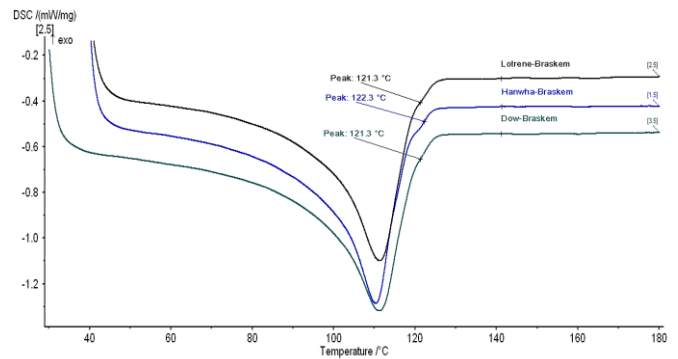


Figura 3. Termograma de las mezclas PEBD Dow, Hanwha y Lotrene con el PELBD Braskem a 10 °C/min

PEBD Hanwha/PELBD Braskem

En la Fig. 4 se muestra la comparación de los termogramas del sistema PEBD Hanwha/PELBD Braskem con todas las concentraciones y con sus componentes puros.

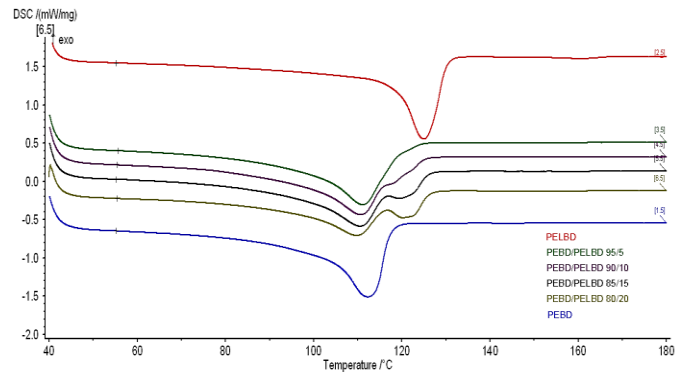


Figura 4. Termogramas del segundo calentamiento del sistema PEBD/PELBD y de sus componentes puros a 10 °C/min

Se observa que las temperaturas de fusión de ambos polietilenos en la mezcla son menores que las de sus componentes puros. Se puede apreciar también que la intensidad de los picos es proporcional al porcentaje de cada polietileno. A 10% de PELBD se producen tres transiciones térmicas por la presencia de una tercera fase cristalina en la mezcla. Por otra parte, en la Fig. 5 se muestra la comparación de los termogramas del sistema PEBD/PELBD y de sus componentes puros correspondientes al primer enfriamiento a 10 °C/min.

Se observa que las temperaturas de cristalización en la mezcla son mayores que las del PEBD y menores que las PELBD. Esto implica que el PELBD actúa como agente en la mezcla. Asimismo se aprecia que a concentraciones mayores a 10% de PELBD se produce una tercera nucleación en el sistema, efecto que puede producirse por el incremento de las cadenas cortas por parte del PELBD. En la Tabla 5 se muestran los valores de las transiciones térmicas determinadas para este sistema.

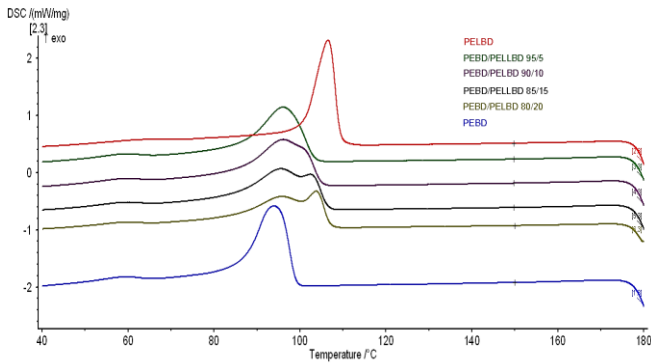


Figura 5. Termogramas del primer enfriamiento del sistema PEBD/PELBD y de sus componentes puros a 10 °C/min

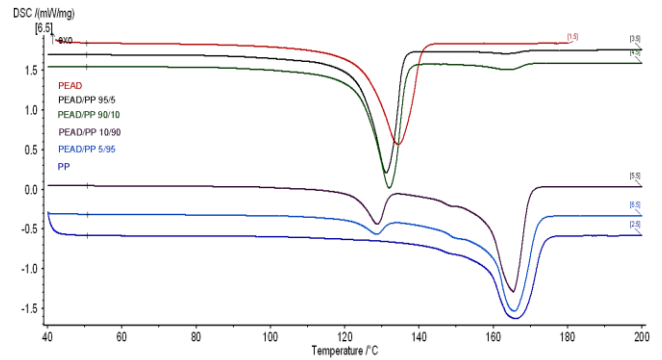


Figura 6. Termogramas del segundo calentamiento del sistema PEAD/PP y de sus componentes puros a 10 °C/min

PEAD/PP

En la Fig. 6 se presenta la comparación de los termogramas del segundo calentamiento del sistema PEAD/PP.

Se distinguen dos zonas definidas por los picos fusión tanto del PEAD como del PP vírgenes. Además se observa el descenso de la temperatura de fusión en ambos materiales. De acuerdo a Awwad et al. [1], este comportamiento podría originarse por la reducción del orden en las esferulitas de ambos materiales.

Tabla 5. Valores de las transiciones térmicas determinadas para el sistema PEBD/PELBD a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min

% PELBD	Temperatura de fusión PEBD (°C)	Temperatura de fusión PELBD (°C)	Entalpía de fusión (J/g)	Temperatura de cristalización PEBD (°C)	Temperatura de cristalización PELBD (°C)
0	112,2 ± 0,5	-	126,7 ± 1,8	94,0 ± 0,6	-
5	110,7 ± 0,4	121,9 ± 0,4	134,6 ± 5,6	95,6 ± 0,5	-
10	110,8 ± 0,4	122,9 ± 0,1	130,1 ± 1,3	95,5 ± 0,9	100,9 ± 0,2
15	110,9 ± 1,1	119,6 ± 0,9	128,6 ± 3,8	95,1 ± 1,2	102,1 ± 0,7
20	110,1 ± 0,5	121,1 ± 0,8	127,0 ± 3,7	95,4 ± 0,5	103,5 ± 0,4
100	-	125,3 ± 0,6	123,1 ± 2,8	-	106,5 ± 0,6

Por otra parte, también se aprecia la variación de la intensidad de los picos de fusión con respecto a la concentración de los componentes en la mezcla. En la Fig. 7 se comparan los termogramas del primer enfriamiento del sistema PEAD/PP. Se aprecia un pico definido en todas las curvas y se puede observar que las temperaturas de cristalización de todas las mezclas son mayores que las del PP y PEAD.

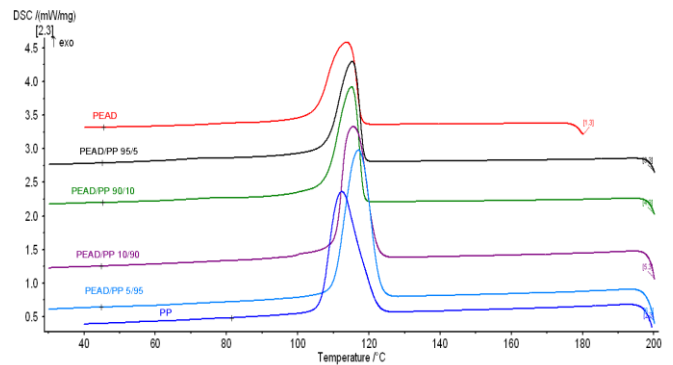


Figura 7. Termogramas del primer enfriamiento del sistema PEAD/PP y de sus componentes puros a 10 °C/min

Estas dos poliolefinas pueden presentar características de agentes nucleantes a concentraciones menores a 10%.

Tabla 6 se muestran las transiciones térmicas determinadas para el sistema PEAD/PP.

3.2.3. Determinación de la miscibilidad

PEBD Hanwha/PELBD Braskem

En la Fig. 8 se muestran los termogramas con los que se determinaron las temperaturas de transición vítrea del sistema PEBD Hanwha/PELBD Braskem. Aparentemente se observa una sola Tg, pero con el criterio de la primera derivada se

puede determinar que existen dos transiciones las cuales se encuentran solapadas debido a la cercanía de los valores de esta temperatura de sus componentes puros. Esto indica que todas las concentraciones estudiadas para este sistema son inmiscibles. Cabe recalcar que estas determinaciones fueron complejas debido al ruido presente en los termogramas.

Tabla 6. Valores de las transiciones térmicas del sistema PEAD/PP obtenidos a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min

% PEAD	Temperatura de fusión PEAD (°C)	Temperatura de fusión PP (°C)	Entalpía de fusión (J/g)	Temperatura de cristalización (°C)
0	-	165,6 ± 1,1	108,1 ± 2,6	112,2 ± 0,7
5	128,5 ± 0,1	165,6 ± 0,4	112,3 ± 3,0	117,1 ± 0,4
10	129,1 ± 0,4	165,1 ± 0,8	117,8 ± 1,5	115,8 ± 0,8
90	132,0 ± 0,2	164,0 ± 0,3	194,3 ± 3,1	115,0 ± 0,2
95	131,7 ± 0,6	163,8 ± 0,2	196,4 ± 7,1	115,3 ± 0,5
100	134,4 ± 0,7	-	193,4 ± 2,0	113,6 ± 0,3

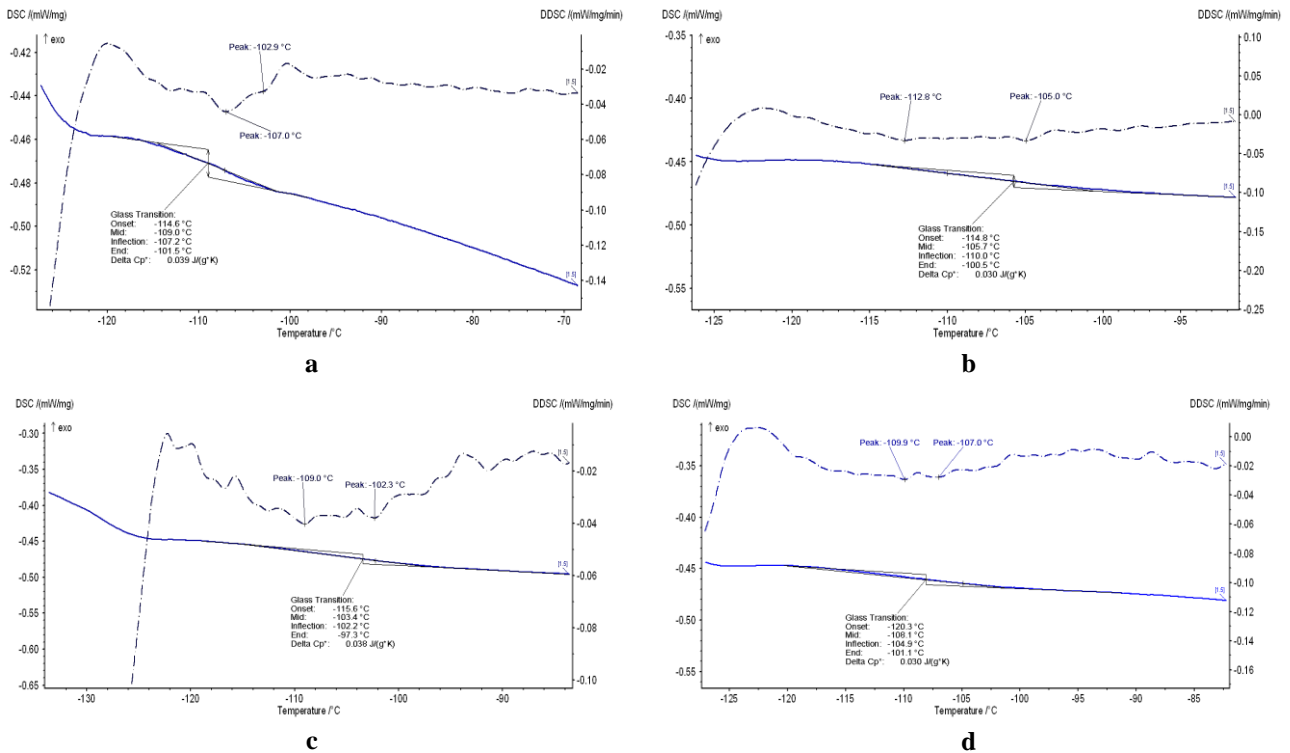


Figura 8. Termogramas del sistema PEBD Hanwha/PELBD Braskem correspondientes al segundo calentamiento a 20 °C/min: a) 5% b) 10% c) 15% y d) 20% de PELBD.

PEAD/PP

En la Fig. 9 se muestran los termogramas de las temperaturas de transición vítrea del sistema PEAD/PP. Se observa que a 5, 10 y 95% de PP existe miscibilidad debido a que las

fracciones amorfas de ambos materiales forman una sola fase [3]. Esto no ocurre a 90% de PP ya que se aprecian dos transiciones. Los valores de estas temperaturas se encuentran dentro del rango de sus componentes puros.

3.3. Aplicación de las condiciones de miscibilidad a poliolefinas recicladas

El sistema con mejores características de miscibilidad fue PEAD/PP. Esta mezcla de poliolefinas presentó miscibilidad a 5, 10 y 95% de PP. A 90%, la mezcla fue inmisible. En otras palabras existe mayor probabilidad de encontrar una adecuada interacción entre las fases amorfas a concentraciones menores a 10% de PP. Si se comparan los termogramas de Tg de las mezclas PEAD/PP 95/5 y 90/10 de la Figura 8, se observa que la primera tiene una mejor definición y exhibe una mayor variación de la capacidad

calórica que la mezcla con 10% de PP. Esto implica que las interacciones de las fases amorfas en la mezcla con 5% de PP son mayores que a 10% de este componente. Esta constituye la razón fundamental por la que se seleccionó la mezcla PEAD/PP 95/5 como la de mejores condiciones de miscibilidad. Se determinó que el PEAD y PP reciclados presentaron mayor contenido de material inorgánico que las poliolefinas comerciales: $1,569 \pm 0,001\%$ y $1\ 067 \pm 15$ ppm respectivamente. Los valores de densidades fueron $0,9506 \pm 0,0011$ g/cm³ para el PEAD y $0,9073 \pm 0,0017$ g/cm³ para el PP. Estos datos son ligeramente mayores que los de las poliolefinas vírgenes.

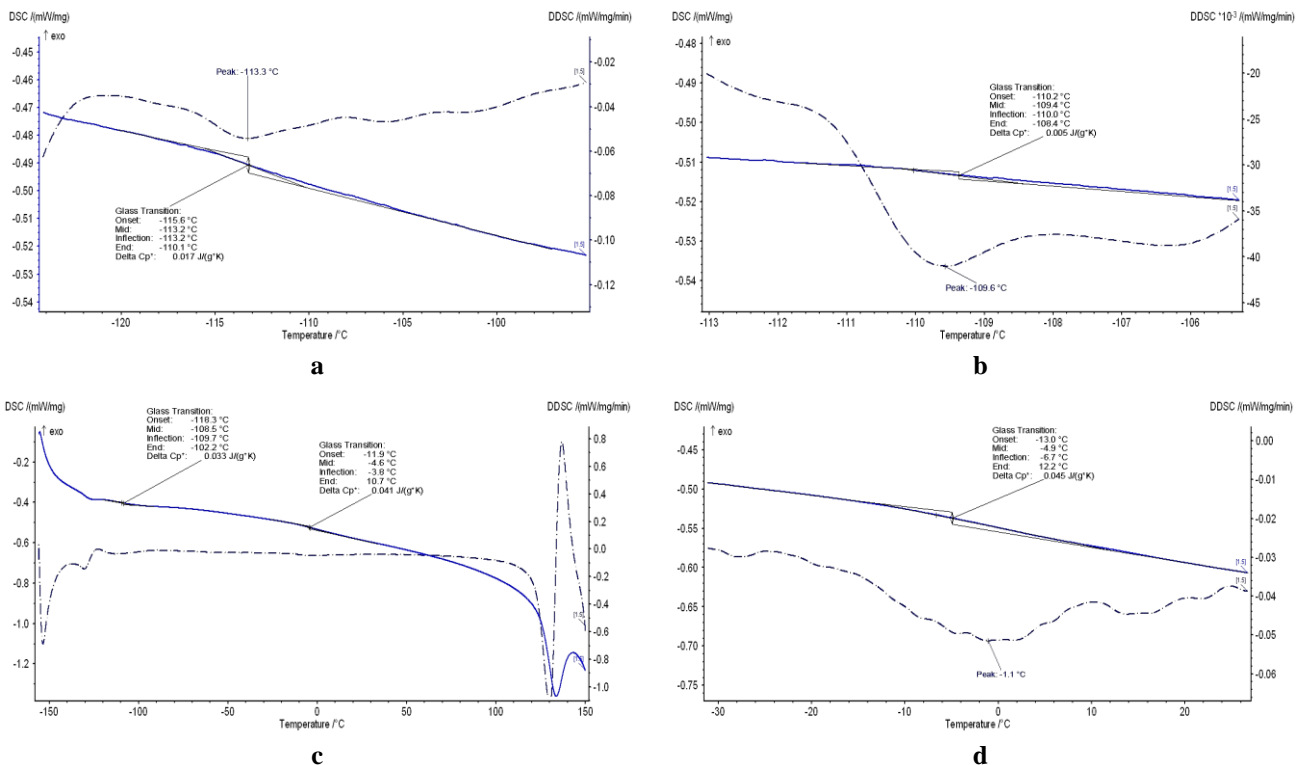


Figura 9. Termogramas del sistema PEAD/PP correspondientes al segundo calentamiento a 20 °C/min: a) 5% b) 10% c) 90% y d) 95% de PP

De acuerdo con el análisis del espectro del PP, se determinaron bandas a 973,01, 1 167,13 y 1 377,77, 745 y 705 cm⁻¹ que corresponden a un PP en bloque [21]. Para el PEAD se determinaron bandas a 2 917,95, 1 463,68, 1 377, 1 368 729,98 y 719,77 cm⁻¹ que confirman que el polímero en análisis es PEAD [8]. La probeta de la mezcla reciclada PEAD/PP 95/5 presentó una adecuada dispersión y distribución macroscópica. Asimismo se determinó que la densidad en el estado fundido de la mezcla reciclada fue de $0,740 \pm 0,046$ g/cm³, dato que fue empleado en el dimensionamiento del extrusor para la planta de mezclado. En la Fig. 10 se muestra el termograma con el que se analizó la miscibilidad de la mezcla reciclada PEAD/PP.

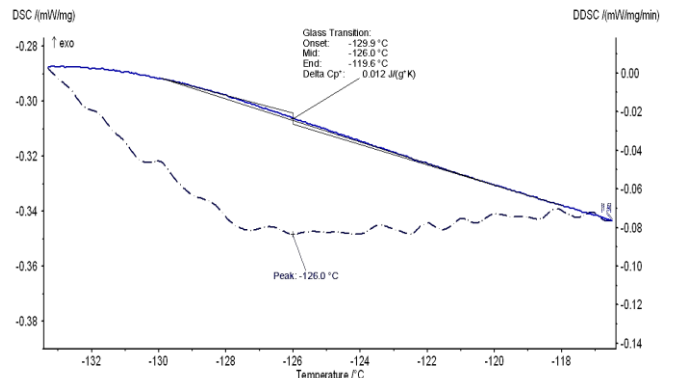


Figura 10. Termograma de la mezcla reciclada PEAD/PP a 20 °C/min

Se observa una sola transición vítrea a -126,0 °C que indica miscibilidad. Este valor es menor que el obtenido para la

mezcla con materiales vírgenes debido a la variación en su peso molecular por la degradación que provocó un descenso en la Tg de la mezcla.

3.4. Diseño de la planta de mezclado

Se calculó una producción para la planta a escala piloto de 470 kg/día. La planta estará localizada en la parroquia Calderón del DMQ a la altura del kilómetro 14 y 1/2 de la Panamericana Norte. El terreno tiene un área de 500 m², además se encuentra situado en una zona industrial de mediano impacto con fácil acceso y posee todos los servicios básicos. Con el balance de masa se determinó un flujo másico de 55,81 kg PEAD/h y 2,94 kg PP/h para producir 58,75 kg mezcla/h. Se establecieron temperaturas de salida del extrusor para la mezcla comercial y reciclada de 220 y 210

°C respectivamente, valores que constituyen los máximos para su procesamiento. Además se determinó que la cantidad de agua necesaria para el enfriamiento de las mismas fue de 201,72 kg/h para la comercial y 189,11 kg/h para la reciclada. Se calculó también un coeficiente de convección forzada del aire de 1 654,53 W/m²°C con el cual se obtuvo un número de Reynolds 45 537,17 y un caudal de aire para secado de 1 306,98 m³/h.

En la Fig.11 se muestra el PFD de la planta para mezclado de poliolefinas comerciales. El proceso es similar para la producción de mezcla reciclada.

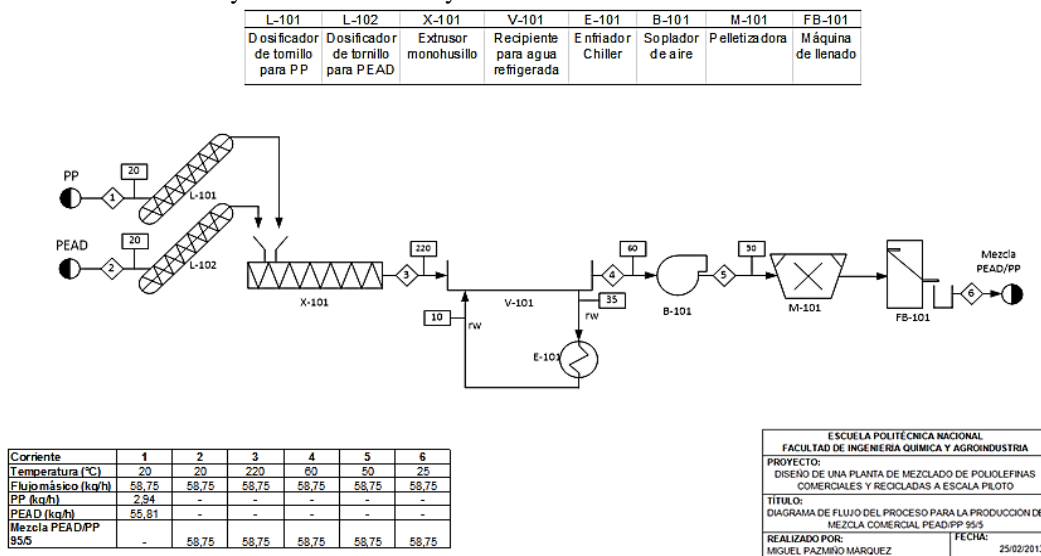


Figura 11. Diagrama del flujo del proceso para la elaboración de mezclas con poliolefinas comerciales

Para el dimensionamiento de la extrusora se calcularon los parámetros que se indican en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros de extrusión para el procesamiento de la mezcla reciclada y comercial

Parámetro	Mezclareciclada	Mezclacomercial
Diámetro husillo (mm)	60	60
Velocidad del husillo (rpm)	115,5	113,5
Relación L/D	30	30
Relación de compresión	3	3
Potenciamínima (kW)	9,37	9,87

Estos parámetros se encuentran dentro de los rangos típicos de un extrusor. Además se observa que no existe una diferencia marcada entre los parámetros calculados para el procesamiento de las mezclas con materiales vírgenes y con reciclados. Se seleccionó 60 mm como el valor óptimo del diámetro del husillo debido a que proporciona un número de

revoluciones acorde a los rangos típicos de un extrusor. Se seleccionó una bandeja de enfriamiento de 3 000 mm de largo y 350 mm de ancho. Con estas medidas se evita desbordamientos. También se seleccionó un soplador que entregue el caudal de aire necesario para el secado de la mezcla que corresponde a 1 306,98 m³/h. De igual manera, los dosificadores, el enfriador Chiller, la pelletizadora y la máquina de llenado se escogieron de acuerdo a las necesidades del proceso y capacidad de la planta.

3.5. Evaluación económica preliminar de la planta diseñada

Se estimaron los costos referenciales por kg para el PEAD virgen y comercial a \$1,47 y \$1,00 respectivamente; y para el PP a \$1,67 y \$1,00 [16]. El precio de los equipos requeridos para la planta se estimó aproximadamente en \$140 176,20. El costo del agua y energía eléctrica por mes fueron de \$3,68 y \$1 189,18 respectivamente. El valor del agua es mínimo debido a que la planta utiliza un sistema de enfriamiento Chiller que recircula el agua al proceso. La planta operará con tres trabajadores que percibirán un salario mensual de

\$406,46 y contarán con todos los beneficios de ley. Se estimó que el costo para producir un saco de 25 kg de mezcla reciclada es de \$31,61 y de mezcla comercial \$62,24.

4. CONCLUSIONES

El material inorgánico determinado en las poliolefinas comerciales no afectó las interacciones de las cadenas en las mezclas pero pudo interferir en la formación de cristales al producir nucleaciones heterogéneas.

El sistema PEAD/PP exhibió mejor procesabilidad con menores tiempo y torque en la zona de estabilidad comparado con el sistema PEBD/PELBD que presentó valores de tiempo y torque más altos.

Tanto el PP como el PEAD, en concentraciones menores a 10 %, actuaron como agentes nucleantes en el sistema PEAD/PP por lo que la temperatura de cristalización de la mezcla se incrementó comparada con los valores de sus componentes puros.

No se encontró miscibilidad en el sistema PEBD/PELBD para concentraciones menores a 20% de PELBD. Este sistema exhibió una sola Tg pero con el criterio de la primera derivada se determinaron los picos correspondientes a las transiciones vítreas del PEBD y PELBD.

Se determinó miscibilidad en el sistema PEAD/PP para concentraciones de 5, 90 y 95% de PEAD debido a que estas mezclas exhibieron una sola Tg y se produjeron adecuadas interacción entre sus regiones amorfas.

La mezcla PEAD/PP 95/5 presentó mejores características de miscibilidad debido a su mayor variación de la capacidad calórica con respecto a la mezcla con 10% de PP y a la mejor definición de su Tg en el termograma.

Se observó que la mezcla reciclada PEAD/PP 95/5 exhibió una sola Tg por lo que se comprobó que la miscibilidad en mezclas con poliolefinas comerciales puede darse también en sistemas con poliolefinas recicladas

Se requirió mayor cantidad de agua para enfriar la mezcla comercial comparada con la cantidad requerida para la reciclada por la diferencia de temperaturas de salida del extrusor. Debido a que se utilizó un sistema de enfriamiento de agua Chiller el costo de este insumo se redujo a tan solo 3,68 y 3,58 dólares por mes para la mezcla comercial y reciclada respectivamente.

Debido a la diferencia en cuanto al costo de la materia prima entre poliolefinas comerciales y recicladas se obtuvo que el costo para producir la mezcla reciclada fue de \$1,26/kg mientras que la mezcla con materiales vírgenes tuvo un valor de \$2,49/kg.

REFERENCIAS

- [1] Awwad, M., El-Latif, M., Konsowa, H., & Zahran, R. (2009, Octubre). Development of Isotropic Compatible HDPE/PP Blends for Structural Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (3), p. 1412.
- [2] Bailie, C., Bhattacharyya, Shaeiwitz, J., D., Turton, R., & Whiting, W. (2012). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. (4ta. ed). New Jersey, Estados Unidos: Prentice Hall, 2012, pp. 6, 8 – 14.
- [3] Brostow, W., & Kalogeras, M. (2008, Noviembre). Glass Transition Temperatures in Binary Polymer Blends. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 47 (1), p. 90.
- [4] Calhoun, A. & Peacock, A. (2006). *Polymer Chemistry: Properties and Applications*. Munich, Alemania: Hanser, p. 184.
- [5] Ehrenstein, G., Riedel, G., & Trawiel, P. (2004). *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*. Munich, Alemania: Hanser, p. 15.
- [6] EMASEO. (2010). Plan de servicios de aseo. [Online] http://www.emaseo.gob.ec/documentos/planes_aseo/pla_deaseotumbaco.pdf .
- [7] Gächter, R. & Müller, H. (1993). *Plastics Additives*. (4ta. ed.). Würzburg, Alemania: Hanser, p. 62.
- [8] Koenig, J. L. (1999). *Spectroscopy of Polymers*. (2da. ed.). New York, EEUU: Editorial Elsevier Science Inc, p. 92.
- [9] Krevelen, D. W. & Nijenhuis, K. (2009). *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. (4ta. Ed.). Amsterdam, Holanda: Elseiver, p. 33.
- [10] Kyu, T. & Nwabunma, D. (2008). *Polyolefin Blends*. New Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons, p. 3.
- [11] Mark, E. (1999). *Polymer Data Handbook*. New York, Estados Unidos: Oxford University Press, Inc., pp. 500, 510, 522, 782.
- [12] Menczel, J. & Prime, R. (2008). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. New Jersey, Estados Unidos: John Wiley & Sons, pp. 68, 87.
- [13] Naranjo, A., Noriega, A., Sierra, J., & Sanz, J. (2002). *Extrusion Processing Data*. Munich, Alemania: Hanser, pp. 53, 57.

- [14] Naranjo, A., Noriega, M., Osswald, T., Roldán-Alzate, A., & Sierra, J. (2008), *Plastics Testing and Characterization: Industrial Applications*. Munich, Alemania: Hanser, p. 105.
- [15] Peacock, A. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications*. New York, Estados Unidos: Marcel Dekker, Inc., p. 85.
- [16] *Plastics News*. (2013). *Resin Pricing: Commodity Thermoplastics*. [Online] <http://www.plasticsnews.com/resin/commodity-thermoplastics/current-pricing>.
- [17] Prasad, A. (1999). *A Quantitative Analysis of Low Density Polyethylene and Linear of Low Density*
- [18] *Polyethylene Blends by Differential Scanning Calorimetry and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods*. *Polymer Engineering and Science*, 38 (10), p. 1717.
- [19] Rosato, D. & Rosato, D. (1989). *Blow Molding Handbook*. München, Alemania: Hanser, p. 160.
- [20] Salvatore, R. (2014). *Optimización del Desempeño Funcional de los Sacos de Polipropileno Mediante el Diseño Experimental de Tguchi*. *Revista Politécnica* 33(2), p. 4.
- [21] Scheirs, J. (2000). *Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach*. West Sussex, Inglaterra: John Wiley & Sons, pp. 152, 178.
- [22] Sinnott, R. K. (2001). *Chemical Engineering: Chemical Engineering Design*. (3ra. ed). Londres, Inglaterra: Elsevier Science, p. 891.
- [23] Utracki, L. A. (2002). *Polymer Blends Handbook*. Dordrecht, Holanda: Kluwer Academic Publishers, pp. 13, 1024.
- [24] Zambrano, M. (2008). *Estudio del comportamiento térmico de poliolefinas por calorimetría diferencial de barrido DSC. Proyecto de Titulación Previo a la Obtención del Título de Ingeniera Química*. Quito, Ecuador: Escuela Politécnica Nacional, pp. 147, 148.