UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK

Facultad de Arquitectura e Ingeniería

Maestría en Diseño Mecánico

Mención Fabricación de Autopartes de Vehículos

Caracterización térmica del Poli Vinil Cloruro (PVC) reciclado, a utilizarse en la fabricación de tapones para válvulas de neumáticos automotrices.

José Vicente Manopanta Aigaje

Nota del Autor

José Vicente Manopanta Aigaje, Facultad de Arquitectura e Ingeniería,
Universidad Internacional SEK.

Director: Ing. Diana Belén Peralta Zurita, M.Sc,

Codirector: Ing. Javier Martínez, M.Sc.

Cualquier correspondencia concerniente a este trabajo puede dirigirse a:
jmanopanta.mdm@uisek.edu.ec

Declaración Juramentada

Yo, José Vicente Manopanta Aigaje, con cédula de identidad 171825668-6, declaro bajo juramento que el trabajo aquí desarrollado es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que se ha consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración, cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la UNIVERSIDAD INTERNACIONAL SEK, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Vicente Manopanta Aigaje

CI:171825668-6

Índice de contenidos

	Pag.
Carátula	1
Declaración juramentada	2
Índice de contenidos	3
Índice de tablas	7
Índice de figuras	8
Resumen	13
Abstract	14
Introducción	15
Antecedentes	18
Planteamiento del problema	20
Justificación	23
Estado del arte	29
Clasificación de polímeros	31
Clasificación según el tipo de estructura química	31
Según la cantidad y ubicación de monómeros diferentes en la molécula	31
Según la forma de la cadena polimérica	32
Mecanismos y técnicas de polimerización	33
Polimerización por adición	33
Comportamiento de los polímeros frente a la temperatura	34
Polímeros termoestables	35
Polímeros termoplásticos	36
Estructuras poliméricas	37
Estructura amorfa	38
Estructura cristalina	38
Tacticidad	38
Escalas de fabricación	39
Policloruro de vinilo PVC	40

Caracterización térmica del PVC reciclado	4
Breve historia del PVC	41
Producción de cloruro de polivinilo	41
Propiedades físicas del PVC	42
Retardo al fuego	42
Durabilidad	44
Resistencia química a los aceites	45
Estabilidad mecánica	45
Procesabilidad y Moldeabilidad	45
Versatilidad del PVC	46
Valores de las propiedades físico-mecánicas del PVC	47
Caracterización de polímeros	48
Identificación de la estructura molecular	49
Espectro infrarrojo	50
Utilización de los espectros IR para determinación de estructuras moleculares	53
Caracterización térmica	57
Temperatura de degradación del PVC	58
Degradación a temperaturas moderadas	59
Temperatura de transición vítrea Tg	60
Análisis termogravimétrico (TGA)	63
Análisis térmico diferencial (DTA)	67
Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	68
Aplicaciones	70
Caracterización física de polímeros	70
Temperatura de reblandecimiento Vicat	71
Temperatura de fusión Tf	72
Calor específico	73
Conductividad térmica	74
Difusividad térmica (α)	75
Peso molecular de los polímeros	75

Caracterización térmica del PVC reciclado	5
Propiedades mecánicas	77
Tapa válvula o capuchón	79
Desarrollo	82
Tipo de estudio	82
Modalidad de investigación	82
Método	82
Método científico	85
Técnicas y procedimientos	85
Selección de instrumentos de investigación	85
Observación	86
Materiales y equipos	86
Selección del PVC	86
Densidad	89
Temperaturas de fundición y transición vítrea	90
Instrumentos	93
Espectrómetro	93
Calorímetro diferencial de barrido (DSC)	97
Preparación de muestras para DSC	100
Balanza de precisión	101
Densímetro	102
Máquina universal de ensayos	103
Análisis de laboratorio	105
Molde para prototipo	105
Fundición del PVC	107
Resultados	109
Presentación y análisis de resultados	109
Densidad del PVC reciclado	109
Identificación del PVC reciclado mediante espectroscopia de infrarrojo	110
Determinación de la cantidad de PVC en la muestra	112

Análisis curva DSC	114
Ensayo de tracción	116
Simulaciones	117
Simulación del molde de resina poliéster	117
Simulación térmica	118
Simulación a carga axial en el interior de la cabeza de la tapa válvula	120
Simulación a la aplicación de un torque exterior al prototipo	121
Análisis y discusión de resultados	123
Análisis y discusión de la densidad	124
Análisis y discusión de los esfuerzos	125
Análisis y discusión del módulo de elasticidad para PVC reciclado	128
Análisis y discusión del módulo de elasticidad para el polipropileno estándar	129
Análisis y discusión de los espectros de radiación IR	130
Análisis y discusión de temperaturas	132
Discusión de temperaturas y cargas	134
Conclusiones	135
Referencias bibliográficas	138

Índice de tablas

	Pág.
Tabla 1: Producción de plásticos en el Ecuador 2016	25
Tabla 2: Plásticos de ingeniería	39
Tabla 3: Calor liberado de los polímeros	43
Tabla 4: Propiedades del Policloruro de vinilo	47
Tabla 5: Absorciones IR para grupos funcionales representativos	54
Tabla 6: Temperatura característica de algunos polímeros	59
Tabla 7: Solicitaciones mecánicas en el prototipo	76
Tabla8: Peso específico de los polímeros	86
Tabla 9: Características de funcionamiento del espectrómetro FT/IR-4200	96
Tabla 10: Características de la balanza de precisión	101
Tabla 11: Pruebas de laboratorio	104
Tabla 12: grupos funcionales del PVC	110
Tabla 13: Resultados ensayos de tracción	115
Tabla 14: Propiedades del PVC reciclado estándar	123
Tabla 15: Propiedades del Polipropileno	123
Tabla 16: Elementos en los espectrogramas	131

Índice de figuras

	Pág.
Figura 1: Empresas de fabricación de plásticos en el Ecuador	22
Figura 2: Tipos de polímeros	29
Figura 3: Polímeros lineales	30
Figura 4: Polímeros ramificados	30
Figura 5: Polímeros entrecruzados	30
Figura 6: Estructura material termoestable	33
Figura 7: Estructura material termoplástico	34
Figura 8: Material termoplástico cristalino	35
Figura 9: Tacticidad en termoplásticos	36
Figura 10: Monómero del PVC	39
Figura 11: Propiedades retardadoras del fuego del PVC	41
Figura 12: Comparación de propiedades de los polímeros	44
Figura 13: Espectro electromagnético	48
Figura 14: Principales vibraciones de los átomos en la estructura molecular	50
Figura 15: Espectrograma infrarrojo del PVC	51
Figura 16: Espectrograma de grupos funcionales	51
Figura 17: Relación entre densidad y temperatura	58
Figura 18: Temperaturas de transición vítrea y fusión como función de la actividad de carga molecular	59
Figura 19: Termogramas: a) convencional TGA, b) diferencial DTG	61
Figura 20: Termografía isotérmica	61
Figura 21: Termografía Cuasi isotérmica	62
Figura 22: Termografía dinámica	62
Figura 23: Esquema de un termograma diferencia para polímeros	65
Figura 24: Aguja de Vicat	68

Figura 25:	Variación de la temperatura de reblandecimiento Vicat en función de la temperatura de trabajo	69
Figura 26:	Gráfica de la trayectoria de DSC entorno a Tg	71
Figura 27:	Distribución de pesos moleculares	74
Figura 28:	Ensayo de tracción uniaxial	75
Figura 29:	Curva esfuerzo deformación para polímeros	75
Figura 30:	Válvula Scharder y capuchón	77
Figura 31:	Rosca interior del capuchón para válvula Scharder	78
Figura 32:	Dimensiones exteriores del capuchón	78
Figura 33:	Dimensiones interiores del capuchón	78
Figura 34:	Códigos SPI de plásticos	84
Figura 35:	Muestra de PVC hundida en agua	85
Figura 36:	Flama del PVC en una llama de alcohol	85
Figura 37:	Identificación del PVC	86
Figura 38:	Costado y fondo de un recipiente en PVC Blenastor	86
Figura 39:	Pote para crema en PVC	86
Figura 40:	Peso en el aire de la muestra de PVC	87
Figura 41:	Peso en el agua de la muestra de PVC	87
Figura 42:	Peso de la muestra de PVC en la prueba DSC	88
Figura 43:	Ubicación de la muestra de PVC en la prueba DSC	88
Figura 44:	Cubierta de algodón sobre la muestra de PVC	89
Figura 45:	Cubierta total en la prueba DSC	89
Figura 46:	Esquema del espectrómetro	91
Figura 47:	Espectrómetro FT/IR_4200	91
Figura 48:	Cortes en el recipiente del PVC	92
Figura 49:	Calentamiento de la plancha	92
Figura 50:	Muestra de PVC aplanado	93
Figura 51:	Probeta para ensayo FT/IR	93
Figura 52:	Análisis de la muestra de PVC en el espectrómetro	94

Figura 53:	Calorímetro HP DSC 1	95
Figura 54:	Compresor para el calorímetro HP DSC1	95
Figura 55:	Control térmico para el calorímetro HP DSC	95
Figura 56:	Localización de muestra en el calorímetro	96
Figura 57:	Recipientes para muestras en el calorímetro	98
Figura 58:	Balanza analítica	98
Figura 59:	Densímetro	100
Figura 60:	Máquina universal de tracción Amsler	100
Figura 61:	Probeta para ensayo de tracción	101
Figura 62:	Probetas para ensayo de tracción	101
Figura 63:	Probetas de PVC ensayadas	101
Figura 64:	Molde en resina poliéster	103
Figura 65:	Molde de la rosca interior	103
Figura 66:	Sección horizontal del molde de resina poliéster	104
Figura 67:	Fundición del PVC	105
Figura 68:	Fundición del capuzón	105
Figura 69:	Capuzón fundido en PVC	105
Figura 70:	lectura densidad del PVC	106
Figura 71:	Espectrograma infrarrojo del PVC reciclado	107
Figura 72:	Fórmula general del PVC	107
Figura 73:	Bandas principales del PVC	108
Figura 74:	Proyección absorbancia	109
Figura 75:	Contenido de PVC en la muestra	110
Figura 76:	Porcentaje de PVC en la muestra	110
Figura 77:	Termograma del PVC reciclado	111
Figura 78:	Temperatura de transición vítrea	111
Figura 79:	Temperatura de fusión	112
Figura 80:	Ensayo del tracción del PVC	113
Figura 81:	Termograma vista de conjunto	114

Caracterización térmica del PVC reciclado	11
Figura 82: Termograma de planos verticales	114
Figura 83: Termograma del plano superior	114
Figura 84: Termograma de plano inferior	115
Figura 85: Termograma de planos laterales	115
Figura 86: Simulación térmica para prototipo PVC reciclado	116
Figura 87: Simulación térmica para prototipo PVC estándar	116
Figura 88: Simulación térmica interior para prototipo PVC estándar	116
Figura 89: Simulación térmica para prototipo en polipropileno	117
Figura 90: Simulación de carga axial para prototipo en PVC reciclado	117
Figura 91: Simulación de carga interior para prototipo en PVC estándar	118
Figura 92: Simulación de carga interior para prototipo en polipropileno	118
Figura 93: Deformaciones unitarias para prototipo en PVC reciclado sometido a torque	119
Figura 94: Deformaciones unitarias para prototipo en PVC estándar sometido a torque	119
Figura 95: Deformaciones unitarias para prototipo en polipropileno sometido a torque	119
Figura 96: Comparación de densidades	121
Figura 97: Comparación de límites de fluencia	122
Figura 98: Comparación de límites de rotura	122
Figura 99: Comparación de elongaciones	123
Figura 100: Curvas esfuerzo deformación	123
Figura 101: Pendiente de la curva $\sigma - \epsilon$ e incidencia de la temperatura de las probetas	124
Figura 102: Valores del módulo de elasticidad	126
Figura 103: Curvas fluencia – módulo de elasticidad	127
Figura 104: Espectrograma PVC reciclado	127
Figura 105: Espectrograma PVC estándar	128
Figura 106: Espectrograma del polipropileno	128

Caracterización térmica del PVC reciclado	12
Figura 107: Termograma del PVC reciclado	129
Figura 108: Termograma del PVC estándar	129
Figura 109: Termograma del polipropileno	130
Figura 110: Cargas de presión sobre el capuchón	131

Resumen

Las exigencias de la edad moderna han llevado al hombre a utilizar polímeros sintéticos, los generalmente denominados plásticos, materiales profusamente ocupados en la fabricación de los más variados productos. La resistencia de los plásticos a la descomposición por humedad genera su acumulación en los rellenos sanitarios, se conoce que el Ecuador genera 4 millones de toneladas de basura al año. A nivel nacional los plásticos de mayor consumo son: polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, poliestireno, polivinil cloruro y polietilenotereftalato, el polivinil cloruro mayoritariamente está dedicado a la fabricación de tubería, debido sus buenas cualidades físico mecánicas y costo se fabrican recipientes para medicina, artículos de higiene y cosmetología. La tubería empleada mayoritariamente en la construcción, no genera residuos pos consumo a corto plazo, mientras que los antedichos recipientes si lo hacen; tratando de colaborar con los planes de reciclaje de plásticos, el presente proyecto analiza la caracterización térmica del polivinil cloruro flexible, para ser reutilizado en la fabricación de tapones para válvulas de los neumáticos automotrices, surge entonces el problema científico ¿cómo incide la variación de las propiedades físico-térmico mecánicas del pos consumo de polivinil cloruro reciclado mecánicamente en su reutilización?. En el estudio se determina que el material pos consumo del recipiente higiénico porta talco, es un polímero termoplástico, de estructura lineal amorfa, mediante pruebas físicas se determina la densidad en 1.07 g/cm^3 , la espectroscopia infrarroja identifica el material como PVC con el 81.28% de contenido, los ensayos en el calorímetro sitúan T_g en 81.70°C y la de fundición en $243,68^\circ\text{C}$, finalmente el ensayo de tracción uniaxial revela en 55,22 MPa el límite de fluencia.

Descriptores: Polivinil cloruro, Caracterización térmica, ensayos

Abstract

The demands of the modern age have led man to synthetic polymers, materials called plastics, materials profusely occupied in the manufacture of the most varied products. The resistance of plastics to decomposition due to humidity generates their accumulation in landfills, it is known that Ecuador generates 4 million tons of garbage per year. At the national level the plastics of greater consumption are: low density polyethylene, high density polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate, polyvinyl chloride is mainly dedicated to the manufacture of pipe, due to its good mechanical and cost containers for medicine, toiletries and cosmetology are manufactured. The pipe used mostly in construction, does not generate waste in the short term, while the above mentioned containers do it; trying to collaborate with the planes of recycling of plastics, the present project analyzes the characteristic of the thermal of the chloride of flexible chloride, to be used in the manufacture of components for valves of the automotive tires, the scientific problem arises then how does the variation of the physical-thermal mechanical properties of the polyvinyl chloride consumption station, mechanically recycled during its reuse? In the study it was determined that the material after the consumption of the portable hygienic container, is a thermoplastic polymer, of amorphous linear structure, by means of physical tests the density was determined in 1.07 g / cm³, the infrared spectroscopy identifies the material as PVC with the 81.28 % content, the differential scanning calorimetry places the glass transition temperatures at 81.70 ° C and the melting temperature at 243.68 ° C, finally the uniaxial tensile test reveals the yield limit at 55.22 MPa.

Descriptors: Polyvinyl chloride, Thermal characterization, tests

Introducción

Antecedentes

La existencia del hombre sobre la tierra permanentemente ha estado vinculada a los polímeros, ya, en los tiempos inmemoriales se elaboraban vestuarios y cobertores, utilizando polímeros naturales: algodón, seda y lana de oveja. Aún más, en el interior del cuerpo humano existen polímeros: los ácidos ribonucleico (ARN) y desoxirribonucleico (ADN).

Los ácidos nucleicos son grandes polímeros formados por la repetición de monómeros denominados nucleótidos, unidos mediante enlaces fosfodiéster. Se forman largas cadenas; algunas moléculas de ácidos nucleicos llegan a alcanzar tamaños gigantescos, de millones de nucleótidos encadenados. Existen dos tipos básicos, el ADN y el ARN. (es.wikipedia.org,2018)

La mayor parte de polímeros en uso actualmente, son materiales sintéticos generalmente denominados plásticos, éstos presentan variadas propiedades físicas, mecánicas y térmicas, debido a ello se destinan a diversas aplicaciones. La industria de alimentos ocupa botellas para envasar líquidos y tarrinas para el embalado de alimentos, la construcción instala tubos de distribución de agua potable, recubrimiento para cables eléctricos, mesas, sillas, ventanas y puertas; la medicina utiliza frascos, fundas, mangueras, bolsas de sangre etc.; la industria automotriz ocupa tableros, manijas, porta espejos, volantes, terminales de palancas, recubrimiento de asientos, tapicería y un sinnúmero de piezas más.

El espectacular aumento en el consumo de los plásticos en la sociedad moderna, que se estima crece un 4% anualmente, se ha producido en paralelo con el desarrollo tecnológico de estos materiales, cuyo uso se ha extendido además de en el campo ya

convencional de los envases, en la fabricación de componentes en la industria de automoción, vivienda vestido y todo tipo de bienes de consumo.

Así el consumo mundial de materiales plásticos ha pasado de los 10M de Tm en 1978 hasta los 60 M de Tm en el año 2000 de los cuales el 50% corresponde a USA.

(Arandes, Bilbao y López, 2004)

“La producción mundial de plásticos al 2017 es de 8 300 M de Tm”. (Cáceres, 2017).

Los beneficios del plástico son innegables. Es barato, liviano, duradero y fácil de hacer. Se puede usar de mil formas. Nuestra comida se mantiene fresca por más tiempo gracias al plástico, y la medicina moderna no existiría sin él. Pero las mismas propiedades que lo hicieron un producto revolucionario han propiciado un ciclo de producción irresponsable y un consumo y desperdicio excesivos. (Solheim, 2018)

Actualmente en el Ecuador, según información proporcionada por el Instituto Ecuatoriano de Normalización INEN, cada año se produce un total de 4 millones de toneladas de basura, evidentemente, una importante cantidad de ésta, la constituyen los polímeros pos consumo, provenientes de las más variadas fuentes. Este hecho ocasiona que la contaminación por residuos plásticos, tenga particularidades de relevancia, a tal punto, que puede considerarse un motivo de alarma, según informaciones del Telégrafo 2015: solo en Quito se producen 1800 Ton diarias de residuos, de las cuales se reciclan 640 Ton al mes, lo no reciclado se destina a los rellenos sanitarios; uno de los rubros más significativos es la presencia de botellas vacías provenientes del agua purificada y refrescos: “La industria embotelladora colocó en el mercado ecuatoriano 1.459’ 266.910 botellas plásticas, pero se han recuperado 2.006’ 710. 860 unidades” (Gallegos, D. 2013), como se puede ver las botellas recuperadas son más o menos 500.000 más que las producidas, se estima que éstas ingresan por las fronteras de Perú y Colombia.

La contaminación del ambiente por los plásticos, es el conflicto más grave que afrontan los municipios actuales, problema complejo, que no tiene soluciones rápidas, valederas, y definitivas; modernamente se asume que el reciclaje seguido de la reutilización podrían ser una solución parcial a la inundación de los países por desechos de plástico.

Los plásticos son polímeros de disímil composición química, presentan propiedades físico-termo-mecánicas diversas, además, son materiales de fórmula abierta, aceptan diversos aditivos para el mejoramiento de sus propiedades, debido a esto, a nivel industrial existe gran cantidad de tipos de plásticos, entre ellos: por su abundante presencia, gran versatilidad, excelentes propiedades, facilidad de reciclaje y bajo costo se ha escogido al poli vinil cloruro flexible PVC-F o simplemente PVC, para el análisis de caracterización térmica.

Planteamiento del problema

La contaminación por plásticos en el Ecuador es una realidad, como en cualquier país del mundo, sin embargo la industria nacional del plástico afirma que existe un amplio rango de crecimiento, que podría darse para el sector.

Si se analiza el consumo de plástico per cápita, Ecuador maneja uno de los valores promedios más bajos. Dentro de la región se estima que al año una persona consume cerca de 31 kg de productos plásticos, en tanto que para Ecuador este valor se ubica en 20 kg. Colombia y Perú tienen un consumo mayor de 24 kg y 30 kg, respectivamente. En ambos casos esta cifra se maneja con la visión de que todavía existe un amplio potencial para el mercado dados estos bajos niveles de consumo. (Maldonado, 2018)

La tan esperada disminución de plásticos en el país, no puede darse porque además, el sector de los plásticos es considerado uno de los de mayor incidencia en el Producto Interno

Bruto (PIB) nacional, por tanto un sector protegido.

La contaminación ambiental por plástico a nivel nacional es altamente considerable: “Es importante señalar que, actualmente en el Ecuador, del 25% de residuos potencialmente reciclables que se generan, solamente se recupera el 24%, lo restante termina en rellenos sanitarios, botaderos a cielo abierto, procesos de incineración, ríos entre otros” (Vaca, 2016).

Reciclar es conseguir materiales o productos nuevos a través de procedimientos físicos, mecánicos o químicos, de materiales previamente utilizados. Aunque el reciclaje no constituye per se, un tópico novedoso, todavía subsiste un marcado desconocimiento en lo que se relaciona al procesamiento de materiales y alternativas de reutilización.

Creemos que la innovación, productividad y acceso a nuevos mercados, serán la clave para el desarrollo de nuestro sector y la sociedad. Trabajamos para proteger y facilitar la calidad de vida de los seres humanos, proporcionando salud, alimentación y energía a cada uno de los hogares ecuatorianos. Nuestro principal desafío es mejorar el proceso de reciclaje, incorporando sectores de la economía solidaria, difundir las 3R's (Reduce, Recicla y Reutiliza) ya que una sociedad que RECICLA, no contamina. (Hoyos, 2018)

Hoy en día, la industria del plástico requiere hacer alianzas estratégicas con la academia para tener profesionales, que aporten a la sociedad y puedan desarrollar una ingeniería de alto nivel. Creo que nuestro país requiere de más expertos capacitados para el desarrollo de nuevos productos y el mejoramiento de la calidad, conducción y creación de sistemas. Otro tema importante es la confianza que debe existir entre el Estado y la industria, para invertir en equipos de última tecnología que nos permitan -a nosotros- tener como país empresas de bajo costo y de alta productividad. Con este panorama, nos

volveremos más competitivos al momento de exportar, logrando así la modernización del sector plástico. (Alaña, 2018)

La producción de tapones para las válvulas de los neumáticos, toma valores altamente significativos del sector del mercado. De acuerdo con el diario el Telégrafo del 19 de diciembre del 2017, el denominado parque automotor se incrementó en el 57% durante el periodo 2010-2015, y el año pasado se matricularon 1'927.368 vehículos. Si solo se toman en cuenta cuatro neumáticos por vehículo, se tendría una demanda mínima de 8'000.000 de tapones. Estos elementos no se producen en el país, son siempre elementos de importación, su valor oscila desde los 0.50 USD / Unidad, hasta valores de 5 USD / Unidad, si tienen elementos decorativos en la cabeza del tapón, como la marca del vehículo.

Actualmente en el Ecuador, el Polietilenteraftalato PET, es el polímero preferentemente empleado en la elaboración de recipientes para agua purificada y refrescos.

Actualmente el Ecuador procesa alrededor de 4493 toneladas de resina PET mensualmente, para elaborar envases plásticos desechables de productos de consumo masivo, lo cual implica en 10% de desperdicio luego de ser consumido dicho producto, porque solo se recicla el 90%, el resto va a parar en los basureros y/o son incinerados emanando gases tóxicos y CO₂, dañinos para el medio ambiente. (Zambrano, 2013)

El PVC presenta frente al reciclaje dos modelos de comportamiento, el PVC rígido que se emplea en la construcciones civiles, termina siendo material pos consumo, después de 20 o 30 años, existen desechos o sobrantes de construcción, pero que no son de mayor cuantía, mientras que el PVC reciclado empleado en la elaboración de recipientes para higiene, luego de la utilización de éstos, inmediatamente se transforma en material pos consumo. “El PVC reciclado tiene un costo inicial de 0.18 USD/kg, valor dado por la Iniciativa Inicial de Reciclaje (IRR)” (Vaca, 2016)

En este proyecto, el conjunto de propiedades físico-termo-mecánicas del PVC reciclado constituye la variable independiente, mientras que la capacidad de reutilización es la variable dependiente, el problema de investigación, relación entre las dos variables, se puede formular de la siguiente forma: “¿Cómo incide la variación de las propiedades físico-termo-mecánicas del PVC reciclado en su capacidad de reutilización?”

Justificación

En la actualidad la utilización de plásticos, afronta una cegada disyuntiva: mientras los fabricantes niegan los potenciales peligros de la utilización del PVC, los ambientalistas los magnifican, al punto que en ocasiones exponen circunstancias que científicamente no se pueden probar; entre estas dos posiciones hay un hecho cierto, existe una exagerada producción de plásticos a nivel mundial.

La agencia de la ONU para Medio Ambiente pidió hoy 4 de diciembre del 2017, reducir la producción mundial de plástico como forma de hacer frente a la creciente basura plástica que contamina los océanos. Según la ONU, anualmente los mares reciben unas ocho millones de toneladas de residuos plásticos. (DW.COM, 2017)

En Ecuador existen dos modalidades de fabricación plástica tiene: algunas empresas utilizan el PVC rígido para materiales destinados a la construcción: tuberías, techos, etc. Otras utilizan el PVC reciclado para elaborar el recubrimiento de cables eléctricos, envases tipo farmacéutico, higiénico y cosmético, fundas para sangre, empaques tipo twist que recubren los caramelos, etiquetas termoencogibles de las botellas, bandas de seguridad.

Otro aspecto que se debe notar es que del 0.4% de participación de los productos de plástico y caucho, el 0.06% corresponde a artículos de caucho y el 0.36% corresponde a artículos de plástico, del cual tan solo el 0,01% corresponde a artículos de plástico para

el hogar. El resto de los artículos plásticos corresponden a materiales destinados a la construcción, tales como: tuberías, tanques, planchas de poliuretano, mallas, etcétera. (Sáenz, 2011)

Según la Asociación Ecuatoriana de Plásticos (ASEPLAS), en el año 2016 la industria del plástico procesó un 15% menos del material utilizado el año 2015, a pesar de que el costo por tonelada métrica de insumos decreció un 17% por la rebaja de los precios del petróleo. La importación de insumos para fabricar productos que contengan PVC, disminuyó en 10.55%, debido a que la industria que mayormente ocupa los tubos hechos en PVC, se debilitó debido a la crisis económica.

En 2016 había registradas 19 empresas dedicadas a la fabricación de productos de plástico, la mayor concentración de ellas está en las provincias de mayor concentración habitacional en el país. Se conoce que 13.581 empleados fueron contratados en el 2016 en este sector, siendo las empresas grandes las de mayor empleabilidad con 10.093 trabajadores. (CFN, 2017).

La producción nacional de plásticos tiene su propia característica, como se indica en la figura 1.

Figura 1. Empresas de fabricación de productos de plástico en Ecuador
Fuente: CFN, 2017

Según expone la CFN, el sector de fabricación de productos de plásticos, en el año 2016 suma \$ 346 millones, con una participación en el total del PIB de 0,49%, la cual ha aumentado con respecto al año 2015 en un 1%. Desde enero hasta agosto del año 2016 se había exportado 51.27 millones de toneladas métricas de productos de plástico con un precio “Free On Board” (FOB) de 71 millones de dólares

De acuerdo con un informe de (CFN, 2017) se conoce que en el país existen 2300 empresas dedicadas a la producción de artículos en PVC, claramente identificadas en dos grandes grupos: fabricantes de vajillas, artículos de higiene y tocador y las que elaboran artesanías en plástico. La producción de vajillas y manufacturas de plástico se presenta en la tabla 1.

Tabla 1.

Cantidad producida, valor de producción, cantidad vendida y valor de ventas de artículos de plástico para el hogar

Actividad principal	Producción [unidades]	Valor de producción	Cantidad vendida	Valor de ventas
Producción de vajilla y artículos de higiene o tocador	16 540.254	7 682.556	14 394.677	154.813
Otras manufacturas como adornos de plástico	25 195.700	1 775.859	25 103.488	2 216.656
Total general	41 735.954	9 458.415	39 498 165	12 371.469

Fuente: Sáenz (2016, p.16)

En la tabla 1 se aprecia que la producción de recipientes para higiene o tocador, representa el 39.63% de la producción total, por tanto, la contaminación producida por estos elementos también es considerable, no tan alta como la producida por las botellas de bebidas, se debe tomar en cuenta, que esta últimas se fabrican en otros plásticos diferentes del PVC.

Las cifras expuestas permiten admitir la actualidad del tema del proyecto y que mediante la investigación se trata de lograr avances científicos significativos y prácticos que permitan corregir los desajustes e indignas circunstancias de vida de los habitantes en este país; se debe considerar que a partir de los resultados que se alcancen, se podrían plantear modernas hipótesis, actualizadas ponencias y apropiados modelos matemáticos, dirigidos a explicar el grado de operación de las piezas construidas en PVC.

Tanto a la hora de evaluar la precisión con la que las máquinas de prototipado rápido son capaces de fabricar determinadas piezas como de evaluar sus requerimientos funcionales en determinadas aplicaciones existen aspectos críticos como son: la temperatura de fabricación y la de su posterior utilización. Otro de los aspectos relevantes e intrínsecos al proceso de depósito y curado del material, es que se siguen trayectorias constantes independientemente de la geometría de la pieza a fabricar, dando lugar a piezas con características básicas del material ortótropo en lo relativo a las propiedades mecánicas. (Santolaria, 2012)

Los resultados de los procesos de investigación científica influyen en la sociedad actual, que se caracteriza por apreciar los avances tecnológicos y cuidar el medio ambiente.

La superación de nuevos retos tecnológicos y la mayor conciencia social de la protección del medio ambiente, son el germen ideal para la investigación de nuevos materiales que mejoren las propiedades de los existentes permitiendo a su vez, un mejor aprovechamiento de los recursos naturales. Un ejemplo del uso de estos nuevos materiales, puede encontrarse en la industria de la automoción donde se ha producido un incremento notable de componentes fabricados con plásticos técnicos y de altas prestaciones para el desarrollo de las nuevas versiones eléctricas de los vehículos. (Gómez, 2012).

“Caracterizar térmicamente muestras pos consumo de poli vinil cloruro flexible PVC sometido a reciclaje mecánico, para reutilizarlo en la elaboración de tapones para válvulas en los neumáticos automotrices, mediante fundición por gravedad”, constituye el objetivo principal del proyecto.

El cumplimiento de lo expuesto en el párrafo anterior requiere de algunas actividades relacionadas (objetivos secundarios):

- Determinar la composición química y característica termo mecánicas de muestras pos consumo de PVC reciclado mecánicamente de acuerdo con la norma: EN 15346:2007.
- Elaborar mediante fundición por gravedad en un molde diseñado y construido un prototipo de tapón para válvula de neumático automotriz en PVC reciclado reciclado.
- Simulación del comportamiento térmico del PVC líquido en el interior del molde mediante el software SOLID WORKS.

A partir de la información antes expuesta, se propone como hipótesis “La cuantificación de las propiedades físico-térmicas-mecánicas de la molienda del PVC reciclado post consumo, posibilitan la utilización de ésta, como materia prima, en la fabricación de tapones para neumáticos automotrices”.

Generar el proceso de caracterización de polímeros termoplásticos tipo PVC, es establecer un camino que con diversas actualizaciones podrá servir para tratar otros materiales del mismo tipo, lo que constituye un paso en la camino para reducir la contaminación por plástico en la sociedad actual.

Respecto al prototipo de aplicación, se puede decir que: la mayor parte de la población mundial actualmente utiliza vehículos motorizados para transportarse, éstos están conformados por diversos sistemas mecánicos, entre ellos, merece particular atención el

sistema de rodadura constituido por las llantas y de éstas los neumáticos. La función del neumático es compleja, su presión de inflado está relacionada con la resistencia a la rodadura, consumo de combustible, desgaste y emisiones de CO₂ a más de transmitir las cargas al piso mediante rodadura tanto en aceleración como en frenada.

El control de la carga de aire en los neumáticos automotrices se realiza con una válvula Schrader, construida en bronce, tiene un vástago cilíndrico roscado exteriormente, en el interior de éste se ubica el mecanismo de control neumático, que consiste en un pistón metálico accionado por un resorte helicoidal; para impedir el ingreso de materias extrañas al mecanismo se emplea un elemento de cierre denominado: tapa, tapón o capuchón.

Hasta la década del setenta, los tapones se construían en bronce. El costo elevado y fallas metálicas en operación, atribuibles a los procesos de conformado mediante arranque de viruta, han inducido a los constructores a utilizar otros materiales como los polímeros.

Desde la mitad del siglo pasado, se fabrican piezas automotrices utilizando polímeros, entre ellos los tapones de los neumáticos, en el presente proyecto, considerando el costo elevado de los polímeros vírgenes y la filosofía de la reutilización, se ha escogido el PVC reciclado mecánicamente, como materia prima, es obvio suponer que éste deberá poseer propiedades térmicas y físico-mecánicas convenientes, solo a partir de la de los valores de estas variables se pueden establecer los parámetros de fabricación.

La trascendencia de esta propuesta de investigación, radica en caracterizar térmicamente el reciclado mecánico de poli vinil cloruro (PVC), mediante ensayos de laboratorio de acuerdo a normas técnicas y posteriormente como aplicación de los resultados del análisis de las propiedades, elaborar mediante fundición por gravedad tapones para válvulas de los neumáticos automotrices.

La parte práctica del proyecto: pruebas de laboratorio y fabricación de tapones requerirá una cantidad de PVC, reciclado mecánicamente, el reciclaje se hará de acuerdo con la norma UNE 53979 EX de julio de 1996. Establecer la composición química del reciclado es fundamental para determinar los elementos principales y los aditivos existentes en la resina de PVC.

En la actualidad, para cualquier país del mundo, resulta un hecho evidente que una vez producidos los objetos de plástico, nombre que involucra a una amplia gama de polímeros, es muy difícil deshacerse de ellos. Los polímeros no se degradan con el agua ni crean bacterias, esta propiedad hace que la descomposición tome mucho más tiempo, que la descomposición de productos orgánicos, debido a ello es necesario controlar las fuentes de generación de retazos. En el Ecuador existen dos fuentes principales de residuos de PVC, las empresas fabricantes y la comunidad, las empresas tienen mecanismos de molienda para triturar los sobrantes de producción y volverlos a fundir en otros elementos, por ejemplo, juguetes, recipientes varios y adornos, la comunidad, solo genera los pos consumos.

El proyecto expone aspectos de desafío, para la sociedad contemporánea, el Ecuador al igual que otros países, está inundado de residuos de PVC y otros plásticos, el desafío está en cambiar el rumbo de la investigación, para utilizar PVC reciclado en labores de producción de piezas industriales y automotrices, para de alguna manera empezar el proceso de disminución de la producción de PVC y otros plásticos.

Estado del arte

La producción industrial actual utiliza tres clases de insumos principalmente, estos se distinguen por sus características: metálicas, poliméricas o cerámicas. La selección de cualquiera de ellos para una aplicación específica depende de las cuantía de las características

de tipo físico, mecánico o térmico que presente, de la capacidad de respuesta a procesos de mejoramiento de éstas y otros parámetros como: costo, existencia en el mercado o facilidad de localización.

Los polímeros tienen una configuración atómica especial que los identifica, al no poseer electrones libres para el desplazamiento, no pueden transportar ni la corriente eléctrica ni el calor.

Los electrones de valencia de los átomos que constituyen este tipo de materiales, se encuentran formando enlaces covalentes que unen cada átomo con sus vecinos constituyendo moléculas. Estos electrones se mueven en el espacio asignado a los orbitales moleculares, el cual está restringido estrictamente a su tamaño, y no tienen libertad de desplazarse a otras zonas, por lo que los materiales poliméricos no conducen el calor ni la electricidad, son aislantes. (López, F. y Mendizábal, E. 2015)

Los enlaces covalentes proveen de flexibilidad al elemento, debido a que tienen la capacidad de rotar sobre sí mismos, lo cual permite que una parte de la molécula pueda cambiar su posición respecto a otras.

Los polímeros consisten en moléculas de cadena larga con grupos repetitivos, que principalmente tienen enlaces covalentes. Los enlaces entre la columna vertebral son todos covalentes, por lo que las cadenas moleculares son extremadamente fuertes. Sin embargo, las cadenas se adhieren entre sí mediante uniones secundarias comparativamente débiles. Esto significa que, por lo general, es fácil que se deslicen entre sí cuando se les aplican fuerzas y, en consecuencia, la resistencia del material es relativamente baja. Además, muchos polímeros tienden a reblandecerse a temperaturas moderadas, con lo que, por lo general, no son útiles en aplicaciones de alta temperatura.” (Coreña, J. y Mendez, T. 2010)

Clasificación de los polímeros

Las investigaciones en Química Orgánica, de más reciente data, despliegan una producción sumamente variada, actualizada y especialmente de gran tamaño, de polímeros sintéticos, esta producción es necesario agrupar de manera que se viabilice su comprensión en los aspectos físicos, térmicos y mecánicos para la aplicación apropiada del polímero a diferentes procesos industriales. La clasificación más actualizada relaciona: estructura química, mecanismo de polimerización, comportamiento frente a la temperatura, escala de fabricación y resistencia mecánica.

Clasificación según el tipo de estructura química.

Los polímeros están constituidos por la adición de varias unidades químicas elementales denominadas monómeros, de acuerdo con el tipo de monómero en la cadena y su distribución se pueden tener tres clasificaciones:

Según la cantidad y ubicación de monómeros diferentes en la molécula.

La cadena constituida por un tipo de monómero exclusivo, se nomina como homogénea y el polímero se menciona como homopolímero.

La cadena que está constituida por dos o más tipos de monómeros diferentes, se designa como heterogénea, el polímero se titula copolímero, la ubicación de los monómeros en la estructura da lugar a que el polímero puede ser: alternado, en bloque, al azar o injertado como muestra la figura 2.

Figura 2. Tipos de polímeros

Según la forma de la cadena polimérica.

Las sustancias plásticas encuentran gran cantidad de utilidades en la industria debido a la diversidad de características y calidades que ostentan, muchas de éstas se deben a su estructura molecular. La forma de la cadena, presenta dos tipos de polímeros los lineales y los ramificados.

Cuando el monómero que constituye un polímero tiene solo dos puntos de acceso en sus extremos, tiene lugar la configuración lineal, de amplia característica unidireccional, que produce cadenas lineales en la estructura, esta configuración se muestra en la figura 3.

Figura 3. Polímeros lineales

Los monómeros que poseen tres o más puntos de ataque, dan lugar a la polimerización espacial, ésta se da en los tres ejes del espacio, las cadenas moleculares presentan una configuración parecida a la de un tronco con ramas, de ahí el nombre de polímeros ramificados, su estructura se muestra en la figura 4.

Figura 4. Polímeros ramificados

Los polímeros que poseen una estructura tridimensional o espacial, se caracterizan por que las cadenas están unidas unas con otras, en diversas direcciones del espacio mediante uniones químicas, la categoría de intersección podría ser exigua o de grandes proporciones, un ejemplo de este material es el caucho, la estructura de estos polímeros se muestra en la figura 5.

Figura 5. Polímeros entrecruzados

Fuente: Gómez, 2012

Mecanismos y técnicas de polimerización

Los polímeros también denominados plásticos son sustancias orgánicas, basadas en la química del carbono, formadas por largas cadenas macromoleculares cuya estructura contiene carbono e hidrógeno en su mayoría, los distingue su elevado peso molecular.

El proceso químico utilizado para recopilar las moléculas relativamente simples de materia prima, de bajo peso molecular denominados monómeros, en una cadena grande de moléculas se conoce como polimerización, en ésta, la unión química entre monómeros se constituye mediante el empleo de calor, luz o algún elemento catalizador.

Debido a lo extenso del tema, se analizará solo la técnica de polimerización por adición.

Polimerización por adición.

La polimerización por adición se establece cuando los monómeros se van uniendo unos con otros para constituir la cadena interior o macromolécula, la característica de la adición es que los monómeros se dedican solamente a producir el polímero, en una transferencia total de masa, en la que no hay ningún residuo, la reacción se lleva a cabo con la presencia de presión, temperatura y catalizador, dentro del proceso se pueden distinguir tres etapas.

- Comienzo, una molécula conocida como iniciador da origen al proceso disgregando los enlaces dobles o triples del monómero para unirse a otro.
- Continuación, la cadena incrementa su longitud debido al ingreso constante de y repetido del monómero.
- Terminación, la cadena deja de incrementar su longitud por que ya no existen monómeros que se adjunten a ella.

Comportamiento de los polímeros frente a la temperatura

El comportamiento térmico de los polímeros sintéticos los clasifica en: termostables ó termoplásticos.

Polímeros termoestables.

Los termoestables, denominados también: termofraguantes o termo rígidos, presentan comportamiento plástico solamente la primera vez que son calentados.

Los polímeros termoestables son polímeros infusibles e insolubles. La razón de tal comportamiento estriba en que las cadenas de estos materiales forman una red

tridimensional espacial, entrelazándose con fuertes enlaces covalentes. Cuando se calienta un polímero de este tipo sus moléculas no deslizan a causa de sus fuertes enlaces intermoleculares. Por lo tanto, después de terminados no pueden ablandarse ni moldearse de nuevo por acción del calor. Son plásticos obtenidos por condensación, que se moldean antes que la reacción entre los monómeros haya llegado a su fin. Son insolubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos y se descomponen a elevadas temperaturas. (Rueda, SF)

Un bosquejo de la estructura molecular de los polímeros termoestables se muestra en la figura 6

Figura 6. Estructura material termoestable

Fuente: Fombuena, 2016

La utilización de los polímeros termoestables ha disminuido, para la época actual, debido especialmente a la mala calidad de los acabados superficiales en las piezas que con ellos se producen, comúnmente los plásticos termoestables se presentan bastante opacos con una tonalidad pajiza en comparación con la generalidad de los termoplásticos, que produce excelentes acabados de colores vívidos y brillantes.

Polímeros termoplásticos.

Los polímeros termoplásticos son lo de mayor utilización en las industrias para la producción de todo de tipo de dispositivos necesarios para el desenvolvimiento de las actividades del ser humano, su comportamiento altamente maleable ante la temperatura constituye el fundamento de la supremacía en todas las actividades productivas.

Los termoplásticos tienen estructura molecular lineal con o sin ramificaciones, en la cadena las moléculas quedan enredadas unas con otras, sin que se produzca la reticulación entre sí con enlaces covalentes. Una elevación de la temperatura provoca que la fuerza de los enlaces secundarios se debilite debido a que la movilidad molecular aumenta, esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes, llegando a fluir como un líquido altamente viscoso. (Fombuena, 2016)

Un termoplástico reblandece (se ablanda) llegando a fluir cuando se somete a un calentamiento y vuelve a ser sólido y rígido (se endurece) cuando baja la temperatura. Estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse de forma reiterada. Este comportamiento permite que el plástico sea moldeado un número indefinido de veces.

Por efecto combinado de la presión y la temperatura, pues basta calentarlo para que reblandezca, se haga viscoso y sea introducido en un molde para que al enfriarse adquiriera la forma del mismo. La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes. (Díaz del Castillo, 2012).

Un esquema de las cadenas constitutivas de los polímeros termoplásticos se muestra en la figura 7.

Figura 7. Estructura material termoplástico

Fuente: Fombuena, 2016

En función del valor que alcancen las cargas que se producen entre las cadenas poliméricas, éstas pueden asumir dos tipos de estructuras diferentes, amorfas o cristalinas, la existencia de ambas es posible en un mismo material termoplástico.

Estructuras poliméricas

Estructura amorfa.

El estado amorfo puede ser alcanzado por agrupación de macromoléculas lineales o ramificadas sin que exista un principio ordenador de la disposición de las cadenas, o bien por estructuras fuertemente reticuladas que suelen poseer una disposición irregular de las cadenas. (Benavente, 1997)

Estructura cristalina.

El estado cristalino de los polímeros se caracteriza por un orden tridimensional de, al menos una parte de las cadenas e, independientemente de los detalles de la estructura,

las moléculas se alinean paralelamente unas con otras, tomándose como principio general que todas las moléculas tienen una cierta regularidad estructural pueden cristalizar bajo determinadas condiciones de temperatura, presión, tensión o por influencia del medio, adoptando conformaciones totalmente extendidas, o bien alguna de las muchas conformaciones helicoidales conocidas. (Benavente, 1997)

Figura 8. Material termoplástico cristalino

Fuente: Fombuena, 2016

En cuanto a las propiedades ópticas, los plásticos que no contienen aditivos son por lo general bastante translúcidos, aunque esta propiedad está fuertemente influenciada por la cristalinidad del material. Los polímeros amorfos son transparentes, mientras que los cristalinos son opacos. Las zonas cristalinas dispersan la luz, evitando así su libre transmisión. (Beltrán, 2012)

Tacticidad.

El término tacticidad se refiere al ordenamiento espacial de las unidades estructurales.

Los polímeros isotáticos y los sindiotáticos tienen regularidad estructural y son

cristalinos, mientras que los atácticos son amorfos, en la figura siguiente se indican los tres tipos. (López, 2016)

Figura 9. Tacticidad en termoplásticos

Fuente: López, 2016

Escalas de fabricación

La clasificación de los termoplásticos toma en cuenta parámetros como: precio, propiedades físicas, nivel de producción y monto de ventas; de acuerdo a esto, existen dos grandes grupos, en el primero los plásticos de buenas propiedades, bajo precio y consumo masivo, se conocen como plásticos de comodidad (“COMMODITY PLASTICS”). El segundo grupo constituido por productos de elevado costo, muy bajo consumo e importantes propiedades físico-mecánicas, denominados plásticos técnicos.

Los plásticos que se emplean en las diversas actividades industriales y humanas, tienen una clasificación especial de acuerdo a las aplicaciones que se les ha dado a través del tiempo, ya sea como elementos de uso común o la construcción, de piezas de máquina, en este último caso en el que se les denomina en general como Plásticos de Ingeniería. La tabla 2 da una referencia de ellos.

Tabla 2

Plásticos de ingeniería

Grupos termoplásticos	Prestaciones	Familias
Commodities	Prestaciones que corresponden a condiciones de servicio de no mucha responsabilidad y aceptables en un amplísimo espectro de aplicaciones. En general, son muy fáciles de transformar a temperaturas relativamente bajas	PVC
		HDPE
		LDPE
		PP
		PS
Commodities con mayores prestaciones	Prestaciones superiores respecto a los commodities o de particular interés para aplicaciones en las que una sola propiedad específica hace favorable su utilización	ABS
		PMMA
		SAN
Plásticos técnicos	Cualidades mecánicas satisfactorias incluso a elevadas temperaturas. Su transformación es compleja	Celulósicos
		PA
		PET
		PBT
		PC
		PTFE
		POM
PPO		
Plásticos de altas prestaciones	Elevadas prestaciones mecánicas y térmicas. Transformación muy compleja. Campo de Aplicación, muy similar a materiales compuestos de Los que en muchas ocasiones constituyen la matriz	PI
		PE
		PEEK
		LCP
		Polímeros de cristal líquido
		PAI

Fuente: Fombuena, 2016.

Policloruro de vinilo PVC

Es el polímero extensamente utilizado debido a sus características esenciales: resistente a la abrasión, al choque, liviano, impenetrable, química y biológicamente inactivo,

perdurable y resistente al fuego y fundamentalmente un material de bajo costo. No siempre su utilización fue tan preponderante como lo es en la actualidad, después de haber sido descubierto estuvo inactivo por algún tiempo, hasta que los investigadores determinaron sus potencialidades y aplicaciones en la industria.

Breve historia del PVC

Por primera vez en forma accidental en 1835, Henri Víctor Regnault logra producir un gas incoloro e inestable denominado cloruro de vinilo, al manipular dicloroetano con una solución alcohólica de hidróxido de potasio, para esa época, el investigador no logra advertir la trascendencia de su descubrimiento, ni comprende que el ceniza blanca depositada en un depósito de precipitados mostrado al sol era el polímero. 37 años más tarde en 1872 Eugen Bauman también descubre el polímero y logra polimerizar varios haluros de vinilo y obtiene pequeñas muestra de plástico.

En 1918, Klatte de Grieskein logró establecer los procesos para la fabricación del polímero de vinilo, a través de la modificación del cloruro de hidrógeno y del acetileno en estado gaseoso en presencia de catalizadores. En 1926, Waldo Seman, con subvención de la compañía de cauchos Goodrich, perfeccionó un procedimiento de utilización del Policloruro de vinilo mediante la combinación con materiales que permitieran su flexibilidad, a éstos los llamó aditivos plastificantes, logró al fin que el material fuese más maleable y presente mejores oportunidades para darle forma. La colaboración de Reid un técnico perteneciente a los registros de la Unión Carbide (la fábrica de pilas) y otros técnicos de compañía del carbón Chemical Coal Company obtuvieron patentes para la producción de PVC, estas últimas pueden ser consideradas como los puntos de partida para la producción industrial de este material.

Producción de cloruro de polivinilo

El PVC es un polímero del tipo termoplástico, que se obtiene al hacer reaccionar dos materias primas naturales en proporciones definidas: 57% de cloruro de sodio (ClNa) y 43% de petróleo, generalmente mediante el proceso de polimerización, se obtiene el monómero de cloruro de vinilo (CVM). Los métodos más utilizados de polimerización para la producción de PVC son: suspensión, emulsión, masa y solución, se conoce que el 86% de la producción total se hace por suspensión.

De la sal común se deriva el cloro y del petróleo el etileno, ambos elementos dan como compuesto resultante el dicloro etano, el cual se convierte a altas temperaturas en el gas cloruro de vinilo monómero (CVM). A través de un proceso de polimerización (emulsión, suspensión en masa y en solución), el cloruro de vinilo se transforma en un polvo blanco, fino y químicamente inerte: la resina de PVC. A partir de ella se pueden obtener productos rígidos y flexibles. (Bruera, 2008)

En la estructura química del monómero de etileno, mediante polimerización, se permuta por un átomo de cloro uno de hidrógeno por uno, dando como resultado el monómero cloruro de vinilo, la estructura química de estos dos compuestos en el proceso de transformación se indica en la figura 10.

Figura 10. Monómero del PVC

El PVC es un homopolímero de cloruro de vinilo lineal, en el que las cadenas macromoleculares son poco ramificadas. Los grupos cloro laterales están estéricamente desordenados a lo largo de la macromolécula, dando lugar a un polímero polar atáctico. Diversas son las peculiaridades que presenta el PVC de acuerdo a los monómeros o polímeros que se utilicen en la polimerización. De esta forma prevalecen diferentes clases de PVC: rígido (PVC-U), flexible o plastificado (PVC-F), de alto impacto (PVC-HI), clorado (PVC-C), orientado (PVC-O). (Bruera, 2008)

Propiedades físicas del PVC

Estos materiales encuentran un amplio uso en la industria automotriz, en carcasas y mecanismos para electrodomésticos y dispositivos eléctricos, entre muchos otros. Esta gran variedad de usos se debe a que presentan propiedades químicas, mecánicas, ópticas y térmicas excepcionales, que están estrechamente relacionadas, principalmente, con su composición química y estructura. Esto es especialmente notorio en polímeros de especialidad, que son aquellos con propiedades sobresalientes, diseñados para aplicaciones muy específicas. (Coreña, 2010).

Retardo al fuego.

El PVC tiene inherentes propiedades retardantes del fuego debido a los contenidos de cloro en su composición química.

El riesgo de incendio de un material se determina por la combinación de diversos factores: temperatura de ignición (ASTM D 1929), para el PVC la temperatura de ignición es alta 455°C. Índice de oxígeno (ASTM D2863), la cantidad de oxígeno que necesita el PVC para arder (45%) es muy superior a la que está presente en el aire

(21%). Índice de dispersión de llama (ASTM E612), el PVC es uno de los materiales de menor índice (10); este valor lo ubica mejor que las maderas (hardboard 185) y otros plásticos (acrílico 416). Calor liberado (ASTM E906), tiene un excelente performance en “valores máximos de calor liberado”; por ejemplo el PVC libera 90 kW/ m² y el polipropileno 1335. Respecto a la densidad de humos (ASTM E 662) presenta buen comportamiento. En conclusión el PVC es un material con muy buenas propiedades para ser utilizado en artículos con riesgo de fuego. (Salguero, J. 2005)

Los valores comparativos, con otros materiales, de las propiedades del PVC, frente al fuego, se presentan en la figura 11 y tabla 3.

Figura 11. Propiedades retardadoras del fuego del PVC

Fuente: Svenster 2010

El calor liberado por el PVC en combustión, es el más bajo, en comparación con otros polímeros similares:

Tabla 3.
Calor liberado de los polímeros

Material	Máxima emisión de calor (kW/m ²)
PVC	91
Fire resistant ABS	250
Fire resistant PS	315
ABS	746

PS	859
Polyester	1216
PE	1325
PP	1335

Fuente: Rodolfo,2006

Durabilidad.

Bajo condiciones normales de uso, el factor más influyente en la durabilidad de un material es la resistencia a la oxidación por oxígeno atmosférico. El PVC que tiene átomos de cloro ligados a las cadenas de carbono es altamente resistente a las reacciones de oxidación y mantiene esta característica por largo tiempo. (Makino, T. 1998)

Resistencia química a los aceites.

El PVC habitualmente se considera como un material de buena resistencia a ácidos, álcalis y aproximadamente todos los químicos inorgánicos, aunque en ocasiones, el PVC utilizado en la elaboración de los recipientes para transporte de aceite y ácidos se abulta o se disgrega especialmente en presencia de hidrocarburos aromáticos, cetonas y éteres cíclicos, es muy duro para descomponer en otros solventes orgánicos: Aprovechando esta característica, el PVC se aplica para la construcción de conductos para gases de escape, láminas planas y corrugadas utilizadas en la construcción, botellas, tubos y mangueras.

Estabilidad mecánica.

El PVC se considera químicamente estable, a pesar que presenta pequeños cambios, en su estructura molecular y en su resistencia mecánica. Sin embargo, las cadenas de

polímeros son materiales visco elásticos, éstas pueden ser deformadas por la aplicación continua de fuerzas exteriores, incluso si son aplicadas por debajo de su límite de fluencia, a esto se denomina deformación por creep. A pesar de que el PVC es visco elástico, el creep existe, pero es comparado con otros plásticos debido a que el movimiento molecular a temperatura ambiente es limitado, en contraste con PE y PP, los cuales tienen gran movimiento molecular en sus secciones amorfas. (Billmeyer, 2004)

Procesabilidad y Moldeabilidad.

Constituyen la capacidad de cambio de fase y fundición en un molde de un material termoplástico, éstas dependen del valor de su viscosidad en la fusión.

El PVC no es adecuado para el moldeo por inyección de productos de gran tamaño, a pesar de que el valor de su viscosidad de fusión es comparativamente alto. Por otro lado el comportamiento viscoelástico del PVC fundido es menos dependiente de la temperatura y es estable.

Las superficies exteriores de los productos en PVC son excelentes, presentan una variedad de superficies en alto relieve, mediante la habilitación de una amplia variedad de tratamientos superficiales se producen artículos con texturas que van, desde el esmalte brillante a la totalmente deslustrada gamuza. Además el PVC es un plástico amorfo que no tiene fases de transición, los productos moldeados de PVC tienen alta precisión dimensional, además el PVC presenta excelente procesabilidad secundaria en productos de fabricación por flexión, soldadura, pegado por corrientes de alta frecuencia, formación al vacío y capacidad de trabajo en el sitio. (Schaffer, et al. (2000))

Versatilidad del PVC.

El PVC tiene grupos polares (átomos de cloro) y es amorfo, por tanto, llega a mezclarse muy bien con otras sustancias.

Los requerimientos de las propiedades físicas de los productos finales, esto es: flexibilidad, elasticidad, resistencia al impacto, anti incrustación, prevención del crecimiento de microbios, efecto anti niebla y retardo de la ignición, pueden ser libremente diseñados mediante una formulación con plastificantes, varios aditivos, modificadores y agentes colorantes.

Los grupos polares en el PVC contribuyen a la facilidad de coloreado, impresión y adhesión. Los productos del PVC no requieren pretratamiento, lo cual permite una gran variedad de diseños. El PVC es utilizado en una amplia multiplicidad de servicios decorativos, considerando sus características de impresibilidad, propiedades de adhesión y resistencia a la intemperie. (Peña, 2009)

Figura 12. Comparación de propiedades de polímeros

Fuente: Makino, 1998

Valores de las propiedades físico-mecánicas-térmicas del PVC

La información técnica referente a los valores de las propiedades físico – mecánica y térmica del PVC viene en tablas técnicas, generalmente son datos suministrados por el fabricante, en su mayoría referidos al material puro, son valores promedio, generalmente se consideran datos de orientación para el diseño. Para los polímeros los valores son altamente susceptibles a la composición química.

Tabla 4
Propiedades del poli cloruro de vinilo

Propiedades físicas	Valor típico unidad	Método de ensayo
Densidad a 22.77 °C	1.16 – 1.40 g/cm ³	ISO 1183
Propiedades mecánicas	Valor típico unidad	Método de ensayo
Punto de fluencia, 22.77°C	1290 – 2930 psi	ASTM D790
Rotura, 22.77°C	832 – 3270 psi	ISO 178
Elongación en fluencia 22.77°C	270 – 490 %	ASTM D638
Elongación en rotura, 22.77°C	200 – 450 %	ASTM D638
Dureza	Valor típico unidad	Método de ensayo
A 22.77°C	54 – 92 Hrc	ASTM D2240
Propiedades térmicas	Valor típico unidad	Método de ensayo
Temperatura máxima de uso	59.44 – 105.0 °C	ASTM D 794
Temperatura de fragilización	-51.38 a -14.20 °C	ASTM D 746
Temperatura de fusión	159.44 - 179.44 °C	ASTM D 746
Propiedades eléctricas	Valor típico unidad	Método de ensayo
Resistividad específica a 22.77°C	2.5 a 7.5 E+16 ohms.cm	ASTM D 257

Constante dieléctrica a 22.77 °C	2.87 – 5.28	ASTM D150
Factor de disipación a 22.77°C	0.031 – 0.096	ASTM D150
Inflamabilidad	Valor típico unidad	Método de ensayo
Índice de oxígeno	22 – 32%	ASTM D 2863
Propiedades ópticas	Valor típico unidad	Método de ensayo
Transmitancia	79.8 - 85.0 %	ASTM D 1003
Opacidad	3.0 - 5.0 %	ASTM D 1003

Fuente: Prospector

Caracterización de polímeros

La Real Academia de la Lengua precisa que caracterizar es: “establecer los particularidades distintivas de algo o de alguien, de manera que claramente se diferencie de los demás”.

La caracterización de materia prima menciona a la identificación de un elemento a partir del análisis de sus cualidades físicas, térmicas, estructurales, químicas, etc. Existe para este propósito diferentes tecnologías de caracterización, en relación a la utilidad que proponga un determinado material.

Los polímeros presentan una cantidad muy grande de propiedades físicas, mecánicas y térmicas muy diferentes entre sí, conociendo el comportamiento de éstas, se puede obtener gran cantidad de información científico-técnica, que permita asignar en forma correcta un polímero para una aplicación específica, lo cual conduce al economizo de materia prima y una mejor eficiencia en el trabajo de la pieza. La comprobación de las cuantificaciones de las cualidades que caracterizan a un material polimérico está sujeta a normas nacionales e internacionales. (Rosa, 2012)

Las características físicas de los polímeros están sujetas a la incidencia de los más disímiles factores: estructura molecular, morfología, monómeros que lo forman, peso molecular, etc. Averiguar todas estas peculiaridades de un polímero es caracterizarlo.

Identificación de la estructura molecular

Las tablas técnicas de propiedades físico-mecánicas y térmicas de cualquier material, por lo general, dan valores promedio de éstas, recomendando su verificación, algunas pruebas físicas proporcionan información aproximada, en la actualidad se requiere mayor precisión y confiabilidad en los valores a utilizar debido a ello se emplean cada vez métodos más sofisticados, en los que intervienen los más recientes conocimientos científicos y procedimientos de alta tecnología

Los métodos espectroscópicos han simplificado brillantemente este trabajo de modo que, en muchos casos, una estructura puede determinarse en pocas horas. Estos métodos se basan en que las moléculas orgánicas absorben radiaciones electromagnéticas, de distintas longitudes de onda, por las vibraciones de sus electrones, átomos y grupos de átomos; la longitud de onda absorbida depende de la estructura molecular y da información sobre ella. (Primo, 2007)

Espectro infrarrojo (IR).

En el proceso de análisis de polímeros, los procedimientos analíticos espectroscópicos se fundamentan en las interacciones de la cobertura electromagnética sobre la materia, generalmente se los denomina espectroscopia.

La radiación electromagnética es un modelo de energía que se manifiesta de diversas maneras, entre ellas, las más cómodamente reconocibles: luz y calor radiante. Las presentaciones más dificultosamente reconocibles incluyen rayos gamma y rayos X, así como radiación ultravioleta, de microondas y de radiofrecuencia. La utilización cada día más generalizada, de procesos espectroscópicos está transformando la actividad en los laboratorios debido a la excelente velocidad de operación, amplia gama de instrumentación disponible y notables posibilidades de automatización.

Estos métodos se basan en el hecho comprobado que las moléculas orgánicas absorben radiaciones electromagnéticas, de distintas longitudes de onda, por las vibraciones de sus electrones, átomos y grupos de átomos; la longitud de onda absorbida depende de la estructura molecular y da información sobre ella. La absorción en el IR se produce por interacción de los paquetes de energía de la radiación incidente con los movimientos vibratorios de átomos o grupos de átomos, en el entorno de sus enlaces.

Tres regiones del espectro magnético conforma la zona infrarroja, a éstas se les conoce con los nombres de: infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano, los nombres obedecen a su posición respecto de la radiación visible. El infrarrojo lejano con una longitud de onda de 400 cm^{-1} , se acerca bastante a la radiación por microondas, en esta zona de pequeña longitud de onda la energía es baja y se la emplea para análisis de espectroscopia rotacional. La zona intermedia con longitudes de onda entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, es la zona utilizada para el análisis de las vibraciones fundamentales. El Infrarrojo cercano de mucha mayor energía y longitud de onda $14000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, se utiliza para analizar las vibraciones armónicas de los elementos en la molécula.

Un ordenamiento de los diferentes tipos de radiaciones naturales, ordenadas en orden descendente de acuerdo al valor de su longitud de onda, se muestra en la figura 13.

Figura 13. Espectro electromagnético

Fuente: Villar, 2017

En los espectrogramas la frecuencia se registra como número de ondas por cm, el que se calcula en base a la longitud de onda λ de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$\tilde{\nu}_{(x)}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda_{(x)}\text{cm}} = \frac{10^4}{\lambda_{(x)}\mu\text{m}} \quad (1)$$

Un compendio de la radiación infrarroja sobre los polímeros podría puntualizarse en lo siguiente:

- La fuerza de la radiación infrarroja hace vibrar las moléculas,
- Cada enlace tiene una frecuencia natural de vibración
- Cuando la frecuencia del rayo infrarrojo iguala la frecuencia del enlace existe recepción de radiación
- La firmeza de la junta y la energía asimilada son correspondientes
- La traza de cantidades de energía absorbida se conoce como espectro (Villar, 2018)

La radiación absorbida eleva la energía del enlace a la de un estado excitado y cuando vuelve a su posición normal, aquella se disipa en forma de calor; así pues, la absorción

continuada produce una vibración con cambio energético. Las vibraciones de los átomos sobre sus enlaces son, principalmente, de 4 tipos (como se indica en la figura siguiente). Las vibraciones de estiramiento, a lo largo del enlace, suponen cambios de energía mayores que las angulares de tijera y ambas están cuantizadas, es decir que los saltos solo pueden variar en cantidades discretas de energía. La longitud de onda del paquete de luz absorbida corresponde a la energía $E = h \cdot \nu$ (donde $E \equiv$ energía; $h \equiv$ constante de Planck y $\nu \equiv$ frecuencia) y no se absorben las de λ más larga ni más corta. Los valores de la frecuencia de un enlace varían, en cierta medida, según los grupos funcionales y otros enlaces en su entorno. La energía de absorción obedece a las transiciones que provoca la vibración en el momento dipolar (MD). Así las oscilaciones del H – H, O – O, N – N, etc. no absorben fotones; por eso el aire seco no interfiere en los espectros IR, afortunadamente; en cambio, las de – C – H, - O – H, N – H, C = O, etc. absorben tanto más cuanto mayor es la variación del MD en la oscilación. Esto se debe a que la variación del campo eléctrico molecular interacciona con la variación electromagnética de la onda absorbida. (Primo, 2007)

Los principales métodos de vibración de los enlaces de un polímero frente a la radiación infrarroja, muestra la figura 14.

Figura 14. Principales vibraciones de los átomos en la estructura molecular

Fuente: Primo, 2017

Utilización de los espectros IR para determinación de estructuras moleculares.

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FTIR, se garantiza en la clase de agitación de las moléculas y sus enlaces debida a la absorción de radiación infrarroja, en estos procesos es obligatoria la variación del MD para que se produzca una absorción en el IR. La imagen IR de un espécimen irradiado, es una pictórica cartesiana, que lleva el porcentaje de la cantidad de energía IR absorbida (absorbancia) en el eje Y, en el eje X se representan las frecuencias con sus valores de longitud de onda en cm^{-1} , como se muestra en la figura 15

Figura 15. Espectrograma infrarrojo del PVC

Fuente: Villar, 2017

La frecuencia que absorben los grupos funcionales corresponde a la fortaleza del enlace, cuanto más fuerte es el enlace, absorbe frecuencias más altas, y viceversa. Cada grupo funcional absorbe una determinada frecuencia, de manera que es posible elucidar la estructura química del material con su espectro IR. (Villar, 2017)

Los valores máximos de absorbancia que alcanzan los enlaces atómicos a determinadas longitudes de onda, se muestran en la figura 16.

Figura 16. Espectrograma infrarrojo de grupos funcionales

Fuente: Villar, 2017

La interpretación de los espectrogramas requiere de información de las absorciones IR de los grupos funcionales a determinadas frecuencias, para lo cual se han establecido tablas técnicas especializadas, como la que se adjunta en la tabla 5.

Tabla 5

Absorciones IR para grupos funcionales representativos

Grupo funcional	Banda	ν (cm ⁻¹)
Alcanos	C – H t	2950 - 2800
	CH ₂ d	~1456
	CH ₃ d	~1356
	CH ₂ d (4 ó más)	~720
Alquenos	=CH t	3100 - 3010
	C=C t (aislado)	1690 -1630
	C=C t (conjugado)	1640 - 1610
	C – H d (en el plano)	1430 - 1290
	C – H d (monosustituído)	~990 y ~ 910
	C – H d (disustituído – E)	~970
	C – H d (disustituído – 1,1)	~890
	C – H d (disustituído – Z)	~770
	C – H d (trisustituído)	~815
Alquinos	C – H t (acetilénico)	~3300
	C ≡ C t (triple enlace)	~2150
	C – H d (acetilénico)	650 - 600
Aromáticos	C – H t	3020 - 3000

	C = C t	~1600 y ~1475
	C – H d (mono)	770 – 730 y 715 - 685
	C – H d (orto)	770 -735
	C – H d (meta)	~880 y ~780 y ~690
	C – H d (para)	850 -810
Alcoholes	O – H t	~3650 ó 3400 - 3300
	C – O t	1260 - 1000
Éteres	C – O – C t (dialquil)	1300 - 1000
	C – O – C t (diaril)	~1250 y 1120
Aldehídos	C – H t (aldehído)	~2850 y ~2750
	C = O t	~1725
Cetonas	C = O t	~1715
	C – C t	1300 - 1100
Ácidos carboxílicos	O – H t	3400 - 3200
	C = O t	1730 - 1700
	C – O t	1320 - 1210
	O – H d	1440 - 1400
Ésteres	C = O t	1750 - 1735
	C – C(O)- C t (acetatos)	1260 - 1230
	C – C(O)- C st (el resto)	1210 - 1160
Cloruros de ácidos	C = O t	1810 - 1775
	C – CL st	730 -550
Anhídridos	C = O t	1830 –1800 y 1775 - 1740
	C – O t	1300 - 900
Aminas	N – H t	3500 - 3300
	N – H d	1640 - 1500
	C – N t (alquil)	1200 - 1205
	C – N t (aril)	1360 -1250
	N – H d	~800
Amidas	N – H t	3500- 3180
	C = O t	1680 - 1630
	N – H d	1640 - 1550
	N – H d (1°)	1570 - 1515
Haluros de alquilo	C – F t	1400 - 1000
	C – Cl t	785 - 540
	C – Br t	650 -510
	C- I t	600 - 485

Nitrilos	$C \equiv N$ t	~2250
Isocianatos	$-N = C = O$ t	~2270
Isotiocianatos	$-N = C = S$ t	~2125
Iminas	$R_2C = N - R$ t	1690 - 1640
Grupos nitro	$-NO_2$ (alifático)	1600-1530 y 1390 -1300
	$-NO_2$ (aromático)	1550-1490 y 1355 - 1315
Mercaptanos	$S - H$ t	~2550
Sulfóxidos	$S = O$ t	~1050
Sulfonas	$S = O$ t	~1300 - 1150
Sulfonatos	$S = O$ t	~1300 y ~1150
	$S - O$ t	1000 - 750
Fosfinas	$P - H$ t	2320 - 2270
	$P - H$ d	1090 - 810
Óxidos de fosfina	$P = O$ t	1210 - 1140

t = vibración de tensión; d = deformación

Fuente: (Quiored, 2003)

Caracterización térmica

Los procedimientos de análisis térmico son de gran trascendencia en la caracterización de los masas termoplásticas, debido a la imponente dependencia presente entre sus propiedades y la temperatura. “El análisis térmico representa un conjunto de técnicas destinadas a medir las propiedades físicas de una sustancia en función del tiempo cuando la sustancia, es sometida a un programa controlado de temperatura”. (Gómez, 2012)

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces aplicadas a problemas de caracterización estructural. Se basa en el análisis de la información vibracional contenida en un haz de luz infrarroja tras incidir sobre la muestra. El principal inconveniente a su utilización en fase líquida es la absorción de radiación por parte del disolvente. Existen diferentes configuraciones para la obtención

de espectros infrarrojos, de entre las que se destacan la transmisión, la reflectancia difusa, la reflexión absorción y la reflectancia total atenuada. (Pardilla, 2007).

Para el diseño de algunos componentes de maquinaria de transformación de plásticos, resulta indispensable contar con información sobre algunas propiedades térmicas de los materiales poliméricos, en función de la temperatura. Merecen especial atención las siguientes tres propiedades térmicas: Capacidad calorífica, Entalpía y conductividad térmica, todas ellas en función de la temperatura. La capacidad calorífica y la entalpía son propiedades termodinámicas que miden el cambio energético de un material cuando se calienta o se enfría. La conductividad térmica es una propiedad los materiales poliméricos, que mide la habilidad de transportar calor por el mecanismo de conducción. (Ospina y Sierra, 2009)

Temperatura de degradación del PVC.

El cloruro de polivinilo ofrece una resistencia relativamente baja al calor, hecho que restringe la utilización de este económico plástico en aplicaciones sometidas a altas temperaturas resultantes de un esfuerzo mecánico considerable. No obstante esta característica puede verse mejorada fácil y económicamente hasta niveles interesantes desde el punto de vista técnico, combinándolo con copolímeros alfa-metilestireno acrílico nitrilo (Amsan). Un análisis sistemático muestra los principales factores a los que el usuario debe prestar atención. (Gottschalk, 2008)

El polímero es normalmente procesado entre 150 – 230 °C, a estas temperaturas, la conversión química de las macromoléculas puede darse como una combinación de efectos termo oxidativos o mecánicos. Dichas temperaturas de procesamiento son claramente superiores a la de fusión. (Jiménez, 1996)

El punto de fusión (temperatura de fusión) de una resina es la temperatura a la cual cambia de estado sólido a líquido a presión atmosférica. En el punto de fusión las fases sólida y líquida existen en equilibrio. El punto de fusión de una resina depende de la presión y usualmente se especifica a una presión estándar. Al contrario cuando una resina pasa del estado líquido al sólido se le conoce como temperatura de cristalización. El análisis de estas temperaturas se hace de acuerdo con las normas ISO 3146 y ASTM D 794. (Castellano, 2015)

La degradación térmica del PVC observada en un vasto rango de temperaturas (alrededor de 800°C) es substancialmente, de acuerdo a la temperatura alcanzada, un proceso de dos pasos. El primer paso (temperaturas entre 180 y 320°C) implica principalmente la deshidrocloración del polímero con formación de bloques de dobles enlaces conjugados: El segundo paso (temperaturas entre 420 – 540°C) es debido a la ruptura de los productos poliméricos formados en primer paso. A temperaturas por encima de los 320°C el producto sufre la carbonización con una liberación de carbono libre. Cuando el proceso de degradación de PVC continúa y sube la temperatura, el mecanismo de descomposición se hace mucho más complicado. Por lo tanto, es conveniente considerar separadamente los dos procesos la descomposición por debajo y por encima de 320°C. Obviamente, resulta que el primer proceso es el más interesante ya que las temperaturas usadas en el procesado del PVC no suelen exceder de 220°C (Jiménez, 1996).

Degradación a temperaturas moderadas.

La principal reacción en este rango de temperaturas es la pérdida de HCl (cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico en su forma hidratada) que conduce a la formación de

dobles enlaces $C = C$ conjugados en macromoléculas (normalmente en configuración trans). Al aumentar la temperatura de la pirolisis también los hace el porcentaje de dobles enlaces. Hasta 320°C el principal producto volátil es el HCl (96-99.5%) siendo el resto correspondiente a productos orgánicos como el benceno u otros hidrocarburos (1 – 3 %), siendo el benceno aproximadamente el 50% de dicha pérdida. También se han llegado a establecer a esa temperatura, otros compuestos como hidrógeno o monóxido de carbono ($10^{-2} - 10^{-1}$ %): se piensa que el benceno se forma a partir de secuencias terminales de enlaces conjugados que se convierten en una estructura aromática. La deshidrocloración es la ruta habitual de degradación del PVC a temperaturas hasta 320°C , este proceso conduce a la formación de secuencias de enlaces conjugados de diferente longitud los cuales son capaces de interactuar con las cadenas vecinas para formar estructuras aromáticas condensadas. Como resultado, un producto polimérico carbonoso está constituido por una hilera de capas aromáticas análogas unidas a través de algunas cadenas de polienos. Así decrece la flexibilidad macromolecular y el polímero adquiere una cierta coloración de amarilla a negra. (Jiménez, 1996).

El proceso de degradación térmica (a veces denominado pirolisis) está caracterizado por una serie de índices experimentales como lo son la temperatura inicial de degradación (T_d) y la temperatura media de descomposición (T_m). La primera, es la temperatura a la cual el material pierde el 10% de una propiedad física que interese (resistencia a la tracción, resistencia al impacto, etc.) mientras que la segunda, es la temperatura a la cual el material pierde el 50% de su peso luego de ser calentado durante 30 minutos. (Carhuayo, 2017)

Los polímeros más utilizados en la industria del envasado y producción de artículos tienen temperaturas características de degradación y descomposición que se indican en la tabla 6.

Tabla N° 6

Temperatura característica de algunos polímeros

Polímero	Td [°C]	Tm [°C]
Polietileno (PE)	380	404
Polipropileno (PP)	320	387
Cloruro de polivinilo (PVC)	170	270
Poliestireno (PS)	327	364
Polimetilmetacrilato (PMMA)	280	337
Politetrafluoretileno (PFTE)	-	509
Poliacrilonitrilo	290	450
Nylon 6.6	350	430
Polietilenteraftalato (PET)	380	450

Td = Temperatura inicial de descomposición

Tm = Temperatura media de descomposición

Fuente: Carhuayo. (2017, p. 5)

Temperatura de transición vítrea Tg.

Es un proceso termodinámico reversible en el cual un polímero semicristalino puede ser transformado en amorfo o una zona amorfa puede ser transportada a una región cristalina, dentro de un mismo elemento, mediante un flujo de calor positivo o negativo; físicamente se estima este cambio indicando que el material físicamente fue trasladado de una condición viscosa a una rígida y quebradiza o viceversa. Esta metamorfosis ocurre a una temperatura denominada punto o zona de vidrio signada con Tg. Esta es un parámetro característico de los polímeros porque una vez que llegan a ella las propiedades físicas cambian de un estado cristalino y frágil a uno elástico y viscoso, generalmente se asocia la Tg con el comienzo del desplazamiento de largo alcance de la armazón del polímero, si la temperatura supera la Tg las propiedades mecánicas y eléctricas se degradan significativamente.

Es la temperatura que presentan todos los materiales poliméricos en la cual, se produce un marcado cambio en las propiedades mecánicas del material. Cuando enfriamos el material por debajo de su temperatura de transición vítrea, el material se vuelve más

duro y frágil y cuando calentamos por encima de su temperatura de transición vítrea el material se vuelve más blando y maleable. El fenómeno de transición vítrea no solo es exclusivo de los polímeros, sino que también se da en otros materiales como los vidrios ordinarios. (Gómez, 2012)

La relación entre la densidad y la temperatura de calentamiento y la temperatura aplicada a los polímeros se muestra en la figura 17

Figura 17. Relación entre densidad y temperatura
Fuente: (Díaz, 2012).

A pesar de que los polímeros vítreos tienen una mala ductilidad y formabilidad, poseen buena tenacidad, rigidez y resistencia a la termofluencia. Varios polímeros importantes tienen temperaturas de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente. La temperatura de transición vítrea comúnmente es de 0.5 a 0.75 veces la temperatura absoluta T_m , también hay muchos materiales termoplásticos que se vuelven rígidos a temperaturas más bajas. (Díaz, 2012).

Los sólidos amorfos no tienen ningún tipo de orden interno que se repita en todas las direcciones del espacio tal como ocurre con los cristalinos. Las moléculas están tan desordenadas como lo puedan estar en estado líquido, pero, a diferencia de este

material, presenta estabilidad dimensional y la mantiene. El estado amorfo es isótropo (es decir presenta idénticas propiedades independientemente de la dirección en la cual se hace la medición), por lo tanto es posible caracterizarlo al determinar la transición vítrea a la que ocurre el reblandecimiento del material. (Barrera, 2016)

A temperaturas relativamente elevadas los materiales de bajo peso molecular están en estado líquido fluido; mientras que para los de pesos moleculares intermedios y altos prevalecen los estados: líquidos viscoso y sólido elástico, respectivamente. Los polímeros cristalinos aparecen a baja temperatura y a pesos moleculares bajos: al aumentar el peso molecular aumenta el carácter amorfo. (Rodríguez, 2012)

Existe una relación entre el estado de sólido cristalino y semicristalino para los polímeros en relación a la temperatura aplicada, que se indica en la figura 18

Figura 18. Temperaturas de fusión y transición vítrea en función del peso molecular
Fuente: (Billmeyer, 1984).

La cuantificación de la temperatura de transición vítrea, es un parámetro que permitirá estipular las ambientes de uso, para un material polimérico pos consumo, como el PVC reciclado, para que pueda ser termoformado, y los productos presenten estabilidad dimensional y baja contracción al momento del moldeo.

Análisis termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría, como concepto técnico, es parte de un conjunto de averiguaciones de tipo térmico que han sido diseñadas y desarrolladas para reconocer las variaciones físicas y químicas, que experimentan las propiedades de los materiales cuando son expuestos a diversificaciones controladas de temperatura.

En esta técnica se detectan los cambios de peso que tiene lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al variar la temperatura a una velocidad constante, o bien, variando el tiempo y manteniendo constante la temperatura. El análisis resultante se denomina, respectivamente, dinámico e isotérmico (Manals, 2011)

La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son N₂, aire, Ar, CO₂, también se usan H₂, Cl₂ o SO₂. Una característica fundamental de la TG es que solo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. El programa de temperatura controlada puede consistir en mantener la muestra a temperatura constante (régimen isotérmico), también se utiliza un calentamiento lineal a velocidad constante que puede oscilar entre décimas de grado / min hasta 200°C / min; las velocidades habituales oscilan entre 5 – 20 °C / min. También se utiliza un programa que consiste en diferentes etapas isothermas conectadas por calentamiento y enfriamiento rápido. (Gómez, 2012)

En el proceso de análisis diferencial termogravimétrico (DTG), se evalúa el diferencial de la masa con respecto al tiempo. El esquema de la reducción de la masa versus la

temperatura se designa con el título de termograma o curva de disgregación térmica, como se muestra en la figura 19

Figura 19. Termogramas: a) convencional TGA, b) diferencial DTG
Fuente: (Gómez, 2012).

El análisis termogravimétrico (TGA) formaliza la variación de la masa como función de la temperatura, también puede darse como función del tiempo, Según (Jiménez, 1996), se pueden distinguir tres tipos de técnicas:

- Termogravimetría isoterma se establece que la masa implicada en la prueba varía como una función del tiempo, manteniéndose la temperatura constante. Las isotermas correspondientes a este proceso se muestran en la figura 20.

Figura 20. Termografía isotérmica
Fuente: (Souza, 2016).

- Termogravimetría cuasi-isoterma, en este tipo de proceso la elevación de temperatura se opera mediante un programa digital, para mantener con precisión el incremento de temperatura de muy pequeño gradiente, en este tipo de análisis la masa de la prueba se mantiene constante, este hecho se grafica en la figura 21.

Figura 21. Termografía cuasi-isotérmica

Fuente: (Souza, 2016).

- Termogravimetría dinámica, el nombre hace alusión al incremento de temperatura caracterizado porque la muestra eleva su temperatura en presencia de una atmósfera inerte, habitualmente la temperatura va incrementando de un modo predeterminado, normalmente con velocidad lineal, la configuración de este proceso se grafica en la figura 22.

Figura 22. Termografía dinámica

Fuente: (Souza, 2016).

En la caracterización química de los polímeros, el proceso de termogravimetría se aplica a investigaciones como:

- Análisis de degradación térmica
- Determinación de estabilidad térmica
- Pruebas de degradación oxidativa
- Análisis de reacciones de estado sólido
- Determinación de porcentaje de humedad
- Análisis de absorción, adsorción y desorción
- Determinación de composición de plásticos
- Identificación de polímeros mediante análisis de Termogramas

La termografía dinámica, también conocida como análisis cinético, tiene preferencia frente a los métodos isoterms, debido a que presenta algunas ventajas sobre éstos, los métodos isoterms mantienen la temperatura $T_{(xyz)}$ constante durante la prueba, el valor de ésta se calcula mediante la sucesiva expresión:

$$T_{(x,y,z)} = T_{0(x,y,z)} + \beta * t \quad (2)$$

Donde:

$T_{(x,y,z)}$: Temperatura del horno en el tiempo t

$T_{0(x,y,z)}$: Temperatura inicial

β : Velocidad de calentamiento constante

t : tiempo

Se debe aclarar que este método no permite conocer la composición química del material en estudio ni tampoco identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización o la transición vítrea.

La pérdida porcentual de la masa se cuantifica mediante la fórmula 3

$$\Delta_m = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (3)$$

Donde:

Δm : cambio porcentual de masa, %

m_i : masa inicial de la muestra [mg]

m_f : Masa final de la muestra o residuo [mg]

El residuo R, se calcula de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$R = \frac{m_f}{m_i} * 100 \quad (4)$$

(Rodríguez, 2012)

La termogravimetría tiene su principal aplicación en el estudio de movimientos de desintegración térmica, para reacciones del tipo:

La ecuación de Arrhenius calcula la rapidez de pérdida de peso que viene expresada por la fórmula 5.

$$k_{(x,y,z)} = \frac{dW}{dt} = AW^n \exp\left(\frac{E_{(x,y,z)}}{RT_{(x,y,z)}}\right) \quad (5)$$

Donde:

$k_{(x,y,z)}$: Constante de velocidad

A: Factor pre exponencial

W: masa

n: número de orden de reacción

R: Constante universal de los gases

$T_{(x,y,z)}$: Temperatura [°K]

$E_{(x,y,z)}$: Energía

Análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis térmico es, por definición, la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o

se enfría) con un programa de temperaturas controlado. La medida se puede hacer sobre los valores absolutos de una propiedad. Los eventos térmicos se producen al elevar la temperatura de un cuerpo en una atmósfera inerte. Esto da lugar a un aumento en el movimiento molecular, atómico o iónico, produciendo cambios en la estructura, sinterización, fusión o sublimación. Si las fuerzas intramoleculares son menores que las intermoleculares, la sustancia se descompone. (Conesa Ferrer, 2000)

En el análisis térmico diferencial (DTA) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso. (Flores, 2014)

Con esta técnica se detectan los fenómenos que se producen en una sustancia a una temperatura determinada, como pueden ser los de fusión y solidificación, fenómenos de descomposición térmica, oxidación, etc. Normalmente el ciclo de temperatura implica el calentamiento de la muestra y el material de referencia, de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura ΔT entre la temperatura de la muestra y la temperatura del material de referencia se controla y representa en el eje de ordenadas, dando lugar a un termograma diferencial. (Carrasco, 2013, p. 9)

La norma técnica que regula el análisis térmico diferencial es la ASTM D3418, los procesos térmicos que se suceden cuando el material supera la temperatura de transición vítrea, se muestran en la figura 23.

Figura 23. Esquema de un termograma diferencial para polímeros

Fuente: Carrasco, 2013

Medición del calor en desplazamientos infinitesimales (DSC)

Differential scanning calorimetry (DSC), es la técnica mediante la cual se mide la diferencia de energía entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el material de referencia se someten a un ciclo de temperatura controlado: Existen dos modos de operación en la calorimetría diferencial de barrido, la calorimetría de potencia compensada y la calorimetría de flujo de calor. (Carrasco, 2013)

La calorimetría diferencial de barrido de potencia compensada, es un método especial de calorimetría diferencial de barrido, en este método de análisis las muestras son estudiadas en dos hornos diferentes, separados y aislados térmicamente, en uno de los hornos se coloca la muestra y el otro la referencia. Las temperaturas de ambos hornos son medidas con termómetros hechos con resistencia de platino, la señal con la que se

obtiene la capacidad calorífica c_p proviene del calor necesario para mantener la muestra en temperatura programada en el tiempo correspondiente al programa preestablecido.

(Wikipedia, 2008)

La carga térmica de la muestra viene dado por la formula 6, de acuerdo con la Norma ASTM E 1269

$$\Phi_{(x,y,z)} = \frac{dQ_{(x,y,z)}}{dt} = c_p * m * q_{(x,y,z)} \quad (6)$$

Donde:

$\Phi_{(x,y,z)}$: Flujo térmico

$Q_{(x,y,z)}$: Cantidad de calor

C_p : Calor específico

m : Masa de la muestra

$q_{(x,y,z)}$: Intensidad de flujo térmico $q = dT / dt$

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) puede ser de flujo de calor o de potencia compensada. En el primer caso, se mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En el segundo caso se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que muestra y referencia se mantengan a la misma temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La DSC es una técnica cuantitativa que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar un cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso. (Sandoval, 2004)

En los últimos años se está extendiendo el uso de equipos de DSC con modulado (MDSC), cuya característica principal es que mediante la tecnología de modulación de la temperatura (se superpone un programa de temperatura sinusoidal al perfil de

temperatura lineal convencional) es posible separar el flujo total de calor en la componente cinética y la termodinámica. (Sandoval, 2004)

Aplicaciones:

- Estudio de transiciones de primer orden
- Estudio de polimorfismos
- Identificación de polímeros
- Estudio de polímeros: curado, transiciones vítreas, fusión, grado de cristalinidad
- Estudios de oxidaciones
- Determinación de purezas
- Determinación de C_p
- Estudio cinéticos

Caracterización física de materiales plásticos

Las peculiaridades genuinamente químicas de los plásticos se relacionan con reacciones químicas que producen variaciones en los nexos básicos de la materia, existen otras que no son tan profundas, se las denomina propiedades físicas y mecánicas.

Siempre se intenta relacionar el comportamiento con la estructura para intentar establecer generalizaciones que faciliten el entendimiento y predicción del comportamiento de los materiales. Las propiedades de los materiales poliméricos, comúnmente llamados plásticos, son las responsables de su utilización en lugar de otros materiales y en algunos casos presentan propiedades únicas que los hacen insustituibles para ciertas aplicaciones. (López, F. 2015)

Temperatura de reblandecimiento VICAT.

Uno de los principales desafíos que presenta la amplia utilización del PVC reside en su relativamente baja resistencia al calor. La mayor parte del género PVC se recomienda

para temperaturas de trabajo no superiores a 60 o 65°C (con picos hasta 80°C). Más allá de este punto el material se reblandece. Esto tiene consecuencias negativas para su estabilidad dimensional, sobre todo cuando el elemento en cuestión está sometido a cargas mecánicas de algún tipo. Ejemplo concreto del problema lo tenemos en las tuberías de agua caliente o en paneles oscuros expuestos a la luz solar directa (Gottschalk, 2008)

Este método permite estudiar el reblandecimiento de los termoplásticos cuando la temperatura aumenta. El ensayo consiste en determinar la temperatura a la que un punzón cilíndrico de acero ha penetrado dentro de la probeta una profundidad de 1 ± 0.1 mm. Para ello se sumergen las probetas en un líquido de acondicionamiento térmico. Se le apoya en su superficie un percutor de sección normalizada. (Bruera, 2006)

En la figura 24 se reproduce una imagen del equipo para determinar la temperatura de Vicat

Figura 24. Aguja de Vicat

Fuente: Wikipedia, 2016

La norma ASTM-D1525 (*Standard Test Method for Vicat Softening Temperature of Plastics*) y la ISO-306 fijan como punto de reblandamiento de los polímeros, como la temperatura a la cual una aguja de punta plana con sección de un milímetro cuadrado penetra sobre el material una cota de un milímetro bajo la acción de una carga de

un kilogramo. Esta temperatura permitirá comparar el reblandamiento en diferentes materiales plásticos. (Benedict, 2002)

Las temperaturas de trabajo y la de reblandecimiento tienen una relación que se grafica en la figura 25

Figura 25. Variación de la temperatura Vicat en función de la temperatura de trabajo
Fuente: Bruera, 2006

Temperatura de Fusión T_f

La temperatura de fusión o punto de fusión de una sustancia, como también se le denomina, está definido por el nivel de temperatura en la que el sólido existe en equidad con el líquido. En expresiones térmicas el punto de fusión incorpora la temperatura a la cual las fuerzas intermoleculares de atracción del sólido son excedidas por las fuerzas de alejamiento de la inestabilidad térmica.

La temperatura de fusión para los polímeros se puede determinar mediante el uso de la ecuación de Clausius – Clayperon, que se indica en la fórmula 7, de acuerdo con la Norma ASTM D 3418

$$\frac{dT_{(x,y,z)}}{dp_{(x,y,z)}} = \frac{T_{(x,y,z)}(V_{(x,y,z)l} - V_{(x,y,z)s})}{\Delta H} \quad (7)$$

Donde:

$p_{(x,y,z)}$: Presión ambiental

$T_{(x,y,z)}$: Temperatura absoluta

ΔH : Calor de la fusión en moles

$V_{(x,y,z)l}$: Volumen del líquido

$V_{(x,y,z)s}$: Volumen del sólido

Calor específico (Cp).

Es un parámetro que permite determinar la cantidad de calor necesaria para llevar de un estado a otro una masa de material, en condiciones de estado estable. Los cálculos y experimentación se hacen de acuerdo con la Norma ASTM E 1269

Calor específico es una propiedad única del material que mide la cantidad de energía que debe ser agregada a una unidad de masa para producir un incremento en la temperatura de dicho material, cuantificando la habilidad del material para almacenar energía térmica. (Salazar, 2003)

El calor específico puede ser determinado haciendo uso de los resultados obtenidos a través de la técnica de DSC, en el caso de los materiales amorfos, se detectará la transición vítrea, en la figura 26 se muestra como se podría determinar esta temperatura dibujando las tendencias de extrapolación de las líneas vidriosas y líquidas, obtenidas de las tangentes a la línea experimental a dos temperaturas (en los estados líquido y vítreo) T1 y T2 respectivamente. La intersección de la línea central (distancia promedio entre las extrapolaciones) con la línea experimental ocurre en Tg (definición de punto central). (Mano, 2003)

Las cantidades de calor unitarias para el cambio del estado vítreo al estado líquido, se muestran en la figura 26

Figura 26. Gráfica de la trayectoria de DSC entorno a Tg

Fuente: Mano, 2003

Los valores del flujo de calor de las líneas líquidas y vítreas extrapoladas en Tg se pueden usar para calcular ΔC_p mediante la fórmula 8.

$$\Delta C_p(T_g) = \frac{Q_{(liquido)T_g} - Q_{(vidrio)T_g}}{m \cdot T} \quad (8)$$

Donde:

ΔC_p : Cambio de capacidad de calor específico de todo el material

$Q_{(líquido)T_g}$: Flujo de calor en la fase elástica a través de Tg

$Q_{(vidrio)T_g}$: Flujo de calor de la fase vítreas a través de Tg

m : Masa total de la muestra

T : Temperatura Tg calculada.

Conductividad térmica.

Es una propiedad de transporte, es una característica del material, que mide la capacidad del mismo para extraer energía por unida de tiempo desde una fuente de calor, cuando éste esté en contacto con ella. Ocurre cuando existe un gradiente de temperatura en un material, estableciendo un flujo de calor por unidad de área y de tiempo desde el lado más caliente al más frío, dado por la llamada Ley de Fourier que para un material homogéneo e isotrópico está dado por la fórmula 9 (Marín, 2012). La Norma que regula los estudios de este parámetro es la ASTM D 177

$$\vec{q}_{(x,y,z)} = -k_{(x,y,z)} \vec{\Delta T}_{(x,y,z)} \quad (9)$$

Donde:

$\vec{q}_{(x,y,z)}$ = Flujo de calor por unidad de área (W/m²)

$k_{(x,y,z)}$ = Conductividad térmica del material (W/m*°K)

$\vec{\Delta T}_{(x,y,z)}$ = Gradiente de temperatura

Difusividad térmica (α).

La propiedad de difusividad térmica está asociada con la velocidad de propagación del calor durante los cambios de temperatura en el tiempo. El buen difusor alcanza el equilibrio térmico más rápidamente que un mal difusor térmico. (Yáñez, 2011)

La difusividad térmica se puede calcular a partir de la fórmula 10

$$\alpha_{(x,y,z)} = \frac{k_{(x,y,z)}}{\rho_{(x,y,z)}c_{(p)}} \quad (10)$$

Donde:

α : Difusividad térmica

ρ : Densidad del material

La Norma que regula el estudio de este parámetro es la ASTM D 177

Peso molecular de los polímeros.

Debido a las características propias de los polímeros en cuanto a su formación, y a diferencia de los compuestos formados por moléculas pequeñas, una muestra de polímero está constituida por una mezcla de polímeros homogéneos pero con distinta longitud de cadena y en consecuencia, de diferente peso molecular, por lo que se consideran materiales polidispersos por la heterogeneidad del tamaño molecular. En virtud de esto, para los polímeros, solo es posible determinar un peso molecular promedio, de un peso estadístico relativo a todas las moléculas presentes en la muestra. El peso molecular promedio numérico M_n depende del número de moléculas presentes en la solución (propiedad coligativa), es igual

al peso total de las moléculas de la muestra dividido por el número de moléculas, como indica la fórmula 11.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (11)$$

Son independientes del tamaño molecular y son muy sensibles a la presencia de moléculas pequeñas en la mezcla. Los valores se determinan por los métodos que siguen la ley de Raoult, que dependen de las propiedades coligativas, como pueden ser la ebulloscopía (elevación del punto de ebullición), crioscopía (descenso del punto de congelación). (Ávila, 2017)

El peso molecular promedio en peso M_w , en su determinación emplea la técnica de dispersión de la luz, que proporciona resultados relacionados con el tamaño de las moléculas de soluto. Es la suma de los productos de cada peso molecular por su abundancia en tanto por uno. Es más sensible al número de moléculas pesadas que el número de peso molecular medio. Momento de segundo orden. Las propiedades de la masa se asocian con grandes deformaciones, tales como la viscosidad y la tenacidad, se hallan afectadas particularmente por el valor de M_w . (Ávila, 2017)

El peso molecular promedio se expresa mediante la fórmula 12

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum c_i M_i}{c} \quad (12)$$

El peso molecular promedio de viscosidad M_v que tendría una disolución de igual viscosidad con todas las moléculas de igual peso molecular se puede determinar mediante la siguiente fórmula:

$$M_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (13)$$

La distribución ideal de pesos moleculares sería gaussiana, pero las distribuciones reales no son tan perfectas, como indica la figura 27.

Figura 27. Distribución de pesos moleculares

Fuente: Ávila, 2017

Propiedades mecánicas

La tapa válvula o capuzón, mecánicamente no es un elemento sometido a cargas mecánicas significativas, en condiciones normales de funcionamiento; se analiza el caso extremo de falla del mecanismo de cierre de la válvula Schader y la aplicación de un torque de ajuste para cerrar o abrir la tapa válvula, como se indica en la tabla 7

Tabla 7

Solicitaciones mecánicas en el prototipo

Tipo de carga	Solicitación
Carga axial	Esfuerzos normales, esfuerzos de Von Mises
Momento torsional	Esfuerzos cortantes, esfuerzos de Von Mises

El estudio de las propiedades mecánicas se refieren a la respuesta que da un cuerpo cuando se le somete a la acción de una fuerza externa, la cual genera relaciones de tipo tensorial con la deformación que sufre, se consideran por lo general las deformaciones que se

producen en la zona elástica, zona en la que se cumple la Ley de Hooke, se debe tomar en cuenta que los polímeros responden a la tracción en forma diferente a los metales.

La norma ASTM D638, analiza varios parámetros en los ensayos de tracción: resistencia a la tracción en el punto de fluencia, resistencia a la tracción en el punto de rotura y elongación final.

Los polímeros con alta resistencia mecánica tienen altos grados de cristalinidad, entrecruzamiento o una alta temperatura de transición vítrea; mientras que los polímeros “estirables” y con poca resistencia mecánica, tienen características contrarias.

El ensayo más empleado es el de tracción en una dimensión, el cual consiste en someter (al material moldeado en una probeta estandarizada) a una velocidad de deformación constante y medir la fuerza necesaria para cada deformación, hasta que el material se fractura. (Ávila, 2017)

Un bosquejo de la forma elemental como se produce el ensayo de tracción se presenta en la figura 28

Figura 28. Ensayo de tracción uniaxial

La deformación plástica es aquel proceso en que se pierde energía, porque toda la energía entregada a la muestra para ser ensayada no se recupera, el material sufre deformación permanente, existen varias zonas de deformación, como indica la figura 29.

Figura 29. Curva esfuerzo-deformación para polímeros

Fuente: Oberg, E. 2004

Para los cálculos de los esfuerzos se aplicarán las fórmulas 14 a 17 que son las mismas que se emplean para sólidos como los metales:

$$\text{Esfuerzo normal } \sigma = \frac{\text{Carga}}{\text{Area}} = \frac{F}{A} \quad (14)$$

$$\text{Deformación lineal } \varepsilon = \frac{\text{Incremento de longitud}}{\text{Longitud original}} = \frac{\Delta L}{L} \quad (15)$$

$$\frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación lineal}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ Módulo de elasticidad } = E \quad (16)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta L}{L}} = \frac{F * L}{A * \Delta L} \quad (17)$$

Tapa válvula o capuchón

El control de la carga de aire en los neumáticos automotrices se realiza con una válvula Schrader, la que ha demostrado a través del tiempo mayor eficiencia y adaptabilidad. La

válvula Schrader se construye en bronce, tiene un vástago cilíndrico roscado exteriormente, en el interior de éste se ubica el mecanismo de control neumático, que consiste en un pistón metálico accionado por un resorte helicoidal; para impedir el ingreso de materias extrañas al mecanismo se emplea un elemento de cierre que se denomina: tapa, tapón o capuchón.

Hasta la década del setenta del siglo anterior, los tapones se construían en acero o bronce, con un diseño de cabeza ranurada, cabeza hexagonal y parte del cuerpo moleteada. El costo elevado y fallas metálicas en operación, provenientes de los procesos de conformado mediante arranque de viruta, han inducido a diseñadores y constructores a la utilización de otros materiales. En la actualidad subsisten los tapones metálicos, pero la industria automotriz los ha ido reemplazado por otros, que se fabrican utilizando diversos polímeros.

Entre los polímeros utilizados para la elaboración de partes y piezas de la industria automotriz está, el poli cloruro de vinilo flexible (PVC-F). Éste es un material de uso común en nuestra sociedad, existe abundantemente en las botellas que contienen agua purificada, tuberías de agua, recubrimiento de cables eléctricos, etc., sus residuos pueden ser convenientemente reciclados para obtener la materia prima en la producción de piezas automotrices, como tapones para válvulas de neumáticos. Previo a la realización de esta actividad es necesario conocer las principales características físico-mecánicas del material y su respuesta a diferentes condiciones de trabajo.

El capuchón es un elemento de guarda o cierre para prevenir la entrada de materiales extraños o agua a la válvula Scharder. La principal condición de funcionamiento es girar con la válvula de la llanta, a las diferentes velocidades angulares de ésta, por tanto, no está sujeto a condiciones extremas de temperatura, ni cargas mecánicas. El conjunto válvula y tapón se muestran en la figura 30

Figura 30. Válvula Scharder y capuchón

Fuente: Essentra components

La válvula Scharder es estándar para todos los tipos de neumáticos empleados en vehículos de cilindraje de pequeño a medio, por tanto no se puede cambiar el tipo de rosca previamente especificado, luego las dimensiones que presenta un capuchón son casi todas iguales, en el presente proyecto se mantienen esas dimensiones, lo que cambia es el tipo de material de un PVC rígido a un PVC reciclado. Las dimensiones de la rosca del capuchón se muestran en la figura 31

Figura 31. Rosca interior del capuchón para válvula Scharder

Fuente: Essentra components

El capuchón que se puede encontrar en cualquier taller de mantenimiento mecánico automotriz es el que se indica en las figuras 32 y 33 realizadas a escala 10: 1, muestran todas sus dimensiones tanto exteriores como interiores

Figura 32. Dimensiones exteriores del capuchón

Figura 33. Dimensiones interiores del capuchón

Las propiedades de los termoplásticos son la base de este reciclaje primario debido a la habilidad que tienen de refundirse a bajas temperaturas sin ningún cambio en su estructura ya que tienen moléculas que se encuentran en un alineamiento casi paralelo. (Caicedo, 2010)

En el país la práctica de reutilizar polímeros termoplásticos para fabricar nuevos objetos, es medianamente conocida, sin mucho criterio técnico se utiliza termoplásticos fundidos para confeccionar suelas de zapatos, proceso que a la final no es útil, ni como reciclaje ni reutilización, los zapatos producen tal calor en los pies que nadie puede utilizar. También se procesa el caucho de los neumáticos usados para fabricar topes en las camionetas,

(zumbaburros), tienen un molde hueco con tapa hecho en acero negro, al que atraviesa un perno cabeza hexagonal. Colocan el caucho picado en el interior del molde y lo llevan al calentamiento de carbón (fragua) para que se funda, posteriormente desmoldan y tienen el tope que se coloca en los guardachoques delantero y posterior de las camionetas.

Método

Tipo de estudio

En el presente proyecto, se busca explicar, cómo la variación las propiedades físico-térmico-mecánicas del PVC reciclado pos consumo, (variable independiente) inciden en la reutilización de éste, para fabricar tapones de válvula de neumático automotriz (variable dependiente). Se puede evidenciar que el tipo de estudio es netamente explicativo, su objetivo último es revelar por qué ocurre un fenómeno y en qué condiciones se produce éste.

Modalidad de investigación

Según el diseño, la investigación será experimental, un proceso en el que somete a las propiedades físico térmico-mecánicas de muestras del PVC reciclado a determinadas condiciones, para observar los efectos que producen en la construcción de tapones de válvula de neumáticos automotrices. Según el nivel de medición, balanzas de precisión (0.001g) para la masa, espectrofotómetro de radiación infrarroja con frecuencias entre 400 y 4000 cm^{-1} , medición de temperatura con una precisión de 0.01 °C, velocidad de calentamiento controlada máximo 20°C / min, determinación de los valores de propiedades mecánicas específicas como: densidad , dureza, resistencia a la tracción, seguidas de un análisis de la información mediante curvas específicas, por lo expuesto se puede afirmar que se trata de una es una investigación eminentemente explicativa y según el objeto de estudio, análisis de las muestras de PVC reciclado, pos consumo de recipientes de talco recicladas mecánicamente, para producir tapones de válvula de neumáticos, es una investigación aplicada.

Método aplicado

“El método lo constituye el conjunto de procesos que el hombre debe emprender en la investigación y demostración de la verdad” (Vásquez, 2005)

El método detalla las tácticas a adoptar con el propósito de comprobar la hipótesis, plasmar los objetivos, procurar una solución concreta al problema identificado, establecer un conocimiento científico.

El conocimiento científico es un saber producto de una investigación en la que se ha empleado el método científico. Tal condición le confiere características que lo hacen verificable, objetivo, metódico sistemático y predictivo. Pero además posee una cualidad muy importante la falibilidad o posibilidad de incurrir en fallas, errores o equivocaciones. Cuando se reconoce esta posibilidad, se acepta también la imposibilidad de obtener conclusiones absolutas y definitivas. Por tanto el conocimiento científico es un saber provisional, objeto de revisión permanente. (Sabino, 2000)

Los procesos que se desarrollaron en este proyecto fueron:

- Identificación del material a utilizarse, en este caso, se determinó mediante pruebas físicas, que el material de que están hechos los recipientes pos consumo de talco, es PVC reciclado. Se corroboró esta afirmación mediante la prueba de espectroscopia infrarroja.
- Determinación de los valores de las propiedades térmicas, del PVC reciclado pos consumo utilizado: mediante el ensayo DSC se determinó, la temperatura de transición vítrea y la Temperatura de fusión.
- Determinación de la capacidad de moldeabilidad del PVC en estado semilíquido, se fundió varios capuchones en un molde de resina poliéster.

- Determinación de la capacidad de desmoldaje del capuchón, fue fácilmente desmoldado el capuchón fundido.
- Mediante ensayo de tracción se determinó el límite de fluencia y rotura.

El método científico.

“El método científico es el conjunto de pasos, técnicas y procedimientos que se emplean para formular y resolver problemas de investigación mediante la prueba o verificación de hipótesis” (Arias, 2006)

Técnicas y procedimientos

- Mediante la utilización de equipos de alta precisión como son balanzas con capacidad de lectura de una centésima de gramo, durómetros, densímetros, etc., se establecieron los valores de las propiedades físicas del material pos consumo.
- Mediante el empleo de equipos de termogravimetría con velocidad de flujo de calentamiento controlado, establecieron en probetas normalizadas del material, los valores de las propiedades térmicas.
- Mediante la utilización de espectrofotómetros que utilizan radiación infrarroja, mediante la transformada de Fourier se determinaron las curvas y analizaron los diagramas resultantes.
- Mediante la utilización de máquinas de ensayos de tracción, se determinó el esfuerzo de fluencia del material y mediante modelos matemáticos se pudo inferir su capacidad de carga en funcionamiento.

Elección de mecanismos de exploración

Existen las técnicas de investigación, que se pueden contextualizar como la manera de recorrer el camino determinado por el método. Lo que permite operativizar a la técnica es el instrumento de investigación. Los instrumentos más comunes en la investigación pueden ser cuantitativos y cualitativos, entre los cualitativos están la observación, la encuesta y la entrevista y en los cualitativos están: recopilación de datos y el análisis estadístico.

Observación.

El objetivo de la observación es obtener información de primera mano del fenómeno que se está estudiando.

La observación es una de las principales herramientas que utiliza el ser humano para ponerse en contacto con el mundo exterior; cuando la observación es cotidiana da lugar al sentido común y al conocimiento cultural y cuando es sistemática y propositiva, tiene fines científicos. (Álvarez, 2009).

La observación que se hace es un tipo de observación técnico-científica, basada en instrumentos de alta tecnología y precisión, los resultados quedan en documentos escritos o impresos y se comparten al resto de la comunidad científica para establecer su veracidad, se pueden utilizar en la generación de otros productos.

Materiales y equipos

La individualización de las peculiaridades mecánicas y térmicas de especímenes de PVC reciclado, provenientes de recipientes que contuvieron productos de higiene personal,

sometidas a un proceso de reciclaje mecánico para la elaboración de tapones de válvula de neumáticos automotrices, presenta varios pasos, los principales: selección del material para pruebas, ensayos mecánicos y ensayos térmicos.

Selección del PVC.

La identificación del material es el paso previo, para ello se aplican diversos métodos, el más aplicable al país, es la localización del número en el interior del triángulo de Möbius, símbolo universal del reciclaje, que se encuentra en el recipiente: “El código SPI (Sociedad de la Industria Plástica), fue propuesto en 1981 en Estados Unidos y hoy en día es un estándar ASTM (American Society of Testing Materials), sirve para identificar mundialmente las composición de los envases”. (Reciclaje y sustentabilidad)

El código SPI dentro del triángulo de Mobius para la identificación visual del PVC se muestra en la figura 34

Figura 34. Códigos SPI de los plásticos

Fuente: Reciclaje y sustentabilidad

Dado que el cumplimiento en el etiquetado es voluntario, no todos los plásticos están marcados para su identificación. La identificación, simplemente por apariencia, es difícil, sin embargo, hay algunos tipos que son fácilmente identificables.

Otro modelo de identificación del PVC, toma en cuenta que es uno de los polímeros de mayor peso específico, que incluso supera al peso específico del agua, como se indica en la tabla siguiente, por tanto cualquier muestra de PVC que se coloque en un recipiente con agua se hundirá en ésta, igual sucede con muestras de PET y PS. Los pesos específicos de los plásticos mayormente utilizados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8.
Peso específico de los polímeros

Polímero	Peso específico [g/cm ³]
Polipropileno PP	0.90 – 0.91
Polietileno de alta densidad HDPE	0.95 – 0.97
Polietileno de baja densidad LDPE	0.92 – 0.94
Poliestireno PS	1.05 – 1.07
Polientilentereftalato PET	1.38 – 1.39
Polivinil cloruro PVC	1.16 – 1.35

Fuente: PVC and polymer vol.29 (1989)

Un muestra de PVC reciclado se coloca dentro de un recipiente con agua destilada se hunde en ella hasta el fondo, como indica la figura 35

Figura 35. Muestra de PVC hundida en agua

La prueba de Beilstein es un método simple para determinar la presencia de un halógeno (cloro, flúor, bromo y yodo). Para esta prueba hay que calentar un alambre de cobre limpio en una llama de Bunsen hasta que se ponga incandescente. Después se pone en

contacto rápidamente el alambre caliente con la muestra de ensayo y se retorna el alambre a la llama. Una llama verde demuestra la presencia de halógeno. El plástico que contiene cloro es PVC. El cambio de coloración de la llama se muestra en la figura 36

Figura 36. Flama de color que produce el PVC en una llama de alcohol

En el Ecuador, el Instituto Nacional de Normalización Ecuatoriano INEN, ha elaborado el Reglamento Técnico Ecuatoriano RTN INEN 100, destinado a normar la producción de utilitarios y fabricados plásticos dispuestos a estar en contacto con los alimentos y que se extiende a vajilla y artículos de cocina o de uso doméstico y artículos de higiene o tocador, el código para identificación de recipientes elaborados en PVC, se muestra en la figura 37.

Figura 37. Identificación del PVC en recipientes de higiene

Fuente: RTN INEN 100

De acuerdo al RTN INEN 100 de cumplimiento obligatorio, según publicación del Registro Oficial del 27 de diciembre del 2014, muchos fabricantes solo utilizan las líneas a lo largo y en el fondo, algunos utilizan el código SPI, como indican las figuras 38 y 39.

Figura 38. Costado y fondo de un recipiente en PVC, Blenastor C.A

Figura 39. Pote para crema en PVC Plásticos Koch Guayaquil

Procesos de análisis de laboratorio

En el proceso de caracterización del PVC reciclado, se realizaron pruebas para determinar la densidad, las temperaturas de transición vítrea y descomposición, identificación del material como PVC, porcentaje de composición en la muestra, además mediante ensayo de tracción uniaxial se determinó la resistencia a la tracción

Densidad.

La prueba para determinar la densidad, se inicia pesando en el aire la muestra de PVC, en este caso 1.386 g, luego la introducimos en el depósito que contiene agua destilada, el proceso se realizó a 20.8 °C temperatura ambiente, de acuerdo con la norma ASTM D792 08. Los procesos de determinación de los pesos de la muestra en el aire y sumergida dentro del agua se muestran en las figuras 40 y 41.

Figura 40. Peso en el aire de la muestra de PVC

Fuente: (INER)

Figura 41. Peso en el agua de la muestra de PVC

Fuente: (INER)

Temperaturas de fusión y transición vítrea prueba (DSC).

La muestra que se tomó fue de 0.010 g, pequeños cortes de material, hechos con un estilete, colocados en el recipiente de aluminio denominado crisol, el otro recipiente se dejó vacío y los dos se colocaron en la bandeja porta recipientes. El peso de la muestra y la colocación dentro del equipo de análisis se muestran en las figuras 42 a 45.

Figura 42. Peso de la muestra de PVC en la prueba DSC

Fuente: (INER)

Figura 43. Ubicación la muestra de PVC en la prueba DSC

Fuente: (INER)

Sobre los crisoles porta muestras con tapa y eje sobresalido se coloca una cubierta de algodón y sobre ésta la tapa metálica que se ajusta mediante cuatro pernos, se debe considerar que existen dos mangueras de color rojo en la tapa, estas están destinadas a transferir y retornar el gas de purga, en este caso se emplea un gas inerte, el argón.

Figura 44. Cubierta de algodón sobre la muestra de PVC
Fuente: (INER)

Figura 45. Cubierta total en la prueba DSC
Fuente: (INER)

De acuerdo a la norma ASTM D 3418, el flujo de argón es de 30 ml/min. La prueba se realiza a un temperatura ambiente de 28°C. La velocidad de calentamiento controlada es de 5°/min y la prueba tiene una duración de 45 minutos. Finalmente se presenta una gráfica de flujo de calor vs temperatura, en la que se puede apreciar que $T_g = 81.70\text{ °C}$ y $T_f = 243.68\text{ °C}$, valores que coinciden con la mayor parte de datos consignados en tablas para el PVC

Instrumentos

Espectrómetro.

La mayoría de los polímeros pueden identificarse mediante espectroscopia IR en la que la energía está asociada con el espectro de vibración y rotación–vibración molecular.

La espectroscopia UV es de menor aplicación en la caracterización de los polímeros, pero es de utilidad en la detección de aromáticos y de aditivos apropiados

(antioxidantes). La espectroscopia de láser RAMAN se ha utilizado para estudiar características micro estructural de los polímeros. (Ávila, 20016)

El espectrómetro es un instrumento de medición que analiza el espectro que emite una fuente o que es absorbido por una sustancia que se encuentra en el camino de la luz que emite una fuente. Estos espectros de emisión o de absorción son como una huella digital de las sustancias que existen en la naturaleza. (Montiel, 2009)

Dependiendo del rango de longitud de onda de la fuente de luz, se clasifican en:

Espectrofotómetro UV. Vis: utiliza luz en el rango ultravioleta (λ : 185 – 400 nm) y rango visible (λ : 400 – 700 nm) de espectro de radiación electromagnética.

- Espectrofotómetro infrarrojo: utiliza luz en el espectro de infrarrojos (λ : 700 – 15000 nm) del espectro de radiación electromagnética.

El funcionamiento está basado en la descomposición de la luz en las diferentes longitudes de onda que la componen a partir del fenómeno de la refracción que sucede en un prisma o a partir del fenómeno de difracción de la luz que se produce en una red de difracción. La estructura básica de los espectrómetros consiste en una fuente de luz, un colimador, un monocromador, un selector de longitud de onda, una cubeta para la

solución muestra, un detector fotoeléctrico y una pantalla digital o medidor. (Llorente, 1991)

Un esquema general del funcionamiento del espectrómetro se muestra en la figura 46

Figura 46. Esquema del espectrómetro

Fuente: adaptado de Heesung Shim (Espectrofotómetro)

El fotómetro a utilizar es uno del tipo Fourier Transformer Infrared Sepectometer FT/IR-4200, fabricado por la compañía JASCO, equipo que ha sido adquirido por los laboratorios del INER, la norma que rige el funcionamiento de este equipo es la ASTM E 1421. La figura 47 muestra al espectrómetro mencionado.

Figura 47. Espectrómetro FT/IR-4200

Fuente: INER

La preparación de la muestra para el ensayo de identificación del PVC, empieza con el corte de los extremos superior e inferior y lateral del cilindro pos consumo de la talquera. La figura 48 muestra al recipiente cortados su tapa, fondo y realizado un corte longitudinal.

Figura 48. Cortes en el recipiente de PVC

Posteriormente se separa la abertura lateral y se coloca el material entre dos láminas de papel aluminio, que van en el interior de una carpeta de cartón. Se calienta una plancha a la temperatura de 160°C, figura 49 y, se pasa sobre la carpeta colocada en una superficie dura.

Figura 49. Calentamiento de la plancha

Al abrir la carpeta entre las láminas de aluminio el material ha quedado completamente plano, como indica la figura 50:

Figura 50. Muestra de PVC aplanado

Con la ayuda de escuadras y un estilete se corta un rectángulo con dimensiones arbitrarias, que es lo que constituye la probeta, como indica la figura 51.

Figura 51. Probeta para ensayo FT/IR

Luego se lleva la probeta al equipo FT/IR 4200, se acciona el dispositivo de contacto y el equipo solo realiza el procesamiento de la muestra, como indica la figura 52.

Figura 52. Análisis de la muestra de PVC en el espectrómetro FT/IR 4200

Fuente: (INER)

Las características principales del espectrómetro FT/IR-4200 en el que se realizaron las pruebas se indican en la tabla 9

Tabla 9

Características de funcionamiento del espectrómetro FT/IR-4200

Rango de longitudes de onda	7800 -350 cm^{-1}
Rango de longitudes de onda extendida	15000 – 2200 cm^{-1} y 5000 – 220 cm^{-1}
Rango de longitudes de onda en pantalla	7900 – 0 cm^{-1} y 15000 – 0 cm^{-1}
Precisión de longitud de onda	$\pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$
Resolución	0.5 cm^{-1}
Interferómetro	45° Interferómetro Michelson
Velocidad de manejo	Automática: 1,2,3,4 mm/s Datos automáticos 2 mm/s MCT 4 mm/s
Material del substrato divisor del haz	Ge / KBr
Relación señal / ruido	30000 / 1

Fuente: manual de operación Jasco, 2014

Calorímetro diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido, es la más simple y universalmente aceptada de las técnicas térmicas. La calorimetría diferencial de barrido se emplea para estudiar lo que ocurre cuando un polímero es calentado: se utiliza para analizar lo que se denominan transiciones térmicas de un polímero, que son cambios que tienen lugar en un polímero cuando se lo calienta. (Lasanta, 2013).

El calorímetro está compuesto de tres equipos, el analizador HP DSC 1 en el centro, a la derecha se localiza el compresor para mantener la presión especificada y a la izquierda el equipo térmico que mantiene la temperatura constante. En las figuras 53, 54 y 55 se muestran los componentes del equipo.

Figura 53. Calorímetro HP DSC 1

Fuente: (INER)

Figura 54. Compresor para el calorímetro HP DSC 1

Fuente: (INER)

Figura 55. Control térmico para el calorímetro HP DSC 1

Fuente: (INER)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es la técnica mediante la cual se mide la diferencia de energía entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el material de referencia se someten a un ciclo de temperatura controlado. (Linseis, 2017)

La ubicación de los crisoles que contienen la muestra de PVC reciclado para el ensayo DSC, se muestra en la figura 56, se tienen dos platillos, en uno se coloca la muestra polimérica y el otro es el platillo de referencia al cual se deja vacío.

Figura 56. Localización de muestras en el calorímetro HP DSC 1

Fuente: (INER)

Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor. Luego por medio de una computadora se pone en funcionamiento los calefactores, calentando los platillos a una velocidad específica, generalmente a 10°C por minuto: La computadora asegura que la velocidad de calentamiento sea la misma a lo largo de todo el experimento y que los dos platillos separados, con sus dos calefactores separados, se calienten a la misma velocidad. El calefactor situado debajo del platillo que contiene la muestra, debe trabajar más intensamente que el calefactor de referencia, tiene que suministrar más calor. (Castellano, 2015)

Las propiedades térmicas que se pueden determinar con este equipo son:

- Entalpía
- Procesos endotérmico y exotérmico
- Transformaciones de fase
- Punto de fusión
- Temperatura de transición vítrea
- Cristalinidad
- Estabilidad térmica
- Estabilidad a la oxidación
- Pureza
- Relación sólido / líquido
- Identificación de productos

Fuente: (HP DSC1 catálogo, 2017)

Preparación de muestras para DSC.

Las muestras se cargan en cápsulas (células) de aluminio con una capacidad entre 10 – 50 μ l.

Normalmente estas cápsulas se sellan con una tapa de aluminio para impedir que por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, ésta se proyecte fuera a la cápsula contaminando el pocillo. La cantidad de muestra utilizada puede ser variable, desde varios miligramos hasta 30 mg, así como el estado y forma de la misma. No obstante, la cantidad y forma de la muestra influyen bastante en la calidad y precisión de

la medida. En muchos casos debido a la baja conductividad térmica de la muestra, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre la misma y el foco calefactor, más rápidamente se difundirá el calor a toda la masa de la muestra. (Llorente, 1991)

El calorímetro HP DSC 1, con posibilidades de hacer análisis DTA /DSC, está diseñado para operar con las más altas sensibilidades, menores constantes de tiempo y condensación de las muestras y los más pequeños cambios. Esa operatividad garantiza una resolución superior y estabilidad con respecto a varias líneas base, durante toda la vida del instrumento. Esto provee una indispensable herramienta, para perfeccionamiento de materiales, investigación y desarrollo y control de calidad. El diseño del sistema de vacío, permite determinar aprovechables cantidades de entalpía y calor específico C_p bajo las condiciones de las atmósferas más claras y un vacío arriba de los $10E^{-5}$ mbar. (Linseis, 2017).

Los crisoles o recipientes para colocar las muestras de PVC reciclado en el ensayo DSC, se muestran en la figura 57.

Figura 57. Recipientes para muestras en el calorímetro HP DSC 1

Fuente: (INER)

Balanza de precisión.

El peso de las muestras, requiere de gran precisión y se lo realiza en la balanza analítica que muestra la figura 58.

Figura 58. Balanza analítica
Fuente: (INER)

Las características principales de la balanza analítica se muestran en la tabla 10.

Tabla 10

Características de la balanza de precisión

Marca	Ohaus
Modelo	PA214
Capacidad máxima	210 g
Sensibilidad	0.0001 g

Fuente: Catálogo Ohaus 2016

Densímetro.

La determinación de la densidad en un polímero debe de realizarse en muestras representativas del polímero, se utiliza esta medición en el proceso de identificación del polímero y para determinar variaciones de la masa cuando éste es sometido a procesos

térmicos en los cuales se puede perder cierta cantidad de masa. Los cambios en la densidad pueden deberse a cambios en la red cristalina, pérdida de plastificantes o absorción de solventes. Se emplea la densidad para establecer la relación fuerza-peso y costo-peso

De acuerdo con la norma ASTM D 792, la prueba debe realizarse a una temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ con una humedad relativa de $50\pm 5\%$, empleando una balanza que tenga una precisión de 0.1 mg. La densidad de un sólido se determina con ayuda de un líquido auxiliar cuya densidad es conocida, (como líquidos auxiliares se emplean agua destilada o etanol), el cálculo se puede realizar empleando la fórmula 18:

$$\rho = \frac{A}{A-B}(\rho_o - \rho_L) + \rho_L \quad (18)$$

Donde:

- ρ = Densidad de la muestra
- A = Peso de la muestra en el aire
- B = Peso de la muestra en el líquido auxiliar
- ρ_o = Densidad del líquido auxiliar
- ρ_L = Densidad del aire (0.0012 g/cm^3)

El densímetro está constituido por tres equipos, la balanza analítica, figura 58, la balanza que pesa la muestra sumergida en agua, figura 41 y el sistema de cálculo que recibe las señales y procesa la densidad de acuerdo a la fórmula 18, parte de estos componentes se muestran en la figura 59.

Figura 59. Densímetro

Fuente: (INER)

Máquina universal de ensayos.

Se conoce como máquina universal, a una máquina similar a una prensa con la que es posible someter materiales a distintos ensayos mecánicos para medir sus propiedades.

La máquina de ensayos universales tiene como función comprobar la resistencia de diversos tipos de materiales, para esto tiene un sistema que aplica cargas controladas sobre una probeta normalizada (modelo de dimensiones preestablecidas) y mide en forma de gráfica la deformación, y la carga al momento de su ruptura. El conjunto de partes constituyentes de la máquina universal de ensayos, se muestran en la figura 60.

Figura 60. Máquina universal de tracción vertical Amsler

Fuente: Laboratorio de Mecánica de Materiales ESPE

La Norma ASTM D638 – 02^a, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, da las dimensiones de la probeta número IV para los ensayos mecánicos. La prueba se hará en un equipo de tracción axial, marca AMSLER modelo IOII a una velocidad de ensayo de 50 mm/min, el procedimiento consiste en colocar los extremos de la probeta en las mandíbulas superior e inferior, ajustar y operar el sistema hidráulico de tracción. Las probetas de PVC reciclado normalizadas para el ensayo de tracción uniaxial, se muestran en la figura 61

Figura 61. Probeta para ensayo de tracción en PVC reciclado

Fuente: Norma ASTM D638, p. 49

La preparación de la probeta, parte del material aplanado que se obtuvo en la figura 50, sobre esta lámina se dibuja escala 1 : 1 la probeta normalizada y se recorta, los resultados se muestran en la figura 62.

Figura 62. Probetas para ensayo de tracción

Las probetas son sometidas a la acción de la máquina de ensayos hasta que se rompan, las probetas ensayadas, se muestran en la figura 63.

Figura 63. Probetas de PVC ensayadas a tracción

La probeta se elonga en la zona de rotura una magnitud que viene a constituir un parámetro de los ensayos de tracción, generalmente se expresa en porcentaje de acuerdo al tamaño

inicial de la probeta. En las figuras 66 y 67 los círculos verde claro indican la zona de elongación y se puede advertir que una de las probetas se elonga más que la otra.

Análisis de laboratorio

El propósito del presente proyecto de investigación es caracterizar el PVC reciclado pos consumo proveniente de los recipientes de talco, para construir tapones de neumático automotriz, las pruebas de laboratorio al material, son las que se especifican en la tabla 11.

Tabla 11

Pruebas de laboratorio

Ensayo	Proceso	Norma
Identificación del PVC	Espectroscopia de infrarrojo	ASTM E 1421
Temperatura de transición vítrea Tg	Calorimetría diferencial de barrido DSC	ASTM D 3418
Temperatura de fusión	Calorimetría diferencial de barrido DSC	ASTM D 3418
Límite de fluencia	Ensayos mecánicos Tensión- deformación	ASTM D 638
Densidad	Densímetro	ASTM D 719

Molde para el prototipo

El proceso de construcción del molde, inicia con la construcción de un prototipo compacto del capuchón en madera, de acuerdo con las dimensiones exteriores mostradas en la figura 64; luego se fabrica en madera delgada y aislado interiormente, con cinta aislante eléctrica un paralelepípedo hueco, cuyas dimensiones interiores se muestra en la figura 65. Se construye en un perno de 5/16 rosca fina el collarín que muestra la figura 48, posteriormente

se centra el capuchón de madera en el plano superior del capuchón y por los costados se vierte la colada de resina poliéster R60. Los tornillos prisioneros ubicados en los costados del collarín dejan dos orificios que sirven para centrar el tornillo.

Las dimensiones exteriores del molde para el prototipo, se muestran en la figura 64.

Figura 64. Molde en resina poliéster

Posteriormente se desarma el paralelepípedo de madera, se saca el capuchón de madera que sirvió de molde y se corta en paralelepípedo de resina por un plano vertical que pase por la mitad del orificio dejado por el capuchón de madera, se taladran cuatro orificios para pernos cabeza hexagonal de $\text{Ø} = 1/8''$, en la placa posterior se roscan estos orificios.

El molde para producir la rosca interior del capuchón y su centrado se muestran en las figuras 65 y 66.

Figura 65. Molde de la rosca interior

Figura 66. Sección horizontal del molde de resina poliéster

Fundición del PVC

El PVC proveniente de los residuos pos consumo de las talqueras, es cortado mediante un estilete en láminas delgadas, éstas se colocan en un recipiente metálico que de preferencia tenga pico y tapa, el conjunto se lleva al fuego de una estufa eléctrica, hasta una temperatura de 220°C, el material se funde hasta un estado pastoso. Se vierte una cantidad de PVC fundido en el orificio del molde y luego se coloca el eje de acero roscado, procurando que los terminales de los pernos prisioneros del collarín coincidan con los orificios previamente realizados en la superficie exterior del molde.

El tiempo de fraguado del PVC, es corto, por lo general 30 segundos, se desmontan los pernos de ajuste y el capuchón sale lateralmente, el eje roscado se desplaza hacia arriba haciéndolo girar en sentido anti horario.

El modelo fabricado, una vez colocado en el vástago de la válvula Scharder, no ejerce trabajo especial alguno, solamente es un elemento de cierre que impide el ingreso de cuerpos extraños al sistema de control neumático de la válvula, se puede establecer un criterio de funcionamiento estableciendo una situación de falla de la válvula.

El proceso de fabricación de la tapa válvula, se muestra en las figuras 67, 68 y 69

Figura 67. Fundición del PVC

Figura 68. Fundición del capuzón

Figura 69. Capuzón fundido en PVC

Resultados

Presentación y análisis de resultados

Densidad del PVC reciclado.

La lectura del densímetro se muestra en la figura 70

Figura 70. Lectura de la densidad del PVC reciclado

Fuente: (INER)

La densidad aparente es el cociente entre la masa de un determinado material sólido (ya sea granulado, polvo, espumado) por unidad de volumen. Es decir cuánto ocupará dicho material considerando el volumen real debido a su morfología. Es útil para el diseño de tolvas y tanques de almacenaje y fines de logística (diseño de galpones para estiba de material, containers, etc.). (Tecnología de los plásticos, 2011)

El peso específico de la mayoría de los plásticos está entre 0.9 – 1.3 g/ cm³ de los polímeros tienen una densidad entre 0,9 y 1,3 los fluoroplásticos tienen en general una

densidad alrededor de 2. El valor de la densidad del PVC $\rho = 1.07 \text{ g/cm}^3$, es un valor fuera del rango establecido en la tabla 7, se debe considerar que los valores expresados en tablas se dan para materiales puros, el caso de la muestra no es un material puro sino que tiene aditivos para mejorar la ductilidad, de ahí la diferencia.

Identificación del PVC reciclado mediante espectroscopia de infrarrojo.

En el proceso de identificación de la muestra de PVC reciclado el equipo FT/IR 4200, genera el espectrograma que se muestra en la figura 71

Figura 71. Espectrograma infrarrojo del PVC reciclado

Fuente: (INER)

En la figura 72 se observa que la cadena del PVC, tiene cuatro bandas: C H₂; C-H; C-CL y C-C y de acuerdo con la tabla 5, cada uno de estos grupos tiene una vibración propia con cierta longitud de onda.

Figura 72. Fórmula general del PVC

A partir de la figura 72 se pueden establecer los grupos funcionales que se muestran en la tabla 12.

Tabla 12.

Grupos funcionales en el PVC

Grupo funcional	Banda	Longitud de onda ν (cm^{-1})
Cloruros de ácidos	C-Cl	730 - 550
Cetonas	C - C	1300 - 1100
Alquinos	C - H	650 - 600
Alcanos	C H ₂	□ 1456

González Horrillo 2005, afirma que las bandas características del PVC están entre $1430 - 690 \text{ cm}^{-1}$, como indica la figura 73, los grupos funcionales del PVC están en la parte final de la curva FT/IR

Figura 73. Bandas principales del PVC

En la gráfica también se puede advertir que existen dos zonas claramente definidas por una escisión cerca de la longitud de onda 2500 cm^{-1} . La segunda parte de la curva hasta 4000 cm^{-1} , corresponde a armónicas y frecuencias resonantes, la precisión de la gráfica está garantizada, la resolución del equipo es corta 4 cm^{-1} además el equipo posee un filtro contra interferencias por ruido de 30000Hz .

Determinación de la cantidad de PVC en la muestra.

Determinar la cantidad de un material existente en una muestra es una tarea bastante complicada, si se lo hace mediante los métodos químicos tradicionales, disolviendo el polímero en un solvente adecuado y después separándolo por centrifugación, en este caso el equipo analiza automáticamente las vibraciones de naturales de los dipolos, dejando de lado las vibraciones resonantes o interferencias de otros elementos como los aditivos. Los picos en la figura del espectro IR indican que el modo de vibración cambió, esto solo puede deberse a la presencia de un dipolo de otro tipo. En la figura 76 delante de la longitud de onda de 730 cm^{-1} , existe el final de un pico que el equipo lo escoge como la media de las frecuencias de vibración del material en análisis, si desde este punto se traza una paralela al eje horizontal hasta que se intersecte al eje vertical, se presenta una absorbancia de 0.046571, este hecho se muestra en la figura 74.

Figura 74. Proyección de la absorbancia

El ensayo de identificación del PVC reciclado, también genera la gráfica de concentración versus absorbancia que se muestra en la figura 75.

Figura 75. Contenido de PVC en la muestra
 Fuente: (INER)

Para el cálculo del porcentaje de PVC en la muestra se ajusta la curva, lo que se muestra en la figura 76.

Figura 76. Porcentaje de PVC en la muestra

También el programa indica que el gráfico es una recta de primer grado cuya fórmula es $Y = A * X$, donde A es el factor de relación de la fórmula $A = 0.000512856$, si se calcula X de la fórmula se tiene: $X = Y/A = 0.046157 / 0.000512856 = 88.76\%$, existe una discrepancia en el valor del % de contenido, el equipo da 81,28%, que es el valor que se acepta por que los cálculos se hace con dimensiones demasiado pequeñas.

Análisis curva DSC.

Las curvas calorimétricas son gráficas donde se representa la variación de energía-potencia en función de un programa térmico, la curva DSC, tiene tres zonas donde existen picos, los que están asociados con la transición vítrea T_g , la temperatura de fusión y la temperatura de degradación, valores que se muestran en la figura 77, para mejorar la visibilidad se amplian las zonas marcadas con círculos en las figuras 78 y 79.

Figura 77. Termograma del PVC reciclado

Fuente: (INER)

Figura 78. Temperatura de transición vítrea

Fuente: (INER)

T_g, temperatura en la cual comienza la transición del estado vítreo al estado gomoso blando, es el punto de inflexión de la curva, generalmente se toma la media del rango de temperaturas onset y Endset

Figura 79. Temperatura de fusión

Fuente: (INER)

La fusión se lleva a cabo entre un rango de temperaturas, por comodidad se toma la media, este rango de temperaturas se establece por diferencias de longitud de cadena en el material polimérico

La temperatura de degradación solo se establece el punto de inicio, en esta se produce el proceso de combustión con reacciones fuertemente exotérmicas, que es un proceso irreversible, industrialmente es necesario conocer cuando el material comienza a ser inservible por efecto del calor a que ha estado sometido el polímero.

Ensayo de tracción.

El ensayo de tracción, consiste en colocar en las mandíbulas de la máquina las probetas normalizadas cuyas dimensiones se muestran en la figura 80.

Figura 80. Ensayo de tracción del PVC

Al accionar el mecanismo de tensión, la lecturas se establecen en la computadora adjunta al equipo, los resultados se muestra en la tabla 13.

Tabla 13

Resultados del ensayo de tracción

So (mm²)	Fe (N)	Fm (N)	Lu (mm)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A (%)
4.14	229.50	261.35	36.43	55.25	63.00	10.75

So: Área de la sección transversal

Lu: Longitud última

Fe: Carga de fluencia

Fm: carga de rotura

Re: Esfuerzo de fluencia

Rm: Esfuerzo de rotura

A: Alargamiento

Fuente: Laboratorio de Resistencia de Materiales ESPE

Simulaciones

Simulación del molde de resina poliéster.

El molde fabricado en resina poliéster R60, tiene las siguientes dimensiones: largo 40 mm, ancho 30 mm y alto 20 mm, figura 64. El molde recibe el PVC reciclado fundido a 218°C La determinación del comportamiento térmico del molde de resina poliéster, se hace mediante una simulación en Solidworks. El proceso de simulación del molde presenta el calentamiento de las superficies exteriores en las figuras 81 a 85.

Figura 81. Termograma vista de conjunto del molde de resina poliéster

Figura 82. Termograma de planos verticales anterior y posterior del molde

Figura 83. Termograma del plano superior del molde de resina poliéster

Figura 84. Termograma del plano inferior del molde de resina poliéster

Figura 85. Termograma de los planos laterales del molde de resina poliéster

El comportamiento térmico del molde de resina poliéster, es el físicamente esperado, los planos más lejanos al molde, no incrementan su temperatura, los planos laterales incrementan su temperatura valores de hasta 130°C, temperatura que no perjudica a la resina. El enfriamiento del capuchón se hace por el plano superior y los planos laterales.

Los planos verticales son los que menos calentamiento experimentan, permanecen a la temperatura ambiente 24 °C

El plano superior llega a temperaturas de 175°C en los alrededores del molde, los planos laterales llegan a una temperatura de 92.57°C y el plano inferior en la proyección del molde llega a una temperatura de 126 °C.

Simulación térmica del prototipo.

Según el telégrafo de Agosto del 2015, se conoce que en el Ecuador la temperatura más elevada en carretera ha sido 64°C, valor que se lo toma como referencia para la simulación de los tapones que se proyectan en: PVC reciclado, PVC estándar y Polipropileno. Los resultados de la simulación térmica se presentan en las figuras 86 a 89

Figura 86. Simulación térmica para prototipo en PVC reciclado

Figura 87. Simulación térmica para prototipo en PVC reciclado

Figura 88. Simulación térmica interior para prototipo en PVC estándar

Figura 89. Simulación térmica para prototipo en polipropileno

La simulación térmica para prototipos fabricados en los tres materiales, PVC estándar, PVC reciclado y polipropileno da imágenes de gran similitud, la cabeza de la tapa válvula permanece fría a una temperatura de 38.1 °C, esto se debe a que es la zona donde mayor material existe y demora mucho más en calentarse, la parte moleteada exterior permanece a una temperatura de 53°C, es la zona más alejada del interior de la tapa válvula y las parte interior a 58.3 °C, valor razonable porque es la zona más cercana al interior caliente del elemento.

Simulación a carga axial en el interior de la cabeza de la tapa válvula.

Si se supone una falla en el sistema de cierre de la válvula Scharder, se puede calcular que la fuerza con que el aire dentro del neumático empuja al capuchón, es de 2.3 lb, para 80 psi de presión interior y diámetro de 10 mm de la tapa válvula, se toma un valor de 5 lb, para las simulaciones. Los resultados de la simulación se muestran en las figuras 90 a 92.

Figura 90. Simulación de carga axial interior para prototipo en PVC reciclado

Figura 91. Simulación de carga axial interior para prototipo en PVC estándar

Figura 92. Simulación a carga axial interior para prototipo en polipropileno

La simulación para carga axial interior en prototipos construidos en PVC estándar, PVC reciclado y polipropileno, presenta figuras similares, la zona más crítica es la que está alrededor de la cabeza de la tapa válvula con un esfuerzo de Von Mises de 2 140.038 N/ m², la definición de la zona es más acentuada en el PVC estándar, luego le sigue el PVC reciclado para terminar con el polipropileno. En todo caso con valores menores al esfuerzo de Von Mises del PVC estándar 12 340.668 N/m², valor especificado como máximo (Girardo, 2013)

Simulación a la aplicación de un torque exterior al prototipo.

En las labores de cierre o apertura debe aplicarse un torque a la superficie moleteada de la tapa válvula, para las simulaciones se asume un valor de 0.15 Nm. Este valor de torque de acuerdo a las dimensiones de la tapa válvula representa una fuerza aplicada en forma manual con los dedos de 3 kg, una carga bastante elevada, para un mecanismo de tapa exclusivamente, los resultados se presentan en las figuras 93,94 y 95

Figura 93. Deformaciones unitarias para prototipo en PVC reciclado, sometido a torque

Figura 94. Deformaciones unitarias para prototipo en PVC estándar, sometido a torque

Figura 95. Deformaciones unitarias para prototipo en polipropileno, sometido a torque.

Los tres prototipos presentan valores similares de estricción de 0.58, localizada en el collarín que conecta el cuerpo y la cabeza de la tapa válvula, se puede asumir a partir de estas gráficas que frente a la carga de torque aplicada, la respuesta es independiente de las características del material

Análisis y discusión de resultados

El material que se utilizó para la caracterización fue de una muestra de PVC reciclado comercial, éste polímero tiene un estándar, el polímero, cuya patente americana N° 4 556 694, del 3 de diciembre de 1985, correspondiente a Laurence R Wallace, denominada “Mezclas flexibles de PVC a baja temperatura”, de la cual se extraen las principales propiedades físico-mecánicas y térmicas, las que se muestran en la tabla 14.

Tabla 14

Propiedades del PVC estándar

Densidad (g/cm ³)	Resistencia a la tensión (psi)	Resistencia de fluencia (psi)	Elongación (%)	Temp. de fragilización (°C)	Temp. de reblandecimiento (°C)
1.32	2390	2270	170	-52	70

Fuente: (Wallace, 1985)

En la industria nacional algunas fábricas producen los tampones empleando polipropileno, el que presenta las siguientes propiedades físico-mecánicas y térmicas, que se presentan en la tabla 15.

Tabla 15

Propiedades del polipropileno

Propiedades físicas		
Densidad (g/cm ³)	PP Amorfo	PP Semicristalino
	0.85	0.95
Propiedades mecánicas		
	PP Homopolímero	PP Copolímero
Módulo elástico a la tracción (GPa)	1.1 – 1.6	0.7 – 1.4
Alargamiento de rotura en tracción (GPa)	100 - 600	450 - 900
Carga de rotura en tracción (MPa)	31 - 42	28 - 38
Módulo de flexión (GPa)	1.90 – 1.75	0.42 – 1.40
Resistencia al impacto Charpy (kJ /m ²)	4 - 20	9 - 40

Dureza Shore D	72 – 74	67 - 73
Propiedades térmicas	PP Homopolímero	PP Copolímero
Temperatura de fusión °C	160 - 170	130 - 168
Temperatura máxima de uso continuo °C	100	100
Temperatura de transición vítrea °C	95	98
Temperatura de degradación °C	287	265

Fuente: (Tecnología de plásticos, 2017)

Análisis y discusión de la densidad.

Empleando los datos de la prueba para el PVC reciclado y datos bibliográficos para las otras resinas se elabora el cuadro comparativo de las densidades que se muestra en la figura 96

Figura 96. Comparación de densidades

La densidad de otros materiales a las que los plásticos sustituyen es varias veces mayor como es el caso del aluminio o el acero. Esta densidad tan baja se debe fundamentalmente a dos motivos: por un lado, los átomos que componen en los plásticos son ligeros, básicamente carbono e hidrógeno y por otro las distancias que existen entre los átomos dentro de los plásticos son relativamente grandes. Una

densidad tan baja permite que los plásticos sean fáciles de manejar y por otra, supone una gran ventaja en el diseño de piezas, en las que el peso es una limitante. (Barteles, 2015)

Comparando resultados en la figura 96 se tiene que el PVC reciclado tiene solo el 81,06% de la densidad del PVC estándar y el polipropileno solo el 64,39%, la diferencia con el PVC reciclado debe obedecer a los aditivos utilizados para lograr la plasticidad del material, mientras que con el polipropileno de fórmula química $(C_3H_6)_n$, existe la diferencia de que no existen átomos diferentes del C o H, elementos constituidos de esta manera, como el polipropileno o el polietileno son más livianos que el PVC, como se indicó en la tabla 8 página 48

Análisis y discusión de los esfuerzos.

El valor obtenido mediante ensayo de tracción para el límite de fluencia del PVC reciclado, los valores teóricos del PVC estándar y del polipropileno, permiten elaborar la tabla de comparación del límite de fluencia S_y , del límite de rotura S_{ut} , y de la amplitud de elongación $A(\%)$ que muestran las figuras 97, 98 y 99

La Fluencia o cedencia es la deformación irrecuperable de la probeta, a partir de la cual se recuperará la parte de su deformación correspondiente a la deformación elástica, quedando una deformación irreversible. Este fenómeno se sitúa justo encima del límite elástico, y se produce un alargamiento muy rápido sí que varíe la tensión aplicada. El fenómeno de fluencia se da cuando las impurezas o los elementos de aleación bloquean las dislocaciones de la red cristalina impidiendo su deslizamiento, proceso en el cual el material se deforma plásticamente. Alcanzando el límite de fluencia se llegan a liberar

las dislocaciones produciéndose un brusca deformación (Wikipedia, 2016)

Figura 97. Comparación de límites de fluencia

Figura 98. Comparación de límites de rotura

Cuando las deformaciones son relativamente elevadas, las relaciones esfuerzo deformación para materiales sólidos son mucho más complejas que la simple línea recta, predicha por la Ley de Hooke. Lo mismo ocurre para materiales viscosos cuando se imponen en altas velocidades de deformación, aún en el caso que tanto la deformación como la velocidad de ésta sean muy pequeñas, un sistema puede mostrar

un comportamiento mezcla que combine características propias de los sólidos con otras propias de los líquidos. (Rodríguez, 2017)

Zona elástica se presenta solo en polímeros de alta masa molecular y/o entrecruzada, ya que los de baja masa molecular pasan directamente de la transición vítrea a la de fluencia. En esta zona no está permitidos aún los movimientos traslacionales de las cadenas por lo que si estas son largas (alto peso molecular del material), se producen los enganches entre ellas que actúan como entre cruzamientos propios: La presencia de núcleos cristalinos también permite la creación de estos puntos de entre cruzamiento. En esta zona el material se comporta como un sólido elástico (Pulido, 2005)

Figura 99. Comparación de elongaciones

Las muestras de PVC estándar y PVC reciclado son comparables en cuanto a los límites de fluencia y rotura, mientras que el polipropileno es un material versátil que puede actuar

como fibra y como plástico. Este material es semejante al látex, una buena hebra, que basa su funcionamiento en el hecho que los bloques isotácticos forman cristales, que están unidos por los bloques atácticos, lo que le dan gran consistencia para actuar como fibra. Comparando solamente el PVC estándar y el PVC reciclado se tiene:

- El PVC estándar tiene el 28.32 % del límite de fluencia del PVC reciclado
- El PVC estándar tiene el 26.16% del límite de rotura del PVC reciclado
- El PVC estándar tiene el 10.48% de la elongación en probeta del PVC reciclado

Empleando los datos expuestos en las figuras 88, 89 y 90 se construye la gráfica de la curva esfuerzo deformación para los tres materiales, se muestra en la figura 100.

Figura 100. Curvas esfuerzo deformación

La muestra de PVC reciclado tiene una buena cantidad de plastificantes utilizados como aditivos, a diferencia del PVC estándar, de ahí la diferencia en la elongación que cada uno presenta. El PVC reciclado puede ser sujeto de esfuerzos en la zona proporcional en mejor forma que el PVC estándar y el polipropileno, que trabaja exageradamente en la zona plástica.

En la figura 100, se puede advertir que el módulo de elasticidad o módulo de Young E es la pendiente de la sección recta de las curvas esfuerzo deformación mostradas para los tres tipos de materiales en comparación.

Las propiedades mecánicas de los materiales polímeros se especifican con muchos de los mismos parámetros usados en los metales. Se utiliza una prueba de tensión para encontrar las propiedades en los polímeros, sin embargo, la mayoría de las propiedades mecánicas son sensibles a las siguientes condiciones: Rapidez de deformación, Temperatura, Naturaleza química del ambiente que las rodea (Velasteguí, 2014)

Una vez superado el límite de proporcionalidad (pérdida de linealidad en la curva esfuerzo deformación atribuida al inicio del comportamiento visocoelástico del material), éste experimenta una serie de cambios dimensionales a lo largo de su deformación, los mismo que no son registrados en las curvas ingenieriles de esfuerzo deformación convencionales. Estos cambios puede ser reversibles en un rango elástico, parcialmente irreversibles en el rango visco-elástico, totalmente irreversibles en un rango plástico. (Loeza, 2014)

La influencia de la temperatura de trabajo T del polímero, comparada con la temperatura de transición vítrea T_g , influye en la forma de la curva esfuerzo deformación del material, como se indica en la figura 101.

Figura 101. Pendiente de las curvas $\sigma - \epsilon$, e influencia de la temperatura de las probetas

Fuente: Oberg, 2004

Las pruebas de tracción mecánica se realizaron a temperatura ambiente $T_{amb} = 22^{\circ}\text{C}$, que es muchísimo menor que la temperatura de transición vítrea $T_g = 81.13^{\circ}\text{C}$, para el PVC reciclado, con lo cual a partir de las figuras 92 y 91 se ve que la curva esfuerzo deformación es una curva bastante alineada con el eje vertical. Además se debe tomar en cuenta que no solo las condiciones externas influyen en la magnitud de los esfuerzos, sino también las condiciones internas de las moléculas.

En general la temperatura influye en el comportamiento viscoelástico en el sentido de influir sobre los enlaces por fuerzas de Van der Waals entre las cadenas. Cuando la temperatura aumenta los enlaces se desenrollan y tiene lugar un flujo viscoso más fácilmente con menor tensión aplicada. A bajas temperaturas, el polímero se vuelve viscoso, las cadenas no deslizan y el polímero presenta un comportamiento de sólido rígido. (Pereda, 2012)

Las propiedades de los polímeros son gobernadas tanto por su funcionalidad química, la forma en que los átomos están arreglados geoméricamente dentro de las cadenas poliméricas individuales, como el arreglo estructural de las cadenas en el polímero (morfología). Los arreglos geoméricos de los átomos dentro de las cadenas individuales son a menudo el resultado de interferencia estérica de los grupos sustituyentes y la repulsión electrostática de los grupos que poseen polaridades similares, el resultado es el isomerismo, además se debe considerar que la tacticidad tiene su efecto sobre las propiedades mecánicas (módulo elástico, E) de un polímero. (Pethric, 2013).

Análisis y discusión del módulo de elasticidad para PVC reciclado.

Se calculó el módulo de elasticidad E mediante la ecuación 17 en la página 76, se repite la fórmula:

$$E = \frac{F*L}{A*\Delta L} = F * \frac{L}{A*\Delta L} \quad (19)$$

Se puede colegir que $E = f(F)$, los valores de L, A y Δl , se toman del informe de ensayos de tracción, de acuerdo con la norma ASTM D 638; reemplazando los valores y reduciendo unidades para que F se exprese en N y E en MPa, se tiene:

$$E = F * \frac{32 \text{ mm}}{4.14 \text{ mm}^2 * 4.43 \text{ mm}} * \frac{1000^2 \text{ mm}^2}{1 \text{ m}^2} * \frac{1 \text{ MPa}}{1 * 10^6 \text{ Pa}} = F * 1,7892$$

Se establecen valores para F en N, hasta llegar al límite de fluencia y se calcula E mediante una tabla Excel. Posteriormente se gráfica.

Análisis y discusión del módulo de elasticidad para PVC estándar.

Se emplea la misma fórmula 19, pero se debe tomar en cuenta que la elongación del PVC estándar es del 170%, o sea $\Delta L = 54.4$

$$E = 0.1421 * F$$

Análisis y discusión del módulo de elasticidad para el polipropileno estándar.

Se emplea la misma fórmula 19, pero se debe tomar en cuenta que la elongación del PVC estándar es del 600%, o sea que $\Delta L = 192$

$$E = 0.0402 * F$$

PVC reciclado	
F [N]	E [MPa]
10	17,89
20	35,78
30	53,68
40	71,57
50	89,46
60	107,35
70	125,25
80	143,14
90	161,03
100	178,92
110	196,82
120	214,71
130	232,60
140	250,49
150	268,38
160	286,28
170	304,17
180	322,06
190	339,95
200	357,85
210	375,74
220	393,63
230	411,52

PVC estándar	
F [N]	E [MPa]
10	1,421
20	2,842
30	4,263
40	5,684
50	7,105
60	8,526
70	9,947

Polipropileno estándar		
F [N]	E [MPa]	
10	0,402	
20	0,804	
30	1,206	
40	1,608	
50	2,01	
60	2,412	
70	2,814	
80	3,216	
90	3,618	
100	4,02	
110	4,422	
120	4,824	
130	5,226	

Figura 102. Valores del módulo de elasticidad E

A partir de los valores de F y E, dados por la figura 102, mediante una gráfica Excel, se presenta la figura 103.

Figura 103. Curvas carga de fluencia – módulo de elasticidad

A partir de la figura 103 se puede afirmar que la zona de proporcionalidad de la curva esfuerzo deformación es mayor para el PVC reciclado, que para el PVC estándar y el poliestireno. Esto se debe a la inclusión de plastificantes en la fórmula, lo que permite el diseño y fabricación de elementos que van a estar sometidos a continuas cargas deflectoras y recuperadoras. El poliestireno tiene una zona de proporcionalidad mediana por que mayoritariamente es un material que trabaja como fibra, se lo utiliza para objetos que no van a superar temperaturas de 100°C y no deben absorber de agua, que es el caso de los tapones.

Las propiedades mecánicas de muchos plásticos cambian rápidamente con pequeñas variaciones de temperatura. Cuando la temperatura aumenta se produce un expansión gradual del material, lo que resulta en un aumento del volumen libre y un debilitamiento de las fuerzas de cohesión del material. Como líneas generales al aumentar la temperatura la resistencia a la tracción y el módulo disminuyen, mientras que la elongación aumenta. (Beltrán, 2012)

Análisis y discusión de espectros de radiación IR.

El espectrograma producido por el ensayo de identificación del PVC reciclado, en el espectrómetro FT/IR 4200y el espectrograma teórico del PVC estándar, se presentan las figuras 104 y 105.

Figura 104. Espectrograma del PVC reciclado

Figura 105. Espectrograma del PVC estándar

Fuente: (Wallace, 1985)

Las figuras 104 y 105, son similares, contienen los elementos pertenecientes PVC, como se indica en la tabla adjunta

Tabla 16
Elementos en los espectrogramas

Banda	Longitud de onda [cm-1]
-CH (CH ₂) Antisimétrico	2917 - 2850
-CH(CH ₂) Vibración tijera	1427 - 1326
-CH(3 ^{ro}) Deformación	1243
-CH Deformación	1096 -962
-C-CL	834

La configuración de los espectrogramas varía fundamentalmente por los aditivos que tiene el PVC reciclado, provocan frecuencia de resonancia, especialmente en la zona de los 2500 a los 4000 cm⁻¹

El análisis vibracional de los materiales poliméricos través de las espectroscopias de infrarrojo, es un método experimental apropiado para obtener información sobre parámetros estructurales de los mismos. Así además de poderse analizar especies químicas presentes en el compuesto, es posible obtener entre otros, datos sobre el estado de orden de los polímeros (Orientación de cadenas, cristalinidad, fases cristalinas, etc.) (Pastor, 2003)

Los polímeros son materiales orgánicos compuestos principalmente de carbono e hidrógeno. En su fabricación se añaden varios aditivos con el fin de alterar su resistencia mecánica (Al, Fe, Mg), coloración (Ti, Cr, MN), propiedades de ignición (S, Sb, Ba), flujo (P) o resistencia al ambiente (Si, Mo, S). la gran variedad de aditivos presentes e un polímero se ha usado como medio de discriminación de los tipos de polímeros existentes cuando se utiliza LIBS. La idea principal del uso de libs como técnica de identificación de sustancias es que cada material posee un espectro libs único en función de su composición química. Estos espectros pueden ser comparados mediante métodos estadísticos con librerías de espectros para realizar la identificación. (Díaz, 2009)

El espectrograma del polipropileno estándar es un dato de investigación bibliográfica que se presenta en la figura 106

Figura 106. Espectrograma del polipropileno estándar

Fuente: Morales, 2000

El polipropileno estándar tiene fórmula química $(C_3H_6)_n$, en la que se distinguen los grupos C- H₃ y C-H, los que tienen vibraciones entre 1356 – 1000 cm⁻¹, para el primero y 2950 – 2800 cm⁻¹ para el segundo, lo que se refleja en el espectrograma, lo que hace una marcada diferencia con los PVC

Análisis y discusión de temperaturas.

El resultado del ensayo DSC da el termograma para el PVC reciclado, investigaciones bibliográficas dan los termogramas para el PVC estándar y el polipropileno, los mismos que se muestran en las figuras 107, 108 y 109.

Figura 107. Termograma del PVC reciclado

Figura 108. Termograma del PVC Estándar

Fuente: (Wallace, 1985)

Figura 109. Termograma del polipropileno estándar

Fuente: Morales, 2000

Los valores de temperaturas de transición vítrea y temperatura de descomposición son similares en los Termogramas de las figuras 107 y 108, lo cual comprueba que el material con que se hizo la caracterización y construcción del capuchón era PVC reciclado. En el termograma del polipropileno la temperatura de transición vítrea es de 95 °C y la descomposición 162 °C, por lo que siempre se aconseja que el polipropileno no puede trabajar en ambientes que superan los 100°C

La temperatura afecta al envejecimiento de los materiales poliméricos. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, T_g , los movimientos moleculares están congelados por lo tanto el avance de las reacciones degradativas es lento. Sin embargo por encima de la T_g , la movilidad molecular es muy superior, aumentando con la temperatura, lo que favorece el progreso de las reacciones degradativas.

Concordantemente en las zonas cristalinas, las cadenas se encuentran en un estado altamente ordenado, estando impedidos la difusión y casi todos los movimientos, por ello en los polímeros semicristalinos las reacciones se producen preferentemente en la fase amorfa. La estabilidad térmica se indica por la temperatura a la que se notan los primeros indicios de descomposición. La estabilidad es dividida al tipo de enlaces químicos presentes. (González-Prolongo, 2016)

Análisis y discusión de cargas.

El capuchón es un elemento de protección contra el ingreso de líquidos, sólidos pequeños y basura en la entrada de la válvula Shrader, es un elemento que no resiste cargas mecánicas ni térmicas de consideración. La temperatura de operación no supera mayormente la temperatura del ambiente, en caso extremo podría llegar a los 40°C, además es un elemento sometido a aireación por el giro de la llanta, por tanto la temperatura de operación está muy

lejos de la temperatura de transición vítrea 81°C , según los ensayos térmicos y no se tiene el riesgo de reblandecimiento del material del capuchón. Si alguna vez fallara el sistema de cierre de la válvula, se pregunta, ¿sería capaz el capuchón de resistir la presión del neumático?

La presión de inflado de un neumático de un vehículo de pequeña a mediana cilindrada se puede considerar 30 psi, de acuerdo a la mayor parte de los manuales, la fuerza sobre el fondo interior del capuchón se puede calcular empleando la siguiente fórmula básica en la que el diámetro se ha tomado de la figura 61:

$$F = P * A = 30 \frac{\text{lb}}{\text{pulg}^2} * \frac{\pi * 0.3125^2 \text{pulg}^2}{4} = 2.30 \text{lb}$$

La presión, puede causar una supuesta carga axial sobre la cabeza del capuchón, como se indica en la figura 110.

Figura 110. Cargas de presión sobre el capuchón

La rosca es del tipo unificada extrafina, en la que según tablas el área de esfuerzo en tensión es de 0.0625 pulg^2 , El esfuerzo normal producido en un solo hilo de rosca en el área de esfuerzo en tensión de un hilo de rosca será:

$$\sigma = \frac{F}{A_t} = \frac{2.30 \text{ lb}}{0.0625 \text{ pulg}^2} = 36.8 \text{ psi}$$

Se considera la rosca unificada extrafina de $\varnothing = 5/16 = 0.3125 \text{ pulg}$. El límite de fluencia del PVC, por el ensayo de tracción es $S_y = 55.25 \text{ MPa} = 8013.33 \text{ psi}$, como se puede

ver el esfuerzo aplicado σ es muchísimo menor que el límite de fluencia, lo que implica que el capuchón resiste la presión. El mismo razonamiento puede hacerse para los otros materiales.

Los problemas asociados con el diseño bajo condiciones de carga son complejos, donde la participación significativa de efectos debidos a la velocidad, la temperatura y el estado tensional, como consecuencia del carácter visco-elástico-viscopástico de los polímeros (Forntini, 2015)

En los materiales elásticos, en particular en muchos metales dúctiles, un esfuerzo uniaxial de tracción pequeño lleva aparejado un comportamiento elástico. Eso significa que pequeños incrementos en la tensión de tracción comporta pequeños incrementos en la deformación, si la carga se vuelve cero de nuevo el cuerpo recupera exactamente su forma original, es decir, se tiene una deformación completamente reversible. Sin embargo, se ha comprobado experimentalmente que existe un límite elástico, tal que si cierta función homogénea de las tensiones supera dicho límite entonces al desaparecer la carga quedan deformaciones remanentes y el cuerpo no vuelve exactamente a su forma. Es decir, aparecen las deformaciones no reversibles. (Wikipedia, 2016)

Conclusiones

- En la actualidad los dos más grandes desafíos que enfrenta las sociedades del mundo son el cambio climático y el desarrollo sostenible, por ello, es de trascendental importancia que las industrias se preocupen en contrastar el impacto ambiental que podrían ocasionar sus productos y servicios a lo largo de todo su ciclo de vida, esto implica el conocimiento dominio total de la composición química, así como las propiedades físico-mecánicas-térmicas del material con que se elaboran los productos (caracterización), los procedimientos de reciclaje y fundamentalmente su reutilización.
- En el Ecuador la actividad de la industria del plástico tiene una incidencia del 15.1% del (Producto Interno Bruto) PIB en el mercado nacional, el sector de los plásticos como también se denomina, es considerada actualmente una de las principales actividades de la industria ecuatoriana.
- En la industria nacional del plástico, la utilización del Poli vinil cloruro PVC, tiene dos modalidades, la que elabora materiales para la construcción en PVC rígido y la que fabrica los denominados artículos de plástico destinados al hogar, higiene y salud en PVC reciclado, entre las dos existe una diferencia en la velocidad de generación de residuos pos consumo, mientras la primera lo hace en periodos prolongados de tiempo, 20 a 30 años, la segunda genera los residuos pos consumo en tiempos muchos más cortos, de ahí que la segunda variante produzca mayor contaminación ambiental por plástico.
- La inclusión de componentes de PET en PVC, debería evitarse siempre, pues contaminaciones muy pequeñas del orden de partes por millón pueden contaminar el producto reciclado e inutilizarlo para la mayor parte de las aplicaciones. Además tanto el PET como el PVC tienen densidades similares $> 1\text{g/cm}^3$, se hunden en el agua y son

difíciles de separar por los sistemas convencionales de separación por densidad en agua. Para garantizar la eficacia en los procesos convencionales de separación por densidades, los elementos que no sean compatibles con el PVC deben detener una densidad $< 1 \text{ g/cm}^3$.

- En el tratamiento de los residuos pos consumo provenientes de polímeros termoplásticos, existe un proceso térmico que lleva al material clasificado rigurosamente por su tipo y sometido a un proceso de reciclaje mecánico a la temperatura de fusión, lo funde por gravedad en un molde, debido a que la composición química permanece inalterada, se conservan las propiedades físico mecánicas del material
- La espectroscopia mediante el análisis de Fourier para infrarrojos, es una técnica no destructiva de realización sencilla, que aplica procedimientos practicables que no implican exageradas y complicadas sesiones de preparación de especímenes, la velocidad de procesamiento es fugaz, pues en tiempos muy cortos, proporciona resultados cualitativos y cuantitativos de gran exactitud, dispone de una gran versatilidad para acoplarse a diversos moldes y dimensiones de formatos, constituye una eficiente herramienta para el examen de materia en cualquier fase.
- En la espectroscopia de absorción, los grupos funcionales presentes en los polímeros, se caracterizan por absorber radiación infrarroja, lo hacen de acuerdo con la fortaleza del enlace, para enlaces fuertes la frecuencia es alta y para enlaces débiles las frecuencias son más bajas, además la frecuencia a la que absorbe cada grupo funcional es única, de modo que se viabiliza el proceso para dilucidar la configuración molecular de un material a partir del análisis de su espectrograma infrarrojo.

- Los polímeros que presentan elevados valores de resistencia mecánica en los ensayos mecánicos, son los que poseen: altos grados de cristalinidad, un fuerte entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y elevados rangos de calor en la transición vítrea, frente a esto los polímeros altamente deformables y de escasa firmeza mecánica, revelan condiciones de materiales amorfos en su estructura interior.
- Se comprobó que el material de los recipientes higiénicos pos consumo que contenían talco, es una resina de PVC con un contenido del 82,18% y el 18,72 % corresponde a aditivos o plastificantes, que se junta a la resina estándar para darle características de flexibilidad, estos elementos influyen en el comportamiento mecánico, mientras el PVC recalcado alcanza un límite de fluencia de 55, 25 MPa, el PVC estándar solo llega a 15,65 MPa, por lo cual el PVC reciclado tiene una mayor zona de proporcionalidad, es decir que en la fabricación de elementos mecánicos y piezas automotrices, hay mejores posibilidades de suministrar cargas mecánicas a la pieza, en otras palabras mejores posibilidades de diseño y construcción brinda el PVC reciclado, frente al PVC estándar.
- En el aspecto térmico las diferencias no son mayores, la temperatura de transición vítrea es casi la misma, la que se incrementa un poco es la temperatura de fusión, además el PVC estándar tiene mayor densidad, parece que los elementos aditivos son de menor peso y generan espacios en la molécula para dar mayor facilidad a las cadenas poliméricas para que se desplacen unas con respecto a otras y se establezca la flexibilidad del material.
- La temperatura de trabajo de la pieza tiene mucho que ver con la forma de la curva esfuerzo deformación del material, se puede decir que el trabajo de polímeros es seguro mientras no se tenga temperaturas cercanas a la de transición vítrea.

Referencias bibliográficas

- Ácido nucleico. (2018, Enero 15). Wikipedia. Recuperado de https://es.wikipedia.org/wiki/Ácido_nucleico#cite_note_2
- Alaña, C. (2018). Balanza comercial de la industria de plásticos. *Revista Ekos*. 287. Recuperado de <https://www.ekosnegocios.com/negocios/verArticuloContenido.aspx?idArt=10293>
- Arandes, J.M., Bilbao, J. y López, D. (2004). Reciclado de residuos plásticos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5, 28-45. Recuperado de https://www.issuu.com/r.retema/docs/retema_166_especialreciclaje2013/20.
- Beltrán, M. y Marcilla, A. (2012). *Estructura y propiedades de los polímeros*. Recuperado de: <https://iq.ua.es/TPO/Tema1.pdf>
- Benavente, R.(1997). *Polímeros amorfos, semicristalinos, polímeros cristales líquidos y orientación*. Recuperado de: <https://core.ac.uk/download/pdf/61905301.pdf>
- Benedict, R. (2002). *Introducción a la química de los polímeros*. Recuperado de <https://www.buenastareas.com/ensayos/Jajaja/40249483.html>
- Billmeyer, F. (2017). *Ciencia de los polímeros*. Recuperado de: https://kupdf.com/.../billmeyer-ciencia-de-los-polimeros_59bbe24a08bbc54c0a686e74_...
- Bruera Suarez, J. (2008). *El PVC (policloruro de vinilo)*. Recuperado de: <https://estudiyensayo.files.wordpress.com/2008/11/pvc.pdf>.
- Castellano, M. (2015). *Métodos de análisis térmico*. Recuperado de <https://docplayer.es/8941260-Metodos-de-analisis-termico.html>
- CFN. (2017, Noviembre). *Ficha sectorial: fabricación de productos de plástico*. Corporación Financiera Nacional. Recuperado de <https://www.cfn.fin.ec/wp-content/uploads/2017/12/Ficha-Sectorial-Manufacturas-de-Plástico-dic-2017.pdf>
- Coreña Alonso, J. y Méndez Bautista, T. (2010). Relación estructura propiedades de los polímeros. *Educ. Química*. 21(4). 291-294. Recuperado de: <http://www.scielo.org.mx/pdf/eq/v21n4/v21n4a6.pdf>

Díaz del Castillo Rodríguez, F. (2012). *Conformado de materiales plásticos, lectura de ingeniería 21*. Recuperado de:

[Formado%20de%20 plasticos.pdf](#).

Gómez García, C. (2012). *Caracterización térmica y mecánica de polibutilentereftalato (PBT), reforzado con fibra de vidrio*. (Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena). Recuperado de

Grande, C. y Zuluaga, F. (Noviembre del 2010). Polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible, RAFT, una revisión del mecanismo y alcance de la técnica. *Revista iberoamericana de polímeros*. 11(6). 343-345. Recuperado de: <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/NOV10/grande.pdf>

Hoyos, A. (2018). Trabajamos por una mejor calidad de vida. *Revista Ekos*. 287. Recuperado de <https://www.ekosnegocios.com/negocios/verArticuloContenido.aspx?idArt=10293>

http://olimpia.cuautitlan2.unam.mx/pagina_ingenieria/mecanica/mat_mec/m6/con-

<http://repositorio.upct.es/bitstream/handle10317/3185/tfpdf7.pdf?sequence=1>

<http://www.xixcnim.uji.es/CDActas/Documentos/ComunicacionesPosters/11-11.pdf>

<https://www.agilent.com/en/products/ftir/ftir-benchtop-systems/cary-630-ftir-espectrometer>

Jiménez, A. (1996). Características de la degradación térmica de los plastizoles vinílicos. (Tesis doctoral). Universidad de Alicante, Alicante. Rescatado de <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3652/1/Jimenez-Migallon-Alfonso.pdf>

López Serrano Ramos, F. y Ortega Gudiño, P. Introducción a la ciencia de los polímeros. Recuperado de <https://ecupei.com/polimeros/>

López, F. y Mendizábal, E. (2015). *Introducción a la ciencia de los polímeros*. Recuperado de: <file:///C:/Users/User/Downloads/introduccion-a-la-ciencia-de-los-polimeros.pdf>.

Maldonado, F. (2018). Producción de plásticos: Un pilar para el encadenamiento productivo. *Revista Ekos*. 287. Recuperado de <https://www.ekosnegocios.com/negocios/verArticuloContenido.aspx?idArt=10293>

- ONU pide reducir la producción mundial de plástico. (2017, Septiembre 14). Recuperado de <https://www.dw.com/es/onu-pidereducir-la-produccion-mundial-de-plastico/a-41650447>
- Ospina, S. y Sierra, J. (Agosto, 2009). Adelantos en la caracterización térmica de polímeros. Recuperado de: <http://www.plastico.com/temas/Adelantos-en-la-caracterizacion-termica-de-polimeros+3071677?pagina=1>
- Peña, A. (2009). *Selección de materiales en el proceso de diseño*. Recuperado de: http://www.edicionescpg.es/wp-content/uploads/2015/12/Materiales_indice.pdf
- Primo, E. (2007). *Química orgánica básica y aplicada de la molécula a la industria*. Recuperado de https://www.iberlibro.com/servlet/BookDetailsPL?bi=6503562233&searchurl=isbn%3D9788429179545%26sortby%3D20&cm_sp=snippet_-_srp1_-_title1
- Prospector. (s.f). *Cloruro de polivinilo (PVC) Propiedades típicas Generic PVC, Flexible*. Recuperado de: <https://plastics.ulprospector.com/es/generics/46/c/t/cloruro-de-polivinilo-pvc-properties-processing/sp/6>.
- Quiored. (2003). Absorciones IR para grupos funcionales representativos. Recuperado de: <http://www.ugr.es/~quiored/doc/IR.pdf>
- Rodolfo, A. , Nunes, L. y Ormanji, W. (2006). *Tecnología do PVC*. Recuperado de jovensbraskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/Download/Upload/Tecnologia%20PVC%202ª%20edicao_22.pdf
- Rueda Álvarez, M. y Muñoz, S. (SF). Polímeros termoestables , Recuperado de https://www.presi.com/agcvmmzceoft_/polimeros-termoestables/
- Sáenz, M. (2011). Elaboración de artículos plásticos para el hogar. *Boletín mensual de análisis sectorial de MIPYMES*. Recuperado de <https://www.flacso.edu.ec/portal/pnTemp/PageMaster/1ek76ttdig4y5etomjaag3t7vqou89.pdf>
- Salguero, J. (2005). El PVC y el fuego. *Asociación Argentina del PVC Boletín Técnico*. 4(2). Recuperado de

<https://www.registrocdt.cl/registrocdt/uploads/FICHAS/PUERTOSUR/PISOS%20VINILICOS/fuego63.pdf>

Santolaria Mazo, J., Cajal Hernando, C.E., Velásquez Sancho, J. y Aguilar Martín, J.J. (Noviembre, 2012). *Caracterización térmica de prototipos rápidos y piezas obtenidas mediante fabricación aditiva en impresoras 3D*. IX Congreso Nacional de Ingeniería Mecánica, Asociación Española de Ingeniería Mecánica. Recuperado de:

Solheim, E. (29 mayo, 2018). La región, a la vanguardia en la lucha contra los plásticos. *El Tiempo*. Recuperado de <https://www.eltiempo.com/economia/sectores/paises-de-america-latina-a-lavanguardia-en-la-lucha-contra-los-plasticos-224128>

Vacas Rojas, C. (2016). *Propuesta de dispositivo comunitario de atención social y capacitación en manejo de desechos sólidos reciclables con recicladores en el Centro Histórico de la Ciudad de Quito*. (Tesis de grado Magister, Pontificia Universidad Católica del Ecuador). Recuperado de https://www.repositorio.puce.edu.ec/bitstream/handle/22000/12190/TESIS2027_10.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Villar, A. (2018). Sistemas FTIR de Agilent para control de calidad y análisis estructural. Caracterización de polímeros materiales. Recuperado de:

Zambrano Palma, E.A. (2013). *Análisis del impacto económico ambiental en las industrias plásticas del Ecuador: Diseño de una planta reprocesadora de residuos plásticos PET que impulse el consumo local*. (Tesis de grado Magister, Universidad Politécnica Salesiana, sede Guayaquil). Recuperado de https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/5321/1/UPS_GT000454.pdf

Uribe, A. C., & Perilla, J. A. M. (2009). Optimización de formulaciones de PVC flexible: sistema plastificante DOP-ESBO. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 9, 3.